

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse présentée pour l'obtention du grade de :

Docteur en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par

Mme MANSOURI Sadia Epouse CHEKNOUN

Thème

***ETUDE CINETIQUE ET MECANISTIQUE DE LA REACTION
D'OXYDATION DIRECTE DU METHANE EN PRODUITS OXYGENES***

Soutenue publiquement le 27 / 11 / 2014, devant le jury composé de :

Mr CHATER Mohammed, Professeur, USTHB,	Président
Mr HOCINE Smain, Professeur, Université de Tizi-Ouzou,	Rapporteur
Mme SALHI Nassima, Professeur, Université de Blida,	Examinatrice
Mr DJAIDJA Abd El Hamid, Maître de conférences, Université de Bouira,	Examineur
Mr SAHMOUN Amar, Professeur, Université de Tizi-Ouzou,	Examineur
Mr MECHELI Mohammed Oimar, Professeur, Université de Tizi-Ouzou	Examineur

Dédicaces

A mes parents, que dieu leur prêtent longue vie,

A mon très cher époux, à qui je dois le bonheur,

A ma très chère fille Lilia, que dieu me la garde,

A mes chères sœurs Malika, Djoudja, Nadia et Lilia,

A mes frères Akli, Kamal, Ahmed et Amar,

A mes neveux et nièces,

A mes amies, en particulier Ouarda, Ouiza, Lila et Houria.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique à l'UMMTO sous la direction de Monsieur **Said TEZKRATT**. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements au Professeur **Smain HOCINE** pour m'avoir intégré au sein de l'équipe de Réactivité de Surface. Je lui suis très reconnaissante de l'opportunité qu'il m'a donné de découvrir le monde de la recherche dans un milieu scientifique très enrichi, qu'il soit assuré de mon plus grand respect.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur **Mohammed CHATER**, Professeur à l'USTHB, comme président dans ce jury.

Je remercie Madame **Nassima SALHI**, Professeur à l'Université de Blida pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Monsieur **Abd El Hamid DJAIDJA**, Maître de Conférences à l'Université de Bouira, a accepté d'examiner ce travail et de participer au jury de cette thèse, je l'en remercie sincèrement.

Je remercie Monsieur **Amar SAHMOUN** et Monsieur **Mohammed Oimar MECHERI**, Professeurs à l'UMMTO pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Que l'ensemble de l'équipe du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique soit remercié pour la bonne ambiance de travail dont j'ai pu bénéficier.

Sommaire

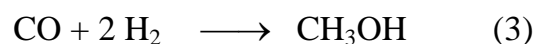
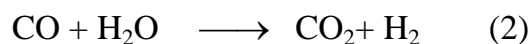
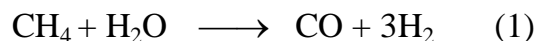
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	4
I-1. Gaz naturel.....	4
I-1.1. Les réserves en gaz naturel	4
I-1.2. Utilisations du gaz naturel	5
I-2. Le méthanol	6
I-2.1. Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel	7
I-2.2. Utilisations du méthanol	9
I-3. Le formaldéhyde	10
I-3.1. Synthèse du formaldéhyde.....	10
I-3.2. Utilisations du formaldéhyde.....	11
I-4. Les catalyseurs utilisés pour la réaction d'oxydation directe du méthane en composés oxygénés.....	11
I-4.1. Catalyseurs à base de la Silice (SiO ₂).....	12
I-4.2. Catalyseurs à base d'oxydes redox	14
I-5. Généralités sur les hétéropolycomposés	24
I-5.1. Regard historique sur les hétéropolycomposés	24
I-5.2. Composition et structure des hétéropolycomposés.....	26
I-5.3. Structure de Keggin XM ₁₂ O ₄₀ ⁿ⁻	29
I-5.4. Propriétés des hétéropolycomposés	32
I-5.5. Applications des hétéropolycomposés.....	40
I-5.6. Application des hétéropolycomposés en catalyse.....	41
Références bibliographiques du chapitre I	45
CHAPITRE II : SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS	53
II-1. Description des synthèses.....	54
II-1.1. Synthèse des silicomolybdates	54
II-1.2. Synthèse des phosphotungstates (CsPW ₁₁ M ⁺)	56
II-2. Caractérisation des sels d'HPAs.....	57
II-2.1. Spectroscopies de Vibration Infrarouge et Raman.....	57
II-2. 2. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)	64
II-2.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	72
II-2. 4. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible.....	74
II-2. 5. Etude par voltampérométrie cyclique	77

II-3. Conclusion.....	78
Références Bibliographiques du chapitre II	79
CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES	81
III-1. Introduction.....	81
III-2. Etude de l'activité catalytique des systèmes silicomolybdiques.....	83
III-2.1. Conditions opératoires	83
III-2.2. Etude de la réaction d'oxydation partielle de CH ₄ Par O ₂	83
III-2.3. Etude de la réaction d'oxydation partielle de CH ₄ Par N ₂ O	91
III-3. Etude de l'activité catalytique des systèmes phosphotungstiques	96
III-3. 1. Etude de la mise en régime des catalyseurs	96
III-3. 2. Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique	100
III-3. 3. Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique des catalyseurs CsPW ₁₁ M'	101
III-4. Etude de l'activité catalytique du mélange d'oxydes SiO ₂ -MoO ₃ -V ₂ O ₅	106
III-5. Conclusion	107
Références Bibliographiques du chapitre III.....	108
CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE ET MECANISTIQUE	109
IV-1. Introduction.....	109
IV-2. Etude Cinétique Formelle	109
IV-2.1. Ordres réactionnels	109
IV-2.2. Energie d'activation.....	114
IV-2.3. Test de réactivité du méthanol	115
IV-2.4. Test de réactivité du méthanal	117
IV-3. Etude Mécanistique.....	118
IV-3.1. Introduction.....	118
IV-3.2. Effet de la conversion sur la sélectivité	121
IV-4. Mécanisme et la voie de l'oxydation du méthane	122
IV-4. 1. Mécanisme d'oxydation du méthane par N ₂ O	122
IV-4.2. Mécanisme d'oxydation du méthane par l'oxygène moléculaire	125
IV-5. Conclusions.....	126
Références Bibliographiques du Chapitre IV	128
CONCLUSION GENERALE	131
Annexe A : Techniques De Caractérisation	133
Annexe B : Test Catalytique	135

INTROCUCTION GENERALE

Le gaz naturel, constitué en grande partie du méthane, a été considéré comme une source énergétique et chimique mineure par rapport au pétrole alors que les réserves mondiales en sont très importantes. L'augmentation de la valeur des ressources pétrolières et le souci constant de préserver l'environnement conduisent néanmoins à exploiter de façon plus efficace le gaz naturel et à élargir son domaine d'application. Les grands groupes pétroliers et gaziers mondiaux, en prévision de la pénurie de pétrole et les contraintes environnementales, font de la production de carburants de moins en moins polluants, un enjeu primordial. Ils étudient la transformation catalytique du méthane en méthanol ou même en hydrocarbures légers qui serviraient de combustibles liquides plus faciles à utiliser que le méthane gazeux comprimé. Le méthanol servirait soit de combustible pour les moteurs à explosion des voitures, soit dans des piles à combustible pour les voitures électriques, ainsi que pour des usages divers tels que les batteries de matériels électroniques. Bien qu'aucun procédé direct et efficace de conversion du méthane en méthanol et/ou en formaldéhyde n'ait été encore développé, des avances significatives ont été faites en utilisant des catalyseurs à base du fer. Actuellement, la méthode la plus avancée pour valoriser le méthane consiste à l'oxyder en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui est transformé en différents produits.

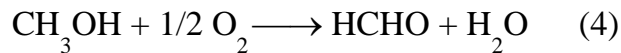
Le procédé le plus développé dans la production du méthanol à partir du méthane peut être représenté avec les réactions suivantes :



La première étape de ce procédé est et restera coûteuse du fait de la nécessité de compresser les réactifs et de séparer les produits par distillation.

Le formaldéhyde qui est un produit stratégique, est actuellement produit industriellement à partir du méthanol selon deux procédés. Le premier est une

combinaison des réactions d'oxydation partielle à l'air (4) et de déshydrogénation (5). Le second est une réaction d'oxydation (4).



La réaction transformation du gaz naturel en gaz de synthèse nécessite une très grande chaleur alors que la transformation du gaz de synthèse en méthanol ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) produit une chaleur qu'il est difficile d'évacuer. En plus, cette seconde transformation, principalement produite à l'heure actuelle selon un procédé d'Impérial Chemical Industries (ICI), a un rendement médiocre; le gaz de synthèse non converti en méthanol en sortie du réacteur représente encore 85 % du gaz initial. Au total, la transformation indirecte du méthane en méthanol via le gaz de synthèse est une opération lourde qui s'accompagne de 40 % de pertes en énergie.

L'oxydation directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde en une étape présenterait un avantage économique considérable et pourrait être une alternative industriellement intéressante. Cependant, pour le méthanol, ce devrait être simple en théorie : il suffit d'ajouter un atome d'oxygène à la molécule CH_4 qui donnerait CH_3OH . Malheureusement, en pratique, le méthane est une molécule très stable, et il faut une température très élevée (supérieure à 900°C), ou des réactifs très puissants (chlore, fluor) pour le transformer.

Avec l'oxygène, on n'arrive pas à oxyder le méthane en douceur pour s'arrêter au méthanol. Il se dégage trop de chaleur qu'on ne sait pas évacuer assez rapidement pour que la réaction ne s'emballe pas ; on n'a pas non plus trouvé un moyen pour soustraire le méthanol ou le formaldéhyde du milieu réactionnel dès sa formation. Ces produits se dégradent donc plus vite qu'ils ne se forment sans qu'on ait le temps de les récupérer. Résultat: les efforts de plusieurs générations de chercheurs se sont soldés par de maigres rendements qui ne dépassent pas les 5 %, alors qu'ils devraient atteindre au moins 10 % pour que le procédé soit rentable. Les futures conversions directes du gaz naturel passent par la découverte de catalyseurs efficaces et la mise en œuvre de procédés nouveaux.

Le but de ce projet de thèse est de développer de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs pour l'oxydation ménagée du méthane en méthanol et en formaldéhyde. A partir de notre expérience sur cette réaction catalytique, nous étudierons plusieurs nouveaux types de catalyseurs à base d'hétéropolyanions qui sont prometteurs.

Le présent mémoire de thèse se compose de quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre fait état des connaissances concernant l'oxydation directe du méthane en produits oxygénés. Ainsi, nous présentons un aperçu bibliographique sur les différents catalyseurs utilisés dans cette réaction. Une attention particulière sera portée sur les hétéropolycomposés.
- Le deuxième chapitre détaille les différentes synthèses des hétéropolycomposés utilisés et leurs caractérisations physico-chimiques.
- Le troisième chapitre est axé sur les performances catalytiques des hétéropolycomposés dans la réaction d'oxydation partielle du méthane par le dioxygène ou l'oxyde nitreux. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.
- Le quatrième chapitre est consacré à la description des mécanismes cinétiques utilisés en système $\text{CH}_4\text{-O}_2$ et $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$.
- Finalement, les conclusions en sont tirées.

CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Gaz naturel

I-1.1. Les réserves en gaz naturel

Le gaz naturel est une matière première fossile abondante composée essentiellement du méthane (81 à 97%). Cette molécule organique, la plus simple mais la plus difficile à transformer, est en effet un gaz noble de la chimie organique.

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (22% en 2012) après le pétrole (30 % en 2012) et le charbon (27 % en 2012) (Figure I-1).

Les gisements du gaz naturel sont largement répandus dans le monde. Toutefois, le déclin des ressources gazières de certains pays entrainera l'importation de ceux-ci de quantités de plus en plus importantes de gaz naturel en provenance des pays producteurs. Aujourd'hui, il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé à 80 bar ou en faisant appel à la liquéfaction à -162°C (GNL : Gaz Naturel Liquéfié) et au transport dans des méthaniers. La liquéfaction pour le transport maritime est très coûteuse, c'est pourquoi, près de 11% de ce gaz est réinjecté dans les gisements et 4% brûlé ^[1]. Il est prévisible que le coût du transport (actuellement 30% environ du prix du gaz naturel) devienne de plus en plus élevé au fur et à mesure que les ressources d'approvisionnement s'éloignent des centres consommateurs.

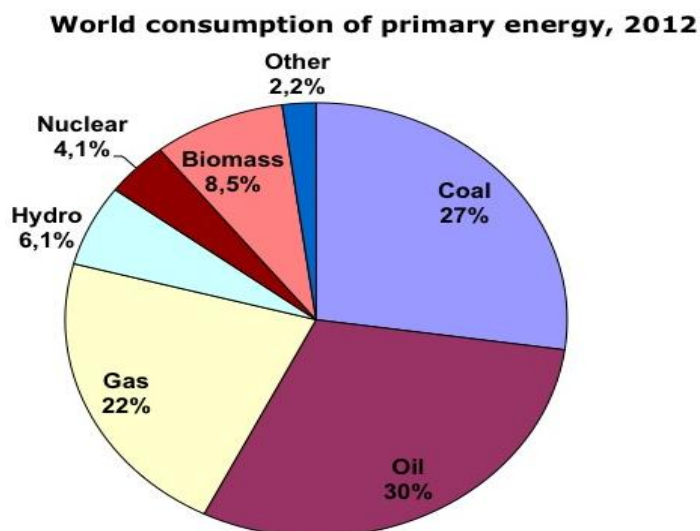


Figure I-1 : Part de chaque source d'énergie consommée en 2012 à l'échelle mondiale.
Source: BP, *Statistical Review, of Energy Information Agency (USA), Woods Hole Center.*

I-1.2. Utilisations du gaz naturel

Le gaz naturel, et donc le méthane, est une ressource énergétique, qui peut être employée dans des secteurs très variés :

- **Secteur résidentiel/tertiaire** : il est traditionnellement utilisé pour la production de chaleur pour la cuisson, le chauffage et l'eau chaude. Plus de 30% de la consommation du gaz naturel est destinée à ce secteur dans le monde.
- **Secteur industriel** : le secteur industriel mondial représente 34% de la consommation de gaz naturel. Le gaz naturel est utilisé par l'industrie pour produire de la chaleur (chauffage, four...) ; de plus, il est considéré comme matière première importante dans l'industrie chimique et pétrochimique, qui permet de produire la quasi-totalité des trois produits de base : l'hydrogène, l'ammoniac et le méthanol.
- **Secteur électrique** : la croissance de la consommation de gaz naturel est liée en grande partie à son développement pour la production d'électricité. En général, les centrales fonctionnant au gaz naturel sont moins coûteuses, plus rapides à construire, plus productives et moins polluantes que les centrales utilisant d'autres combustibles fossiles.
- **Industrie automobile** : les préoccupations grandissantes liées à la protection de l'environnement conduisent à accroître l'utilisation de gaz naturel comme combustible directement pour les transports publics urbains grâce à sa faible émission de polluants (composés aromatiques, aldéhydes toxiques, etc.) et ses émissions moindres de gaz à effet de serre par rapport à celles des véhicules à essence ou diesel. En outre, la conversion chimique du gaz en carburant liquide (GTL: Gas To Liquids) offre une autre alternative, mais son

développement est difficile à cause d'un faible rendement énergétique, de coûts élevés et de fortes émissions de CO₂ liées à sa production.

- **Piles à combustible** : le gaz naturel est un des multiples combustibles à partir desquels les piles à combustible peuvent fonctionner.

L'usage du méthane dans l'industrie est présenté sur la figure I-2.

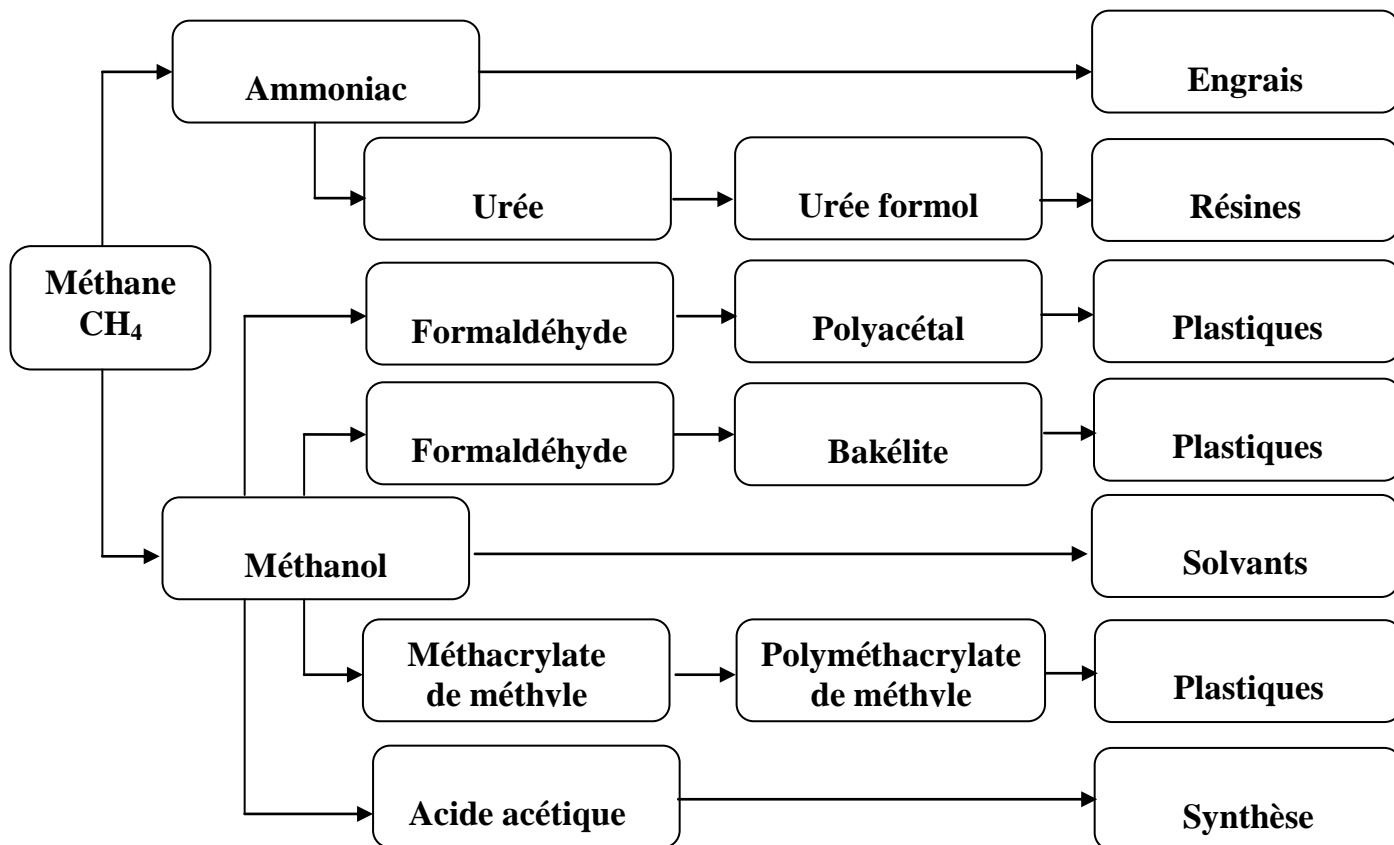


Figure I-2 : Usage du méthane dans l'industrie.

L'oxydation directe du méthane en liquides facilement transportables, tels que le méthanol ou le formaldéhyde, suscite un grand intérêt expérimental et théorique, dû à leur importance dans les processus industriels et les débouchés économiques qu'ils ouvrent.

I-2. Le méthanol

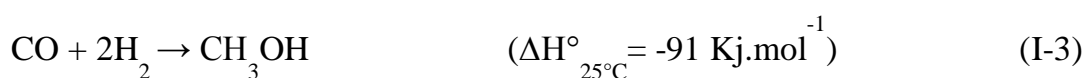
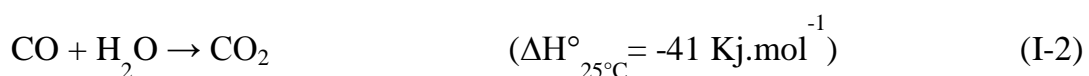
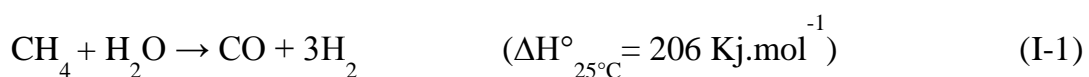
Le méthanol ou alcool méthylique (CH₃OH) est l'alcool le plus simple. Dans la nature, il est produit par certaines variétés de bactéries au métabolisme anaérobie. Les

anciens égyptiens l'utilisaient, parmi de nombreuses autres substances, pour l'embaumement. Il était obtenu par pyrolyse du bois, d'où l'autre nom du méthanol : "alcool du bois". Il a été isolé pour la première fois par Robert Boyle en 1661 et sa composition chimique a été déterminée en 1834 par les chimistes français Jean-Baptiste Dumas et Eugène Pelgot.

La production mondiale du méthanol, qui est l'un des produits les plus utilisés dans l'industrie chimique, s'est élevée à 64 millions de tonnes en 2012 [2]. Environ 40% de sa production mondiale est transformée en formaldéhyde (méthanal) composant diverses matières plastiques ou synthétiques qu'on peut retrouver dans l'habitable. Le méthanol est produit naturellement par l'activité de nombreuses bactéries ainsi que par l'homme mais en quantités infimes, à partir du gaz naturel, d'un gaz de synthèse (H₂, CO et CO₂) ou du charbon. Le dioxyde de carbone issu des effluents gazeux rejetés par les activités industrielles peut être également utilisé comme source de carbone.

I-2.1.Synthèse du méthanol à partir du gaz naturel

Jusqu'en 1923, l'unique source du méthanol est la distillation du bois, mais le rendement en méthanol obtenu par cette méthode ne dépasse pas les 2% [3]. De nos jours, 75% du méthanol est synthétisé via le méthane, composant principal du gaz naturel [4]. Le méthane est utilisé pour produire le gaz de synthèse (mélange CO/CO₂/H₂) par un procédé appelé vaporeformage. Le gaz de synthèse est ensuite employé pour la synthèse du méthanol. Les réactions qui interviennent sont les suivantes :



Le vaporeformage du méthane (Equation I-1) se déroule à haute température (800-1000°C) et à moyennes pressions (20-30 bars) en présence d'un catalyseur à base du nickel et aboutit à la formation d'hydrogène et du monoxyde de carbone avec un rapport H₂/CO égal à 3 [3]. La deuxième réaction correspond à la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone et en hydrogène. Elle permet d'ajuster le rapport H₂/CO du gaz de synthèse pour obtenir la stœchiométrie appropriée à la synthèse du méthanol qui nécessite un rapport H₂/CO égal à 2 (Equation I-3).

Afin d'éliminer l'excès d'hydrogène, le dioxyde de carbone peut être injecté dans le réacteur de synthèse du méthanol, le dioxyde de carbone réagit alors avec l'hydrogène pour former le méthanol selon l'équation (I-4). Cette méthode permet d'atteindre des sélectivités en méthanol supérieure à 99% [3]. Pour convertir le gaz de synthèse en méthanol, plusieurs industriels (ICI, Lurgi, Mitsubishi, Vulcan...) ont développé des procédés qui diffèrent les uns des autres principalement par le type de réacteur utilisé [4]. Le processus est généralement effectué à des températures comprises entre 200 et 350°C et des pressions situées entre 50 et 250 bars. Les catalyseurs utilisés sont à base d'oxydes de cuivre, d'oxydes de zinc, d'oxydes de chrome et d'alumine [5].

Le vaporeformage du méthane est une réaction endothermique ($\Delta H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}=206 \text{ KJ.mol}^{-1}$ [6]) et requiert un apport d'énergie important. Un autre désavantage est que le procédé se déroule en deux étapes: préparation du gaz de synthèse à partir du méthane puis synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse. Afin de réduire les coûts de production, une synthèse en une seule étape par oxydation directe du méthane est envisageable (Equation I-5).



Cette réaction n'est, pour l'instant, pas transposable à l'échelle industrielle en raison d'un faible rendement en méthanol comparé à celui du procédé en deux étapes [3, 7, 8]. En effet, un des principaux problèmes de cette réaction est la haute réactivité des produits intermédiaires tel que le méthanol, le formaldéhyde et acide formique, ils doivent être isolés du cycle réactionnel après un court temps de séjour dans le

réacteur^[9]. Thermodynamiquement, la combustion totale du méthane conduisant à la formation du dioxyde de carbone et d'eau est favorisée (Equations I-6, I-7 et I-8).



I-2.2. Utilisations du méthanol

Aujourd'hui, le méthanol est principalement une matière de base pour l'industrie chimique. Il est utilisé pour la production de divers matériaux. Il est manufacturé sur une grande échelle (plus de 32 millions de tonnes par an en 2004 ^[10], 40 millions de tonnes en 2007 et 64 millions de tonnes en 2012^[2]) comme intermédiaire pour la production de divers produits chimiques (Figure I-3).

Dans le monde entier, presque 65% de la production du méthanol est employée pour obtenir le formaldéhyde (40%), le tertiaire méthylique - butyle éther (MTBE, 14%) et l'acide acétique (11%).

Le méthanol est également un produit de départ pour des chlorométhanés, des méthylamines, du méthacrylate méthylique (MMA), du téréphtalate diméthylique, et ainsi de suite ^[11]. Ces intermédiaires chimiques sont alors traités pour fabriquer beaucoup de produits de notre vie quotidienne, y compris des peintures, des résines, des silicones, d'adhésifs, d'antigel et de plastique ^[12].

Par le procédé MTO (Methanol To Olefins), le méthanol peut être transformé en éthylène ou polypropylène, deux composés de base de l'industrie des matériaux aujourd'hui issus du pétrole, ou encore en diesel de synthèse extrêmement pur ou en essence par le procédé MTG (Methanol To Gazoline).

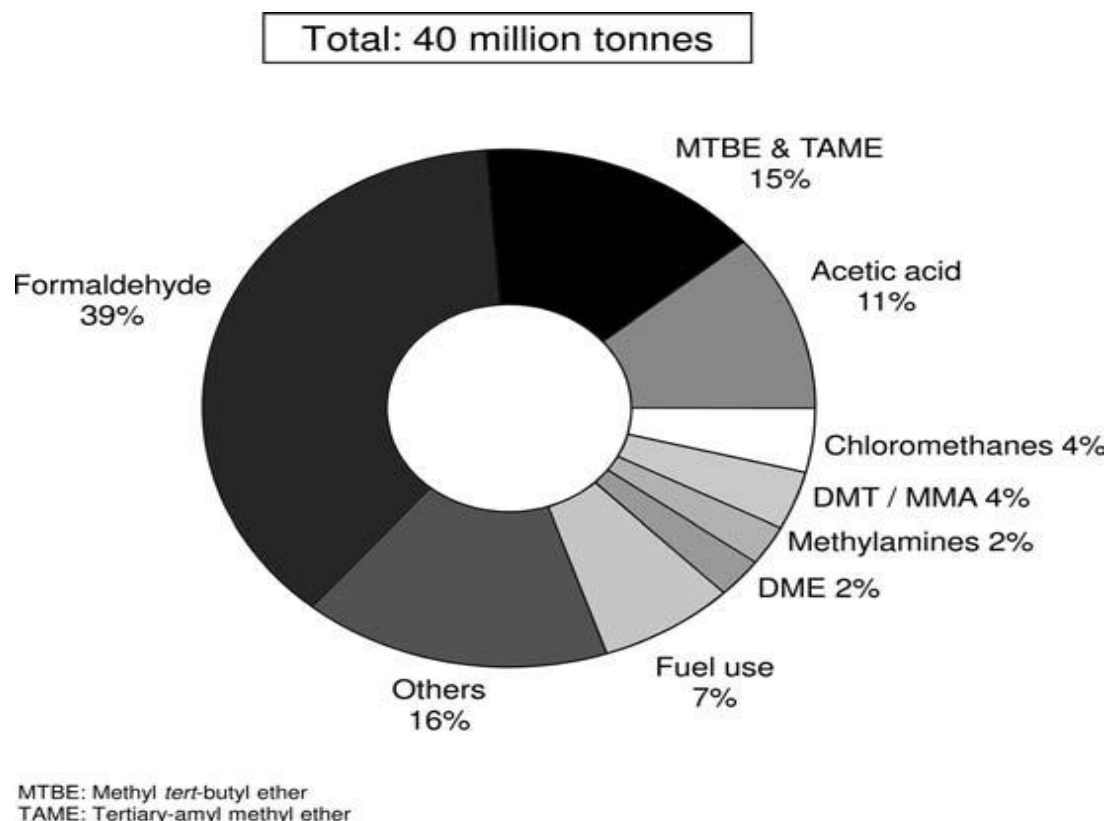
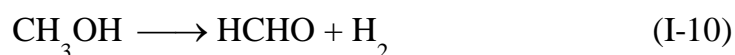


Figure I-3: Demande mondiale de méthanol en 2007. Source: Methanol Institute, PCI Ockerbloom & Co., Inc.

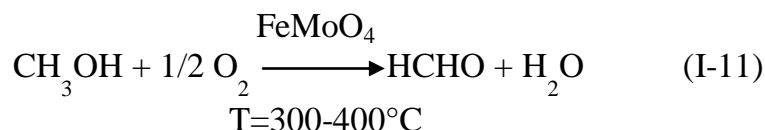
I-3. Le formaldéhyde

I-3.1. Synthèse du formaldéhyde

Le formaldéhyde qui est un produit stratégique, est actuellement produit industriellement à partir du méthanol selon deux procédés. Le premier, utilisant un catalyseur à base d'argent et une température comprise entre 500 et 700°C, ce procédé est une combinaison des réactions d'oxydation partielle à l'air (Equation I-9) et de déshydrogénation (Equation I-10). Environ 55% des unités européennes de production mettent en œuvre cette technologie.



Le second, utilisant un catalyseur à base de molybdates de fer, opérant dans une gamme de température, comprise entre 300 et 400°C, qui correspond à une réaction d'oxydation (Equation I-11).



I-3.2. Utilisations du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un produit chimique de base, il est principalement utilisé pour préparer le phénol, l'urée, le mélamine-formaldéhyde et les résines polyacétales aussi bien que le butanediol et l'isocyanate de methylenebis (4-phenyl) (MDI). Il est utilisé comme isolant dans les réfrigérateurs, portes et tableaux de bord d'automobile. Les résines à base de formaldéhyde sont principalement utilisées comme adhésifs dans une grande variété d'applications dans l'industrie du bois.

I-4. Les catalyseurs utilisés pour la réaction d'oxydation directe du méthane en composés oxygénés

Une conversion directe et moins énergivore du méthane en méthanol serait souhaitable, mais il est difficile de transformer chimiquement cette molécule pour des raisons de stabilité.

Du point de vue thermodynamique, la transformation du méthane favorise plutôt l'oxydation complète, qui finit par produire le dioxyde de carbone. Pour obtenir du méthanol, il faudrait trouver un moyen de stopper le processus d'oxydation au bon moment. Les chercheurs recourent à cet effet à un catalyseur sélectif, qui permet de surmonter l'obstacle vers la production du méthanol, mais qui empêche que le processus se poursuive jusqu'au CO₂. Mais la quête du bon catalyseur pour la production du méthanol est restée infructueuse en dépit de plusieurs décennies d'efforts intensifs.

Les procédés directs de conversion du méthane correspondent à l'oxydation ménagée de CH₄ en CH₃OH et en HCHO [13-17]. Ces dernières années, des avancées

significatives ont été faites pour développer des catalyseurs actifs et sélectifs pour l'oxydation partielle du méthane ^[18-20]. De plus, de hautes sélectivités en méthanol ont été obtenues sur des mélanges CH₄-O₂ avec ou sans catalyseurs ^[14,21].

De nombreux catalyseurs ont été testés dans l'oxydation partielle du méthane en méthanol (CH₃OH) et en formaldéhyde (HCHO). Si les premiers catalyseurs proposés étaient des catalyseurs métalliques ^[22], les études récentes se sont rapidement orientées vers l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes.

I-4.1. Catalyseurs à base de la Silice (SiO₂)

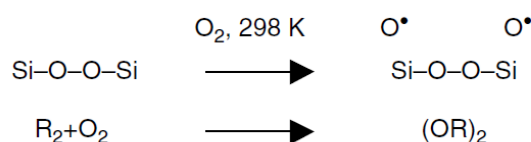
Les catalyseurs siliciques massiques et supportés sur l'oxyde de silice montrent une activité importante dans l'oxydation partielle du méthane ^[23,24]. La silice elle-même présente une activité mesurable pour convertir le méthane en formaldéhyde. Kaztelan et Moffat ^[25] ont montré qu'avec l'oxygène moléculaire, la conversion du méthane à 593°C atteint les 4,5% avec une faible sélectivité en produits oxygénés (8%) pour un temps de contact relativement lent. A la température de réaction de 620°C, d'autres produits ont été observés comme l'éthane (C₂H₆) indiquant une production importante du radical méthyle ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$). A la même température, sur l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de magnésium (MgO), le méthane est totalement converti en CO_x, confirmant la spécificité de SiO₂ pour l'oxydation ménagée du méthane. Des résultats plus remarquables ont été obtenus par Guliev et coll ^[23] en utilisant SiO₂ pour catalyser cette réaction, une conversion plus élevée à 600°C avec une sélectivité raisonnable en C₁-oxygénés. La réactivité particulière de la silice dans la formation du formaldéhyde a été le sujet d'un débat qui n'a pas encore été complètement rationalisé. Selon Parmaliana et coll ^[24], les performances catalytiques de SiO₂ dans l'oxydation partielle du méthane dépendent des méthodes de sa préparation.

Pour certains échantillons commerciaux, la réactivité décroît selon le mode de synthèse dans l'ordre suivant :

précipitation > sol-gel > pyrolyse

La réactivité d'une telle silice a été contrôlée par la densité des sites superficiels stabilisés par activation des sites oxygénés [26], la vitesse de réaction était la même pour tous les types de SiO₂.

Une explication concernant le mécanisme d'activation du méthane sur la silice vient de la réactivité chimique de la surface silicique. L'utilisation des informations spectroscopiques suggère que l'activité de la silice vient probablement de la présence de sites rares pour cette réaction ; comme présenté dans le schéma ci-dessous:



Un autre mécanisme d'activation du méthane met en évidence la présence des ions Fe³⁺ comme impuretés dans la silice. Kobayashi et coll [27] ont reporté qu'en dopant la silice fumée par des ions Fe³⁺, la production de HCHO est favorisée et que l'incorporation du fer, sa dispersion et sa coordination en ions Fe³⁺ avec l'oxygène moléculaire étaient les paramètres critiques gouvernant la réaction d'oxydation partielle.

Otsuka et coll [28] ont suggéré que la présence de sites Fe³⁺ dans plusieurs systèmes d'oxydes conduit à la formation d'espèces peroxydes (O₂²⁻) qui sont responsables de l'activation sélective du méthane en C₁-oxygénés.

Ces travaux pourvoient des arguments suffisants que les impuretés jouent un rôle peu important pour des sites de silice défectueux dans la réaction d'oxydation partielle. Dans une contribution, Parmaliana et coll [29] ont utilisé la technique de résonance des spins d'électron pour montrer la présence des centres Fe³⁺ isolés et des petits clusters d'oxydes de fer à la surface de la silice. De tel sites sont capables de chimisorber l'oxygène en un chemin irréversible quand les échantillons sont prétraités aux conditions opératoires en un processus redox où le couple redox Fe³⁺/Fe²⁺ entraîne un échange d'électrons avec l'oxygène du réseau qui peut participer dans l'oxydation partielle de CH₄ selon un mécanisme de Mars-Van-Krevelin. La promotion des surfaces siliciques par libération d'ions Fe³⁺ en plus favorise l'oxydation partielle de

CH₄ dû à la création de sites Fe³⁺ plus isolés (en petits clusters d'oxydes) à la surface. Cependant, si de grandes particules d'oxyde ferrique sont développées, la combustion totale du méthane deviendra la réaction la plus dominante.

I-4.2. Catalyseurs à base d'oxydes redox

I-4.2.1. Oxyde du Molybdène (MoO₃)

Les catalyseurs contenant de l'oxyde de molybdène appartiennent à une catégorie d'oxydes largement utilisés pour l'oxydation partielle du méthane en produits oxygénés. Sur des catalyseurs MoO₃/SiO₂, Spencer et Pereira^[30] reportaient que la sélectivité en HCHO a été corrélée avec les structures de MoO₃. Certaines études^[31, 32,33] ont été menées dans le but d'élucider ces structures dans la recherche d'un rapport entre la dispersion du molybdène et les procédés de son incorporation à la silice. Pour des densités de 1,5Mo/nm² en molybdène, la formation des molybdates est due à la présence d'impuretés de sodium ou de calcium à la surface de la silice^[34]. Sur les catalyseurs MoO₃/SiO₂, en variant les concentrations en atomes de molybdène, différentes espèces molybdiques ont été obtenues. Les performances catalytiques de ces systèmes ont été étudiées dans la réaction d'oxydation du méthane^[33]. Les résultats obtenus montrent que l'élévation de la température de réaction ne conduit pas seulement à l'augmentation de la conversion du CH₄ mais aussi à la chute des sélectivités en produits oxygénés.

I-4.2.2. Zéolithes

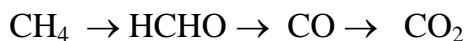
Les zéolithes ont été aussi utilisées comme précurseurs pour préparer des catalyseurs à base de MoO₃ pour l'oxydation partielle du méthane. Puisque l'activité spécifique des espèces molybdiques monomériques est haute, peu d'essais ont été réalisés pour déposer des espèces molybdiques fortement dispersées sur des zéolithes HY^[34] et HZSM-5^[35]. Des espèces MoO₃ fortement dispersées ont été obtenues par différentes méthodes : **(i)** réaction à l'état solide entre MoCl₅ et les groupes hydroxyles de la zéolithe, **(ii)** adsorption-désorption des complexes Mo(CO)₆ et **(iii)** imprégnation

conventionnelle avec l'heptamolybdates d'ammonium suivie d'une décomposition thermique sous faible pression pour une longue durée.

Pour les zéolithes HZSM-5, le molybdène est incorporé par différentes procédures consistant à mouiller le complexe $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (acétylacétone) à la surface de la zéolithe. Les espèces oxo isolées du molybdène à l'état d'oxydation Mo^{6+} avec une haute dispersion et à une température de 577°C conduisaient à une activité modérée et des sélectivités en HCHO de 15%.

I-4.2.3. Oxyde du Vanadium (V_2O_5)

Les catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ ont été largement employés dans l'oxydation sélective de CH_4 en CH_3OH et en HCHO [20, 36-40]. En utilisant $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, Spencer et Pereira [30] ont reporté que la sélectivité en HCHO dépassait les 70% à faibles conversions mais elle décroît lorsque la conversion augmente avec l'élévation de la température. Une séquence de réactions a été proposée :



HCHO est formé à partir de CH_4 , CO à partir de HCHO et CO_2 à partir de CO. Ce mécanisme contraste avec les systèmes catalytiques $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ dans lequel le dioxyde de carbone est formé en parallèle soit par oxydation totale [29] ou partielle [36] du CH_4 . Les données sélectivités-conversion sur $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ révèlent une dépendance remarquable de la température de réaction.

Faraldos et coll [20,39] reportaient que l'activité catalytique de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ peut être corrélée avec la structure fondamentale et des paramètres de surface des phases de l'oxyde supporté. La conversion du méthane augmente quand la densité de la charge de vanadium est de $1\text{V}/\text{nm}^2$ puis elle chute légèrement. Ces résultats montrent que l'activité catalytique est reliée à la présence du vanadium dispersé à la surface de la silice. La faible surface spécifique des catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ conduit à la conversion du méthane et ce en présence ou en absence de NO [40, 41]. La conversion de CH_4 commence à partir de 627°C , en utilisant l'oxygène moléculaire comme agent oxydant. L'effet de la concentration de NO dans le mélange réactionnel sur la production des C_1 -oxygénés est porté sur figure I-4. La formation de HCHO et de

CH₃OH augmente avec l'augmentation de la concentration de NO (soit 7% en HCHO+CH₃OH avec 0,39% en NO).

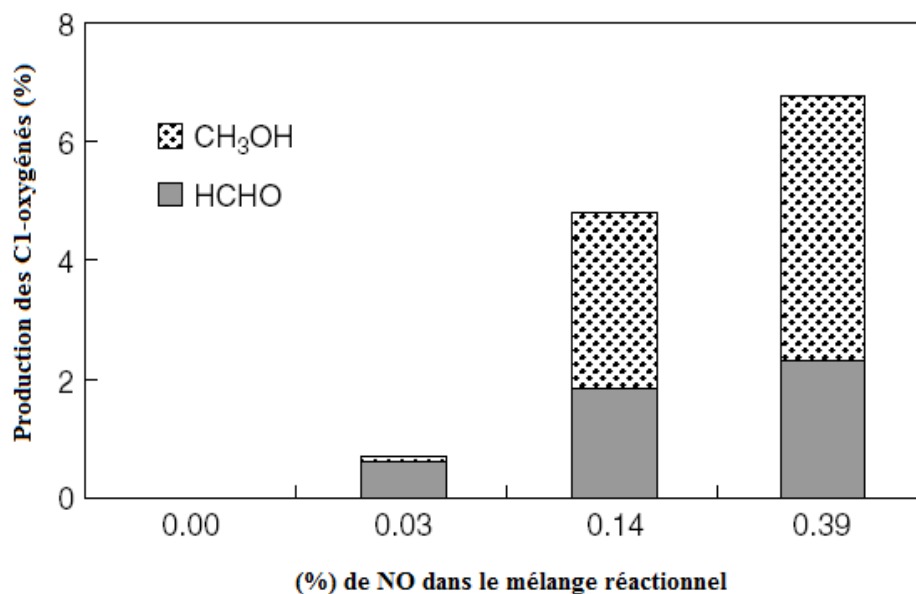


Figure I-4: Production des C₁-oxygénés en fonction du % de NO dans le mélange réactionnel ^[40].

D'autre part, l'augmentation de la concentration en NO conduit à l'augmentation de la production du méthanol. Cette direction suggère que HCHO est issu du procédé hétérogène sur le catalyseur, quant au CH₃OH, peut être produit par réaction en phase gazeuse. Dans le but d'avoir une meilleure vue de l'effet de l'addition de NO dans la réaction comme le montre la figure I-5, en absence de NO, la sélectivité en C₁-oxygénés décroît très rapidement. Une concentration de 0,03% en NO conduit à une augmentation significative du rendement en HCHO+CH₃OH. La sélectivité en C₁-oxygénés reste près de 20% à une conversion de 30%.

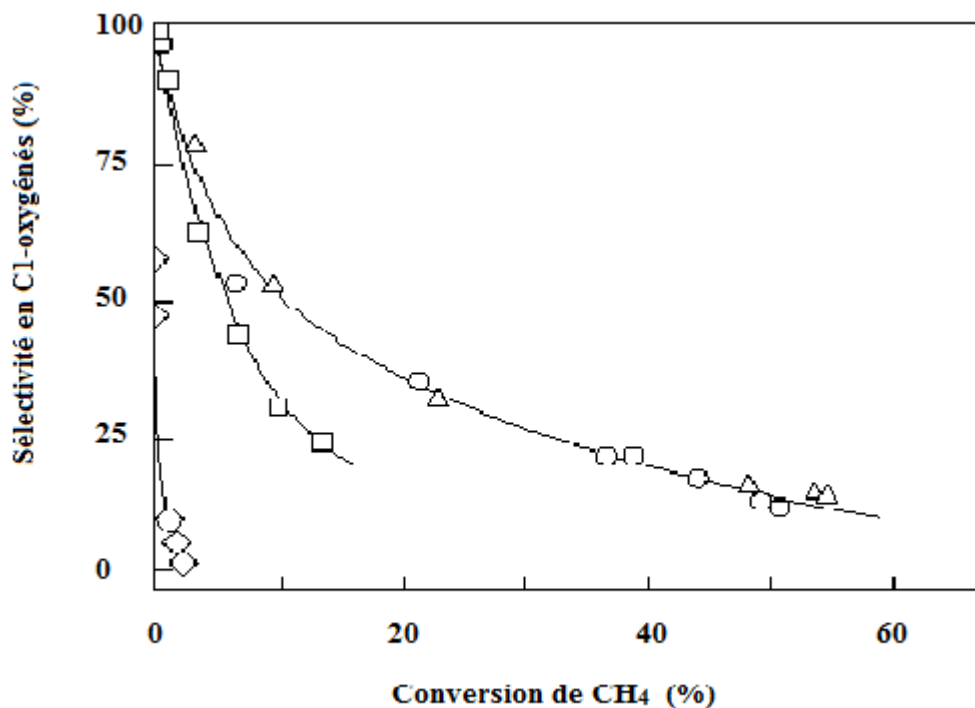


Figure I-5: Sélectivité en C₁-oxygénés et conversion du CH₄ en fonction du % de NO dans le mélange réactionnel (◇) 0.0%, (□) 0.03%, (△) 0.14% et (○) 0.39% [40].

Barbero et coll [41] ont décrit l'effet du rapport CH₄/O₂ ainsi que l'effet de la température de réaction sur la conversion du méthane et les sélectivités en C₁-oxygénés. En utilisant un catalyseur V₂O₅/SiO₂ à faible surface spécifique, combiné avec l'addition d'un radical initiateur dans le mélange réactionnel, la conversion du méthane croît par élévation de la température à différentes pressions partielles de l'oxygène moléculaire (Figure I-6.a). Les sélectivités en C₁-oxygénés croissent avec la pression partielle de l'oxygène à basses températures, cependant, elles diminuent à hautes températures (Figure I-6.b).

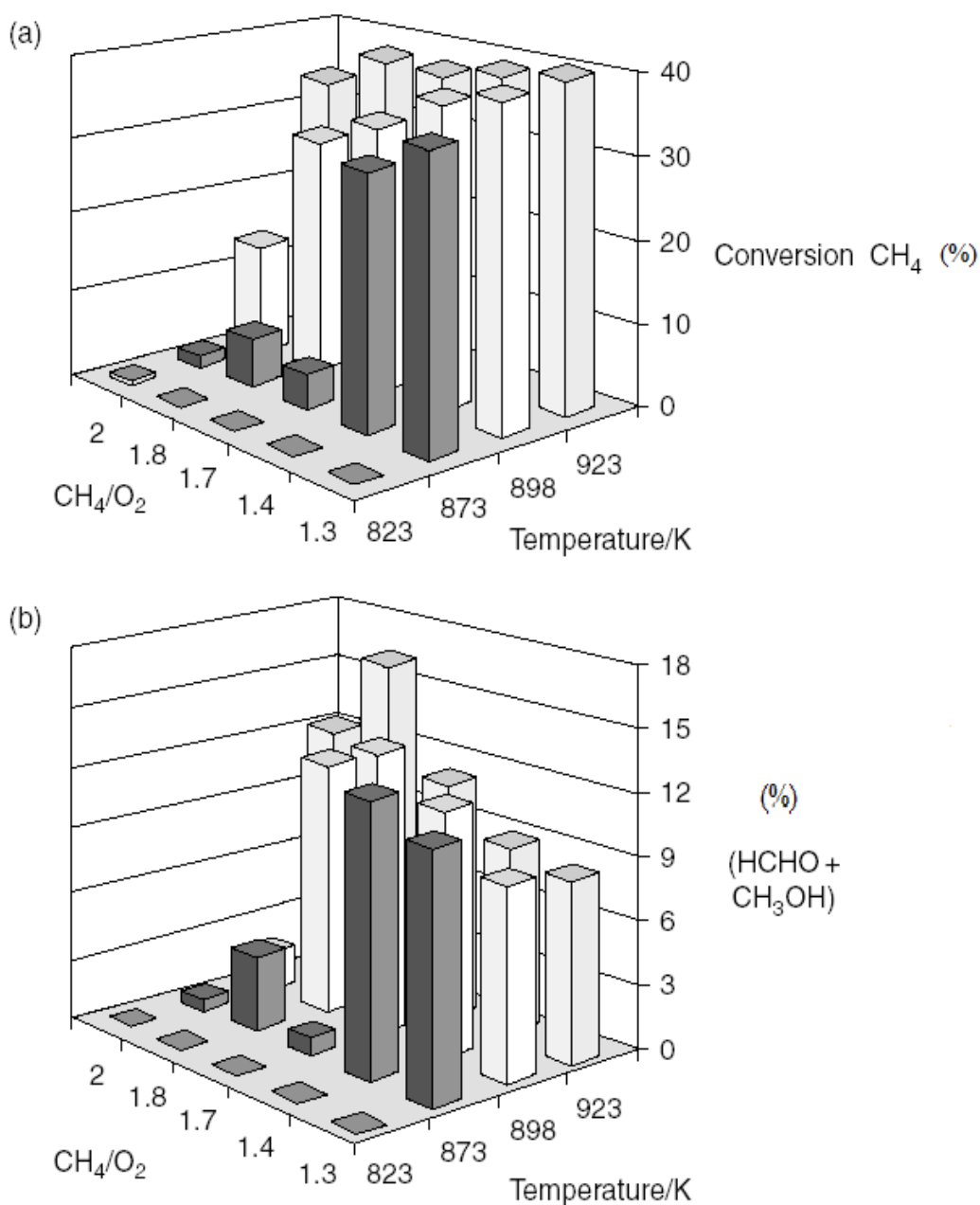


Figure I-6 : Effet de la température et du rapport CH_4/O_2 (a) sur la conversion du CH_4 et (b) sur les sélectivités en C_1 -oxygénés.

L'effet combiné de la température et de la pression partielle de l'oxygène moléculaire conduit à une meilleure production des C_1 -oxygénés et ce à haute température et à faible pression partielle de O_2 ; soient une température $T=650^\circ\text{C}$ et un rapport molaire $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1,8$. La production en C_1 -oxygénés était de 16% à pression atmosphérique. L'effet bénéfique de NO paraît être dû à l'étape de propagation de la

chaîne de réactions radicalaires produites sur le catalyseur. Les réactions radicalaires sont fortement affectées par les conditions opératoires. En particulier, l'équilibre radicalaire : methyl-methylperoxo ($\dot{\text{C}}\text{H}_3/\dot{\text{C}}\text{H}\text{O}_2$) qui dépend de la concentration de l'oxygène moléculaire et de la température de réaction. Il a été remarqué que les radicaux contenant un atome d'oxygène changent lorsque la température diminue.

I-4.2.4. Autres oxydes

Quoique les oxydes de molybdène et de vanadium soient largement utilisés dans l'oxydation partielle du méthane en C₁-oxygénés, d'autres oxydes métalliques ont été aussi testés dans cette réaction. Plusieurs oxydes métalliques MO_x ont été testés par Otsuka et Hanato ^[43] en vue de corrélérer l'activité et l'électronégativité du cation métallique employé. Ces auteurs ont proposé un schéma récapitulatif simple pour l'oxydation partielle du méthane (Figure I-7) : l'abstraction d'un atome d'hydrogène dans la première étape, suivie de l'insertion de l'oxygène dans la seconde étape. Evidemment, ceci demande des sites tout à fait différents.

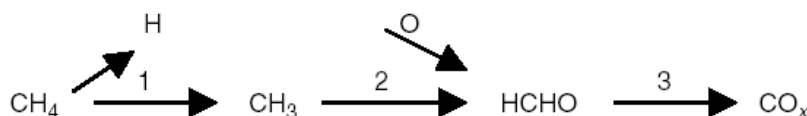


Figure I-7 : Simple schéma réactionnel de l'oxydation de CH₄ sur les oxydes métalliques ^[43].

L'activité dans la conversion du CH₄ est maximale sur les oxydes Ga₂O₃ et Bi₂O₃ qui ont des électronégativités moyennes. De plus, la production maximale en HCHO implique l'inhibition de l'étape 3 et la sélectivité en HCHO s'améliorait sur les oxydes de plus forte électronégativité, tel que ceux de P, W et B. En se basant sur ces arguments, Otsuka et Hanato ^[42] ont proposé d'utiliser un mélange d'oxydes binaires de Be et B supporté sur SiO₂. En travaillant sur ce catalyseur à 600°C, ils ont obtenu une production de 1% de HCHO avec une conversion de 2,8% ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur MoO₃ et V₂O₅.

Récemment, Zhang et coll ^[43] ont reporté que les oxydes d'antimoine tels que Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 fortement dispersés sur SiO_2 sont sélectifs pour la réaction d'oxydation partielle du CH_4 en HCHO. Les catalyseurs SbO_x/SiO_2 avec un pourcentage de 20% en SbO_x montrent une bonne sélectivité en HCHO à une température de $650^\circ C$. Le catalyseur Sb_2O_5/SiO_2 plus oxydé est plus sélectif que le catalyseur réduit Sb_2O_3 . Une sélectivité de 45% en HCHO a été obtenue sur le catalyseur Sb_2O_5/SiO_2 à $600^\circ C$ quoiqu'elle décroisse à 18% quand la température de réaction passe à $650^\circ C$.

H. Launay ^[44] a étudié la réaction d'oxydation partielle du méthane sur des oxydes MoO_x et VO_x supportés sur SiO_2 . Pour des conversions de l'ordre de 4-5% ; une sélectivité de 70% en HCHO a été obtenue sur le catalyseur 25% MoO_x/SiO_2 . Les meilleures sélectivités obtenues sur les catalyseurs MoO_x/SiO_2 sont légèrement supérieures à celles obtenues dans la littérature : 1,5% de conversion avec une sélectivité de 82% en HCHO à $600^\circ C$.

Conclusion

- ✓ Les oxydes métalliques sont des catalyseurs très utilisés pour différentes réactions de conversion du méthane. Dans toutes les réactions du méthane, l'activation de la liaison C-H est la première étape dans la formation des produits C_1 -oxygénés ou des produits de combustion. La rupture de la liaison C-H conduit à la formation du radical $\cdot CH_3$ qui est très actif dans un réseau riche en oxygène. La combustion du méthane est la réaction la plus facile à produire sur des catalyseurs généralement à base d'oxydes métalliques.
- ✓ La nature et le type des oxydes métalliques utilisés sont cependant, plus exigés si les produits désirés de la réaction d'oxydation partielle sont les C_1 -oxygénés, ou de dimérisation.
- ✓ Généralement, les procédés de conversion utilisent des mélanges réactionnels avec l'oxygène moléculaire pour minimiser l'étendue des réactions de combustion qui conduisent aux CO_x . L'insertion de l'oxygène au radical $\cdot CH_3$, ou autres radicaux résultants de la déshydrogénation de la molécule CH_4 est souvent conduite sur des oxydes métalliques basiques (redox) de type MoO_3 et V_2O_5 . Sur ces systèmes, la clé

pour maximiser les performances catalytiques est de garder les structures de l'oxyde métallique isolé sur la silice dans un état légèrement réduit. La présence de ces oxydes partiellement réduits permet des cycles réduction-oxydation des surfaces catalytiques pour procéder plus rapidement et en douceur. En plus, les radicaux initiateurs dans la phase gazeuse tels que l'oxyde nitrique NO influence fortement les performances catalytiques des solides utilisés.

En résumé, quoique peu de progrès aient été réalisés durant les quinze dernières années dans les trois directions de conversion du méthane sur des oxydes métalliques, les efforts entretenus pour le développement de meilleurs catalyseurs et procédés catalytiques sont essentiels pour rendre ces procédés commercialement faisables.

A l'heure actuelle, les résultats publiés font état de faibles conversions du méthane, les faibles rendements en produits valorisables et le problème de la durée de vie du catalyseur sont des obstacles majeurs pour une application industrielle. Néanmoins, l'idée est lancée et la recherche sur ce sujet n'a plus cessée depuis la découverte de cette réaction.

Parmi tous les types de catalyseurs décrits dans la littérature pour l'oxydation directe du méthane en méthanol/formaléhyde, seul le catalyseur de type oxyde de molybdène supporté sur silice $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$, préparé à partir de l'acide silicomolybdique déposé sur silice, développé et breveté par le groupe Ueno et coll ^[45], a atteint les performances requises pour une application industrielle : 20% de conversion pour une sélectivité de 90% en C_1 -oxygénés. Bien que la composition du catalyseur soit typique de celle d'un hétéropolycomposé $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ cette information n'est pas révélée. Ces performances sont attribuées à la stabilisation de l'espèce active sur la silice dans des conditions opératoires particulières et n'ont jamais pu être reproduites par d'autres équipes malgré de nombreuses tentatives. Par la suite, plusieurs brevets revendiquent clairement que les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin est l'espèce active, et de nombreuses publications ont également traité l'oxydation des alcanes sur des catalyseurs hétéropolyanioniques.

C'est en 1987 que les hétéropolycomposés ^[46] ont été utilisés pour la première fois comme catalyseurs d'oxydation du méthane. Lors de cette étude les hétéropolyacides sont supportés sur la silice afin d'augmenter leur surface spécifique, l'oxygène

moléculaire et l'oxyde nitreux (O₂ et N₂O) on été utilisés comme agents oxydants. Les résultats obtenus ont montré que les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin sont efficace pour l'oxydation partielle du méthane et leur activité catalytique dépend à la fois de la nature de l'atome central et de celle du métal périphérique de l'anion.

Avec le tungstène comme atome périphérique (atome de coordination), la conversion ne dépasse pas 0,5%, le méthanol et le formaldéhyde ont été observés à l'état de traces. L'effet de l'atome central dans l'acide tungstophosphorique a été examiné, cependant, des différences mineures ont été observées (Tableau I-1). Contrairement à l'acide phosphomolybdique, la conversion est multipliée par 10 lorsque le tungstène est remplacé par le molybdène comme atome de coordination.

Tableau I-1 : Activité catalytique des hétéropolycomposés dans la réaction d'oxydation du méthane ^[46].

Catalyseurs ^a	Conversion (%)	Sélectivités (%)			
		CO	CO ₂	CH ₂ O	CH ₃ OH
HPW (26,2)	0,40	56,0	44,0	tr	-
HSiW (26,2)	0,35	44,0	56,0	tr	-
HPMo (20,0)	5,1	65,0	22,5	12,0	0,5
HSiMo (19,9)	2,5	56,6	32,3	8,7	0,4

***Conditions réactionnelles :**

T_R= 843 K, m_{catalyseur} = 0.35 g, D=30 ml min⁻¹, CH₄ (67%), N₂O (33%), ^a Le pourcentage de l'acide supporté sur SiO₂ et P(CH₄) = P(N₂O) = 33.8 KPa.

O. Benlounes et coll ^[47] ont examiné une série des composés hétéropolyanioniques, comme catalyseurs pour l'oxydation ménagée du méthane en méthanol et en formaldéhyde. Selon ces auteurs, une sélectivité élevée en méthanol et en formaldéhyde a été obtenue sur des hétéropolycomposés du type (NH₄)_xH_yXMo₁₁MO₄₀ notés PMo₁₁V, PMo₁₁Fe et SiMo₁₁Fe. Les principaux résultats de cette étude sont portés sur le tableau I-2.

Tableau I-2 : Performances catalytiques des hétéropolycomposés de type $XMo_{11}M$ sous atmosphère d'oxygène.

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)			
			CH ₃ OH	HCHO	CO	CO ₂
PMo₁₁Fe	700	04	23,2	15,0	38,4	23,4
	750	23	10,7	25,9	46,3	17,1
PMo₁₁V	700	03	19,4	7	33,3	40,3
	750	13	11,4	14,5	27,7	46,4
SiMo₁₁Fe	700	04	21,8	8,9	25,2	44,1
	750	32	7,5	20,5	27,0	45,0

Misono et coll ^[48] se sont intéressés à la réaction d'oxydation partielle du méthane sur les hétéropolycomposés de type $M_xCs_{2,5}H_{0,5-2x+y}PV_yMo_{12-y}O_{40}$ ($M= Pd^{2+}, Pt^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$ et Cu^{2+} avec $x=0-3$ et $y=0-3$) à des températures de l'ordre de 300°C, en utilisant comme agent oxydant des mélanges gazeux H_2-O_2 . Les rendements obtenus en méthanol sur le catalyseur $Pd_{0,08}Cs_{2,5}H_{0,34-x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ sont 46, 70, 76 et 60% pour $x= 0, 1, 2$ et 3 respectivement, mais les conversions obtenues sont loin d'être satisfaisantes ; elles étaient de 0.08, 0.08, 0.10 et 0.14% respectivement.

A la même conclusion sont arrivés L. W. Gosser et coll ^[49] sur les catalyseurs $Pd_{0,08}Cs_{2,5}H_{0,34-x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ($x=0, 1, 2$ et 3). La coexistence de l'oxygène et l'hydrogène est indispensable pour l'avancement de la réaction d'oxydation sélective du méthane. Les mêmes produits d'oxydation ont été obtenus (Tableau I-3) en employant H_2O_2 ou un de ses dérivés. Il a été rapporté que les ions métalliques Pd^{2+} catalysent la réaction d' O_2 avec H_2 pour former H_2O_2 ^[50-53].

Tableau I-3 : Oxydation de CH₄ sur Pd_{0,08}Cs_{2,5}H_{0,34-x}PV_xMo_{12-x}O₄₀ (x=0, 1, 2 et 3).

P(H₂O)= 9KPa, P(H₂O₂)= 1,5KPa, P(H₂)= 33KPa et P(O₂)= 14KPa.

Oxydants	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)		
		HCOOH	CH ₃ OH	CO _x
O ₂ + H ₂ O	00	-	-	-
H ₂ +H ₂ O	00	-	-	-
H ₂ O ₂ +H ₂ O	07	49	13	38
H ₂ +O ₂ + H ₂ O	07	85	0	15
H ₂ +H ₂ O ₂ +H ₂ O	11	62	11	27
O ₂ +H ₂ O ₂ +H ₂ O	07	35	11	55
H ₂ +O ₂ +H ₂ O ₂ +H ₂ O	10	43	12	45

C'est pourquoi, nous nous sommes particulièrement intéressés à ce genre de système catalytique pour l'oxydation directe du méthane en produits oxygénés.

I-5. Généralités sur les hétéropolycomposés

I-5.1. Regard historique sur les hétéropolycomposés

Les polyoxométallates (POMs) ou hétéropolycomposés (HPCs) sont formés par l'assemblage de métaux de transition de haut degré d'oxydation des groupes V et VI (Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Nb^V et, dans une moindre mesure, Ta^V) et de ligands oxo O²⁻ fortement donneurs π. Ces édifices peuvent être classés suivant deux catégories ^[54] :

- les isopolyanions de formule générale [M_xO_y]ⁿ⁻ ;
- les hétéropolyanions qui, en plus des métaux précédents et des ligands oxo ; contiennent des hétéroatomes. Ces derniers peuvent être des métaux de transition.

En 1826, Berzelius a préparé le premier hétéropolycomposé (HPC) le 12-phosphomolybdates d'ammonium de formule (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀ comme précipité jaune provoqué par l'ajout de molybdates d'ammonium à l'acide phosphorique ^[55]. Les hétéropolymolybdates de Cr³⁺ et de Fe³⁺ ont été rapportés en 1854 par Struve en tant que sels doubles ^[56]. En 1862, Marignac avait préparé l'acide 12-tungstosilicique

et bien que des centaines compositions analytiques ^[57] d'hétéropolycomposés aient été synthétisées pendant la moitié du siècle suivant, le petit progrès a été accompli en comprenant leurs structures. En 1908, Miolati ^[58] a essayé de fournir une interprétation structurale pour ces matériaux par application de la théorie ionique de coordination ^[65]. Cette théorie a été encore développée par Rosenheim ^[59,60] dont les contributions ont continué pour le prochain quart de siècle.

En 1929 la théorie de Miolat-Rosenheim a été critiquée par Pauling ^[61] qui a suggéré une structure de camp des octaèdres MoO₆ jointifs par des sommets dans une coquille enveloppant l'ion [PO₄]³⁻ bien que la proposition de Pauling ait été une étape dans la bonne direction, Hoard ^[62], en utilisant des techniques de diffraction de rayons X, ne pouvait pas fournir l'appui pour cette théorie. En 1933, Keggin ^[63] a fourni les premières informations définitives sur un hétéropolycomposé en prouvant par diffraction des rayons X que les unités WO₆ octaédriques dans H₃PW₁₂O₄₀, 5H₂O ont été reliées par tous les sommets et/ou les arrêtes. Son travail était confirmé par Bradley et Illingworth en 1936 ^[64] avec leurs études de l'hétéropolyacide H₃PW₁₂O₄₀, 29H₂O. Bien que ces résultats aient été basés sur la diffraction des rayons X de poudres, ils ont été en grande partie soutenus par les expériences de Brown et coll ^[65] sur monocristal dont les résultats ont été rapportés en 1977. Trois hydrates de l'acide 12-tungstophosphorique H₃PW₁₂O₄₀, nH₂O, où n = 6 ^[66], 21^[67], 29^[68] ont été étudiés par DRX en mono-cristal et par diffraction de neutrons. Dans l'hydrate à six molécules d'eau, les protons se sont avérés liés avec deux molécules d'eau. La prochaine nouvelle structure de polyanions n'est pas apparue jusqu'en 1948 où Evans a rapporté la structure [TeMo₆O₂₄]⁶⁻. La structure avait été suggérée par Anderson douze ans avant comme possibilité pour des hétéropolyanions dont le rapport X/M est de 6:1 et pour l'anion de paramolybdate [Mo₇O₂₄]⁶⁻ ^[69]. En 1950, Lindqvist a rapporté la structure correcte pour le composé [Mo₇O₂₄]⁶⁻ ^[70]. Depuis le début des années 50, un nombre croissant de techniques ont été appliquées pour étudier la structure des (HPCs) ayant pour résultat un grand nombre d'HPCs entièrement structurellement défini. Le nombre d'HPCs rapporté dans la littérature augmente avec le temps, rendant un examen complet de toutes leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques.

I-5.2. Composition et structure des hétéropolycomposés

Les hétéropolycomposés, généralement désignés sous le nom de clusters métal-oxygène sont à la frontière entre la chimie de coordination et celle des oxydes.

Ce sont des composés ioniques de masse molaire élevée (2 à 4 Kg par mole). Ils se composent d'hétéropolyanions (HPAs), de contre-ions (protons, alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, groupements organiques) et de molécules d'eau.

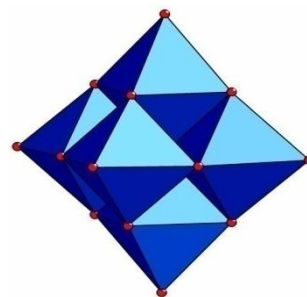
Les HPAs ont pour formule générale $[X_xM_yO_z]^{(2z-nx-my)-}$, où M est un atome addenda et X atome central ou hétéroatome. M est généralement le Molybdène (Mo^{VI}), Tungstène (W^{VI}) ou Vanadium (V^V). Les hétéroatomes (X) les plus utilisés sont : le Phosphore (P^V), l'Arsenic (As^V), le Silicium (Si^{IV}), le Germanium (Ge^{IV}) et parfois des métaux de transition voire des lanthanides. L'hétéroatome peut adopter la coordination tétraédrique ou octaédrique. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais il est souvent de 6, 9, 11 ou 12. Les HPAs constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres et de tétraèdres oxo d'éléments les plus variés [71]. Les atomes addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement de tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par des sommets, arêtes ou faces.

Deux types d'arrangements peuvent être distingués :

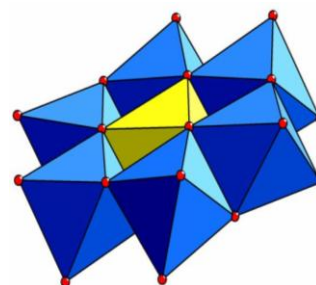
- Ceux de type I correspondant à un groupe terminal $M=O$ et cinq ponts $M-O-M$ (les plus observés).
- Ceux de type II correspondant à deux groupes terminaux $M=O$ et quatre ponts $M-O-M$.

La structure du polyoxométallate appelée « structure secondaire » correspond à la position de l'hétéropolyanion, du contre-ion et de l'eau de cristallisation dans le réseau cristallin [72-75] et celle de l'hétéropolyanion est appelée « structure primaire » [70].

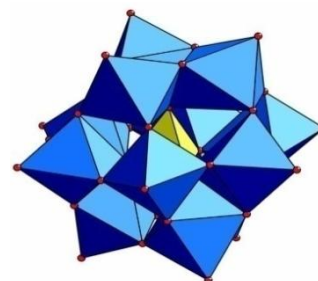
Les HPAs sont classifiés dans plusieurs groupes basés sur la similitude de composition et de structure ^[75], par exemple : structure de type **Keggin** $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, type **Silverton** $\text{XM}_{12}\text{O}_{42}^{n-}$, type **Dawson** $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$, type **Strand-berg** $\text{X}_2\text{M}_5\text{O}_{23}^{n-}$, type **Anderson** $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$ et type **Lindqvist** $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$ (Figure I-8).



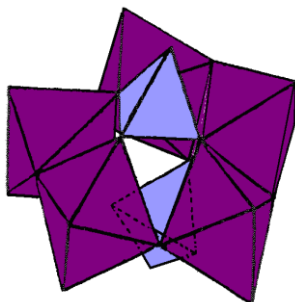
Structure de LINDQVIST $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$



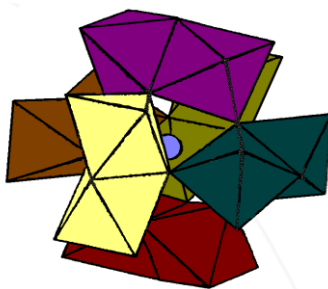
Structure d'ANDERSON $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ [76]



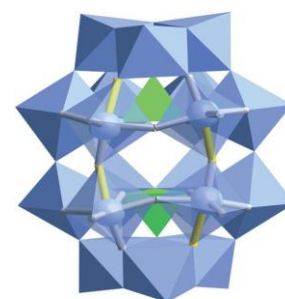
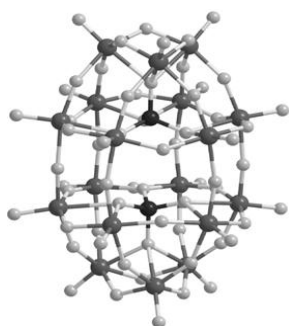
Structure de KEGGIN $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ [77,78]



Structure de STRAND-BERG $X_2M_5O_{23}^{n-[79]}$



Structure de SILVERTON $XM_{12}O_{42}^{n-[80]}$



Structure de DAWSON $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-[81]}$

Figure I-8 : Représentations Polyédriques de certaines structures des hétéropolycomposés.

I-5.3. Structure de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de Keggin car c'est cette structure qui est au cœur de la thèse.

Comparée aux structures M_6O_{19} et XM_6 décrites dans le paragraphe précédent, cette structure est beaucoup plus complexe. Elle est composée de quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} (de symétrie C_{3v}) ou triades, car constitués chacun d'eux de trois octaèdres MO_6 et assemblés autour d'un hétéroatome X selon une symétrie tétraédrique (Figure I-9). Au sein d'un même groupement, chacun des trois octaèdres est relié aux deux autres par mise en commun de deux arrêtes d'une même face.

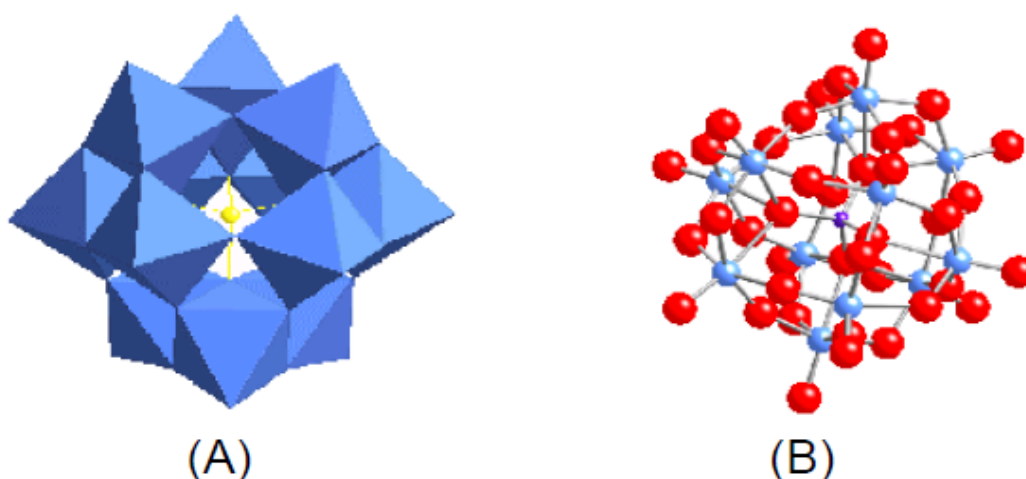


Figure I-9 : Représentation (A) polyédrique et (B) atomique de la structure de Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$.

Dans cette structure, les atomes d'oxygène notés O_a , O_b , O_c et O_t occupent les quatre positions suivantes (Figure I-10):

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .

•12 atomes d'oxygène, notés O_t (oxygènes terminaux), reliés à un seul atome métallique M.

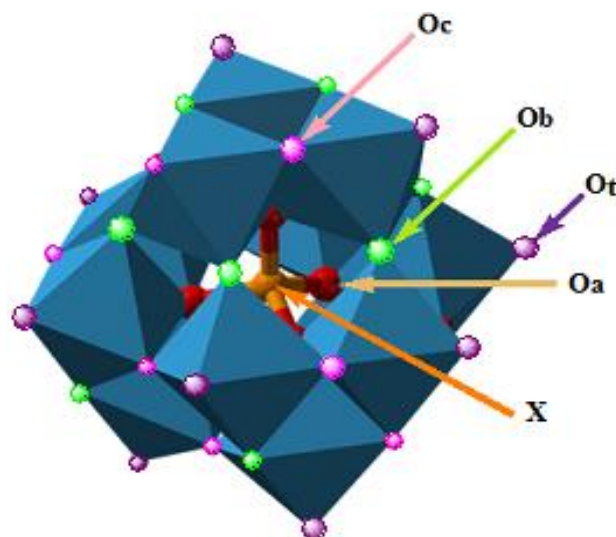


Figure I-10 : Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

Plusieurs isomères, notés α , β , γ , δ et ϵ (Figure I-11) peuvent alors être obtenus selon le mode d'assemblage des quatre groupements M_3O_{13} . Dans le cas de l'isomère α , les arêtes libres de chaque triade sont pontantes entre deux groupements différents. L'isomère β (C_{3v}) présente un mode de liaison différent entre les entités trimétalliques car une de ses triades a formellement tourné de 60° et les arêtes libres de celle-ci sont alors pontantes entre deux sommets d'un même groupement. En tournant les unités M_3O_{13} , la symétrie élevée (T_d) de l'isomère α est perdue [77,54c].

Une rotation de 60° portant successivement sur les autres triades définit ensuite les isomères γ (C_{2v}), δ (C_{3v}) et ϵ (T_d). Les structures cristallographiques des isomères α et β sont connues depuis un certain nombre d'années, par exemple pour le dodécamolybdate $[PMo_{12}O_{40}]^{n-}$ [79]. Pourtant, la structure cristallographique de $[\gamma-SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ n'a été que récemment décrite [76] tout comme celle du premier ion $[\epsilon-PMo_{12}O_{40}]^{n-}$ à structure de Keggin qui a été stabilisée par quatre groupes $\{La(H_2O)_4\}^{3+}$ pour conduire au composé $[\epsilon-PMo_{12}O_{36}(OH)_4\{La(H_2O)_4\}_4]^{5+}$ [82]. A notre connaissance, aucune structure cristallographique d'un isomère δ n'apparaît dans la littérature à l'heure actuelle. Seuls les isomères α et β ont pu être isolés.

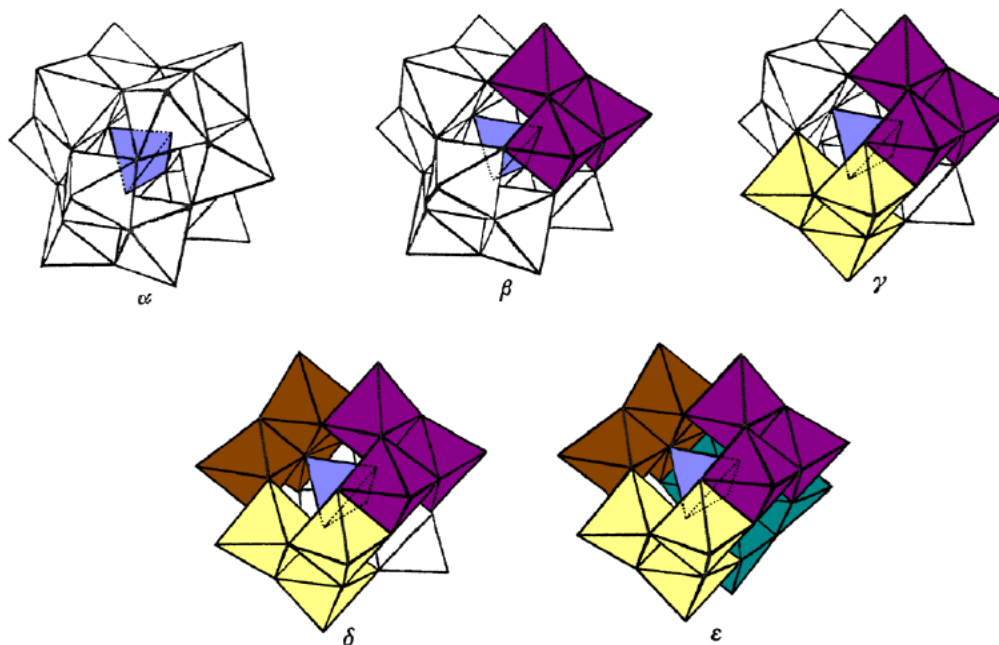


Figure I-11 : Les différents isomères de la structure de Keggin.

A partir de ces polyanions, dits complets, des espèces lacunaires peuvent être obtenues, par enlèvement formel d'un ou de plusieurs octaèdres MO_6 . Des dérivés lacunaires de l'anion de Keggin (Figure I-12) tels que $XM_9O_{34}^{n-}$ et $XM_{11}O_{39}^{n-}$ ont pu être synthétisés par condensation des oxanions et hydrolyse contrôlée respectivement.

En ce qui concerne les espèces trivacantes dérivées de la structure de Keggin, seuls trois types sont parfaitement caractérisés : $B-\{XM_9\}$, $\alpha-A-\{XM_9\}$ et $\beta-A-\{XM_9\}$. Elles sont issues des deux isomères α et β de l'espèce de Keggin parente. L'espèce lacunaire de type $B-\{XM_9\}$ correspond à l'enlèvement d'un groupement trimétallique. Les espèces $\alpha-A-\{XM_9\}$ et $\beta-A-\{XM_9\}$ correspondent à l'enlèvement de trois octaèdres MO_6 de trois groupements trimétalliques adjacents, respectivement des espèces complètes α et β . Les sites vacants sont donc adjacents. La lacune est délimitée par six atomes d'oxygène.

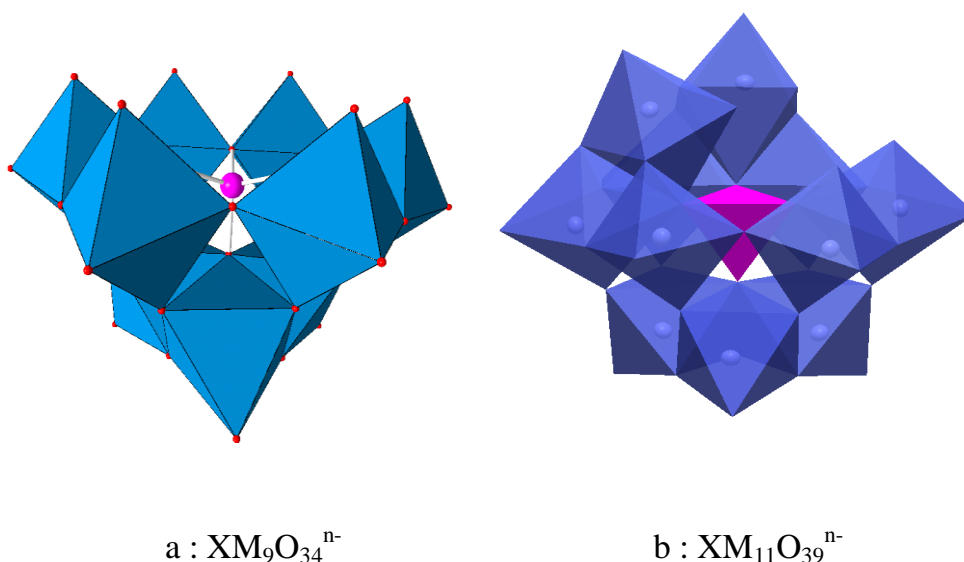


Figure I-12 : Composés lacunaires dérivés de la structure de Keggin.

I-5.4. Propriétés des hétéropolycomposés

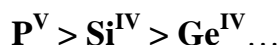
Les hétéropolycomposés ont des masses molaires élevées allant de 2000 à 4000 g/mol et des degrés d'hydratation importants (13-15 H₂O). Parmi les diverses classes structurales des hétéropolyanions, les HPAs de type Keggin ont été largement utilisés comme catalyseurs aussi bien dans des systèmes homogènes que dans des systèmes hétérogènes ; vu leurs propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices [79-82]. La stabilité des HPAs en solution dépend de l'acidité du milieu et de leur concentration. A l'état solide, leur stabilité dépend de la nature des ses constituants. Le moins stable se décompose à partir de 350°C.

I-5.4.1. Propriétés acides

Les hétéropolyacides de type Keggin, possédant principalement l'acidité de Bronsted sont considérés comme des superacides et sont plus forts que les polyanions de Dawson [83-88], les acides solides conventionnels tels que SiO₂/Al₂O₃, H₃PO₄/SiO₂ et les zéolithes HX et HY. Ceci est confirmé par leur titrage avec la n-butylamine en présence d'indicateurs de Hammett [89,90]

Cette force est due à la dispersion de la charge négative sur l'ensemble des atomes d'oxygène du polyanion et à la polarisation des liaisons externes M=Ot. La densité de

charge est majoritairement partagée entre le métal M et les atomes d'oxygène terminaux (O_t). Par conséquent, la charge électronique est faible à la surface du polyanion [91-93]. La force d'acidité des HPAs dépend de la nature de l'élément de transition M; elle décroît quand W est remplacé par Mo ou V. Elle dépend également de la nature de l'hétéroatome et suit l'ordre décroissant suivant, pour un même élément de transition :



En général, l'acidité augmente avec la diminution de la charge négative de l'hétéropolyanion ou avec l'augmentation de la valence de l'hétéroatome



En solution, les hétéropolyacides (XM₁₂) sont beaucoup plus forts que H₂SO₄, HCl, HNO₃, HBr et HClO₄ [95] (Tableau I-4) et les oxoacides des éléments constitutifs (XM₁₂ représente H_xXM₁₂O₄₀ ou XM₁₂O₄₀ⁿ⁻).

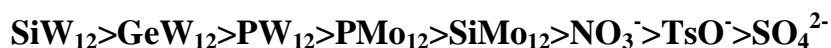
L'acidité des hétéropolycomposés dans l'acétone décroît dans l'ordre suivant :



Tableau I-4: Constantes de dissociation des hétéropolyacides dans l'acétonitrile
à 25°C.

Acide	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1.6	3.0	4.0
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	1.8	3.2	4.4
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2.0	3.6	5.3
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2.1	3.9	5.9
H ₂ SO ₄	6.6	-	-
HCl	4.3	-	-
HNO ₃	9.4	-	-

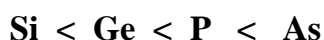
La force acide estimée à partir des constantes de formation des complexes des polyanions avec de l'hydrate de chlore ^[96, 97] suit l'ordre suivant :



A l'état solide, l'ordre de la force d'acidité des hétéropolyacides est similaire à celui observé en solution ^[91], le classement suivant a été déterminé par thermodésorption de l'ammoniac: $\text{PW} > \text{SiW} \geq \text{PMo} > \text{SiMo}$. Les protons des hétéropolyacides fortement hydratés existent sous forme d'ions oxonium (H_5O_2^+) ou H^+ (H_2O)_m ^[86].

I-5.4.2. Propriétés oxydo-réductrices

Les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolycomposés dépendent comme leurs propriétés acides de la nature de l'atome central, de l'atome addenda et du contre-ion. En solution, les HPAs contenant Mo (VI) et V (V) ont des potentiels de réduction élevés. Le pouvoir oxydant croit en général dans l'ordre : $\text{W} < \text{Mo} < \text{V}$ pour les hétéropolycomposés contenant ces éléments ^[98]. Une étude ^[99] des propriétés redox des HPAs de structure $\text{H}_n\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ (X= P, As, Ge, Si) a rapporté que les potentiels d'oxydoréduction de ces composés augmentent dans le sens de l'augmentation de l'électronégativité de l'hétéroatome X (Tableau I-5).



A l'état solide, les propriétés oxydo-réductrices dépendent de la nature de l'entité polyanionique et de celle du contre-ion. Le pouvoir oxydant des HPA à l'état solide a été évalué à partir de la vitesse de leur réduction par H_2 et CO sur des composés organiques ^[100, 101, 102, 103]. Selon Misono le mécanisme de réduction des hétéropolycomposés à l'état solide dépend de la nature du réducteur. La réduction des HPA par CO se fait sur la surface tandis que celle produite par H_2 se fait au cœur du solide, dans le sens où les protons et les électrons migrent au cœur du solide ^[104].

A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues ».

Tableau I- 5 : Potentiels redox de quelques HPAs de type Keggin.

HPA	Potentiel redox (réf Ag/ AgCl, Volts)
$H_3PMo_{12}O_{40}$	- 0,082
$H_3PW_{12}O_{40}$	- 0,491
$H_3AsMo_{12}O_{40}$	+ 0,183
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	- 0,232
$H_4PMo_{11}VO_{40}$	+ 0,261
$H_4PW_{11}VO_{40}$	+ 0,224

I-5.4.3. Comportement thermique des hétéropolyanions

La stabilité thermique des hétéropolyanions est une donnée essentielle pour leur utilisation en catalyse hétérogène.

En solution, cette stabilité dépend de l'acidité du milieu et de la concentration des hétéropolyanions. Ils sont stables à pH acide : l'acide phosphotungstique et l'acide silicotungstique sont stables respectivement jusqu'à pH 2 et 4,5 respectivement. A des pH plus élevés, il y a dégradation du polyanion en ions $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ respectivement à pH 7 et 8 [54]. La stabilité des hétéropolycomposés varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant : **Si ≡ Ge > P >> As**.

Les hétéropolyanions réduits sont stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande fait augmenter leur basicité et limite leur hydrolyse. Ils sont en revanche souvent moins stables en milieu acide.

A l'état solide, la stabilité des hétéropolycomposés dépend de la composition et de la nature de l'ion métallique et de celle de l'hétéroatome. En effet, les composés molybdiques sont moins stables que les composés tungstiques. Ces derniers se décomposent au delà de 400 °C [105, 106], pour un élément métallique donné le phosphore augmente la stabilité par rapport au silicium. L'étude thermique des HPCs à l'état solide a été suivie par de nombreuses méthodes : analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD), associées à la diffraction aux rayons X

S. Hocine et coll ^[113] ont étudié les sels de type $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{MO}_{39}$ avec $M = \text{Ni}, \text{Co}$ afin d'évaluer qualitativement les phénomènes thermodynamiques ayant lieu durant le traitement thermique de ces solides.

L'analyse thermogravimétrique des sels $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ et $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CoO}_{39}$ a été effectuée ^[114], en chauffant 100 mg de chaque solide finement broyé sous flux d'azote (50 ml /min) depuis la température ambiante jusqu'à 500°C en augmentant la température de 5°C/min.

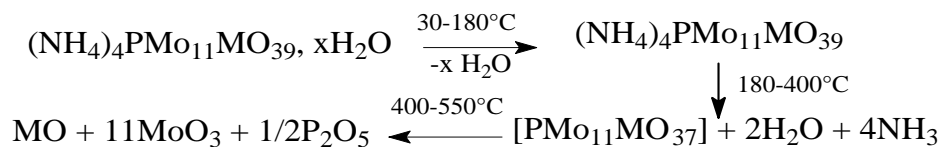
Trois pertes de masse ont été observées :

- * une première perte de masse aux environs de 100°C, elle est interprétée comme le départ de l'eau physisorbée.

- * un deuxième départ s'effectue aux alentours de 240 à 300°C, il peut s'agir des molécules d'eau de constitution liées au nickel et au cobalt.

- * enfin, une perte aux environs de 300 à 400°C, qui correspond à un départ de l'ammoniac ^[114] sous forme d'ammoniac gazeux ^[115] ou à l'état d'azote moléculaire ^[116].

Les trois pertes observées sur les deux sels peuvent être schématisées ainsi :



Quand l'HPA est traité à 200°C pendant 2h, la décomposition de l'ammonium n'est pas observée ^[105]. La structure et les paramètres de maille dépendent fortement de l'état d'hydratation de l'HPA et de la température comme le montre les tableaux I-6 et I-7.

Tableau I-6 : Symétrie cristalline des hydrates au cours de traitement thermique des hétéropolyacides [106, 107].

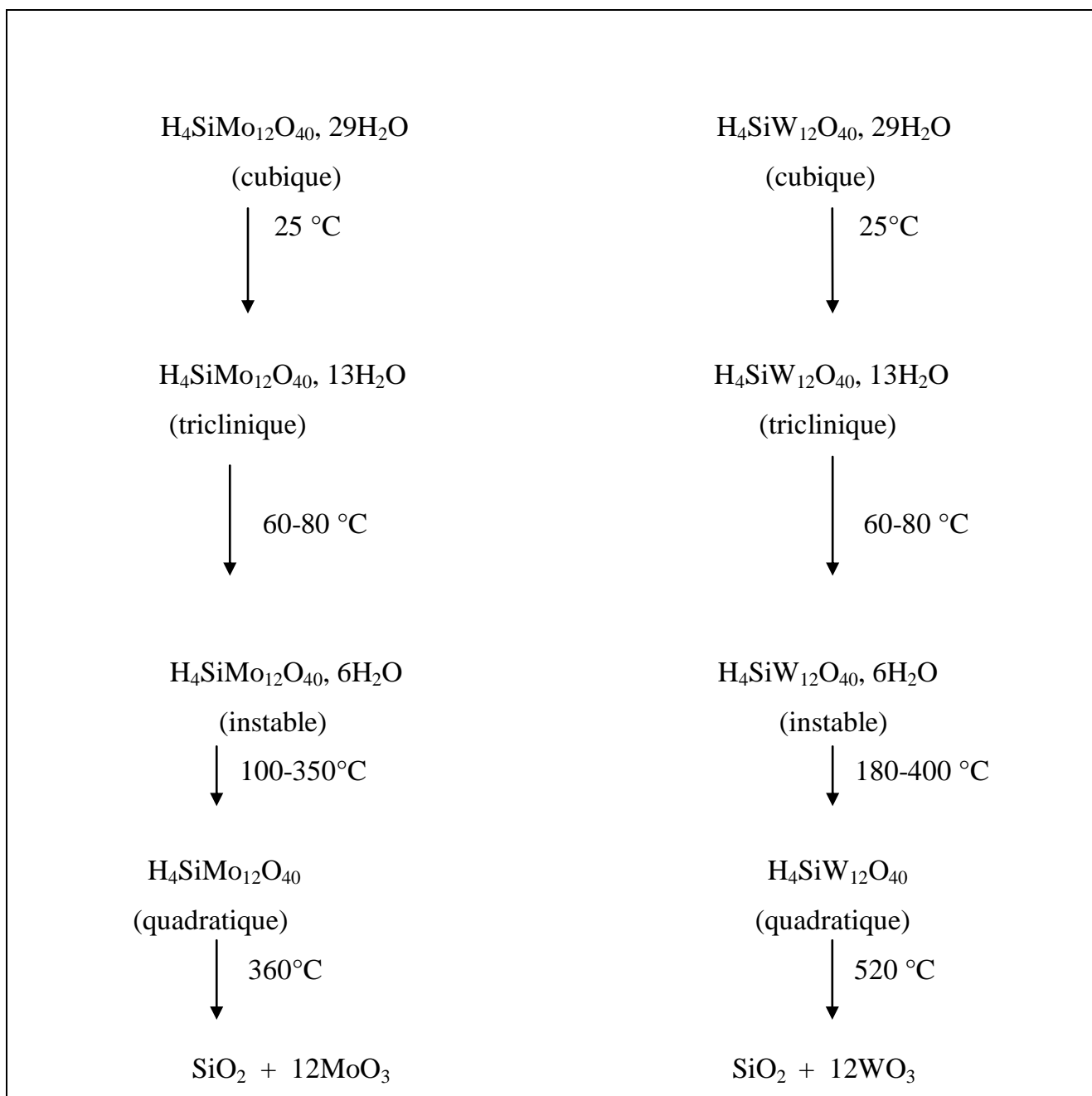


Tableau I-7 : Structure et paramètres de maille des hétéropolyacides.

Hétéropolyacides	Maille élémentaire	Référence
$H_3PMo_{12}O_{40}, 30H_2O$	cubique $a = 23,255 \text{ \AA}$	[117]
$H_3PMo_{12}O_{40} (13-14) H_2O$	triclinique $a = 14.10 \text{ \AA}, \alpha = 112.1^\circ$ $b = 14.13 \text{ \AA}, \beta = 109.8^\circ$ $c = 13.55 \text{ \AA}, \gamma = 60.7^\circ$	[118]
$H_3PW_{12}O_{40}, 21H_2O$	orthorhombique $a = 20.788 \text{ \AA}$ $b = 13.086 \text{ \AA}$ $c = 18.879 \text{ \AA}$	[119]
$H_3PW_{12}O_{40}, 14H_2O$	triclinique $a = 14.11 \text{ \AA}, \alpha = 112.04^\circ$ $b = 14.12 \text{ \AA}, \beta = 109.88^\circ$ $c = 13.55 \text{ \AA}, \gamma = 60.65^\circ$	[120]
$H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O$	cubique $a = 23,255 \text{ \AA}$	[121]
$H_4PMo_{11}VO_{40}, 13H_2O$	triclinique $a = 14.040 \text{ \AA}, \alpha = 112.10^\circ$ $b = 14.006 \text{ \AA}, \beta = 109.58^\circ$ $c = 13.39 \text{ \AA}, \gamma = 60.72^\circ$	[122]
$H_4PMo_{11}VO_{40}$ anhydre	quadratique $a = 13.759 \text{ \AA}$ $c = 15.906 \text{ \AA}$	[122]

I-5.5. Applications des hétéropolycomposés

Les applications des hétéropolycomposés sont basées sur leurs propriétés uniques ; ils présentent des capacités de taille, de masse, transferts d'électrons et de protons, stabilité thermique, labilité de l'oxygène du réseau et l'acidité de Brønsted élevée. Les HPCs sont utilisés dans différents domaines de la chimie. Une de leurs utilisations les plus anciennes est en chimie analytique et clinique. Ils ont été longtemps utilisés pour la détection, la séparation et la quantification, basées sur des propriétés telles que la grande masse moléculaire, l'activité, la réductibilité électrochimique et la variété d'éléments qui peuvent être incorporés [122]. La détermination [123] simultanée de P, Si, Ge et As par la voltamétrie et la mesure anodique des concentrations nanomolaires de silice en eau de mer, sont seulement quelques exemples des techniques récentes [124,125].

La détermination analytique des éléments tels que le Ti, Zr, Hf, Th, Nd, Ce et Sb est basée sur les complexes structurellement éliminés de ces éléments avec $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ou $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ [125-126].

La capacité des POMs de coaguler des protéines et de précipiter des molécules organiques, rend ces derniers très utiles pour la détermination d'échantillons pharmaceutiques et biologiques [127]. Deux types généraux d'activité des POMs, antivirale et anti-tumorale, ont été connus pendant un certain temps. Récemment un troisième secteur d'activité de ce type de matériaux a été démontré. Une fois utilisé en combinaison avec les β^- antibiotiques de lactame, les polyoxotungstates augmentent l'efficacité antibiotique contre des contraintes autrement résistantes des bactéries [35]. En effet, on a rapporté que divers POMs agissent spécifiquement avec les protéines extérieures virales et empêchent la réplique de plusieurs types de virus tels que le virus humain d'immunodéficientaire (HIV), le virus recto d'herpès, et le virus de grippe [128].

Parmi les nombreuses applications des hétéropolycomposés, la catalyse est l'utilisation la plus importante des POMs. Actuellement, plus de 80% de la demande de brevet au sujet des polyoxométallates est liée à la catalyse [129].

I-5.6. Application des hétéropolycomposés en catalyse

La recherche systématique sur la catalyse par des hétéropolycomposés a commencé au début des années 70, quand le grand potentiel de ces composés pour des applications catalytiques est devenu évident. Les réactions catalytiques peuvent être exécutées dans des systèmes homogènes aussi bien que dans les systèmes hétérogènes. Dans les années 1970-80, plusieurs nouveaux processus chimiques industriels utilisant la catalyse par les hétéropolycomposés ont été développés et commercialisés au Japon [130, 131]. Le premier processus commercial était l'hydratation du propène au propane-2-ol. Depuis lors, des catalyseurs hétéropolyanioniques sont utilisés dans une grande variété de réactions telles que : la formation des acides carboxyliques et des aldéhydes, la déshydratation des alcools et l'oxydation du méthane [132-133]. Des études ont montré que les hétéropolyacides à l'état solide sont des catalyseurs efficaces pour la polycondensation des alcools benzyliques et pour l'alkylation de type Friedel-Crafts, l'acylation et la sulfonation des composés aromatiques [134]. Les sels de Pd(II) des polyanions mixtes $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{n-}$ ont été utilisés pour catalyser l'oxydation des oléfines par l'air [86]. Les HPCs utilisés comme agents de transfert d'électrons, sont réduits par le substrat en présence de Pd(II) et réoxydés par l'oxygène moléculaire [135].

Le tableau I-8 regroupe les différentes réactions effectuées sur des HPCs en catalyse homogène.

Tableau I-8 : Applications des HPCs en catalyse homogène. (*) Procédés industriels.

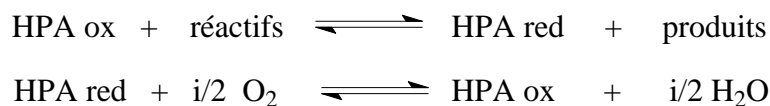
Réactions acides	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hydratation du propène (*), du n-butène et de l'iso butène (*) ▪ Polymérisation du tétrahydrofurane ▪ Isomérisation des n-paraffines et alkylation de l'isobutane ▪ Alkylation des aromatiques avec les oléfines ▪ Synthèse de produits de chimie fine (réaction de Prins, acylation, réactions de condensation pour la synthèse des vitamines E et C) (*) 	
Réactions d'oxydation par O₂	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ethylène ▪ Alcool ▪ Diènes ▪ Oxydation des amines ▪ Epoxydation des oléfines ▪ Oxydation de Baeyer-Villiger de cétones cycliques ▪ Aldéhyde ▪ Alkylbenzène ▪ Bromination oxydante des arènes ▪ Couplage oxydant des arènes ▪ Acétoxylation des arènes ▪ Benzène ▪ Phénol ▪ Isobutane ▪ Propane 	<ul style="list-style-type: none"> → Acétaldéhyde → Cétones → Aromatiques → Acide → Aldéhyde → Phénol → Quinones → t-butyl alcool → Alcool isopropylique
Réactions d'oxydation par H₂O₂	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alcool allylique ▪ Epoxydation de cyclohexène et d'autres oléfines ▪ Cyclopentène ▪ Coupure oxydante des oléfines ▪ Alcool ▪ Oxydation des amines aliphatiques et aromatiques ▪ Benzène ▪ Phénol ▪ Hydroxylation des arènes et phénols ▪ Cyclohexane 	<ul style="list-style-type: none"> → Glycérol → Glutaraldéhyde → Cétones → Phénol → Quinones → Cyclohexanone / Cyclohexanol

En catalyse hétérogène, les HPAs à base de tungstène qui ont une acidité très forte trouvent leurs applications comme catalyseurs dans des réactions nécessitant des sites acides forts : la catalyse acide. Ils sont très efficaces pour les réactions des molécules contenant des atomes d'oxygène (eau, éther, alcools...), telles que la déshydratation, l'étheration, l'estérification et la décomposition des esters [136, 137], l'alkylation et l'acylation [138].

Tandis que les HPAs à base de molybdène qui présentent des pouvoirs redox importants sont employés comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation ou d'oxydation déshydrogénante.

L'utilisation des hétéropolycomposés dans l'oxydation catalytique est basée sur la réversibilité du cycle réduction-réoxydation du catalyseur.

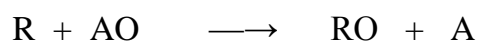
Le mécanisme réactionnel de ce type de réaction est dit redox ou de Mars Van Krevlin dont les équations de base sont les suivantes [139] :



Les hétéropolycomposés sont utilisés dans l'oxydation de la méthacroleïne en acide méthacrylique [140, 141], l'oxydéshydrogénation en phase gazeuse de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [142,143], l'oxydation du butène [144], du n-butane [145], du pentane en anhydride maleique [146] et l'oxydation des alcanes légers en alcènes et en composés oxygénés (alcools, acides, aldéhydes...) [147].

Selon Misono, les réactions de réduction des hétéropolycomposés sont classées selon deux groupes et dépendent à la fois du réactif et du type de la réaction [85, 148, 149] :

- **Groupe 1** : les réactions d'addition de l'oxygène.



R : réactif.

AO : polyanion.

Dans ce cas, l'oxygène du catalyseur est directement donné au produit.

Ce groupe de réactions comprenant l'oxydation de la méthacroleine en acide méthacrylique est caractérisé par la réduction de CO et réoxydation par O₂.

- **Groupe 2 :** les réactions dont lesquelles les ions oxydes du catalyseur ne sont pas nécessairement consommés.



Cet ensemble de réactions comprend l'oxydeshydrogénation (ODH) de l'acide isobutyrique (AIB) en acide méthacrylique (AMA) dont laquelle les électrons et les protons qui sont agents redox formés en surface migrent dans le cœur du solide, cela peut conduire à la réduction totale du polyanion.

Références bibliographiques du chapitre I

- [¹] J.A.Lercher, J.H.Bitter, A.G.Steghuis, J.S.Van Ommen, K.Seshan, *Environmental Catalysis*, Imperial College Press. London (1999)103.
- [²] Société Française de Chimie, online publications, <http://www.scf.fr/>.
- [³] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas : The Methanol Economy*, Wiley-VCH (2006).
- [⁴] P. Galindo Cifre, O. Badr, *Energy Convers. Manage.*, 48(2007)519.
- [⁵] S. Lee, *Methanol Synthesis Technology*, CRC Press, 1990. K. Weissermel, H. –J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle*, De boeck Université (2000).
- [⁶] J. H. Lunsford, *catal. today*, 63(2000)165.
- [⁷] Q. zhang, D. He, Q. Zhu, *J. Nat. Gas. Chem.*, 12(2), (2003)81.
- [⁸] C. L. Rasmussen, P. Glarborg, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(2008) 6579.
- [⁹] B. Michlkiewicz. *Appl. Catal A: Genal* 277 (2004)147.
- [¹⁰] *Product Focus*, *Chemical Week*, June 22(2005) 33.
- [¹¹] W.-H. Cheng and H.H. Kung, *Methanol Production and Use*, Marcel Dekker, New York (1994).
- [¹²] *Methanol in our Lives*, available from: <http://www.methanex.com>.
- [¹³] V.S. Arutyunov, V.Y. Vasevich, , V.I. Vedeneev, Y.V. Parfenov and O.V. Sokolov, *Russ. Chem.Bull.* 45(1996)45.
- [¹⁴] H.D. Gesser and N.R.A. Hunter. *Catal. Today* 42(1998)183.
- [¹⁵] M.J. Brown. *Appl. Catal.* 45 (1988)168.
- [¹⁶] Y. Wang and K. Otsuka .*J. Catal.* 155(1995)256.
- [¹⁷] K. Tabata, Y. Teng, T. Takemoto, E. Suzuki, M.A. Bañares, M.A. Peña and J.L.G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 44(2002)1.
- [¹⁸] T.R. Baldwin, R. Burch, G.D. Squire and S.C. Tsang. *Appl. Catal.* 74(1991)137.
- [¹⁹] M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, S.T. Oyama S.T. and J.W. Hightower. Eds. *American Chemical Society*, Washington, (1992)354.

- [20] M. Faraldos, M.A. Bañares, J.A. Anderson, H. Hu, I.E. Wachs and J.L.G. Fierro .
J. Catal. 160(1996)214.
- [21] N.R. Hunter, H.D. Gesser, L.A. Morton and P.S. Yarlagadda Appl. Catal.
57(1990)45.
- [22] R.S.Mann, M.K. Dosi, J. Chem.Technol.Biotechnol., 29(1979)467 .
- [23] I.A. Guliev, A. Kh. Mamedov and Azerbaijan Khim. Zhur (1985)35.
- [24] A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, F. Arena and N. Giordano . J. Catal.
148(1994)514.
- [25] S. Kasztelan and J.B. Moffat .J. Chem. Soc., Chem. Commun. 21(1987)1663.
- [26] K. Vikulov, G. Martra, S. Coluccia, D. Miceli, F. Arena, A. Parmaliana and E.
Paukshits .Catal. Lett. 37(1996)235.
- [27] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura and M. Haruta .Catal. Today
32(1996)171.
- [28] K. Otsuka, I. Yamanaka and Y. Wang. Stud. Surf. Sci. Catal. 119(1998)15.
- [29] A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martínez-Arias, M. López-Granados and
J.L.G. Fierro . Appl. Catal. A: Gen. 226(2002)163.
- [30] N.D. Spencer and C.J. Pereira . J. Catal. 116(1989)399.
- [31] M.A. Bañares and J.L.G. Fierro . Catal. Lett. 17(1993)205.
- [32] A.J. Marchi, E.J. Lede, F.G. Requejo, M. Renteria, S. Irusta, E.A. Lombardo and
E.E. Miro. Catal. Lett. 48(1997)47.
- [33] M.A. Bañares, B. Pawelec and J.L.G. Fierro . 12(1992)882.
- [34] S. Kasztelan, J. B. Moffat. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 21(1998) 1663.
- [35] A. Antiñolo, P. Cañizares, F. Carrillo, J. Fernandez-Baeza, F. J. Funez, A. de
Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J. L. Valverde. *Appl. Catal. A: Gen.*193(2000)139.
- [36] B. Karthereuser, B. K. Hodnett, H. Zanthoff, M. Baerns. Catal. Lett. 21(1993)209.
- [37] M.M. Koranne, J.G. Jr. Goodwin and G. Marcelin, J. Catal. 148(1994)388.
- [38] M.Faraldos, M.A. Bañares, J.A.Anderson, J.L.G. Fierro Bhasin, M.M. and
Slocum, D.W., Eds. Plenum Press, New York, (1995)241.
- [39] M.A. Bañares , J.H.Cardoso, F. Agulló-Rueda, J.M.C. Bueno, , and J.L.G. Fierro, .
Catal. Lett. 64(2000)1191.

- [40] M.A. Bañares, J.H.Cardoso, G.J.Hutchings, J.M.C. Bueno J.L.G. and Fierro,. Catal. Lett. 56(1998)149.
- [41] J.A. Barbero, M.C.Alvarez, M.A. Bañares, M.A Peña J.L.G. and Fierro, . Chem. Commun.(2002)1184.
- [42] K. Otsuka, M. Hatano. J. Catal.108(1987)252.
- [43] H. Zhang, P. Ying, J. Zhang, C. Liang, Z. Feng, C. Li. Stud. Surf. Sci. Catal.147(2004)547.
- [44] H. LAUNAY, Thèse de Doctorat, Université CLAUDE BERNARD-Lyon1 (2005).
- [45] K.Aoki, N.Azuma, T.Sugino, A.Ueno, EP1038578(2000) attribué à l'université de Shizuoka
- [46] S. Kasztelan and J. B. Moffat; J. Catal. 106 (1987) 512.
- [47] O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia, S.Hocine, J. Nat. Gas Chem. 17 (2008) 309.
- [48] J-S. Min, H. Ishige, M. Misono, N. Mizuno, J. Catal 198(2001)116.
- [49] L. W. Gosser, M. A. Paolli, U. S. Patent 5, 135(1992) 731.
- [50] M. Lin, M. T. Hogan, A. Sen. J. Am. Chem. Soc, 119(1997) 6048.
- [51] A. Izumi, H. Miyazaki, N. Kawahara, Tokuyama SodaCo. , Ltd. , J. P N°47121 (1981).
- [52] K. P. Reis, V. K. Joshi, M. E. Tompson, J. Catal 162(1996) 62.
- [53] C. Shen, E. A. Garcia-Zayas, A. Sen, J. Am. Chem. Soc 122(2000) 4029.
- [54] a) P. Souchay, Polyanions et Polycations, (1963) Gauthier-Villars, Paris.
b) P. Souchay, Ions Condensés Minéraux (1969) Masson, Paris.
c) M. T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates (1983) Spingler-Verlag, Berlin.
d) M. T. Pope, Isopoly and Heteropolyanions dans Comprehensive Coordination Chemistry, 3 (1987)1023.
e) M. T. Pope, Prog. Inorg. Chem., (1991)39.
f) M. T. Pope, A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.,(1991)30.
- [55] J. Berzelius, Pogg. Ann. Phys. Chem. 6(1826) 369.
- [56] H. Struve, J. Prakt. Chem. 55(1854)888.

- [57] C. Marignac, *J. Prakt. Chem.* 77(1862)417.
- [58] A. Miolati and R. Pizzighelli, *J. Prakt. Chem.* 77(1908)417.
- [59] A. Rosenheim and J. Jaenicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 100(1917)304.
- [60] A. Rosenheim, in: *Handbuch der Anorganischen Chemie* (R. Abegg and F. Auerbach, , Hirzel Verlag, Leipzig eds.), Vol. 4, Part 1, (1921) p. 977.
- [61] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 51(1929)2868.
- [62] J. L. Hoard, *Z. Kristillogr.* 84(1933)217.
- [63] J. F. Keggin, *Nature* 131(1933)968; 132(1933)351; *Proc. R. Soc. London Ser. A* 144(1934)75.
- [64] A. J. Bradley and J. W. Illingworth, *Proc. R. London Ser. A* 157(1936)113.
- [65] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, and H. A. Levy, *Acta Crystallogr. B* 33(1977)1038.
- [66] M. R. Spirlet and W. R. Busing, *Acta Crystallogr. B* 34(1978)907.
- [67] C. Marignac, *C.R. Acad. Sci.*,55(1862)888.
- [68] Lindqvist, *Arkiv Kemi* 2(1950)325.
- [69] M. Fournier. Thèse de doctorat N° 12404, université paris VI (1976).
- [70] F. Cavani. *Catal Today* 41 (1998)73.
- [71] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29(1987)269 ; 30(1988)339.
- [72] M. R. Noe-Spirlet, G. M. Brown, W. R. Busing, and H. A. Levy, *Acta. Crystallogr. A* 31, S80(1975).
- [73] M. Misono, K. Sakata, Y. Yoneda, and W. Y. Lee, in « *Proc. 7th Int. Congr. Catal.*, Tokyo (1980)1047. Kodansha. Tokio. Elsevier, Amsterdam (1981).
- [74] Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.*59(1987)1529.
- [75] M. T. Pope, S. E. O'Donnell, R. A. Prados, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1975) 22.
- [76] J.S Anderson, *Nature*, 140(1937)850.
- [77] a) J. C. A. Boeyens, G. J. McDougal, J. Van, R. Smit, *J. Solid State Chem.*,18 (1976)1991.
- b) J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, 107(1985)1771.

- [78] T. Okuhara, M. Misono and N. Mizuno, *Adv. Catal.*, 41(1996)113.
- [79] R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.*, 27(1973)1004.
- [80] D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90(1968)3589.
- [81] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* (1998)171.
- [82] J. B. Moffat. *Appl catal A : Gen* 146 (1996) 65.
- [83] F. Cavani. *Catal Today* 41(1998)73.
- [84] M. T. Pope, *Héteropoly and Isopoly oxométalates*. Springer-Verlag. Berlin. (1983).
- [85] T. Okuhara, N. Misuno, M. Misono, *Adv in catal. Vol* 41(1996)113.
- [86] M. Misono, in (*Proc. Climax 4th Int . Conf Chem. Uses of Molybdenium*), (1982)289.
- [87] M. Misono; N. Mizuno; K. Katamura; A. Kasai; Y. Konishi; K. Sakata; T. Okuhara; Y. Yoneda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55(1982)400.
- [88] M. Funita; K. Sakata; M. Misono; Y. Yoneda *Chem. Leit.*, 31(1979).
- [89] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29(1987)269.
- [90] H. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, in *Proc. 7 th Int. Congr. Catal*, (1980)1416. Kodansha. Tokyo. Elsevier. Amsterdam. (1981).
- [91] G. M. Brown, Noc. Spirlet. M. R., Basing . W. R., and Levy. H. A., *Acta. Crystalogr. Ser. B* 33(1977)1038.
- [92] C. Hu, T. Hashimoto, T. Okuhara and M. Misono, *J. Catal*, 143(1993)437.
- [93] T. Okuhara, C. Hu, M. Hashimoto and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994)1186.
- [94] Y. Izumi, K. Matsuo, and K. Urabe, *J. Mol. Catal.* 18, (1983)299.
- [95] I. V. Kozhevnikov and K. I. Matveev, *USP. Khim.* 51(1982)1985.
- [96] A. Corma. *Chem. Rev.*, 95(1995)559.
- [97] R.J.J. Jansen; H.M. van Veldhuizen; M.A. Schwegler, H. van Bekkum. *Red. Trav. Chem. Pays-Bas* (1994)113.
- [98] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.* , (1978)645 et 1183.
- [99] K. Eguchi, T. Seiyama. N. Yamazoe, S. Katsuki. H. Taketa, *J. Catal.* 111, (1988)336.

- [100] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* , 7(1968) 437.
- [101] M. Ai, *Appl. Cata.*, 4(1982) 425.
- [102] M. Akimoto, H. Ikeda , A . Okabe, E. Echigoya . *J. Cat.* , 1(1984) 89.
- [103] M. Misono , N. Misuno, K. Komaya , *Proceed. 8h Int . Cong . Cat . , Berlin. , Vol V, (1984)487.*
- [104] N. Misuno , M. Misono , *J. Mol . Cat . , 86(1994)319.*
- [105] M. Ai, *J. Catal.* (1981)71.
- [106] M. Fournier, C. Feumi. Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater, Chem.* 2(9), (1992)971.
- [107] B. Cheligem. *These de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (1997).*
- [108] k. Sokata, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.* , (1980)151.
- [109] R. Fike, H. G. Jersthkewitz, G. Olmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (82) , (1986) 3479.*
- [110] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* , 98(1998)171 .
- [111] B. Demiel and E. Givens, *Catalysis Today*, 50(1999)149 .
- [112] G. Zhou, X. Yang, J. Liu, K. Zhen, H. Wang, T. Cheng, *J. Phys. Chem B.* 110 (2006)9831.
- [113] S. Hocine, C. Rabia, M. M. Bettahar, M. Fournier, *J. Soc. Alg.* (2003).
- [114] S. Hocine, *Thèse de Doctorat de l'USTHB. Alger, (2003).*
- [115] N. Z. Thief, P. A. Shirayev, M. Y. Koutyrev, Krylov, I. N. Staroverora *Kinet. Catal. Engl. Transl.* 32(1991)634.
- [116] J. B. Moffat, G. B. Mc. Garvey, *J. Catal.* , 130(1991)483.
- [117] C. J. Clark, D. Hall, *Acta. Cryst.* B32(1976)1545.
- [118] R. Allman, *Z. Krist.*, 1(1976)143 .
- [119] M. R. Spirlet, W. R. Busing, *Acta Cryst.*, B34(1978)907.
- [120] C. Feumi-Jantou, *Thèse de l'Université Paris VI (1989).*
- [121] M. R. Spirlet, W. R. Busing, *Acta Cryst.*, B34(1978)907.
- [122] F. Osmond, *Bull. Soc. Chim. Fr.*,47(1887)745.

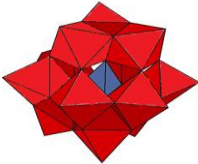
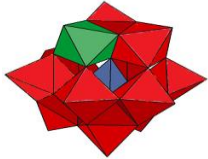
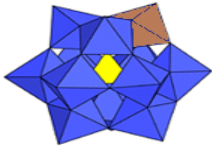
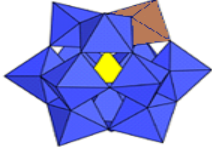
- [123] A. G. Fogg, N. K. Bsebsu, B. J. Birch, *Talanta*, 28(1981)473.
- [124] M. A. Brzezinski, D. M. Nelson, *Mar. Chem.*, 19(1986)139.
- [125] J. E. Going, J. Thompson., *Microchem. J.*, (1976)70.
- [126] H. N. Johnson, G. F. Kirkbright, R. J. Whitehouse, *J. Anal.Chem.*, 47(1973)1603.
- [127] E. N. Semenovskaya, *J. Anal. Chem.USSR*, 41(1986)1339.
- [128] D. A. Judd, J. H. Nettles, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 123(2001)886.
- [129] D.E. Katsoulis. *Chem Rev*, 98(1998)359.
- [130] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64(1990)1.
- [131] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, clay and heteropoly acid in organic reactions*, Kodansha/VCH, Tokyo, (1992).
- [132] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29(1987)269.
- [133] S. Ahmed, J. B. Moffat, *Appl. Catal.*, 40(1988)101.
- [134] K. Nomiya, T. Ueno, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53(1980)827.
- [135] L. I. Kuznetsova, S. M. Kulikov, V.E. Taraban'ko, K. I. Matveev, *Dokl. Phys. Chem.*, (1978)249.
- [136] A. Aoshima, S. Yamamatsu, T. Yamaguchi, *Nippon Kagaku Kaichi*, (1990) 233.
- [137] I. V. Kozhevnikov, *Russ. Rev.* , 62(1993)437.
- [138] K. Noniya, T. Ueno, M. Miwa, *Bull. Chim. Soc.* , 53(1980)827.
- [139] M T. Pope and A Muller, *Angrew.Chem. Int. Ed. Engl.* 30(1991)34.
- [140] Y. Konishi, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *J. Catal.* , 77(1982)169.
- [141] M. Ai, *J. Catal.* , 23(1989)116.
- [142] V. Ernest. Y. Bardaux and P. Courtin, *Catal. Today*, (1987)167.
- [143] G. B. Mc. Gravey and J. B. Moffat, *J. Catal.* (1991) 100.
- [144] S. Albonetti, F. Cavani, M. Koutyrev and F. Trifiro *Stud. Surf. Sci.* , Eds, M.Guisnet, J. Barbier, C. Barrault, C. Boulouche, Elseiver Science. Amesterdam. 78(1993)471.
- [145] R. Bayer, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6 (1995).
- [146] M. Ai, *J. Catal.* , 85(1984)324.

- [147] M. Ai, Proc 8 th Inter. Cong. Catal. , (1984); Verlag Chimie, Weinheim. , 5 (1984)475.
- [148] M. Mizuno, T. Watanabe and M. Misono, J. Phys. Chem, N°1, (1985)80.
- [149] Centi, Y. Lena, F. Trifiro, D. Ghosoub, C. Aissi, M. Guelton, J. P. Bonnelle. J.Chem.SocFaradayTrans.,86(1990)277.

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à la préparation de deux séries d'hétéropolysels de césium. La première série des silicomolybdates est obtenue à partir d'hétéropolyacides $H_nSiMo_{11}MO_{40}$ ($M= Mo, W$ ou V) par substitution des protons par les ions Cs^+ en position de contre-ions ou à partir d'un hétéropolyanion lacunaire $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$. La deuxième série des phosphotungstates est obtenue à partir d'un hétéropolyanion lacunaire $PW_{11}O_{39}^{7-}$. Les caractérisations de ces structures seront ensuite présentées afin d'identifier plus précisément la structure de ces hétéropolysels. Nous adapterons la notation générale HPA pour hétéropolyanion et HPC pour hétéropolycomposé (sel d'un hétéropolyanion). Le tableau II-1 rassemble les formules brutes de chaque hétéropolycomposé ainsi que la notation qui sera utilisée dans le manuscrit.

Tableau II -1 : Récapitulatif des notations.

Formules brutes des composés	Notations	Commentaires	Représentations
$H_4SiMo_{12}O_{40}$ $Cs_4SiMo_{12}O_{40}$	$HSiMo_{12}$ $CsSiMo_{12}$	Hétéropolyanions de type Keggin : hétéropolyacides et sels de césium correspondants	
$Cs_ySiMo_{11}MO_{40}$ avec $M= W, V$	$CsSiMo_{11}M$	Hétéropolyanions mono-substitués de type Keggin avec le césium en contre-ion	
$Cs_n H[SiM'(H_2O)Mo_{11}O_{39}]$ $M'= Ni, Co$ ou Fe ($n=4$ pour Fe et 5 pour Ni ou Co)	$CsSiMo_{11}M'$	Hétéropolyanion substitué de type Keggin	
$Cs_n [PM'(H_2O)W_{11}O_{39}]$ $M'= Ni, Co$ ou Fe ($n=4$ pour Fe et 5 pour Ni ou Co)	$CsPW_{11}M'$	Hétéropolyanion substitué de type Keggin	

II-1. Description des synthèses :

II-1.1. Synthèse des silicomolybdates

II-1.1.1 . Synthèse de l'acide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et du sel $\alpha-Cs_4SiMo_{12}O_{40}$

L'acide 12-silicomolybdique et son sel correspondant $\alpha-Cs_4SiMo_{12}O_{40}$ ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature ^[1, 2, 3]. Elle consiste à verser goutte à goutte d'acide nitrique concentré (68%, $d= 1,4$ Kg/l) dans une solution de molybdates de sodium bihydratés $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ et ce sous agitation forte et chauffage à 60°C. Ensuite, une solution de métasilicates de sodium pentahydratés $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ dans 50 ml d'eau distillée est ajoutée goutte à goutte au mélange précédent, sous agitation continue on acidifie encore une fois par 60 ml HNO_3 par fractions. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 2 à 4 heures pour obtenir l'isomère α . Après refroidissement à température ambiante, la solution jaune obtenue est filtrée.

Dans le cas de l'acide $H_4SiMo_{12}O_{40}$, on procède à l'extraction à l'éther avec un mélange éther-acide nitrique. L'acide est extrait sous forme d'étherate (une couche lourde). L'étherate obtenu est additionné de la moitié de son volume en eau et mis sous agitation à 40°C pour évaporer l'éther en excès. L'acide ainsi obtenu est mis à cristalliser à 4°C et donne après quelques jours des cristaux jaunes de l'hydrate à 29 H_2O . Ceux-ci séchés sous courant d'air à 40°C, s'effleurissent pour donner l'hydrate 14 H_2O .

Dans le cas de l'hétéropolysel $Cs_4SiMo_{12}O_{40}$, une solution aqueuse de chlorure de césium (CsCl) est lentement ajoutée au mélange molybdates-silicates dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est filtré puis lavé avec de l'eau distillée puis avec l'éthanol et enfin avec l'éther. L'hétéropolysel $\alpha-Cs_4SiMo_{12}O_{40}$ se recristallise avec de l'acétone.

II- 1.1.2. Synthèse des hétéropolysels α - $Cs_ySiMo_{11}MO_{40}$

avec $M= W, V$

Les sels α - $Cs_4SiMo_{11}MO_{40}$ ($M=Mo$ ou V) ont été préparés selon le mode opératoire suivant [2,4] : 26,61 g (soit 110 mmol) de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ et 3,30 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ou 1,21 g de $NaVO_3$ soit 10mmol) sont dissous dans 120 ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation et acidifié par 37 ml de HNO_3 (13M). Ce mélange est ensuite additionné de 2,12g de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ dissous dans 50 ml d'eau distillée. La solution ainsi obtenue est chauffée à 80 °C pendant 30 minutes (sous forte agitation).

Après refroidissement à température ambiante, on procède à la précipitation avec une solution de $CsCl$ comme agent précipitant. Les précipités ainsi formés sont filtrés puis lavés avec de l'eau distillée puis avec l'éthanol et enfin avec l'éther.

II-1.1.3. Synthèse des sels α - $Cs_nH[SiM'(H_2O)Mo_{11}O_{39}]$

avec $M'= Fe, Ni$ et Co

La méthode de préparation des polyoxomolybdates $Cs_nH[\alpha-SiMo_{11}M'(H_2O)O_{39}] \cdot X H_2O$ est celle décrite dans la littérature [5] à partir du lacunaire $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$.

II-1.1.3. 1. Synthèse du lacunaire $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$

4,25 g (soit 20 mmol) de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ sont dissous dans 275 ml d'eau désionisée et portés à ébullition. 23,03 g (soit 160mmol) de MoO_3 sont ajoutés à la solution des silicates et le mélange est mis sous agitation et chauffage à 72-73 °C pendant 3 jours pour obtenir une solution jaune verdâtre.

Ensuite, une solution de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (14,5 g, soit 60 mmol dans 100 ml d'eau distillée) est ajoutée goutte à goutte et le mélange est mis sous agitation et chauffage à 72-73°C pendant 1 autre jour. Le composé $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$ obtenu en solution est mis à refroidir à température ambiante puis filtré pour éliminer l'acide silicique comme impureté.

II-1.1.3. 2. Synthèse des sels $CsSiMo_{11}M'$

Les sels $CsSiMo_{11}M'$ sont obtenus à partir du lacunaire $SiMo_{11}O_{39}^{8-}$ et $M'(NO_3)_x$ $x=2$ ou 3 . 5,0 mmol de $M'(NO_3)_x$ dissous dans 50 ml d'eau chauffée à 90°C sont ajoutés goutte à goutte à 92,5ml de la solution $[\alpha-SiMo_{11}O_{39}]^{8-}$. Une solution de 20,0 mmol de CsCl dissous dans un minimum d'eau est ensuite ajoutée, un précipité se forme immédiatement, il est filtré sur fritté et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1).

II-1.2. Synthèse des phosphotungstates ($CsPW_{11}M'$)

II-1.2. 1. Synthèse du polyanion lacunaire $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}]$, 14 H_2O (noté KPW_{11})^[6]

A une solution de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (181,1 g, 550 mmol, 11 éq) dans 300 ml d'eau distillée, 50 ml d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 1M (50 mmol, 1 éq) et 88 ml d'acide acétique glacial sont progressivement ajoutés. La solution est alors portée à reflux pendant 1h. Après ajout de 60 g de KCl (805 mmol, 16 éq), un fin précipité blanc de $K_{7-x}Na_x[\alpha-PW_{11}O_{39}] \cdot 14H_2O$ se dépose lors du retour à la température ambiante. Le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol et à l'éther diéthylique. La poudre est alors redissoute dans un minimum d'eau et reprécipitée par ajout de 28 g de KCl. Le solide obtenu est filtré sur fritté et lavé à l'éthanol et séché à l'éther diéthylique et identifié comme étant $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}]$.

II -1.2. 2. Synthèse des sels $Cs_n[\alpha-PW_{11}M'(H_2O) O_{39}]$

avec $M' = Fe, Ni$ et Co

La méthode de préparation des polyoxotungstates $Cs_n[\alpha-PW_{11}M'(H_2O) O_{39}] \cdot X H_2O$ est celle décrite dans la littérature^[7-10]. Le procédé utilisé consiste à précipiter l'hétéropolysel, à partir d'une solution de l'hétéropolyanion lacunaire $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}] \cdot 14H_2O$ (soit 0,937 mmol sont dissous dans 20 ml d'eau distillée) et (1,03 mmol) d'un agent contenant l'atome addenda désiré : $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$ ou $Ni(NO_3)_2$. Enfin, on

procède à la précipitation par CsCl (soit 10,1 mmol dissous dans un minimum d'eau). Le précipité formé est filtré sur frité et lavé avec un mélange eau /éthanol (1/1).

II-2. Caractérisation des sels d'HPAs

II-2.1. Spectroscopies de Vibration Infrarouge et Raman

II-2.1.1. Les composés de la série : HSiMo₁₂, CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁W et CsSiMo₁₁V

La spectroscopie infrarouge est une bonne méthode pour l'identification du type du polyanion et la présence des groupes fonctionnels organiques et des molécules d'eau. A partir des fréquences d'absorption portées sur le tableau ci-dessous, il est connu que les hétéropolyoxométallates ont une structure de Keggin ^[11,12]. Les spectres IR de ces composés montrent quatre bandes dans la gamme 980 à 780 Cm⁻¹, qui sont symétriques et asymétriques attribuées aux différentes sortes de bandes Mo-O et Si-O_a. La bande observée entre 1000 et 950 Cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de la liaison Mo-O_t, celle entre 890 et 860 Cm⁻¹ à la liaison Mo-O_b-Mo, celle entre 800 et 780 Cm⁻¹ à la liaison Mo-O_c-Mo et enfin celle observée entre 920 et 900 Cm⁻¹ est caractéristique des vibrations de la liaison Si-O_a.

Pour l'acide HSiMo₁₂, son sel de césium et les sels CsSiMo₁₁M, les principales raies observées en spectroscopie IR ainsi que leur attribution sont reportées dans le tableau II-2.

Tableau II -2 : Principales raies observées en spectroscopies IR de HSiMo₁₂, CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁W et CsSiMo₁₁V.

HSiMo₁₂	CsSiMo₁₂	CsSiMo₁₁W	CsSiMo₁₁V	Attribution
958	953	957	956	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t)$
910	906	906	908	$\nu_{as}(\text{Si-O}_a)$
859	857	855	857	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$
780	785	783	779	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$

Les spectres infrarouges des hétéropolycomposés HSiMo_{12} , CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ (Figure II-1) présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin en accord avec les données de la littérature ^[13]. Pour l'acide silicomolybdique HSiMo_{12} (Figure II-1), on observe les bandes à 958 et 910 Cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation ν_{as} des liaisons Mo-O_t et Si-O_a (Mo-O_t désigne la liaison Mo=O terminal). Les bandes à 860 et 780 Cm^{-1} sont caractéristiques respectivement des modes de vibrations asymétriques des ponts $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$. La bande à 669 Cm^{-1} représente la déformation du tétraèdre SiO_4 du polyanion. Les vibrations du "squelette" correspondent aux bandes de bas nombre d'onde.

Pour les hétéropolysels CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$, les bandes correspondantes aux modes de vibrations des liaisons Si-O_a et Mo-O_t sont respectivement observées à 906 et 953 Cm^{-1} pour CsSiMo_{12} , à 908 et 955 Cm^{-1} pour $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et à 894 et 934 Cm^{-1} dans le cas de $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$. Les bandes caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ sont observées respectivement à 850 et 779 Cm^{-1} pour CsSiMo_{12} , à 855 et 775 Cm^{-1} pour $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et à 850 et 779 Cm^{-1} dans le cas de $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$. Comme pour l'acide HSiMo_{12} , les bandes de vibrations du "squelette" sont observées aux bas nombres d'onde.

Le spectre du sel CsSiMo_{12} (Figure II-1) est semblable à celui de l'acide de départ et la structure de Keggin semble donc être conservée lors du remplacement des protons de l'acide par les ions de césium. Cependant, les valeurs de fréquences observées dans le cas du sel de césium sont presque identiques avec celles de l'acide.

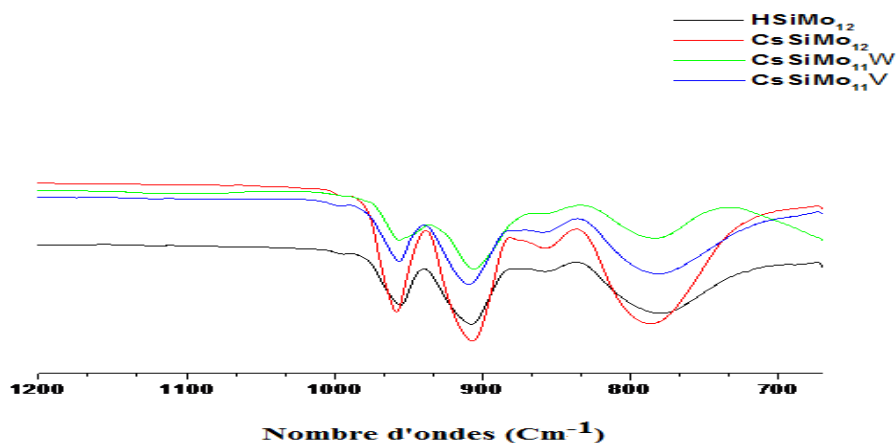


Figure II-1: Spectres infrarouge de HSiMo_{12} , CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$.

En spectroscopie Raman, seules les bandes de vibration métal-oxygène correspondant à l'anion de Keggin sont observées dans la région de basses fréquences ($1000\text{-}240\text{Cm}^{-1}$). Les spectres Raman (Figure II-2) confirment les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge. Le spectre Raman de l'acide HSiMo_{12} est caractéristique de la structure de Keggin par référence à la littérature ^[14,15]. La bande la plus intense située à 980 Cm^{-1} avec un épaulement vers 950 Cm^{-1} est attribuée aux vibrations ν_s et $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O}_t)$ et celle observée à 630 Cm^{-1} avec une intensité moyenne à $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_a)$. Les bandes de vibration observées à 900 et 850 Cm^{-1} avec de faibles intensités correspondent à $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ et $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ respectivement.

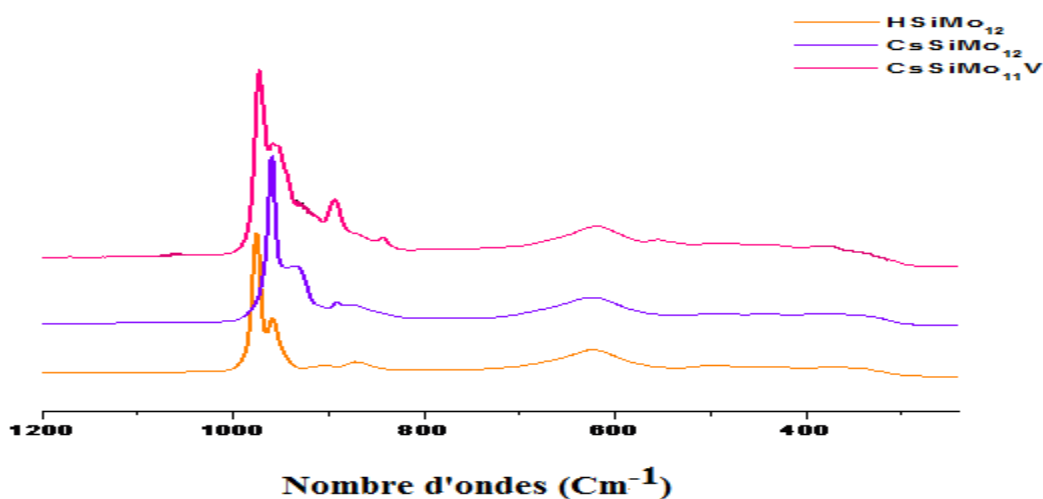


Figure II-2: Spectres Raman de HSiMo_{12} , CsSiMo_{12} et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$.

Cependant, pour le sel CsSiMo_{12} , nous observons un glissement de raies vers les bas nombres d'onde par rapport au spectre de l'acide, en particulier pour la raie correspondant au mode de vibration ν_s et $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{Ot})$ (de 980 à 960 cm^{-1} avec un épaulement vers 935 cm^{-1}). Ce déplacement vers les nombres d'onde inférieurs est en principe caractéristique de la substitution des ions H^+ par des ions Cs^+ . Griboval et coll [16] ont mis en évidence un déplacement des raies pour les sels de cobalt $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par rapport aux acides phosphomolybdique et silicomolybdique. Les bandes caractéristiques des vibrations $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_a)$ et $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ et $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ sont observées à 620, 883 et 860 cm^{-1} respectivement.

Le spectre Raman du sel $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ montre que ce dernier présente les bandes caractéristiques de la structure de Keggin avec un glissement des raies par rapport au sel CsSiMo_{12} . La bande attribuée aux vibrations ν_s et $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{Ot})$ est observée à 972 cm^{-1} avec un épaulement vers 955 cm^{-1} et celle d'intensité moyenne correspondant à $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_a)$ est enregistrée à 620 cm^{-1} . Les bandes de vibration observées à 890 et 843 cm^{-1} avec de faibles intensités correspondent à $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ et $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ respectivement. De plus, une autre bande apparaît vers 920 cm^{-1} , probablement due à la présence de l'atome de vanadium.

II-2.1.2. Les composés de la série : $\text{SiMo}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$ et Co

Les résultats de la spectroscopie infrarouge des hétéropolycomposés $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni) (Figure II-3) sont représentées dans le tableau II-3 ; les fréquences des quatre bandes caractéristiques de vibration mentionnées ci-dessous confirment que les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}$ ont la structure de Keggin.

La suppression d'un octaèdre MoO_6 dans l'espèce $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (formation d'une lacune en ion Mo^{6+}) se traduit par une redistribution de l'énergie potentielle et un abaissement très fort de nombreux vibreurs, en particulier les ponts $\text{Mo}-\text{O}$, donc un élargissement visuel des raies du spectre de $\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ comparé au spectre de $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Il est remarquable que la bande correspondant aux modes de vibrations ν_{as} de la liaison $\text{Si}-\text{O}_a$ dans ces sels soit un peu inférieure à la bande équivalente dans CsSiMo_{12} , et que celle des vibrations $\text{Mo}=\text{Ot}$ dans les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}'$ est augmentée

légèrement ^[17]. Ceci suggère que la liaison Si-O_a soit affaiblie et la liaison Mo=O_t est renforcée dans les sels CsSiMo₁₁M'. Pour ces derniers, les vibrations ν_{as} (Mo=O_t) ont montré une tendance accrue (Tableau II-3). En raison du fait que les hétéropolysels ont une stabilité thermique plus élevée que les hétéropolyacides correspondants, nous pensons que la force de la liaison Mo=O_t est une réflexion sensible de la stabilité de la structure de Keggin.

Tableau II-3 : Principales raies observées en spectroscopies IR de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

CsSiMo ₁₂	CsSiMo ₁₁ Co	CsSiMo ₁₁ Ni	CsSiMo ₁₁ Fe	Attribution
953	960	957	959	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_t)$
906	888	890	897	$\nu_{as}(\text{Si-O}_a)$
850	840	839	841	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$
787	785	784	781	$\nu_{as}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$

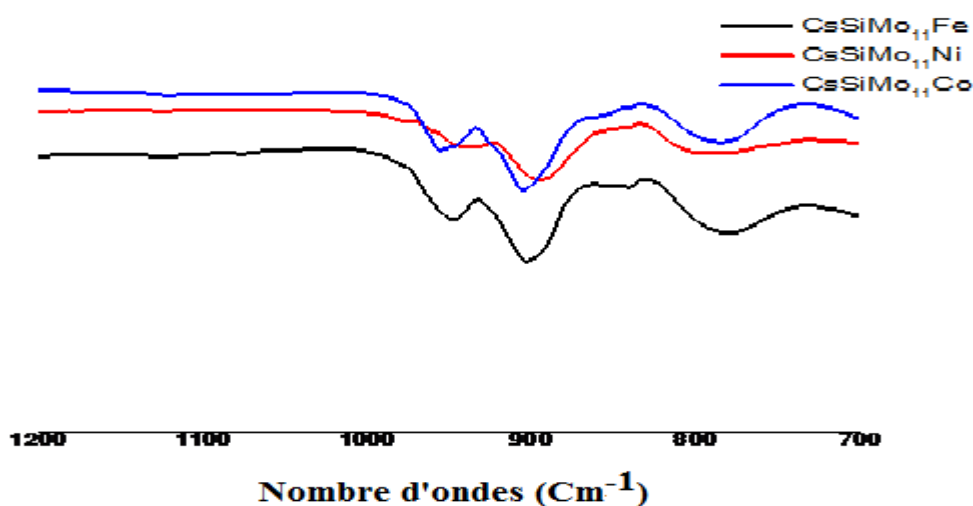


Figure II-3: Spectres infrarouge de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

Les spectres Raman des sels CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co sont représentés sur la figure II-4. La bande la plus intense est attribuée aux vibrations ν_s et ν_{as} (Mo=O_t), observée vers 972, 960 et 945 cm^{-1} présentant des épaulements vers 955, 930 et 925 cm^{-1} respectivement pour les composés CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni

et CsSiMo₁₁Co. Les principales raies observées en spectroscopie Raman ainsi que leur attribution sont reportées dans le tableau II-4.

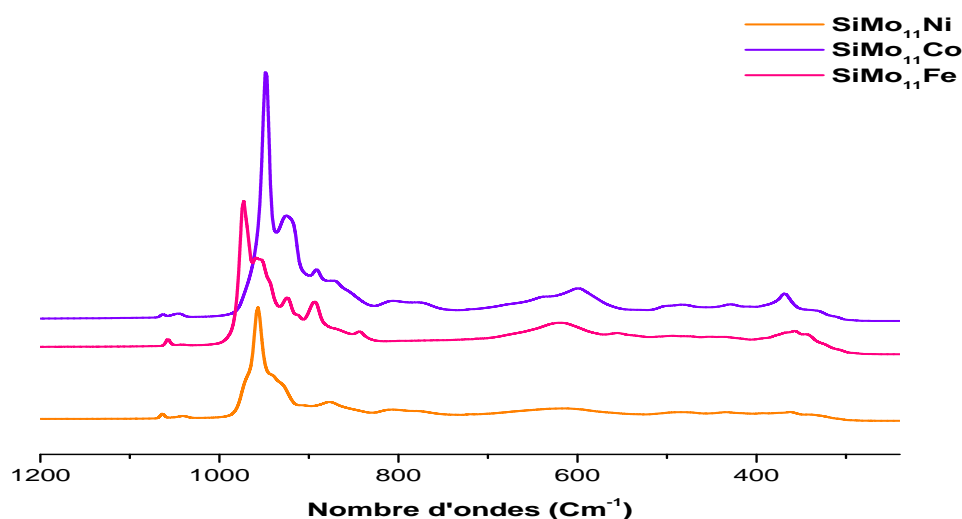


Figure II-4: Spectres Raman de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

Tableau II -4 : Principales raies observées en spectroscopies Raman de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

CsSiMo ₁₁ Co	CsSiMo ₁₁ Ni	CsSiMo ₁₁ Fe	Attribution
945	960	972	$\nu_s(\text{Mo-Ot})$
925	930	955	$\nu_{as}(\text{Mo-Ot})$
600	615	625	$\nu_s(\text{Mo-Oa})$
890	875	924	$\nu_{as}(\text{Mo-Ob-Mo})$
795	800	890	$\nu_{as}(\text{Mo-Oc-Mo})$

II-2.1.3. Les composés de la série : CsPW₁₁M' avec M'= Fe, Ni et Co

Les polyoxotungstates présentent des bandes caractéristiques dans la région 1000-700 cm⁻¹, ces bandes sont liées aux vibrations de liaisons W=Ot et W-O-W

[13, 18]. Les spectres infrarouges sont représentés sur la figure II-5 et les fréquences de ces bandes sont attribuées dans le tableau II-5 à partir des données de la littérature.

II-2.1.4. Conclusion

La spectroscopie Infrarouge et Raman permet d'obtenir des renseignements structuraux sur l'acide et les sels préparés. Ainsi, les polyanions semblent être conservés lors de l'échange ionique pour les sels préparés à partir des acides correspondants. En particulier, la spectroscopie Infrarouge a pu mettre en évidence la formation des sels $\text{CsXM}_{11}\text{M}'$ où un atome de molybdène ou de tungstène est remplacé par un atome métallique.

II-2. 2. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}$ et CsPW_{11}M obtenus à l'état solide après synthèse, sont hydratés. L'analyse thermo-gravimétrique est la technique adaptée qui permettra de déterminer le nombre de molécules d'eau contenues dans les solides étudiés. De plus, elle mettra en évidence :

- L'existence éventuelle d'hydrates intermédiaires,
- Le domaine de stabilité de l'anhydre,
- Le départ des molécules d'eau dites de constitution

Tous les composés étudiés contiennent 13-14 molécules d'eau de cristallisation par anion de Keggin.

II-2.2.1. Les composés CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁W et CsSiMo₁₁V

Les courbes d'ATG des hétéropolysels CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁W et CsSiMo₁₁V présentent des allures semblables. Ils ont des domaines de stabilité thermique comparables. Les figures II-6 à II-8 représentent les courbes d'ATG-ATD des ces trois sels.

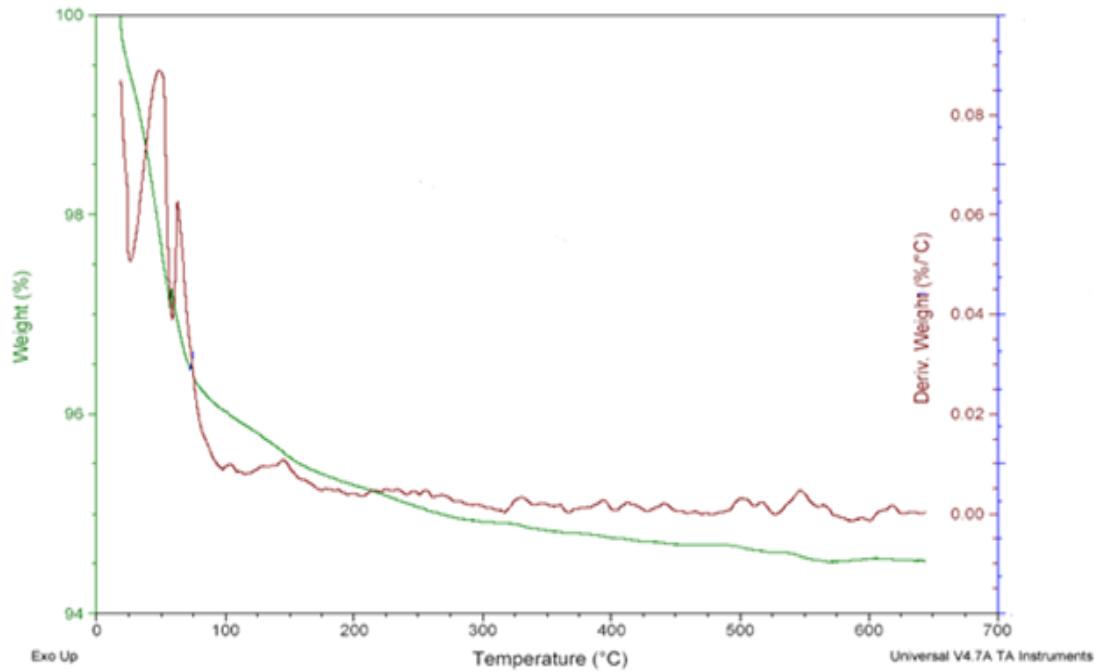


Figure II-6 : Courbes d'ATG-ATD de CsSiMo₁₂.

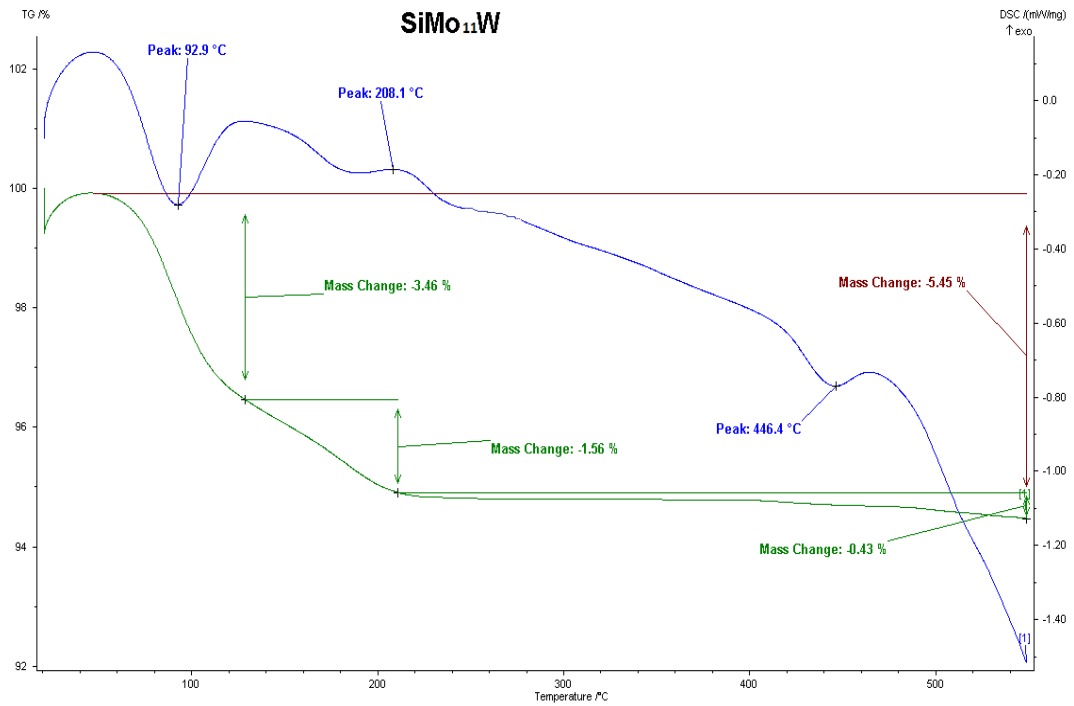


Figure II-7 : Courbes d'ATG-ATD de CsSiMo₁₁W.

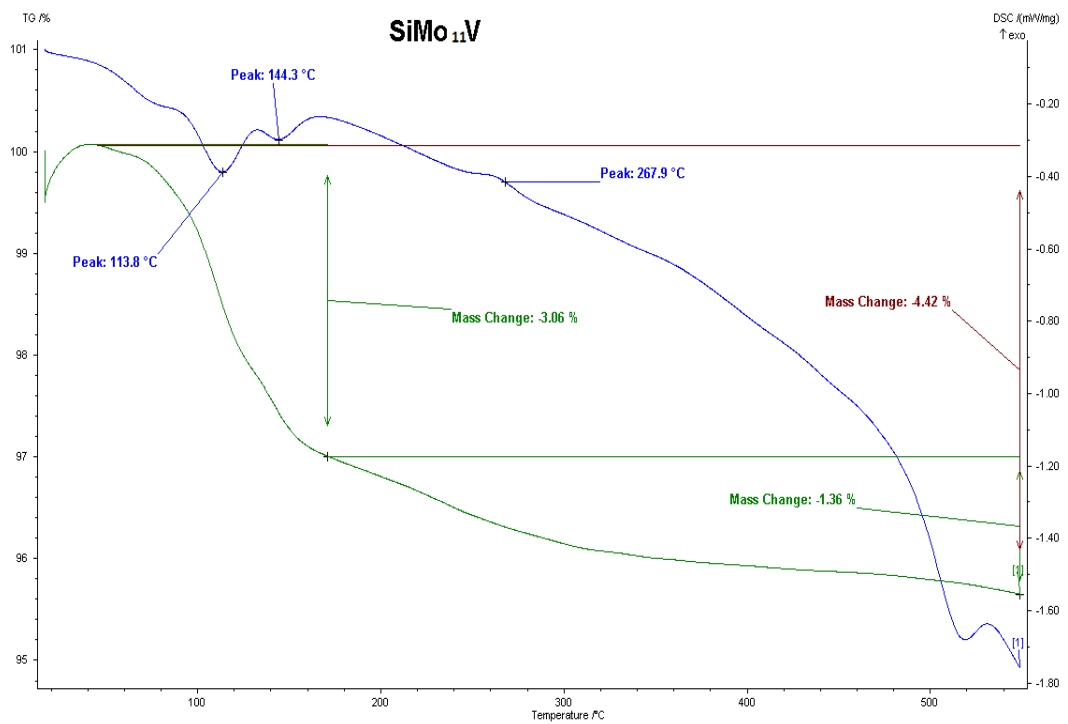


Figure II-8 : Courbes d'ATG-ATD de CsSiMo₁₁V.

On note pour les sels CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$, la présence d'une perte de masse d'eau de cristallisation aux environs de 120°C , bien illustré en ATD par un phénomène endothermique.

Jusqu'aux alentours de 300°C , on observe un palier correspondant aux sels anhydres.

La perte de masse jusque 500°C correspond à la perte d'eau de constitution laissant place à un palier attribué aux différents oxydes lors de la destruction du polyanion.

La décomposition des sels peut être résumée par les équations suivantes :



II-2. 2. Les composés $\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{Co}$

Les courbes ATG-ATD des hétéropolysels $\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{Co}$ sont présentés sur les figures II-9 à II-11.

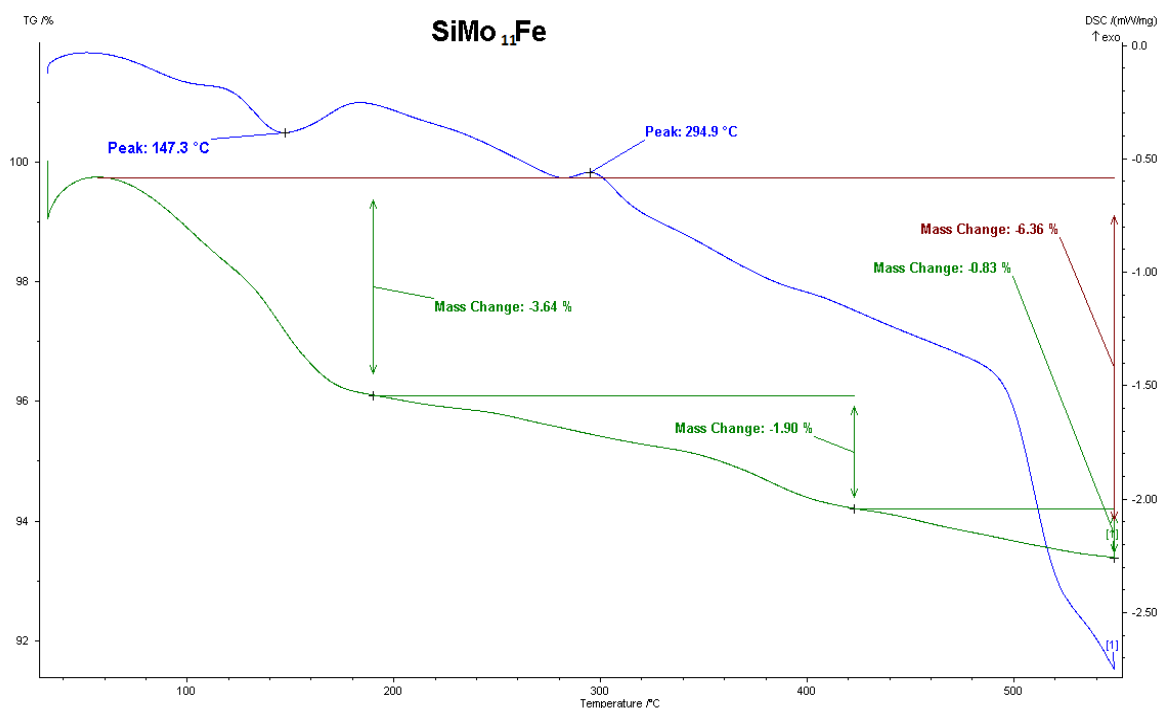


Figure II-9 : Courbes d'ATG-ATD de $\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$.

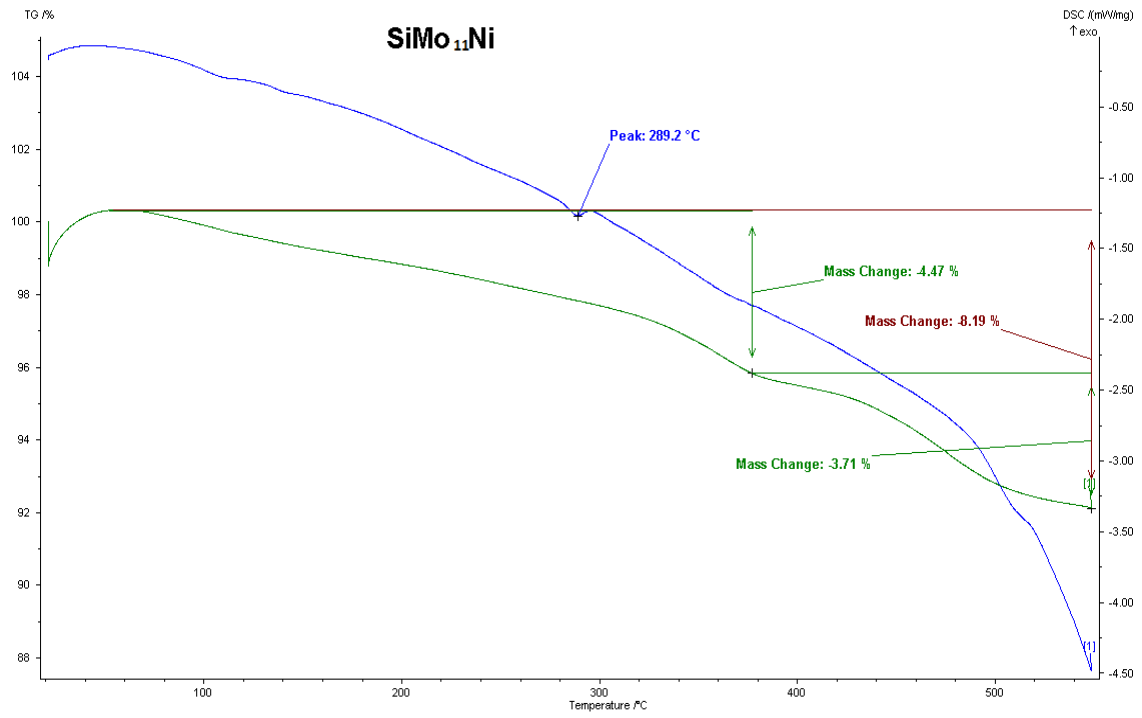


Figure II-10 : Courbes d'ATG-ATD de CsSiMo₁₁Ni.

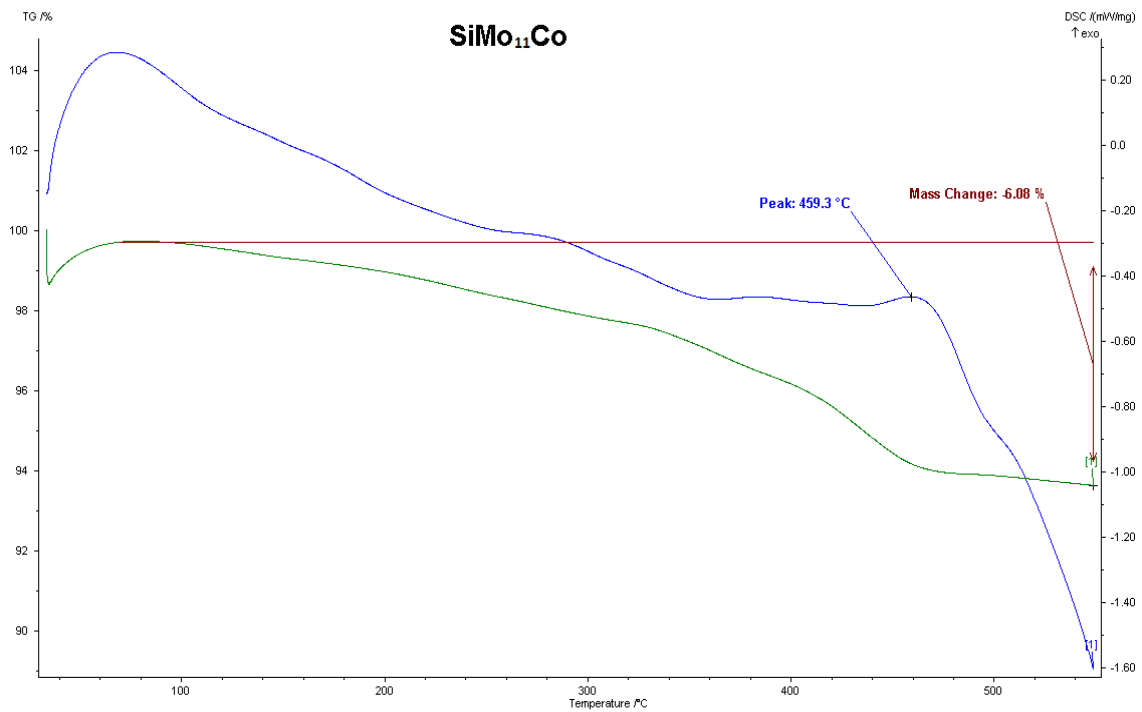


Figure II-11 : Courbes d'ATG-ATD de CsSiMo₁₁Co.

Les thermogrammes obtenus dans le cas des sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{Co}$ à structure de type Keggin lacunaires et substitués font apparaître une perte de masse progressive et continue de 25°C à 500°C . Ceci implique que ces sels ne sont pas stables thermiquement et se décomposent progressivement en oxydes par perte d'eau. Au-delà de 500°C , le pseudo palier observé correspond aux oxydes formés lors de la décomposition des sels (MoO_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CoO et Cs_2O).

II-2. 2. 3. Les composés $\text{CsPW}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsPW}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsPW}_{11}\text{Co}$

Les courbes ATG-ATD des hétéropolysels $\text{CsPW}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsPW}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsPW}_{11}\text{Co}$ sont présentés sur les figures II-12 à II-14.

II-2. 2. 4. Conclusion

L'étude par analyse thermogravimétrique nous permet de classer les solides préparés en deux catégories.

Dans la première catégorie, nous pouvons classer CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ et $\text{CsPW}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}'=\text{Fe}$, Ni et Co. Ils se décomposent de manière similaire en perdant leur eau de cristallisation en formant des sels anhydres qui se décomposent par la perte d'eau de constitution.

Dans la seconde catégorie, nous classerons les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}'=\text{Fe}$, Ni et Co. Ils se décomposent progressivement sans que l'on puisse identifier d'intermédiaires thermodynamiquement stables.

II-2.3. Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

II-2.3.1. Composés HSiMo_{12} , CsSiMo_{12} et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$

Le diffractogramme de l'acide silicomolybdique est représenté dans la figure II.15. Ceci présente des pics de diffraction dans les gammes suivantes : 5-10°, 16-22° et 25-35°. Ses paramètres de maille sont : $a = 14.096 \text{ \AA}$, $b = 13.499 \text{ \AA}$, $c = 13.976 \text{ \AA}$, $\alpha = 119.1^\circ$, $\beta = 109.3^\circ$, $\gamma = 67.8^\circ$, $V = 2115.74 \text{ \AA}^3$. Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature [23]. L'acide HSiMo_{12} et les sels CsSiMo_{12} et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ étudiés par DRX montrent une structure monoclinique (Figure II-15).

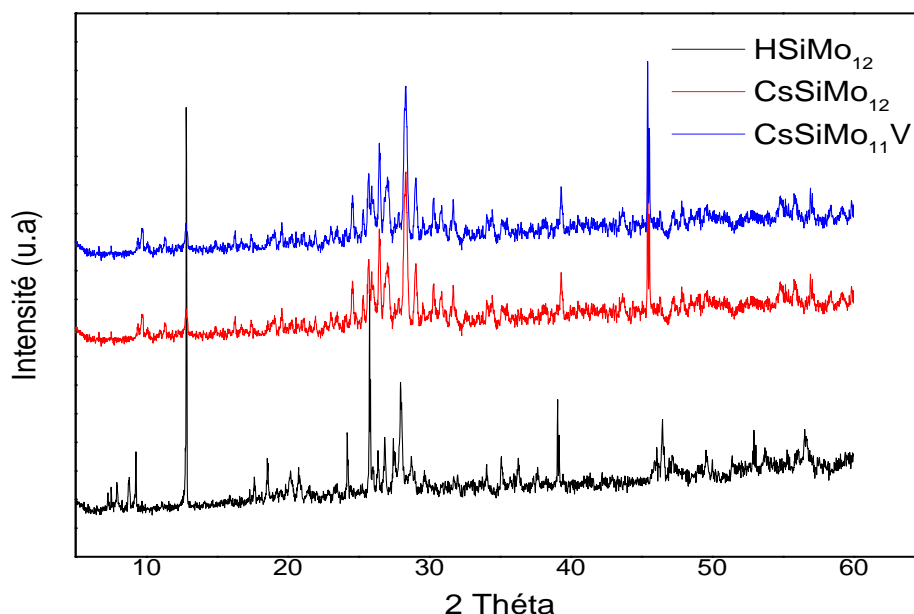


Figure II-15 : Diffractogrammes de HSiMo_{12} , CsSiMo_{12} et $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$.

II-2.3.2. Composés $\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsSiMo}_{11}\text{Co}$

Les sels $\text{Cs}_4\text{SiMo}_{11}\text{CoO}_{39}$, $\text{Cs}_4\text{SiMo}_{11}\text{NiO}_{39}$ et $\text{Cs}_4\text{SiMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ étudiés par DRX montrent une structure monoclinique (Figure II-16).

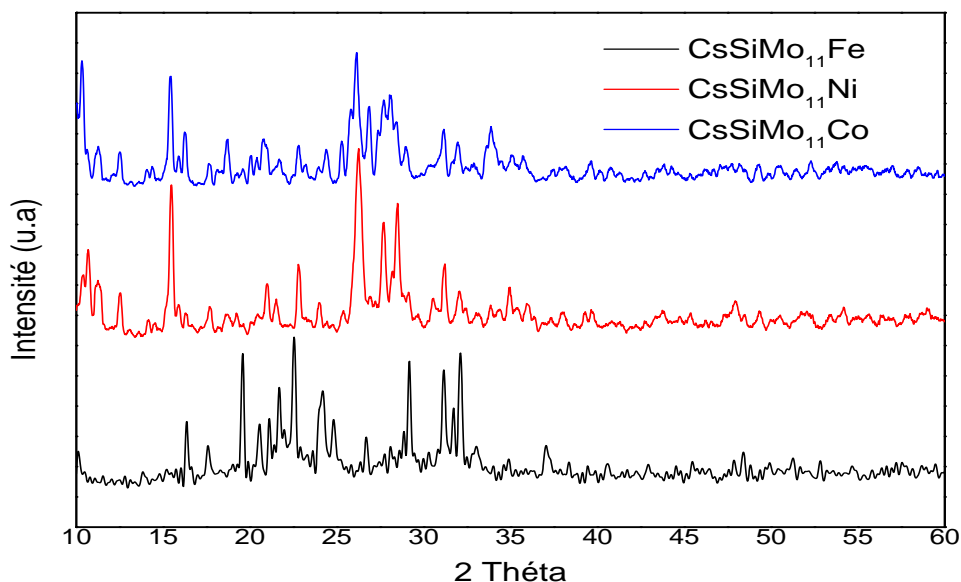


Figure II-16 : Diffractogrammes de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

Les paramètres de maille des solides étudiés sont reportés dans le tableau II-6. Les raies ont été indexées selon la littérature [24, 25]. Elles sont en général larges, la plus intense est la raie d'indice 222. Les paramètres de maille des sels sont du même ordre de grandeur que l'acide silicomolybdique et on remarque que l'addition du fer, nickel ou cobalt ne modifie pas de façon significative ces paramètres.

Tableau II-6 : Les paramètres de maille des hétéropolycomposés CsSiMo₁₁M' (M'=Fe, Ni et Co).

Hétéropolycomposés	Paramètres de maille (Å°)	
CsSiMo ₁₁ Ni	a= 20,07210 c= 18,77828	b= 11,55938 β= 109,58° monoclinique
CsSiMo ₁₁ Co	a= 21,01022 c= 17,00056	b=7,84688 β= 97,539° monoclinique
CsSiMo ₁₁ Fe	a= 21,12322 c= 17,00056	b=7,19688 β= 97,653° monoclinique

II-2.3.3. Composés CsPW₁₁Fe, CsPW₁₁Ni et CsPW₁₁Co

Les paramètres de maille sont donnés dans le tableau II-7, ces composés se cristallisent dans une maille quadratique ($a=b\neq c$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$).

II-2. 4. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible

Dans le proche UV, les hétéropolyanions de type Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques. Selon la littérature ^[26], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons M= O_t et M– O_b / O_c.

Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution ^[27].

Les solutions sont obtenues après dissolution dans l'eau pour l'acide HSiMo₁₂ et dans un mélange acétonitrile /eau (rapport 1/1 en volume) dans le cas des sels de césium. La concentration de nos solutions est toujours prise égale à 10⁻⁴ M.

II-2. 4.1. Composés silicomolybdiques

Dans l'étude des polyoxomolybdates par spectroscopie UV-Visible, il a été rapporté dans la littérature que la seule bande de transfert de charge oxygène–molybdène (VI) est observée dans le domaine spectral 200-400 nm [28-30].

Les valeurs maximales d'absorbance sont présentées ci-dessous dans le tableau II-8. Les spectres UV-Visible de l'acide HSiMo₁₂ et des différents sels de césium SiMo₁₁M (Figure II-17 et II-18) présentent une large bande aux alentours de 210 nm pour M= Mo, W et V et aux environs de 230 nm pour M= Fe, Ni et Co, cette bande est attribuée pour le transfert de charge Mo-O_t[31]. En plus de cette large bande d'absorption, une autre de plus faible intensité est observée vers 300 nm. Elle est attribuée à la bande de transition Mo-O_b/O_c.

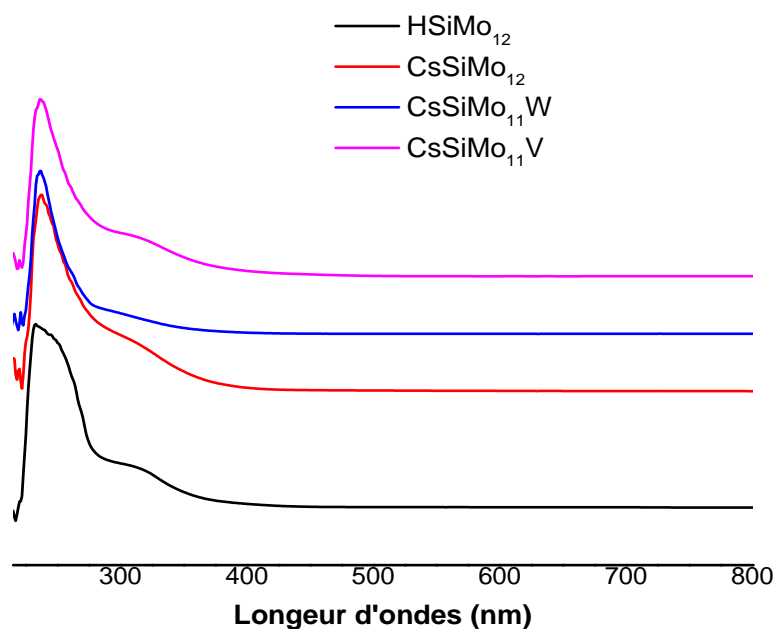


Figure II-17 : Spectres UV-Visible des SiMo₁₁M (M=Mo, W et V).

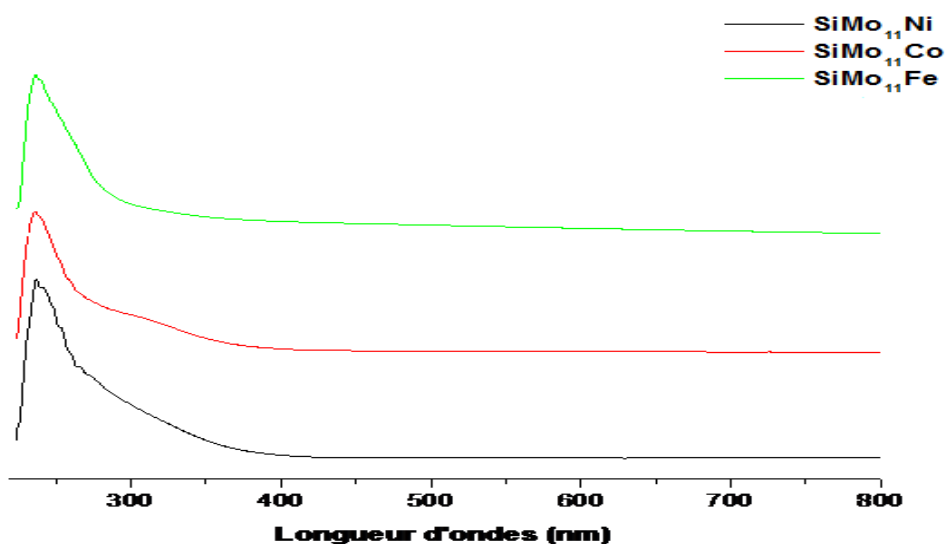


Figure II-18 : Spectres UV-Visible des $\text{SiMo}_{11}\text{M}'$ ($\text{M}'=\text{Fe}$, Ni et Co).

Tableau II-8 : Les principales bandes UV des HPC étudiés.

Catalyseur	λ max (nm)	
	Mo= Ot	Mo- Ob/Oc
HSiMo_{12}	211	309
CsSiMo_{12}	210	307
$\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$	212	306
$\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$	216	306
$\text{CsSiMo}_{11}\text{Fe}$	234	317
$\text{CsSiMo}_{11}\text{Ni}$	237	316
$\text{CsSiMo}_{11}\text{Co}$	236	310

II-2. 4.2. Composés phosphotungstiques

Dans le proche UV (Figure II-19), une très forte bande d'adsorption attribuée au transfert de charge oxygène- tungstène est obtenue dans le cas des sels de type CsPW_{11}M . Cette transition est observée aux alentours de 266 nm pour $\text{M}'=\text{Fe}^{\text{III}}$, et aux environs de 252 nm dans le cas où $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}$ ou Co^{II} .

II-2. 5. Etude par voltampérométrie cyclique

II-3. Conclusion

La synthèse des deux séries de catalyseurs silicomolybdiques (SiMo_{11}M avec $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{V}$ et $\text{SiMo}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ et Co) et phosphotungstiques ($\text{PW}_{11}\text{M}'$, $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ et Co) a été effectuée en solution d'après les méthodes décrites dans la littérature.

La caractérisation physico-chimique systématique de ces composés a été entreprise. La présence de l'entité de Keggin a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge, UV et Raman.

Les spectres DRX ont montré que tous les composés qu'on a synthétisés sont bien cristallisés. Les hétéropolysels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}'$ ($\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ et Co) cristallisent dans le système monoclinique, les sels $\text{CsPW}_{11}\text{Ni}$ et $\text{CsPW}_{11}\text{Co}$ cristallisent dans une maille quadratique tandis que $\text{CsPW}_{11}\text{Fe}$ cristallise dans le système triclinique.

L'étude par analyse thermogravimétrique a montré que les hétéropolysels CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ et $\text{CsPW}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ et Co sont stables thermiquement jusqu'à une température de l'ordre de 520°C . Cependant, les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}'$ avec $\text{M}'=\text{Fe}, \text{Ni}$ et Co sont thermodynamiquement instables.

Références Bibliographiques du chapitre II

- [¹] G. Telysheva, T. Dizhbite, L. Jashina, A. Andersone and N. Mironova-Ulmane
Latvian J. Phys. Tech. Sci. (2006)213.
- [²] M. Fiowitz, R. K. c. Ho, E. G. Klemperer, W. Shum, Inorg. Synth.
Chem.18(1979)93.
- [³] H. Copaux, Ann. Chim,7 (1906)118.
- [⁴] E.O. North, W. Haney, Inorg. Synth., Vol. I,p.(1939) 127.
- [⁵] S.A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 2425.
- [⁶] S. Takara, T Nishioka., I. Kinoshita, K. Isobe; Chem. Comm. (1997) 891.
- [⁷] F. Zonnevillje, C.M. Touné. G.F, Tourné; Inorg. Chem. 21 (1982) 2742.
- [⁸] P. Souchay, Ann. Chim; 20 (1945) 96.
- [⁹] A. Tézé, G. Hervé; Inorg. Synth. 27 (1990) 85.
- [¹⁰] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S.A. Malik, T. J. R. Weakley; J. Znorg. Nucl. Chem.
32 (1970) 3875.
- [¹¹] C. Rocchiccioli-Deltcheff D,M. Fournier,R. Franck, R. Thouvenot,. J. Inorg.
Chem., 22 (2), (1983) 207.
- [¹²] D. wang, Z. Fang, X. Wei, . J. Wuhan University of Technology- Mater. Sci. 23 (2)
(2008)198.
- [¹³] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Inorg. Chem 22(2), (1983) 207.
- [¹⁴] Journal of Physics: Conference Series 93 (2007) 012011
doi:10.1088/1742/93/1/012011
- [¹⁵] R. Thouvenot, M. Fournier, R. franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Inorg. Chem.23
(5), (1984)598.
- [¹⁶] A.Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard ;
Applied Catat. A : General 217(2001)173.
- [¹⁷] L.Xu, E. Wang, J. Lu, R.Huang, Transition metal chemistry 28, (2003)142.
- [¹⁸] J. S. Vaughan, C. T. O'Connor and C. Q. Fletcher; J. Catal. 147 (1994) 441.
- [¹⁹] R. D. Peacock and T. J. R. Weakley; J. Chem. SOC. (A) (1971) 1836
- [²⁰] G. S. Chorgade and M. T. Pope, J. Am. Chem. SOC. 109 (1987) 5134.

- [²¹] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier; *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2916.
- [²²] M.B. Varfolomeev, V.V. Burljaev, T.A. Toporenskaja, H.J.Lunk, W. Wilde, W. Hilmer; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 472 (1981) 185.
- [²³] GL Wang, XJ Mi, DM Li. *Nat. Sciences Journal of Harbin Normal University*, 1997, 13, 75.
- [²⁴] International Centre for Diffraction Data, JCPDS 46.
- [²⁵] International Centre for Diffraction Data, JCPDS 9.
- [²⁶] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41, (1996) 113.
- [²⁷] W. Feng, J. Wang, Q. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 93, (2005) 33.
- [²⁸] F. Cavani R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifiro, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 33.
- [²⁹] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aoussi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier, *J. Catal.* 16 (1996) 164.
- [³⁰] Ch. Srilakshmi, N. Lingaiah, I. Suryanarayana, P.S. Sai Prasad, K. Ramesh, B.G. Anderson, J.W. Niemants verdri, *Appl Catal A: Gen* 296(2005)54.
- [³¹] K.Nomya, M. Sugaya, M. Miwa,. *Bull. Chem.Soc.Jp.* 52(10), (1979)3107.

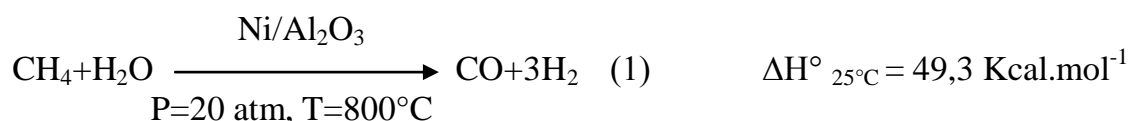
CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES

III-1. Introduction

De nombreuses voies pour l'oxydation partielle de CH₄ en C₁-oxygénés tel que le méthanol et le formaldéhyde ont été étudiées dans le but de trouver des chemins réactionnels simples pour la production de ces composés chimiques importants. Ces voies se classent en deux groupes décrits comme procédés indirects et directs ^[1,2].

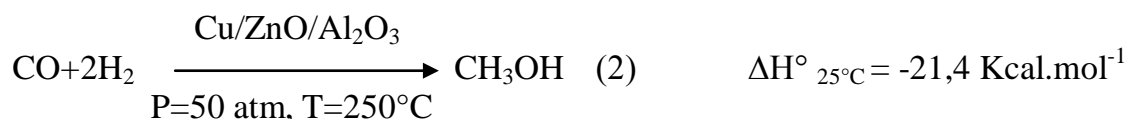
Le méthane étant une molécule très stable ^[3], et il faut une température très élevée (supérieure à 900°C) ou des réactifs très puissants (chlore, fluor) pour le transformer. C'est pourquoi, dans tous les travaux de production de méthanol, la mise au point d'un système catalytique est exigée ^[4]. Actuellement, le méthanol est synthétisé à l'aide des procédés indirects de Lurgi et d'Impérial Chemical Industries (ICI) à partir du gaz naturel en deux étapes ^[5].

* Dans un premier temps, le gaz naturel subit un reformage catalytique en présence de vapeur d'eau, pour produire du " gaz de synthèse " qui est un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂) (réaction 1).



Cette réaction de vaporeformage est très développée au niveau industriel ^[6] est conduite à 900°C sous une pression de 20 bars en présence d'un catalyseur au nickel. Elle est très endothermique et par conséquent grande consommatrice d'énergie.

*Le gaz de synthèse obtenu est ensuite converti en méthanol selon la réaction (2):



Cette réaction est souvent conduite à 250°C sous une pression de 15 à 100 bars sur un catalyseur à base de cuivre. Son rendement est médiocre (15%) et le procédé mis en œuvre est globalement lourd et coûteux. Il a été ainsi estimé que 60 à 70% du coût du procédé de conversion du gaz naturel en méthanol sont liés à la génération du gaz de synthèse par vaporeformage. Par ailleurs, lors de la combustion, il arrive que certains polluants comme le CO₂, dont le pouvoir d'effet de serre est non négligeable, soit rejeté dans l'atmosphère ; qui présente des conséquences néfastes sur l'environnement. L'oxydation directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde en une étape présenterait un avantage économique considérable et pourrait être une alternative industriellement intéressante. Cette réaction fait l'objet de nombreux travaux [7-10] depuis plus d'une centaine d'années. Les recherches sur les systèmes catalytiques ont connu une grande évolution dans certains domaines liés à la physique et à la chimie ; des métaux sous forme de petits agrégats ou même des nanoparticules pures ou multimétalliques et des oxydes simples ou mixtes. Les propriétés physico-chimiques de ces systèmes sont des facteurs très importants qu'il faut étudier pour avoir une bonne idée de leur structure de manière à déterminer l'environnement des atomes qui les constituent et qui jouent un rôle dans leur réactivité. Le contrôle de la réactivité, et plus particulièrement celui de la sélectivité, est un défi qui passe par une bonne connaissance de la nature des sites catalytiques.

Bien qu'aucun procédé direct et efficace de conversion de méthane-méthanol n'ait été encore développé, des avancées significatives ont été faites en utilisant des catalyseurs à base de fer.

Ce travail est une contribution à une meilleure compréhension des propriétés physiques, structurales et électroniques des catalyseurs hétéropolyanioniques et d'une manière générale le contrôle de la réactivité par le concept d'isolation des sites actifs.

Dans cet objectif, l'oxydation directe du méthane en méthanol sur des hétéropolyanions du type $C_sH_zXM_{11}M'O_{40}$ qui constituent un modèle unique de cluster d'oxydes a été étudiée avec soin. L'étude a été focalisée sur l'influence des contre-ions césium, de l'hétéroatome X et des atomes addenda des unités de Keggin

(M et M') sur la structure des catalyseurs et leurs propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices et catalytiques.

III-2. Etude de l'activité catalytique des systèmes silicomolybdiques

III-2.1. Conditions opératoires

Les catalyseurs préparés ont été testés dans les conditions générales suivantes : une masse de 300 mg de catalyseur est placée dans un réacteur en inox sous un flux de CH₄-O₂ à un débit total de 2 l.h⁻¹, le rapport de la composition du mélange est : CH₄/O₂ = 2,5. Les performances catalytiques ont été mesurées aux deux températures 600 et 650°C. La vitesse de chauffage est de 10°C.min⁻¹. Tous les catalyseurs ont subi un prétraitement pendant une heure sous courant d'oxygène avec un débit de 1 l.h⁻¹ de la température ambiante jusqu'à la température de réaction, pour la réaction l'oxygène est remplacé par un mélange de CH₄+ O₂ ou CH₄+N₂O. Lors de cette réaction, les produits formés sont essentiellement : CH₃OH, HCHO, CO CO₂ et des traces d'acide formique.

III-2.2. Etude de la réaction d'oxydation partielle de CH₄ Par O₂

Dans cette partie, nous avons étudié l'activité catalytique de l'acide silicomolybdique H₄SiMo₁₂O₄₀ (noté **HSiMo₁₂**), des hétéroplysels Cs_nSiMo₁₁MO₄₀ avec M= Mo,V et W (notés **CsSiMo₁₁M**) et Cs_n[α-SiMo₁₁M'(H₂O) O₃₉] avec Fe, Ni et Co (notés **CsSiMo₁₁M'**) dans la réaction d'oxydation directe du méthane par l'oxygène moléculaire en méthanol et/ou formaldéhyde .

III-2.2.1. Etude de la mise en régime des catalyseurs

Tous les catalyseurs présentent une mise en régime stationnaire comportant une croissance de l'activité initiale puis une stabilisation de cette dernière. L'allure des courbes de conversion en fonction du temps dépend de la composition de l'HPA et de la température de réaction. Ainsi, aux températures de réaction de 600 °C et 650 °C, le régime stationnaire est atteint au bout de 3h environ pour l'acide HSiMo₁₂ comme le montre la figure III-1. Pour les hétéroplysels, l'effet de la température de la réaction

sur la mise en régime des catalyseurs, est remarquable. A la température de réaction de 600°C, l'état stationnaire est atteint au bout d'une heure de travail (Figure III-2), alors qu'à la température de 650°C le régime stationnaire est atteint aux environ de 2h30 mn (Figure III-3).

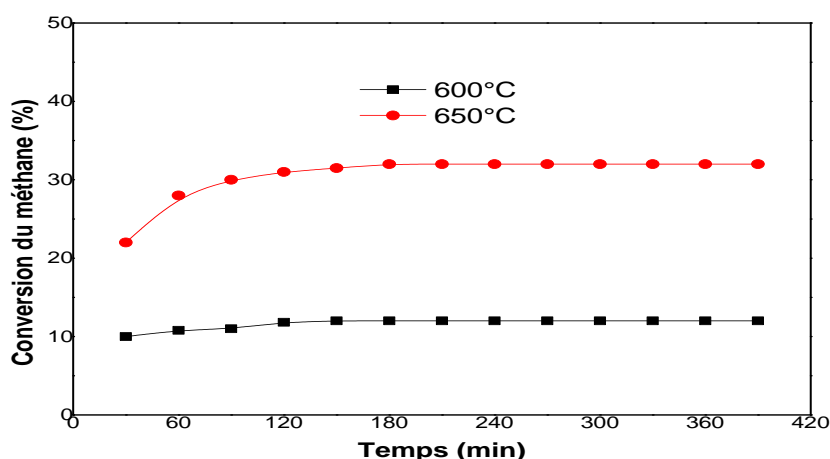


Figure III-1 : Evolution de la conversion du méthane sur HSiMo₁₂.

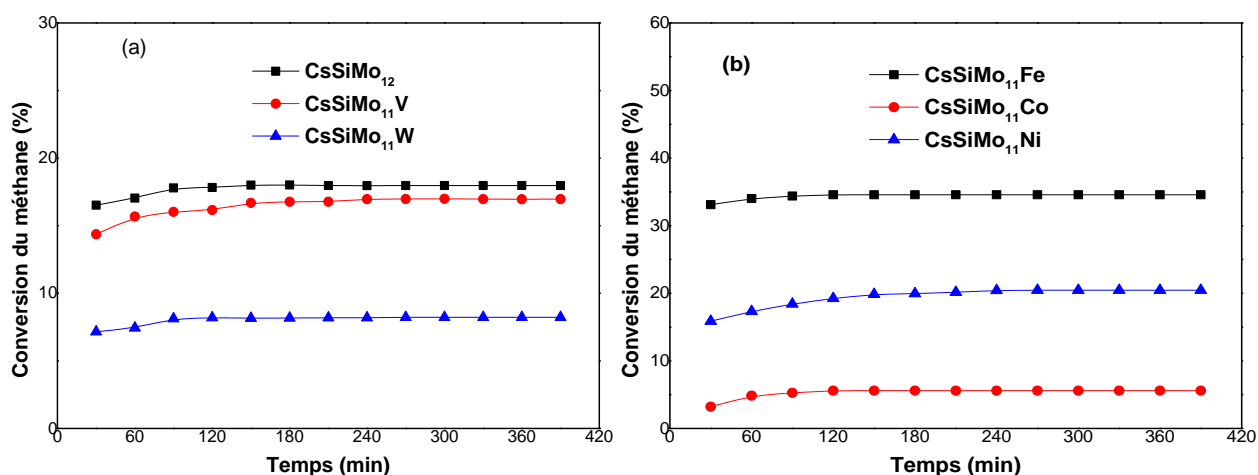


Figure III-2 : Evolution de la conversion du méthane en fonction du temps à 600°C.

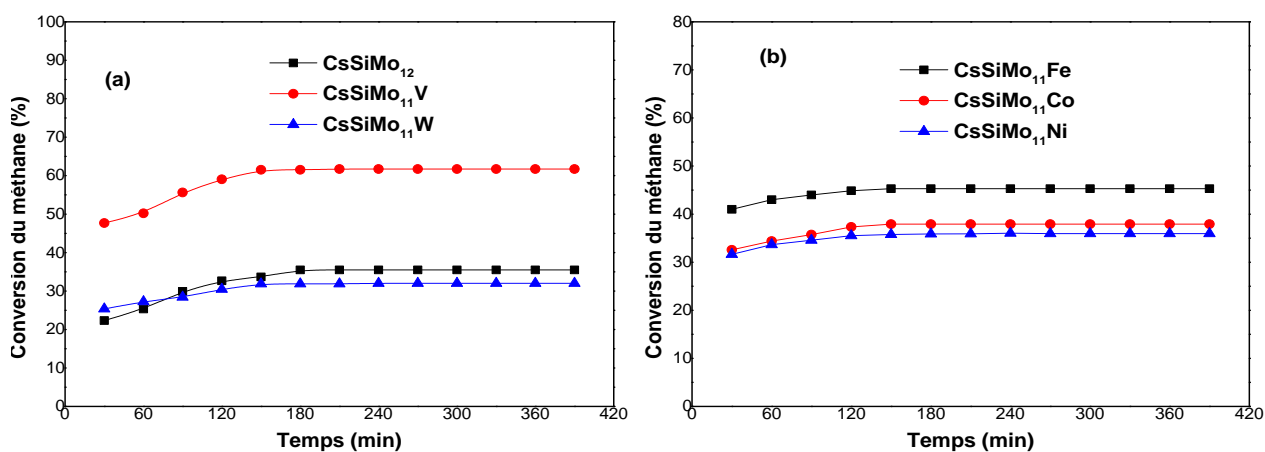


Figure III-3 : Evolution de la conversion du méthane en fonction du temps à 650°C.

III-2.2.2. Activité catalytique de l'acide $H_4SiMo_{12}O_{40}$ et du sel $Cs_4SiMo_{12}O_{40}$

Les résultats de l'activité catalytique de l'acide $HSiMo_{12}$ et du sel correspondant $CsSiMo_{12}$ en fonction de la température de la réaction d'oxydation partielle du méthane sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Performances catalytiques des solides $HSiMo_{12}$ et $CsSiMo_{12}$ en régime stationnaire dans l'oxydation directe du méthane en C_1 -oxygénés.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
$HSiMo_{12}$						
600	12	36,8	33,4	13,1	16,7	29,8
650	32	33,8	39,6	20,2	06,4	26,6
$CsSiMo_{12}$						
600	18	44,5	25,2	11,1	19,2	30,3
650	35	32,2	40,5	20,0	08,3	28,2

Les comportements catalytiques des deux hétéropolycomposés $HSiMo_{12}$ et $CsSiMo_{12}$ sont similaires. Ils conduisent à des conversions et sélectivités du même ordre de grandeur aux deux températures étudiées (Tableau III-1). Ainsi, ils transforment le méthane avec une conversion inférieure à 20% à 600°C et de l'ordre de 35% à 650°C. Les sélectivités du méthanol et du formaldéhyde sont également comparables (Figure III-4). A basse température (600°C), le méthanol est obtenu majoritairement (16.7% sur $HSiMo_{12}$ et 19.2% sur $CsSiMo_{12}$) par rapport au formol (13.1% sur $HSiMo_{12}$ et 11.1% sur $CsSiMo_{12}$).

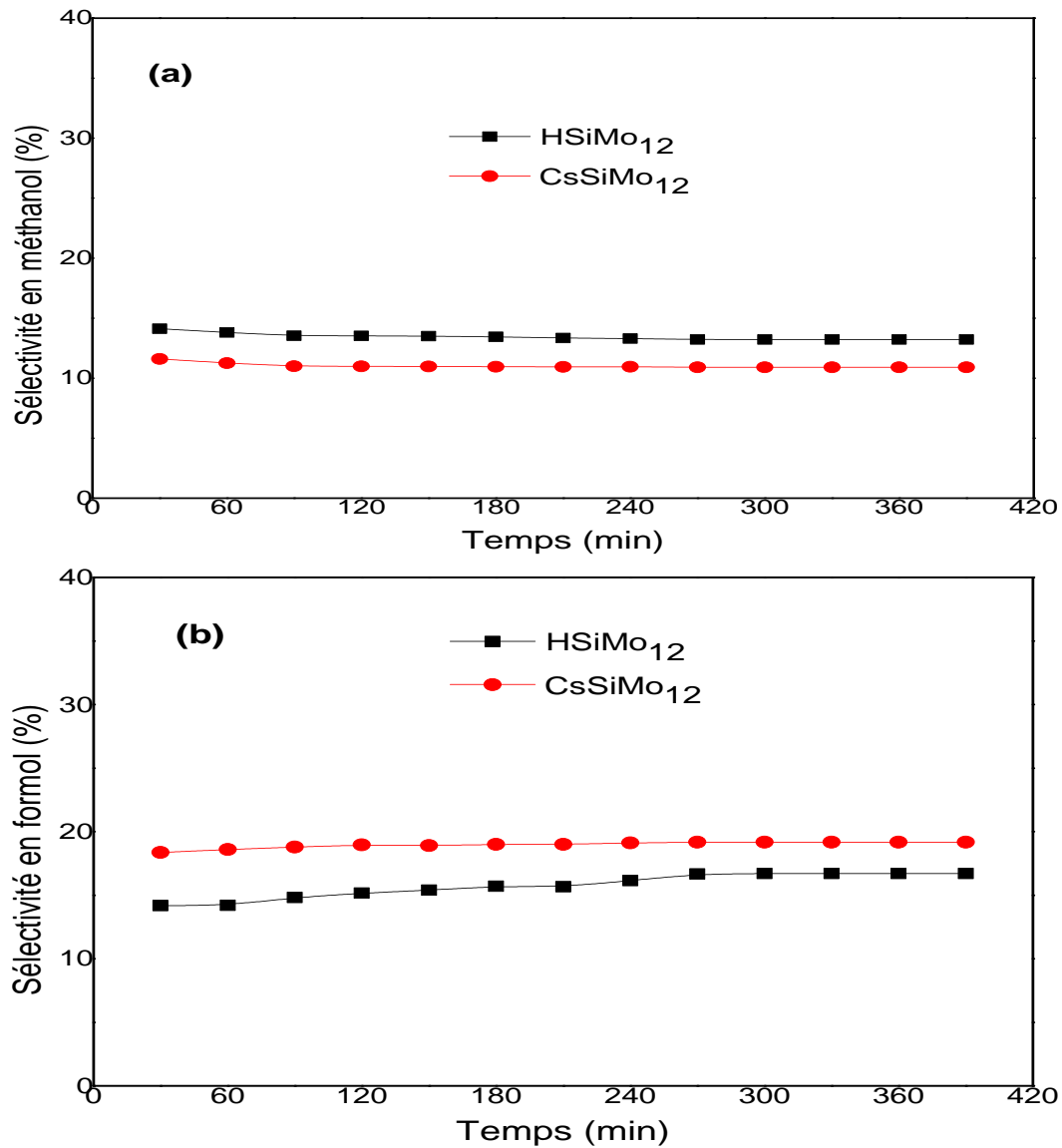


Figure III-4: Evolution des sélectivités (a) du méthanol et (b) du formaldéhyde en fonction du temps à $T_R = 600$ °C sur HSiMo₁₂ et CsSiMo₁₂.

A 650°C, la sélectivité en CH₃OH diminue, alors que celle de H₂CO augmente, ce qui montre que le méthanol est un produit de basse température alors que le formaldéhyde est un produit de haute température (Figure III-5).

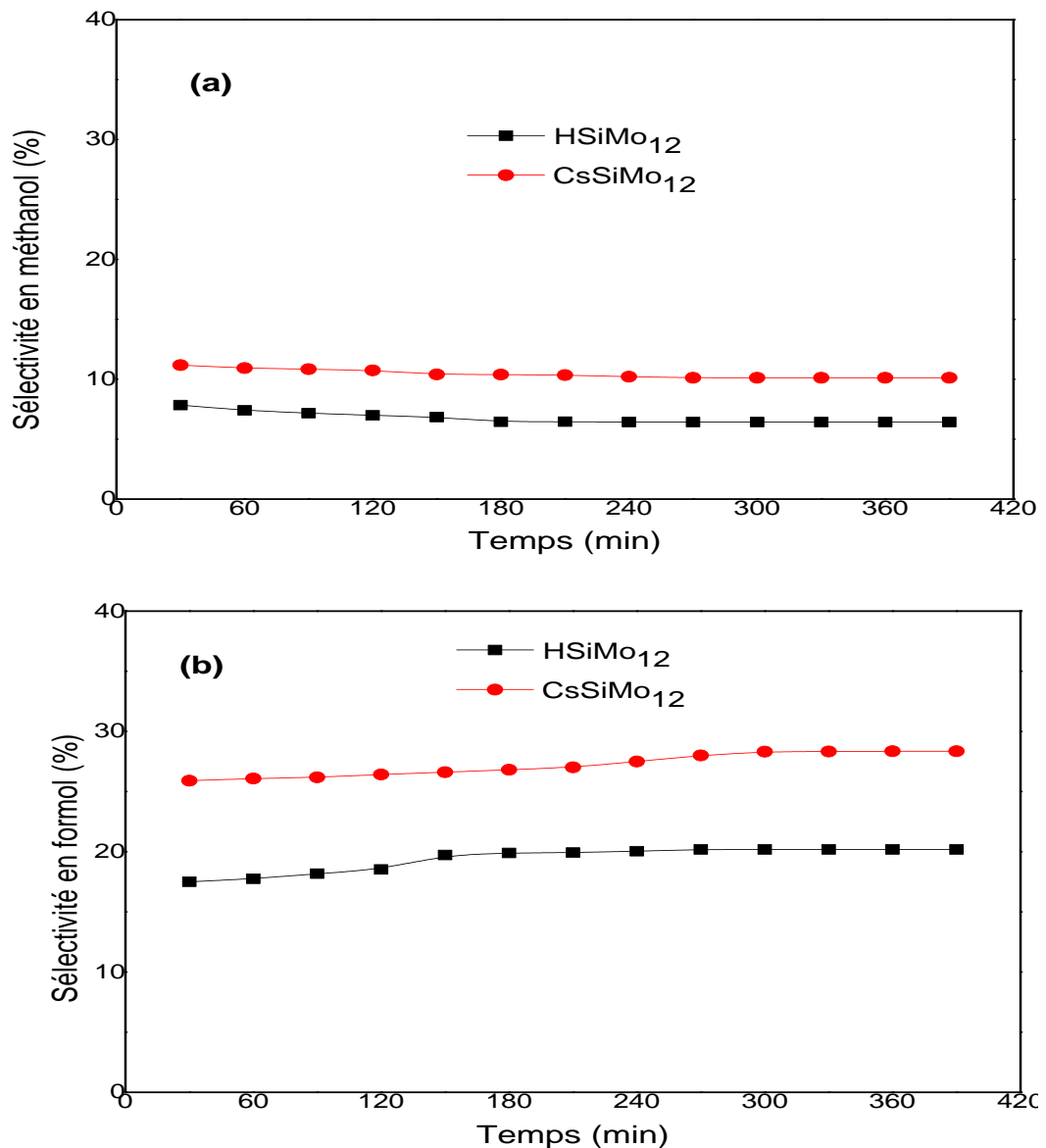


Figure III-5: Evolution des sélectivités (a) du méthanol et (b) du formaldéhyde en fonction du temps à T_R = 650 °C sur HSiMo₁₂ et CsSiMo₁₂.

Ueno et Coll ^[11] suggèrent l'importance de l'acide silicomolybdique dans l'oxydation partielle du méthane. Les sites acides des molécules de l'acide silicomolybdique permettraient l'activation du méthane pour la production du méthanol.

La conversion du méthanol en formaldéhyde se ferait sur les particules de β-MoO₃, formées à partir d'anions polymolybdates issus de la décomposition de l'acide silicomolybdique. Ainsi, il est proposé que les vitesses de chauffage élevées favorisent la formation et la stabilisation, à partir de l'acide, de cristallites dispersées de β-MoO₃

sur le support silicique. Les vitesses de chauffage lentes engendreraient la formation de gros cristaux de $\alpha\text{-MoO}_3$ sur lesquels ont lieu la dégradation des composés oxygénés et probablement l'oxydation du méthane en CO_x ^[12].

III-2.2.3. Effet de l'atome de coordination (W^{VI} et V^{V}) sur l'activité catalytique des silicomolybdates

L'effet de l'atome de coordination sur l'activité catalytique a été examiné sur deux catalyseurs SiMo_{11}V et SiMo_{11}W obtenus par un remplacement d'un atome de molybdène par un atome de vanadium ou de tungstène en position anionique dans la structure de Keggin. La conversion dépend d'une façon significative de la nature de l'atome de coordination. Les résultats sont présentés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Effet de l'atome de coordination sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'oxydation partielle du méthane sur les sels silicomolybdiques.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
CsSiMo₁₂						
600	18	44,5	25,2	11,1	19,2	30,3
650	35	32,2	40,5	20,0	08,3	28,2
CsSiMo₁₁V						
600	09	24,1	35,5	18,4	22,0	40,4
650	62	17,1	44,9	25,2	12,8	38,0
CsSiMo₁₁W						
600	08	48,8	22,1	11,6	17,5	29,1
650	32	38,6	31,2	20,2	07,0	27,2

La substitution du molybdène par le vanadium entraîne une augmentation sensible de l'activité catalytique, notamment à haute température. En effet, à 650 °C, la conversion du méthane passe de 35% pour CsSiMo_{12} à 62% pour $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$. Elle s'accompagne d'une augmentation des produits oxygénés (la sélectivité en $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}$ passe de 28.2 à 38%) au détriment des produits de combustion.

A 650°C, le sel $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ est décomposé en mélange d'oxydes SiO_2 , MoO_3 et V_2O_5 . Les propriétés catalytiques dépendent de la composition du mélange d'oxydes obtenu,

l'oxyde de molybdène favorise la formation du méthanol ^[13], tandis que la présence de V₂O₅ même à l'état de traces (1 atome de vanadium pour 11 atomes de molybdène) favorise celle du formaldéhyde ^[14]. Il a été montré que les sites isolés V⁵⁺ (tétraédrique) de surface sont responsables de l'amélioration de la sélectivité en composés oxygénés. Un traitement oxydant de plus longue durée développe des microdomaines V⁵⁺ dans une structure amorphe, causant la chute des performances catalytiques ^[15].

Le catalyseur CsSiMo₁₁W quant à lui affiche un comportement différent de celui de CsSiMo₁₁V. A 600°C, 29,1% de sélectivité en produits oxygénés (méthanol + formaldéhyde) ont été obtenus sur l'hétéropolysel CsSiMo₁₁W contre 40,4% sur CsSiMo₁₁V. A 650°C, sur le même catalyseur la conversion passe de 8% à 600°C à 32% à 650°C, alors que sur le solide CsSiMo₁₁V la conversion passe de 9% à 62%. Cependant, la sélectivité en oxygénés diminue à peine de 2% en passant de 600°C à 650°C sur les deux catalyseurs.

III-2.2.4. Effet de l'atome de coordination (Fe^{III}, Ni^{II} et Co^{II}) sur l'activité catalytique des silicomolybdates

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la nature de l'atome de coordination (Fe³⁺, Ni²⁺ et Co²⁺) sur la réactivité des silicomolybdates sont regroupés dans le tableau III-3.

Sur le catalyseur CsSiMo₁₁Fe, une conversion de 36% a été obtenue à 600°C (Tableau III-3). Cette conversion est la meilleure réalisée jusqu'à maintenant au cours de notre étude à la température de réaction de 600°C. Ce catalyseur se distingue par une augmentation des sélectivités en produits oxygénés lorsque la température de réaction passe de 600 à 650°C (31% à 37,4%).

Les conversions et les sélectivités en produits oxygénés obtenues sur le solide CsSiMo₁₁Fe semblent être liées à la présence du couple redox Fe^{III}/Fe^{II} et/ou à l'acidité de Lewis (polyoxo) de l'ion Fe³⁺ après sa décomposition en mélange d'oxydes Fe₂O₃, SiO₂ et MoO₃. Pour la catalyse d'oxydation, une certaine acidité est nécessaire, pour activer le méthane et désorber le méthanol et/ou le formol, celle-ci ne doit pas être trop importante afin d'éviter les réactions secondaires qui contribuent à diminuer les sélectivités en produits oxygénés.

Tableau III-3 : Variation de l'activité catalytique des hétéropolysels CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
CsSiMo₁₂						
600	18	40,5	29,2	11,1	19,2	30,3
650	35	32,2	40,5	20,0	08,3	28,2
CsSiMo₁₁Fe						
600	36	46,0	23,0	07,3	23,7	31,0
650	43	25,5	37,1	28,4	09,0	37,4
CsSiMo₁₁Co						
600	05	41,3	23,2	13,0	22,5	35,5
650	36	26,4	44,1	21,6	07,9	29,5
CsSiMo₁₁Ni						
600	09	40,4	25,1	16,9	17,6	34,5
650	36	28,6	40,5	22,2	08,7	30,9

La réduction des solides, en diminuant leur acidité, contribuerait ainsi à l'augmentation de ces sélectivités. Cette conclusion est similaire à celle de Kobayashi et Coll ^[16,17] qui ont tenté de fonctionnaliser le méthane par l'oxygène sur la silice dopée au fer, ils ont signalé que la présence des ions Fe³⁺ même en faible quantité peut catalyser la réaction d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Ils attribuent les performances catalytiques de la silice dopée aux ions Fe^{III} mononucléaires probablement incorporés dans la matrice de la silice qui sont responsables de la formation du formaldéhyde, alors que pour Arena et Parmaliana ^[18,19], c'est les sites FeOx qui sont à l'origine des performances catalytiques du catalyseur FeOx/SiO₂.

Les performances des sels CsSiMo₁₁Co et CsSiMo₁₁Ni ne sont pas directement comparables à celles du sel CsSiMo₁₁Fe présentement étudié. Ils présentent des propriétés catalytiques très semblables. A la température de réaction de 600 °C, les deux catalyseurs sont très peu actifs (conversion de 05- 09%) et conduisent majoritairement aux produits oxygénés (34.5- 37.5%). Lorsque la température passe à 650 °C, la conversion passe à 36 % sur les deux catalyseurs, les sélectivités en produits oxygénés sont légèrement modifiées.

III-2.3. Etude de la réaction d'oxydation partielle de CH₄ Par N₂O

L'influence de la nature de l'agent oxydant a été réalisée dans le but de voir si la conversion et les sélectivités en produits de réaction dépendent seulement de la composition du catalyseur ou aussi de la nature de la composition du mélange réactionnel. L'objectif est d'identifier les espèces actives pouvant exister au cours de la réaction catalytique, de comprendre leur rôle catalytique et de proposer un mécanisme réactionnel. Pour cela, nous avons remplacé l'oxygène moléculaire par N₂O, tout en gardant les conditions opératoires utilisées lors des tests précédents.

III-2.3.1. Etude de la mise en régime des catalyseurs

L'allure des courbes de conversion du méthane en fonction du temps obtenues sur l'ensemble des catalyseurs en utilisant N₂O est identique avec celle obtenues avec O₂. Ainsi, on observe une augmentation de l'activité initiale puis sa stabilisation au cours du temps. Le régime stationnaire est atteint au bout de 3h30min et 2h30min environ pour l'acide HSiMo₁₂, aux températures de 600 °C et 650 °C respectivement (Figure III-6). Pour l'ensemble des sels, le régime stationnaire est atteint au bout de 2h et ce quelque soit la température de réaction (Figures III-7 et III-8).

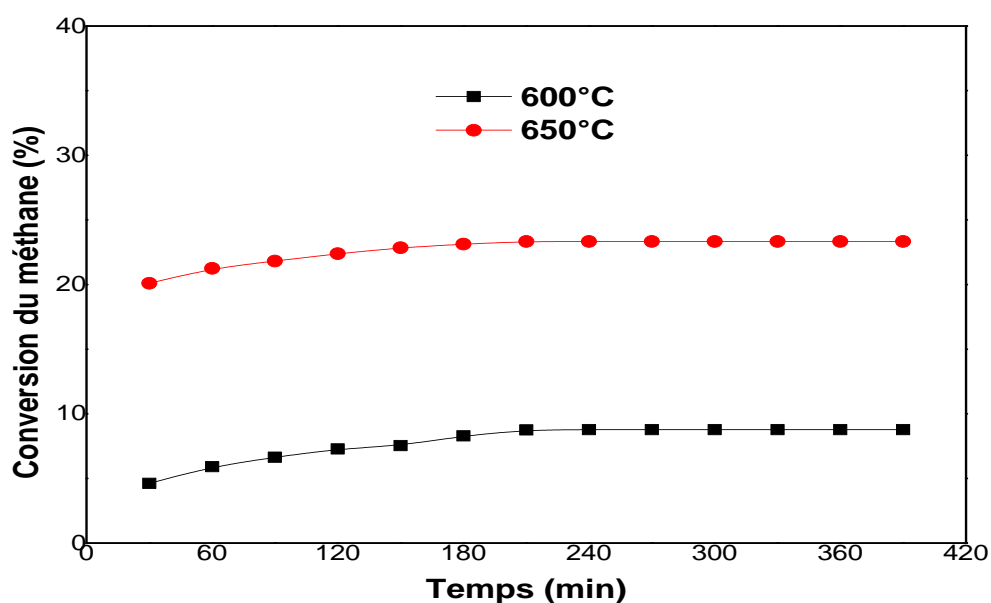


Figure III-6 : Evolution de la conversion du méthane sur HSiMo₁₂ en fonction du temps à 600°C et 650°C.

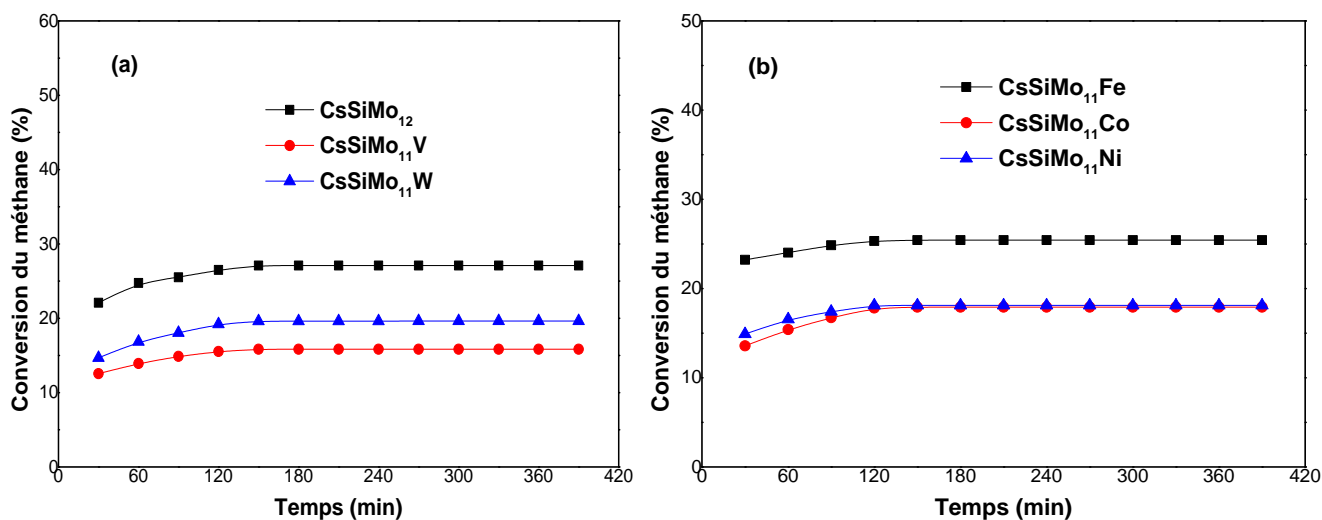


Figure III-7 : Evolution de la conversion du méthane en fonction du temps à 600°C.

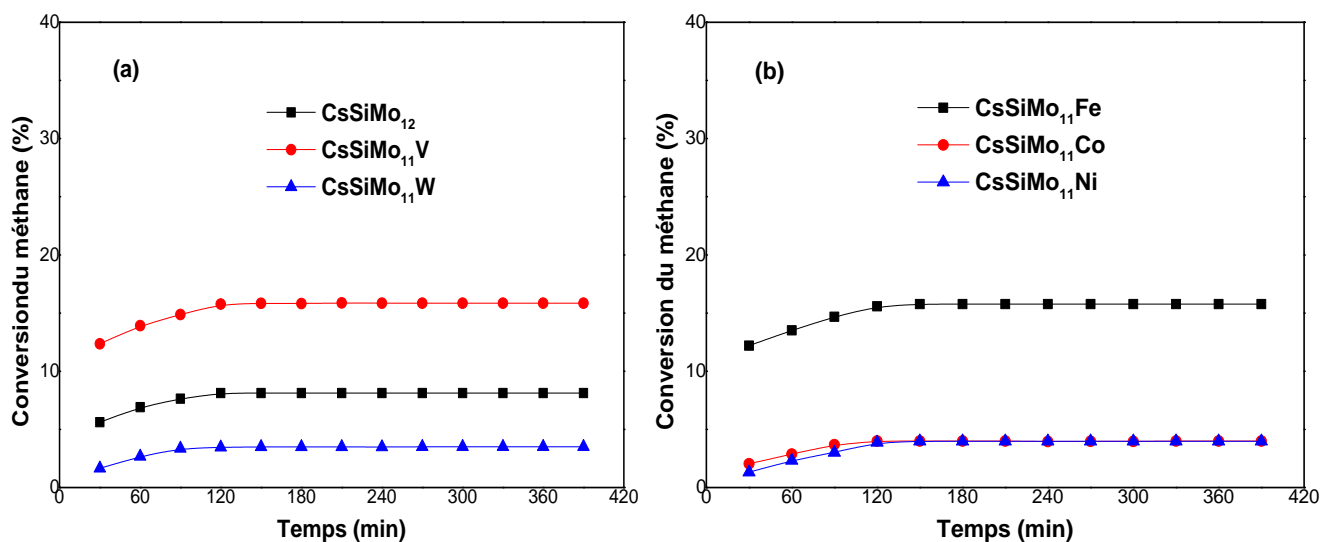


Figure III-8 : Evolution de la conversion du méthane en fonction du temps à 650°C.

A la température de 600°C, sous flux de N₂O, les catalyseurs HSiMo₁₂ et CsSiMo₁₁M avec M= V, W, Fe, Ni et Co affichent pratiquement les mêmes conversions en CH₄ observées avec l'oxygène moléculaire comme agent oxydant. Une diminution de conversion remarquable à la température de 650°C, observée pour la majorité des systèmes étudiés, comparativement aux résultats obtenus avec O₂ à la même température ; à l'exception l'acide HSiMo₁₂ pour lequel la conversion a augmenté et le sel CsSiMo₁₁V pour lequel la conversion est la même avec les deux oxydants. Les faibles conversions obtenues avec N₂O, semblent être liées à la non

disponibilité d'espèces d'oxygène mobiles en quantité suffisante à la surface des catalyseurs qui permet l'insertion nucléophile dans l'hydrocarbure activé. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation, le catalyseur doit se réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer l'oxygène de surface perdu. La conversion de N₂O est totale à cette température, et il est donc impossible de convertir plus de méthane. Les catalyseurs se trouvent donc à cette température (650°C) à l'état réduit, ce qui explique les sélectivités élevées en méthanol. Par ailleurs, ces catalyseurs ne possèdent pas d'oxygène à la surface en quantité suffisante et des espèces O²⁻ susceptibles de transformer le méthanol en formaldéhyde par une suite de réactions successives. Ces résultats confirment que le méthanol est le produit primaire et le formaldéhyde est un produit secondaire de la réaction d'oxydation partielle du méthane.

III-2.3. 2. Comportement catalytique de HSiMo₁₂

L'influence de la température de réaction sur les performances catalytiques de l'acide HSiMo₁₂, a été étudiée aux deux températures 600 et 650°C, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-4.

Tableau III-4: Résultats catalytiques pour l'oxydation partielle du méthane sur HSiMo₁₂.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
CH₄/N₂O = 2,5						
600	09	38.3	24.2	13.9	23.6	37.5
650	23	40.9	27.5	19.3	12.3	31.6
CH₄/O₂ = 2,5						
600	12	36.8	33.4	13.1	16.7	29.8
650	32	39.6	33.8	20.2	06.4	26.6

Les résultats de la réactivité de CH₄ avec N₂O à 600°C sont de même ordre de grandeur avec ceux obtenus avec O₂. Une diminution remarquable de la conversion

est observée à 650°C avec N₂O, ceci est interprété par l'appauvrissement de l'oxygène à la surface du catalyseur.

III-2.3.3. Comportement catalytique de CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁V et CsSiMo₁₁W

Les résultats obtenus montrent d'une part la diminution de la conversion puisqu'elle passe de 35 % et 32% avec l'oxygène à 27% et 20% avec N₂O à 650°C sur CsSiMo₁₂ et CsSiMo₁₁W respectivement, alors que sur le CsSiMo₁₁V la conversion est la même avec les deux agents oxydants. D'autre part, il y aurait une augmentation des sélectivités en produits oxygénés comme le montre le tableau III-5.

Concernant les sélectivités en méthanol, celles-ci sont fortement influencées par la présence de N₂O. A 600°C, le méthanol est obtenu majoritairement avec une sélectivité de 26.3%, 34.1% et 41.2% sur CsSiMo₁₂ et CsSiMo₁₁W et CsSiMo₁₁V respectivement. Lorsque la température augmente de 50°C, la sélectivité en formaldéhyde augmente et celle du méthanol diminue.

Aux deux températures étudiées, le sel CsSiMo₁₁V est le plus actif et le plus sélectif en produits oxygénés : une conversion de 62% et une sélectivité de 46.4% à 650°C.

Tableau III-5: Résultats catalytiques pour l'oxydation partielle du méthane sur CsSiMo₁₂, CsSiMo₁₁V et CsSiMo₁₁W.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
CsSiMo₁₂						
600	08	35,6	22,0	16,1	26,3	42,4
650	27	34,6	26,0	21,9	11,5	39,4
CsSiMo₁₁V						
600	05	20,5	32,5	12,9	34,1	47,0
650	62	21,0	32,5	33,7	12,7	46,4
CsSiMo₁₁W						
600	03	46,2	00	12,6	41,2	53,8
650	20	50,2	11,7	21,1	17,0	38,1

III-2.3.4. Comportement catalytique de CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Co et CsSiMo₁₁Ni

Les deux catalyseurs CsSiMo₁₁Ni et CsSiMo₁₁Co présentent des performances catalytiques identiques : Une conversion de 4% et une sélectivité de 41% en produits oxygénés ont été obtenues à 600°C et lorsque la température augmente de 50°C une conversion de l'ordre de 17% avec une sélectivité de 40% en oxygénés ont été obtenues (Tableau III-6).

Le catalyseur CsSiMo₁₁Fe a été testé dans les mêmes conditions que les deux solides précédents. Une conversion de 15% et une sélectivité de 25,9% en produits oxygénés ont été obtenues à 600°C. Ce catalyseur se distingue par une augmentation des sélectivités en produits oxygénés lorsque la température de réaction passe de 600 à 650°C (25,9% à 33,9%), traduisant une désorption rapide des produits oxygénés avant qu'ils se dégradent en CO_x. Avec l'agent oxydant N₂O, le catalyseur CsSiMo₁₁Fe réduit la production de CO_x, la sélectivité de ce dernier diminue lorsque la température de la réaction augmente.

Tableau III-6: Résultats catalytiques pour l'oxydation partielle du méthane sur CsSiMo₁₁Fe, CsSiMo₁₁Co et CsSiMo₁₁Ni.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités en produits (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
CsSiMo₁₂						
600	08	35,6	22,0	16,1	26,3	42,4
650	27	34,6	26,0	21,9	11,5	39,4
CsSiMo₁₁Fe						
600	15	25,8	48,3	13,3	12,6	25,9
650	25	25,9	40,2	23,8	10,1	33,9
CsSiMo₁₁Ni						
600	04	34,7	24,0	13,4	27,9	41,3
650	18	21,3	37,2	21,9	18,6	40,5
CsSiMo₁₁Co						
600	04	39,5	20,0	09,5	31,0	41,5
650	17	24,1	30,5	23,1	17,3	40,4

Conclusion :

Les meilleures sélectivités en méthanol et en formaldéhyde sont obtenues sur le catalyseur CsSiMo₁₁V. Les performances catalytiques semblent être liées à la fois à la composition du catalyseur et à la température de réaction. Les conversions obtenues sur nos catalyseurs sont supérieures à celles décrites dans la littérature (5-10%). Toutefois les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde sur ces catalyseurs restent faibles.

III-3. Etude de l'activité catalytique des systèmes phosphotungstiques

III-3. 1. Etude de la mise en régime des catalyseurs

III-3. 2. Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique

Le tableau III-7 reporte les principaux résultats catalytiques obtenus au régime stationnaire sur les hétéropolysels $\text{CsPW}_{11}\text{M}'$ ($\text{M}'=\text{Fe}$, Ni et Co) lors de la réaction d'oxydation de CH_4 par O_2 en fonction de la température de réaction.

III-3. 3. Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique des catalyseurs



Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la mise en régime des catalyseurs ainsi que leurs performances catalytiques dépendent à la fois de la température de réaction et de leur composition. En effet, l'élévation de la température conduit à une augmentation de la conversion du méthane. L'introduction du vanadium en position d'atome de coordination améliore l'activité catalytique des HPA dans l'activation du méthane.

Une diminution de la conversion du méthane est observée aux deux températures étudiées lorsque l'oxygène moléculaire est remplacé par N₂O. Pour les deux réactions étudiées l'hétéropolysel CsSiMo₁₁V est le plus actif.

III-4. Etude de l'activité catalytique du mélange d'oxydes SiO₂-MoO₃-V₂O₅

Aux deux températures de réaction (600 et 650°C), les catalyseurs hétéropolyanioniques sont décomposés en mélanges d'oxydes. Nous nous sommes proposés d'étudier la réaction d'oxydation partielle du méthane sur un mélange d'oxydes correspondant à la décomposition du catalyseur le plus actif dans nos tests, et ce dans les mêmes conditions opératoires.

Le tableau III-9 reporte les performances catalytiques du mélange SiO₂-MoO₃-V₂O₅ (1-11-1) dans la réaction CH₄+O₂.

Tableau III-9 : Performances catalytiques du mélange SiO₂-MoO₃-V₂O₅ sous atmosphère d'oxygène.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
		CO	CO ₂	HCHO	CH ₃ OH	HCHO+CH ₃ OH
SiO₂-MoO₃-V₂O₅						
600	07	07,5	92,5	00	00	00
650	20	07,6	75,4	11,2	05,8	17,0
CsSiMo₁₁V						
600	09	24,1	35,5	18,4	22,0	40,4
650	62	17,1	44,9	25,2	12,8	38,0

A 600°C, la conversion du méthane sur le mélange d'oxydes est presque identique avec celle de l'hétéropolysel CsSiMo₁₁V. La sélectivité en oxygénés est nulle sur les oxydes alors qu'elle est de 40,4% sur le mélange d'oxydes issus de la décomposition de CsSiMo₁₁V.

A 650°C, la conversion sur CsSiMo₁₁V décomposé est trois fois plus grande que celle obtenue sur le mélange SiO₂-MoO₃-V₂O₅ et la sélectivité en oxygénés reste toujours plus élevée sur CsSiMo₁₁V : 38% contre 17% sur le mélange d'oxydes.

III-5. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les oxydes issus de la décomposition des HPCs sont capables de fonctionnaliser le méthane avec un rendement élevé par rapport aux résultats obtenus sur les oxydes classiques. En outre, la structure de Keggin jouerait un rôle important car elle semble être liée directement à l'augmentation de la sélectivité en produits oxygénés.

Références Bibliographiques du chapitre III

- [¹] J. M. Fox III, Catal. Rev. Sci. Eng. , 35(1993) 169.
- [²] J. Zaman, Fuel Proceeding Technology, 58(1999) 61.
- [³] V. D. Sokolovskii, N. J. Coville, A. Parmaliana, I. Eskendirov, M. Makoa, Catal. Today, 42(1998)191.
- [⁴] Carlos Alberto Guerrero Fajardo et al. Catalysis Communications 9(2008) 864.
- [⁵] M. J. Brown, N. D. Parkyns, Catal. Today, 8(1991) 305.
- [⁶] J. W. M. H. Geerts, J. H. B. J. Hoebink, K. Vander Wiele; Catal. Today, 6(1990) 613.
- [⁷] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prkach, Chem. Rev., 85(1985)235.
- [⁸] N. R. Forster, Appl. Catal., 19(1985)1.
- [⁹] R. Pitchai, K. Klier, Catal. Rev., 28(1986)13.
- [¹⁰] E. Y. Garcia, G. Loffler, Rev. Lationoam. ing. quim., 14(1984)267.
- [¹¹] Aoki, N.Azuma,T.Sugino, A.Ueno, EP1138380, attribué à l'Université de Shizuoka (2001).
- [¹²] T.Sugino, A.Kido, N.Azuma, A.Ueno, Y.Udagawa, J. Catal., 190(2000) 118.
- [¹³] Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 37, N° 2(2004) 152.
- [¹⁴] T. Shimamura, K. Nakagawa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 211(2004) 97.
- [¹⁵] G.T. Went, S.T. Oyama, A.T. Bell, J. Phys. Chem(1990) 94.
- [¹⁶] T. Kobayashi, N. Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta, Catal.Today 32(1996) 171.
- [¹⁷] T. Kobayashi, Catal. Today 71(2001) 69.
- [¹⁸] F. Arena, A. Parmaliana, Acc. Chem. Res. 36(2003) 867.
- [¹⁹] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P.Famulari, A. Parmaliana, J. Catal. 231(2005) 365.
- [²⁰] A.Kido, H.Iwamoto, N.Azuma, A.Ueno; Catalysis Surveys from Japan. 6 (1/2) (2002)45.
- [²¹] K. Otsuka, Y. Wang, Appl. Catal. A: Gen. 222(2001)145.
- [²²] A.W. Sexton, B. Kartheuser, C. Batiot, H.W. Zanthoff, B.K. Hodnett, Catal. Today 40 (1998) 245.
- [²³] X. Zhang, De Hua He, Q-J. Zhang, B- Q. XU, Q-M. Zhu; Chinese Chemical Letters Vol. 14, No. 10 (2003) 1066.
- [²⁴] K. Tabata, Y. Teng, T. Takemoto; Catal. Rev. 44 (1), (2002) 1.
- [²⁵] Y. Wang, K. Otsuka, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1995) 3953.

CHAPITRE IV : ETUDE CINÉTIQUE ET MÉCANISTIQUE

IV-1. Introduction

La plupart des produits chimiques manufacturés dans le monde nécessitent la mise en œuvre d'un catalyseur pour accélérer les réactions chimiques et les orienter convenablement vers les composés recherchés. Or, savoir très précisément comment fonctionne un catalyseur reste souvent un mystère que les chercheurs s'efforcent d'élucider. L'enjeu est de taille puisque la compréhension du mécanisme de la réaction catalysée, à savoir la succession des étapes élémentaires qui permettent la transformation progressive d'un réactif en un produit, détermine la fabrication du catalyseur, les conditions opératoires et finalement les rendements et les coûts d'un procédé industriel. De nombreuses techniques physico-chimiques sont disponibles pour analyser en détail la composition, la structure et l'état de surface d'un catalyseur solide destiné à la catalyse hétérogène. Cependant, la plupart de ces méthodes sont soit destructives, soit applicables uniquement dans des conditions très éloignées de celles de la catalyse. Il est pourtant indispensable de connaître la nature et la concentration des sites actifs d'un catalyseur dans les conditions réelles de l'acte catalytique pour en comprendre le fonctionnement. L'émergence de nouvelles méthodes cinétiques transitoires à temps courts ouvre des perspectives décisives pour répondre à ces questions.

IV-2. Etude Cinétique Formelle

IV-2.1. Ordres réactionnels

L'étude cinétique a été effectuée à 600 °C avec un débit total de 2 l/h et une masse de catalyseur de 300 mg. Pour déterminer l'ordre par rapport au méthane la pression partielle de CH₄ est comprise entre 0,1 et 1 bar et la pression de l'oxygène fixée à 1bar. Pour déterminer l'ordre par rapport à l'oxygène ou à N₂O la de CH₄ a été fixée à 1bar et la pression partielle en oxygène ou en N₂O comprise entre 0,1 et 1bar.

Nous avons travaillé avec un temps de contact constant et une conversion de l'ordre de 5 à 10%. Les résultats de l'étude des variations de vitesse en fonction des pressions partielles en méthane et en oxygène moléculaire (à pressions constantes en oxygène moléculaire et en méthane respectivement) sur le catalyseur le plus sélectif en oxygénés (SiMo_{11}V) sont rapportés dans les figures IV-1 et IV-2. Il ressort des courbes de ces figures que la vitesse de la réaction augmente avec la pression partielle en méthane (Figure IV-1) mais aussi de celle de l'oxygène moléculaire (Figure IV-2).

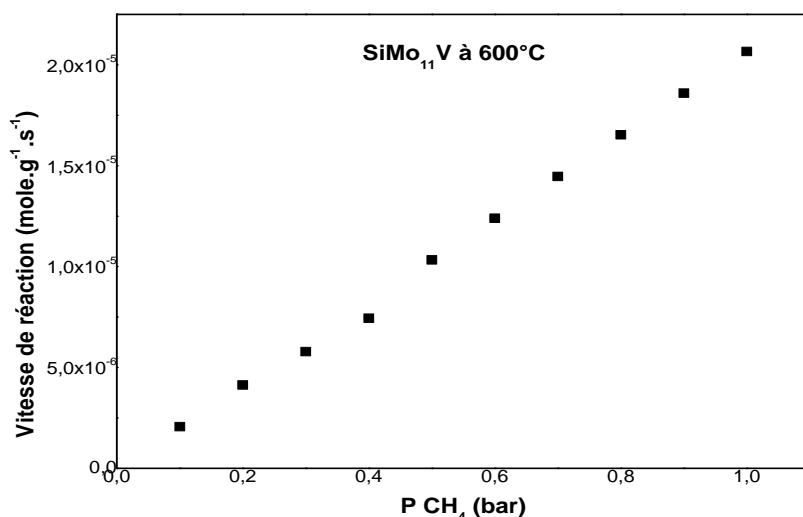


Figure IV-1: Vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle en méthane.

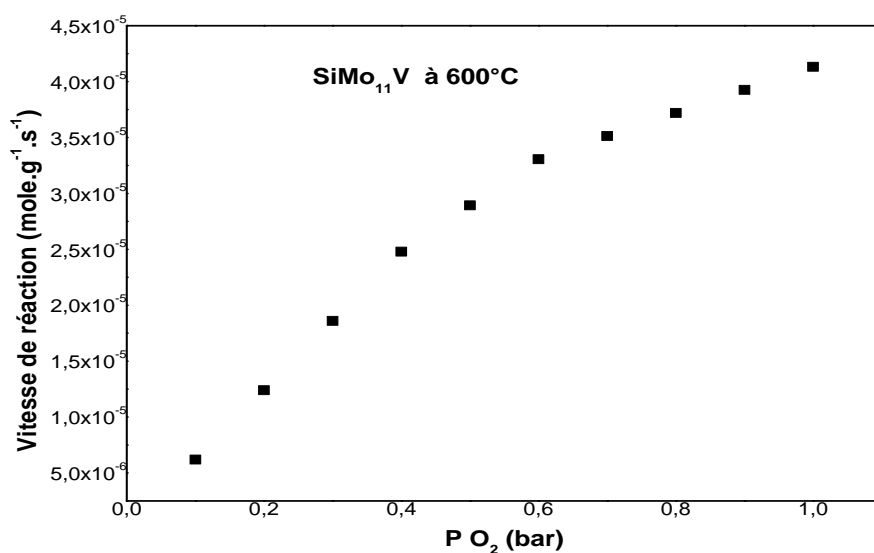


Figure IV-2: Vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle en oxygène.

Avec N_2O comme agent oxydant la vitesse de la réaction diminue lorsque la pression partielle en N_2O augmente (Figure IV-3) et elle augmente lorsque la pression partielle en méthane augmente (Figure IV-4).

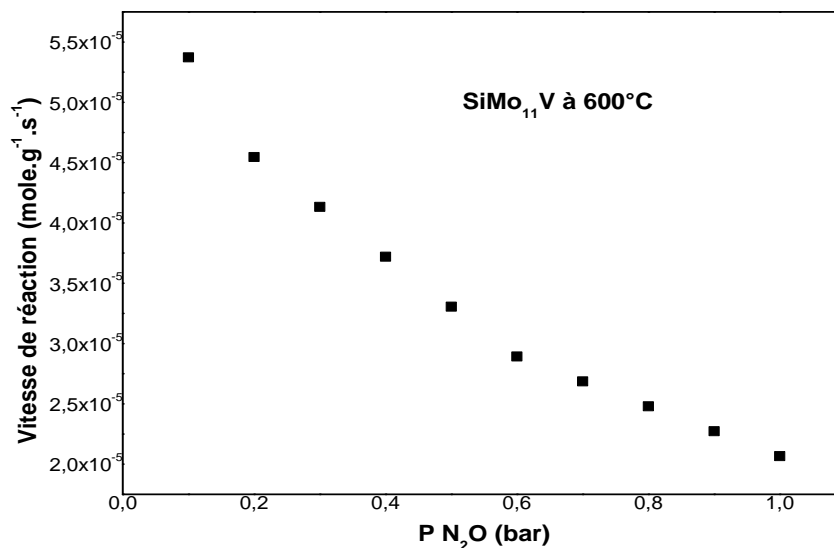


Figure IV-3: Vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle en N_2O .

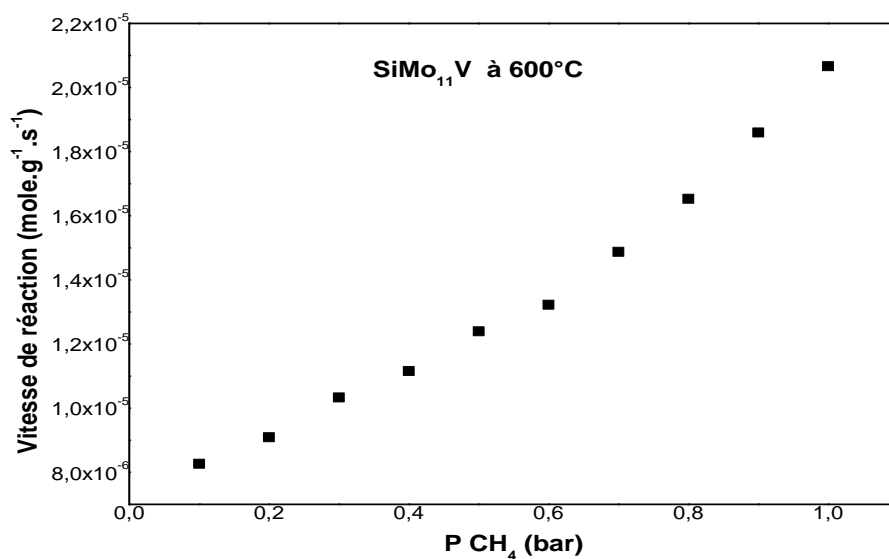


Figure IV-4: Vitesse de la réaction en fonction de la pression partielle en méthane.

L'allure de ces courbes indique l'existence d'un ordre en méthane et en oxygène moléculaire ou en N₂O. En effet, en appelant α et β les ordres réactionnels par rapport au méthane et à l'oxygène moléculaire ou en N₂O, la vitesse de la réaction s'écrit :

$$V_r = k P_{CH_4}^\alpha P_{O_2}^\beta$$

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

$$\ln V_r = \ln k + \alpha \ln P_{CH_4} + \beta \ln P_{O_2}$$

Ces courbes sont rapportées dans les figures IV-5 et IV-6 pour CH₄-O₂ et figures IV-7 et IV-8 pour CH₄-N₂O.

Dans le domaine des pressions partielles étudiées, l'allure des courbes linéarisées montre que les ordres par rapport au méthane et par rapport à l'agent oxydant dépendent fortement des pressions partielles de ces derniers. On constate deux domaines : pour des pressions partielles comprises entre 0,1 et 0,5 bar, les calculs montrent bien que $\alpha=1$ et $\beta=1$ avec l'oxygène et $\alpha=0,5$ et $\beta=1$ avec N₂O.

Et pour des pressions partielles comprises entre 0,5 et 1 bar, l'ordre $\alpha=2$ et $\beta=0,5$ avec O₂ et $\alpha=1$ et $\beta=0,5$ avec N₂O.

Ces résultats impliquent que l'activation du méthane sur le catalyseur dépend fortement de la pression partielle des réactifs.

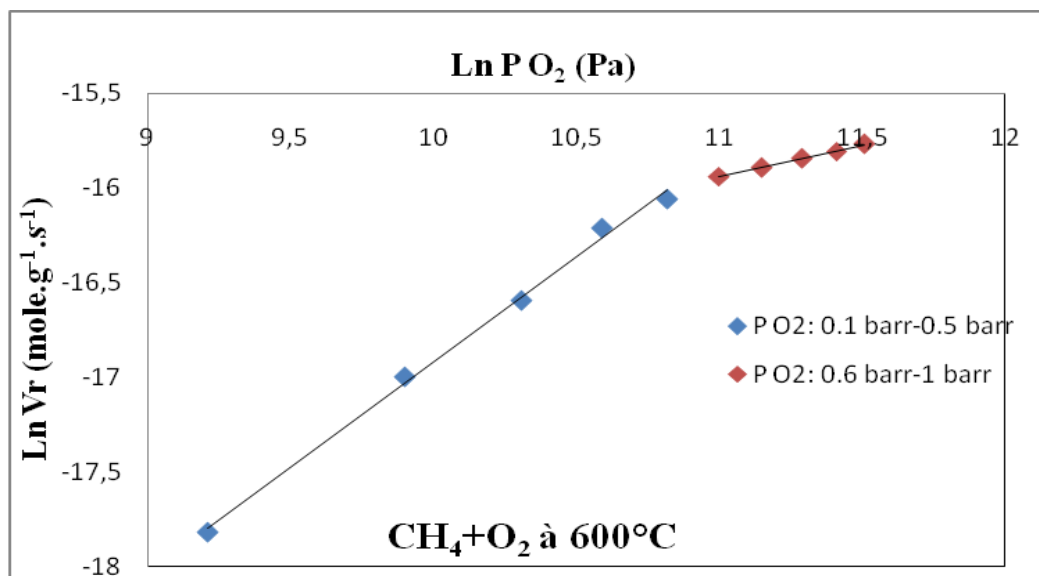


Figure IV-5: Détermination graphique de l'ordre partiel de l'oxygène.

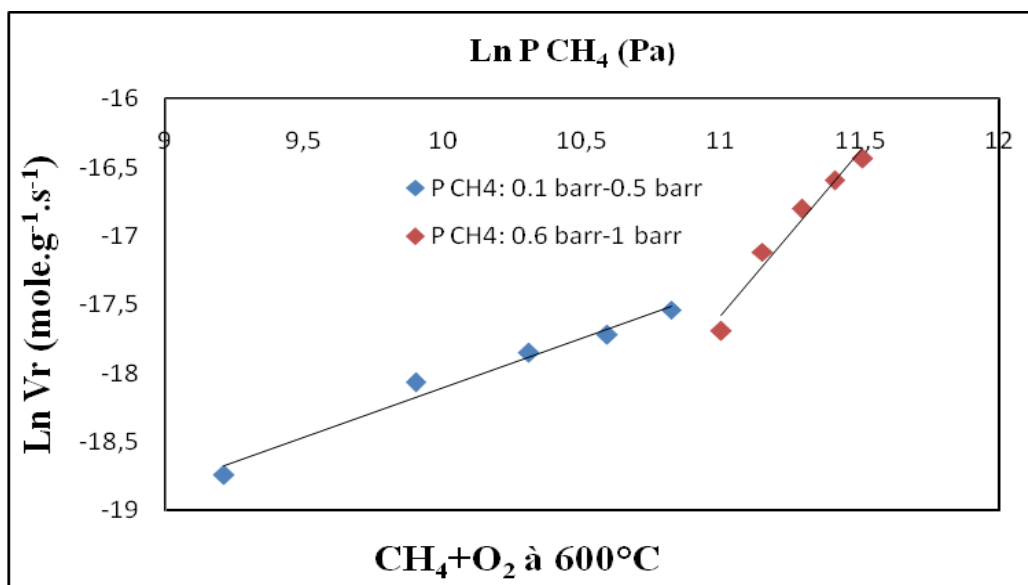


Figure IV-6: Détermination graphique de l'ordre partiel du méthane.

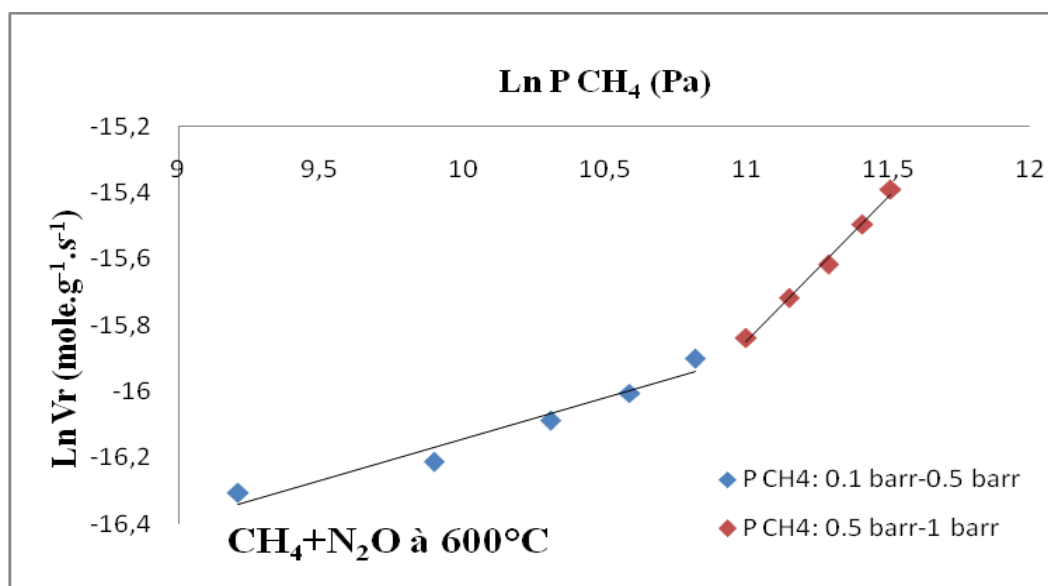


Figure IV-7: Détermination graphique de l'ordre partiel de N₂O.

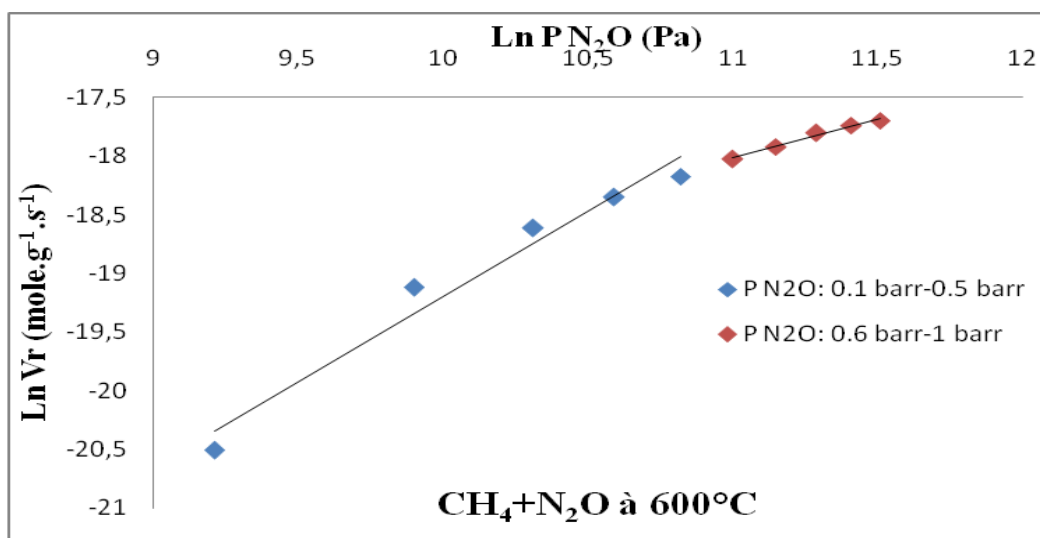


Figure IV-8: Détermination graphique de l'ordre partiel du méthane.

IV-2.2. Energie d'activation

La conversion est maintenue inférieure à 10% dans un domaine de température situé entre 580 et 650°C. Le tracé des courbes d'Arrhenius ($\ln V_r = \ln k - E_a/RT$) en présence de CsSiMo₁₁V est représenté sur les figures IV-9 et IV-10.

Les énergies d'activation ainsi déterminées sont de 260,02 Kj/mole pour le mélange $CH_4 + O_2$ et 260,68 Kj/mole pour le mélange $CH_4 + N_2O$. Elles sont du même ordre de grandeur, indiquant des mécanismes très semblables pour les deux agents oxydants.

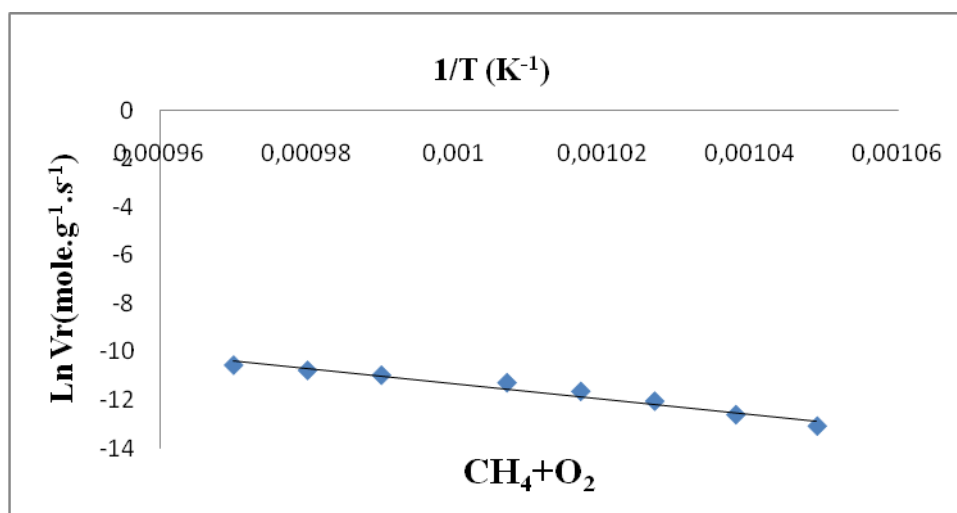


Figure IV-9 : Courbe d'Arrhenius pour le mélange $CH_4 + O_2$.

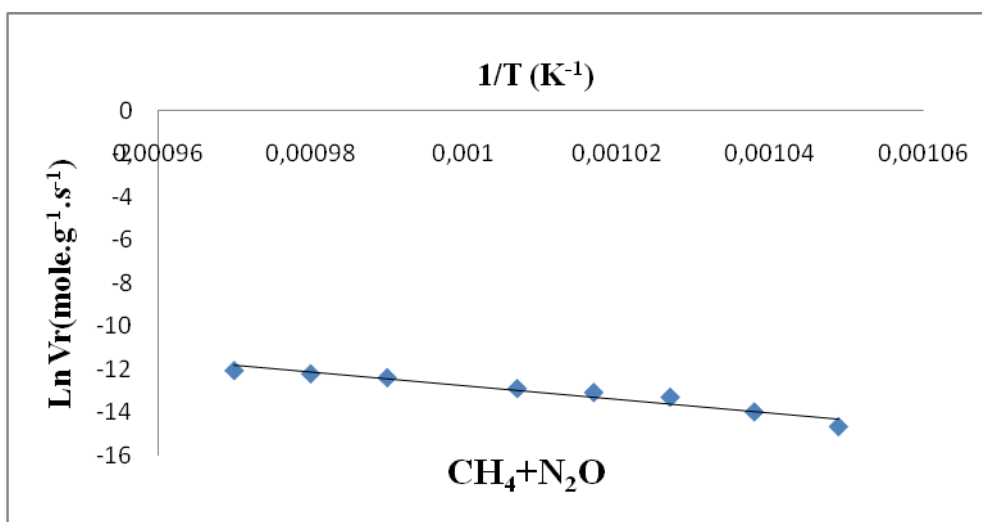


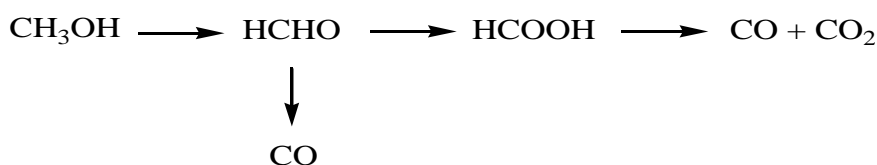
Figure IV-10: Courbe d'Arrhenius pour le mélange CH₄+N₂O.

IV-2.3. Test de réactivité du méthanol

Les résultats de réactivité obtenus pour le méthanol sont indiqués dans le tableau IV-1. La conversion est de l'ordre de 35% à la température de réaction de 350°C. Le produit principal de la réaction est le formaldéhyde qui est produit avec une sélectivité de 35% suivi de l'acide formique avec une sélectivité de 23%. CO₂ est obtenu avec une sélectivité proche de 14% et le CO est à l'état de traces. Le diméthyle éther (CH₃)₂O n'est pas un produit d'oxydation, sa formation est favorisée par l'acidité du catalyseur. Il est formé par condensation de deux molécules de CH₃OH sur des sites acides du catalyseur.

L'obtention quantitative du formaldéhyde à partir du méthanol confirme que ce dernier est le précurseur du premier, ce qui est en bon accord avec notre étude cinétique ci-dessus. La détection de l'acide formique, plus réactif que le formol (voir ci-dessus), suggère qu'il pourrait aussi être un intermédiaire dans la formation du CO. CO₂ serait lui aussi issu de l'oxydation du formol en acide formique. Par ailleurs, l'allure des courbes de sélectivités au cours du temps semble indiquer que le méthanol, le formol et le CO₂ sont formés par des voies successives.

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



La formation du formaldéhyde et celle de l'acide formique indique que le méthanol, est l'espèce adsorbée correspondante et l'intermédiaire de l'oxydation partielle du méthane. Il est d'ailleurs plus réactif que le méthane. En effet, dans les mêmes conditions opératoires (350°C), il est converti à 34% alors que le méthane est inactif à cette température. Sa très forte réactivité pourrait expliquer qu'il n'apparaisse pas dans le mélange réactionnel en grande quantités. Il resterait adsorbé sous forme d'alcoolate à la surface. Le mécanisme de formation du formaldéhyde serait donc le suivant :



Tableau IV-1 : Résultats de la réactivité du méthanol sur CsSiMo₁₁V.

Réactif	T (°C)	Conversion(%)	Sélectivités en produits (%)				
			(CH ₃) ₂ O	HCHO	HCOOH	CO	CO ₂
CH ₃ OH	350	34	25.2	35.3	23.7	1.1	14.7

Les chemins réactionnels de l'oxydation ménagée du méthanol sont schématisés sur la figure IV-11. Les réactions sont divisées en deux groupes : les réactions d'oxydation et les réactions de déshydratation/condensation ^[1].

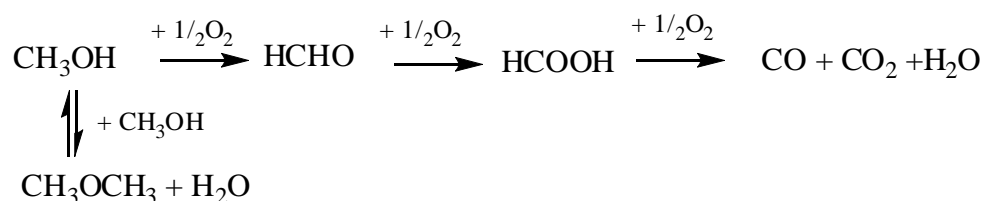


Figure IV-11 : Chemins réactionnels de la réaction d'oxydation du méthanol.

Le DME (diméthyléther) est obtenu par déshydratation du méthanol. Les autres produits nécessitent au moins une réaction d'oxydation pour se former. Le formaldéhyde (FA) et l'acide formique (AF) sont des molécules à haute valeur ajoutée dont la production industrielle est stratégique.

L'acide formique est, cependant, très rarement observé ^[2,3]. La proportion des différents produits dépend de la température de réaction, le taux de conversion du méthanol, de la pression du méthanol et de l'oxygène ainsi que du type du catalyseur.

En effet, les réactions d'oxydation sont catalysées par la fonction oxydante du catalyseur alors que les réactions de condensation sont favorisées par la présence de sites acides. De ce fait, la réaction de conversion du méthanol peut être utilisée comme réaction modèle qui évalue les fonctions acides et oxydo-réductrices d'un catalyseur.

La formation de DME met en évidence le caractère acide du catalyseur tandis que la synthèse du FA ou d'oxydes de carbone est révélatrice du caractère oxydant du solide.

Le mécanisme de l'oxydation du méthanol a été étudié sur divers catalyseurs : MoO_3 ^[4] et catalyseurs à base de vanadium^[5]. Les études divergent sur le type d'intermédiaires impliqués dans la réaction. Cependant, tous les auteurs s'accordent sur le fait que la première étape de la réaction est la formation de groupements méthoxy par adsorption dissociative du méthanol à la surface du catalyseur sur un site formé par un cation métallique et un oxygène de surface^[1]. La transformation de ces espèces dépend ensuite des propriétés redox et acide du catalyseur. Le DME se forme suite à une déshydratation biomoléculaire du méthanol sur un site acide (réaction entre un méthoxy et une molécule méthanol adsorbée). Tous les autres produits nécessitent au moins une étape d'oxydation pour se former.

IV-2.4. Test de réactivité du méthanal

Les résultats de réactivité obtenus pour le formaldéhyde sont indiqués dans le tableau IV-2. Le produit principal de la réaction est l'acide formique qui est produit avec une sélectivité de 97% à la température de réaction de 250°C (Tableau IV-2). CO_2 est obtenu à l'état de traces. L'absence de l'acide formique dans le mélange réactionnel était attendue. Sa très forte réactivité pourrait expliquer qu'il n'apparaisse pas dans le mélange réactionnel. Il resterait adsorbé sous forme d'acétate à la surface, puis se transforme en CO_2 . Le mécanisme de formation d'acide formique serait donc le suivant :



Tableau IV-2 : Résultats de la réactivité du méthanal sur CsSiMo₁₁V.

Réactif	T (°C)	Conversion(%)	Sélectivités en produits (%)	
			HCOOH	CO ₂
HCHO	250	14	97.1	2.9

IV-3. Etude Mécanistique

IV-3.1. Introduction

Le méthane est le principal composant du gaz naturel. Cette molécule organique très simple, composée d'un atome de carbone et de quatre atomes d'hydrogène est cependant très difficilement oxydable. Actuellement, les conditions de conversion du méthane en méthanol sont très lourdes (haute température et haute pression).

L'objectif des chimistes serait de s'arrêter au stade du méthanol, ce qui constituerait une avancée considérable dans sa production industrielle.

L'oxydation directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde a reçu beaucoup d'attention ces dernières décennies [6-11]. Le méthanol est un intermédiaire clef en chimie fine alors que le méthane constitue l'une des plus abondantes ressources naturelles de carbone [12-17]. Inconvénients pour le méthane sont ses propriétés de gaz à effet de serre indésirables et aux pertes. Aussi, afin de résoudre le double problème de raréfaction des énergies fossiles et le réchauffement climatique, l'oxydation catalytique du méthane a été largement étudiée en catalyse homogène [18-21] et en catalyse hétérogène [22-26] sous une variété de conditions. L'oxydation du méthane avec des enzymes biologiques a également été explorée [27-29].

De nombreux catalyseurs hétérogènes ont été étudiés pour l'oxydation directe du méthane pour obtenir une haute sélectivité en produits oxygénés [30,31]. Toutefois, le rendement en méthanol et en formaldéhyde reste faible, le CO et le CO₂ sont les produits majoritaires. D'où un grand intérêt de développer de nouveaux systèmes catalytiques pour la fonctionnalisation directe du méthane en produits oxygénés. Les principaux types de catalyseurs métalliques actifs pour l'oxydation du méthane en C1-oxygénés ont un degré d'oxydation supérieur à +3. Ils comprennent Pd, Mn, Co,

Fe, V, Mo et Ga. Les oxydes V_2O_5 et MoO_3 supportés sur la silice ont été trouvés pour être parmi les catalyseurs les plus actifs et sélectifs pour l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde ^[32-35] à l'aide de N_2O ^[32,33] ou avec l'oxygène moléculaire ^[35, 36] comme oxydants. Le premier est plus actif à basse température, et le second à des températures élevées ^[36, 37]. Fe_2O_3 supporté sur la silice est également revendiqué comme un bon catalyseur pour l'oxydation ménagée du méthane ^[34-36, 31].

Le mécanisme d'oxydation partielle du méthane en méthanol ou du formaldéhyde sur des catalyseurs d'oxydes métalliques a été étudié par de nombreux chercheurs ^[38-40]. Cependant, malgré de nombreux travaux expérimentaux ^[41, 42] et théoriques ^[43-48], le processus de transformation du méthane en méthanol impliqué n'est pas entièrement élucidé et donne encore lieu à des controverses. Certaines études suggèrent que le méthane est directement oxydé en formaldéhyde et en méthanol, puis en CO et en CO_2 par des réactions consécutives ^[39-40, 46-47]. D'autres proposent l'existence d'un système réactions parallèles consécutives ^[48, 49]. L'oxydation du méthane sur PdO est censé suivre un mécanisme d'oxydo-réduction de type Mars - van Krevelen ^[50, 51].

Mackie ^[52] a proposé un modèle cinétique pour l'oxydation partielle du méthane en conditions généralement riches en méthane, qui peut être appliqué à la production des composés oxygénés, tels que le formaldéhyde et le méthanol et des hydrocarbures C_2 . Ce mécanisme comporte plusieurs espèces impliquées dans divers réactions élémentaires réversibles. La Figure IV-12 présente le schéma réactionnel proposé par Mackie (1991) pour la formation des composés oxygénés. Celui-ci a été obtenu par simulation de l'oxydation du méthane en phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité à 467 °C et sous haute pression (37 bar). Dans ces conditions opératoires, les sélectivités en CH_3OH , HCHO et CO sont respectivement de 52.3, 9.7 et 26.5%. Selon l'auteur, CH_3OH est principalement produit par la réaction de métathèse entre $CH_3O\cdot$ et CH_4 . HCHO est principalement formé par le radical $CH_2OH\cdot$.

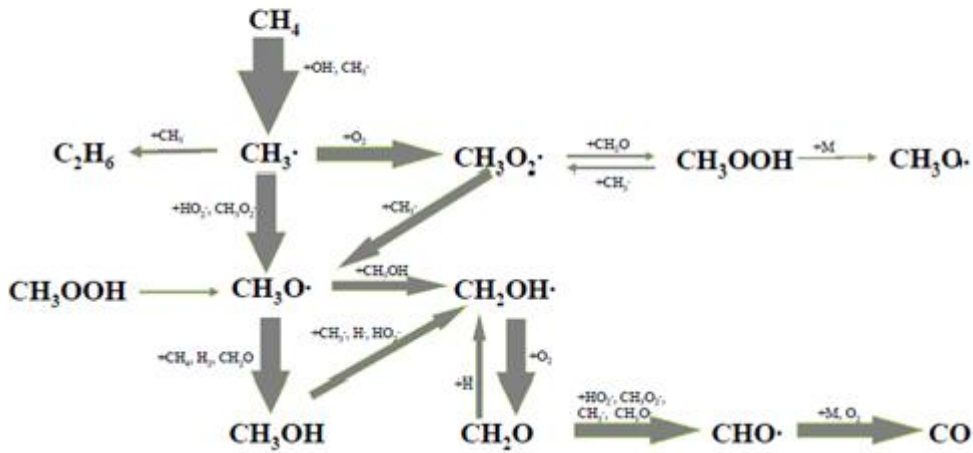
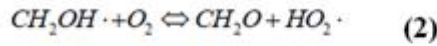
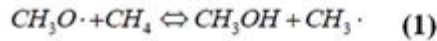


Figure IV-2 : Schéma réactionnelle de l'oxydation partielle du méthane en phase gazeuse proposé par Mackie [1991] (Conditions opératoires 37 bar, 467°C, 1s, $XO_2/XCH_4 = 1/36$).

En s'appuyant sur les observations d'Ohler et Bell ^[53], ils ont proposé que le CH_4 est oxydé par des espèces de peroxyde formés par la réaction de O_2 avec une petite concentration d'espèces molybdates réduites. Dans la première étape de leur mécanisme, CH_4 est ajouté au peroxyde pour former une espèce $Mo(OH)(OCH_3)$. Le formaldéhyde est ensuite formé par le transfert d'un atome d'hydrogène du méthylate au groupe hydroxyle. La désorption de formaldéhyde et de l'eau conduit aux produits finaux (Figure IV-13).

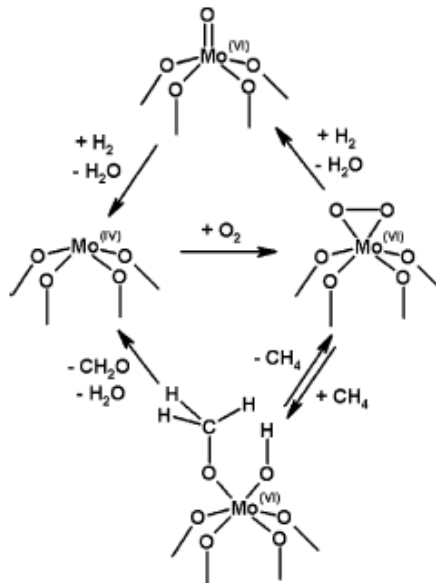


Figure IV-13 : Schéma réactionnelle proposé pour l'oxydation de CH_4 sur des sites MoO_x isolés par Ohler et Bell.

Les hétéropolyanions molybdophosphorique substitués par un métal de transition ($\text{PMo}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Zr}$) sont rapportés comme étant des catalyseurs actifs dans l'oxydation partielle du méthane [54-56]. Cependant, dans la littérature peu de travaux portent sur la fonctionnalisation du méthane en produits oxygénés sur les hétéropolyoxométallates. Par ailleurs, dans cette partie de travail, le composé SiMo_{11}V a été utilisé comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation partielle du méthane en méthanol et en formaldéhyde, en utilisant l'oxygène moléculaire et l'oxyde nitreux comme agents oxydants. Les chemins réactionnels de formation du méthanol et du formaldéhyde sont proposés en fonction de la réactivité et les caractéristiques du polyoxométallate.

IV-3.2. Effet de la conversion sur la sélectivité

La dépendance des sélectivités des produits en fonction du taux de conversion a été étudiée en faisant varier le temps de contact. Les sélectivités obtenues sont présentées en fonction de la conversion du méthane dans la figure IV-14. On peut voir que la sélectivité en méthanol et en CO_x change fortement avec l'augmentation de la conversion du méthane tandis que la sélectivité en formaldéhyde n'augmente que légèrement, passant d'environ de 13% à 18% quand la conversion du méthane passe de 6% à 9%. La sélectivité en méthanol diminue avec l'augmentation de la conversion du méthane, elle passe de 27% à 19%, contrairement à la sélectivité en CO_x qui augmente avec la conversion du méthane elle passe de 50% à 62% pour des conversions allant de 6 à 9%. Ces résultats indiquent que le méthanol est le produit principal dans l'oxydation du méthane, obtenu par une suite de réactions consécutives, ce dernier est oxydé à son tour en formaldéhyde. L'oxyde de carbone est ainsi un produit primaire, car il est formé avec une sélectivité importante, même au taux de transformation le plus bas mesuré. L'augmentation de la sélectivité de l'oxyde de carbone avec la conversion montre que le méthanol et / ou de formaldéhyde sont partiellement converti en oxyde de carbone.

La sélectivité en HCHO augmente avec la conversion, tandis que la sélectivité en CH_3OH évolue d'une manière opposée à la conversion. Il est évident que lors de la

réaction d'oxydation partielle du méthane des quantités élevées en CH₃OH et en HCHO ont été formées, ces produits ont été favorisés par un faible temps de contact. Quand le temps de contact augmente, la sélectivité des produits secondaires à savoir le CO et le CO₂ augmente.

Afin d'explorer les calculs théoriques de la voie de réaction proposées et des mesures spectroscopiques IR ont été combinées pour comprendre les structures de surface et les intermédiaires potentiels ^[57-61].

IV-4. 1. Mécanisme d'oxydation du méthane par N₂O

Il a été admis que l'oxydation sélective du méthane procède via le mécanisme d'oxydo-réduction, mais les voies et la distribution des produits dépend de la nature des catalyseurs et des conditions de réaction. Le mécanisme le plus revendiqué pour l'oxydation de CH₄ en méthanol et en formaldéhyde en utilisant l'oxyde nitreux comme agent oxydant, est composé d'une suite de réactions consécutives CH₄ → CH₃OH → CH₂O → CO → CO₂. Ceci indique que le méthanol peut être un précurseur de CH₂O

dans la réaction d'oxydation catalytique du méthane sur un catalyseur d'oxydes métalliques de transition. Dans le cas de l'oxydation catalytique du méthane par N_2O sur des catalyseurs hétéroplanioniques, nous avons proposé que le CH_4 est oxydé par des espèces de peroxyde MO_2 (a) formées par la réaction de N_2O avec un centre $M = O$ (Figure IV-15). L'espèce peroxydique MO_2 (a) formée à la surface du catalyseur peut être le site actif pour la formation du méthanol.

Dans la première étape du mécanisme, CH_4 réagit avec le peroxyde pour former une espèce $M(OH)(OCH_3)$ (b). Le méthanol est ensuite formé par le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydroxyle au groupe méthoxy (étape 3). Le groupe méthoxy de surface peut se décomposer à son tour en $HCHO$ adsorbé, la désorption du formaldéhyde et d'eau conduise aux produits finaux avec la réduction du catalyseur (étape 4). La réoxydation du catalyseur par N_2O restaure l'atome d'oxygène du réseau du site métallique M. Cette séquence peut être représenté par :

Des études in-situ par la spectroscopie Raman et IR ^[57-61], ont montré que l'oxydation du méthane sur les catalyseurs MoO_3 , ZrO_2 , $Fe_{0.5}Al_{0.5}PO_4$, Fe-ZSM-5, et les zéolite échangée par les ion Fe, des espèces peroxydiques ont été impliqués comme les

espèces actives de surface responsables de l'oxydation du CH_4 en CH_3OH et les produits intermédiaires de l'oxydation du CH_4 avec N_2O sont le méthoxy (CH_3O), le formaldéhyde (H_2CO), le dioxyméthylène (H_2COO), le formiate (HCOO), les bicarbonates ($\text{OC}(\text{OH})\text{O}$) et les espèces carbonates (CO_3). Sur la base de nos résultats expérimentaux, le méthanol, le formaldéhyde, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont obtenus par l'oxydation catalytique du méthane par l'oxyde nitreux et les données de la littérature, nous avons suggéré que l'oxydation partielle de CH_4 par un centre $\text{M} = \text{O}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni), aura lieu à travers le mécanisme hétérolytique et homolytique ^[59]. La réaction entre les espèces de peroxyde (a) et de CH_4 conduit à la formation de CH_3OH à travers le mécanisme homolytique selon la figure IV-13. Il existe deux voies possibles pour la formation du formaldéhyde. L'une via l'espèce méthoxy (a) et la seconde à travers la voie formiate (étape 7). Dans ce schéma (étape 7) le formaldéhyde, le CO et le CO_2 sont produites via l'intermédiaire méthylènebisoxo bidentate (H_2COO) (d) formé par déshydratation de l'espèce $\text{M}(\text{OH})(\text{OCH}_3)$ (b) (étapes 5 et 6). Les formiates de surface (e) peuvent se décomposer pour donner HCHO (étape 7) et CO (étape 8) ou peut être progressivement oxydé en bicarbonate adsorbé (g) et enfin en carbonates (i). Les espèces formiate monodentates (e) sont stables seulement à des basses températures et sont converties en espèces adsorbées stables à savoir les bicarbonates bicoordinés (g) formés à la surface du catalyseur. Ces espèces de carbone de surface peuvent être oxydées par le protoxyde d'azote pour produire des oxydes de carbone tels que proposés par la figure IV-15.

Les résultats cinétiques obtenus sur l'oxydation de CH_4 par le N_2O (Figures IV-7 et IV-8) ont montré que les oxydes de carbone sont probablement des produits primaires et peuvent également provenir du méthanol ou du formaldéhyde en tant que produits secondaires. La voie directe de formation des oxydes de carbone peut être liée à l'existence de sites de surface, où les intermédiaires oxygénés sont fortement adsorbés et ne peuvent se désorber dans la phase gazeuse. En revanche, la formation du méthanol ou du formaldéhyde correspondrait plutôt à des précurseurs oxygénés moins retenus à la surface du catalyseur qui se désorbent facilement.

IV-4.2. Mécanisme d'oxydation du méthane par l'oxygène moléculaire

Lorsqu'on utilise l'oxygène moléculaire comme agent oxydant, les espèces peroxydiques MO_2 ne sont pas générées à la surface des polyoxométallates, également les espèces CH_3O ne peuvent être produites directement par adsorption de CH_4 sur la surface du catalyseur. L'activation du CH_4 consiste plutôt en l'abstraction d'hydrogène par l'oxygène du réseau ($M = O$) [62-65]. Le rôle de l'oxygène du réseau a été confirmé par le marquage isotopique avec $Pd^{18}O/ZrO_2$ [65]. Il a été constaté qu'à $300^\circ C$, moins de 20% de CO_2 formé à partir d'impulsions de $CH_4/^{16}O_2$ qu'à partir de l'oxygène du réseau. A des températures plus élevées, l'échange d'oxygène du réseau et de CO_2 est si rapide, qu'elle n'a pas été possible de déterminer la quantité de CO_2 produite par le mécanisme d'oxydo-réduction. Il s'ensuit qu'un composé métal - méthyle est le plus probablement formé, où le groupe méthyle est chargé négativement. Par conséquent, la déshydrogénation oxydante (ODH) du méthane sur les polyoxométallates se déroule par des réactions parallèles et successives, avec le formaldéhyde comme produit principal le plus abondant comme le montre le chemin suivant :

Dans le schéma proposé, l'étape 1 implique l'activation de la liaison C-H dans le méthane en utilisant l'oxygène du réseau pour former l'espèce méthyle adsorbée et un groupe OH (a). L'étape 2 implique la recombinaison d'un groupe OH et CH_3 pour former du méthanol, en laissant derrière une lacune d'oxygène. La chimisorption dissociative irréversible de O_2 réoxyde alors les centres de M réduits pour former des

oxydes M= O requis pour un nouveau cycle catalytique. Ce mécanisme dite de Mars - van Krevelen ressemble à celui impliqué dans l'ODH de l'éthane et du propane sur les catalyseurs VOx et MoOx. Dans l'étape 3, le groupe méthyle de (a) réagit avec le groupe OH vicinal pour former un carbène (b) , par l'intermédiaire de l'élimination de l'eau . Une oxydation supplémentaire conduirait à la formation du dioxométhylène (d) (étape 4) , puis au formiate (e) (étape 5) , deux grands intermédiaires de réaction pour l'oxydation partielle du méthane sur des catalyseurs polyoxométallates . HCHO et CO seraient formés principalement par l'intermédiaire de la décomposition du formiate (e) comme le montre les étapes 6 et 7. D'autre part, le formiate de surface peut en outre être oxydé en hydroperoxyde vicinal et en formiate (f), qui se décompose soit en CO et H₂O par déshydratation ou en carbonate de surface (g) (étape 10) après déshydrogénation.

Il est évident que la sélectivité en formaldéhyde dépend des vitesses relatives de la décomposition et de l'oxydation du formiate de surface, qui varient en fonction des conditions de réaction, la température et la nature du catalyseur et le rapport de CH₄/O₂. L'espèce superoxyde O²⁻ est connue pour être très réactif et capable de promouvoir l'oxydation profonde des hydrocarbures en COx. La différence dans la sélectivité des composés oxygénés avec le composé CsPW₁₁Fe est attribuée à des changements dans la structure du fer. Il a été suggéré que des espèces Fe tétraédrique est un site actif pour l'oxydation sélective du méthane en méthanol sur les catalyseurs à base de phosphate de fer ^[66].

IV-5 Conclusions

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre montre que les oxydes issus des hétéropolycomposés sont capables d'activer la liaison C-H du méthane avec un rendement élevé contrairement aux oxydes métalliques correspondants. Les tests catalytiques ont permis de cerner l'influence de la température, de la nature de l'atome de coordination ainsi que l'influence de la nature de l'agent oxydant. L'ion V⁵⁺ a conduit à un hétéropolycomposé plus sélectif en C₁-oxygénés. La substitution de l'hétéroatome Si par P et de l'atome de coordination Mo par W conduit à une chute dans l'activité catalytique des sels CsSiMo₁₁M (M=Fe, Ni et Co). Les meilleures

sélectivités en méthanol sont obtenues sous atmosphère de N_2O tandis que les meilleures conversions sont obtenues avec l'oxygène moléculaire.

L'étude cinétique a montré que pour des pressions partielles comprises entre 0,1 et 0,5 bar, la réaction d'oxydation partielle du méthane est d'ordre 1 en méthane et d'ordre 0 en oxygène, d'ordre 0,5 en méthane et d'ordre 1 en oxyde nitreux. Pour des pressions partielles comprises entre 0,5 et 1 bar, elle est d'ordre 2 en méthane et d'ordre 0,5 en oxygène, d'ordre 1 en méthane et d'ordre 0,5 en oxyde nitreux.

L'étude mécanistique par la variation des sélectivités en fonction de la conversion montre que le formaldéhyde est issu du méthane via le méthanol.

Références Bibliographiques du Chapitre IV

- [¹] J. M. Tatibouet, Appl. Catal., A 148(1997)213.
- [²] E. Troconi, A. S. Elmi, N.Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, P. Tittarelli, Ind. Eng. Chem. Res.,26(1987)1269.
- [³] M. Qian, M.A. Liauw, G. Emig, Appl. Catal., A 238(2003)211.
- [⁴] J.S. Chung, R. Miranda, C.O. Bonnett, J. catal.,114(1988)398.
- [⁵] J. M. Tatibouet, H. Lauron-Pernot, J. Mol. Catal.A : Chem., 171(2001)205.
- [⁶] Sohrabi Morteza , Vafajoo Leila, J. Chil. Chem. Soc. 54 (2009)129.
- [⁷] Raja R.; Ratnasamy P. Appl catal. A 158 (1997) L7-L15.
- [⁸] Y. Wang and K. Otsuka, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91(1995)3953.
- [⁹] H. Zhang, P. Ying, J. Zhang, C. Liang, Z. Feng and C. Li, Stud. Surf. Sci. Catal, 147 (2004)547.
- [¹⁰] Q. Zhang, D. He and Q. Zhu, J. Nat. Gas Chem. 12(2003)81.
- [¹¹] T. Shimamura, K. Okumura, K. Nakagawa, T. Ando, N-O. Ikenga, T. Suzuki, J. Mol. Catal. A: Chem. 211(2004)97.
- [¹²] DTW. Larkin, LL. Lobban and RG. Mallinson, Ind. Eng. Chem. Res. 40(2001)1594.
- [¹³] J-S. Min, H. Ishige, M. Misono and N. Mizuno, J. Catal. 198(2001)116.
- [¹⁴] W. Keim, Pure & AppL. Chem. 58(1986)825.
- [¹⁵] F. Li, G. Yuan and F. Yan, Appl. Catal. A: Gen. 335(2008)82.
- [¹⁶] J.A Barbero, M.A Bañares, M.A Peña and J.L.G Fierro, Catal. Today. 71(2001)11.
- [¹⁷] J. A. Barbero , M. C. Alvarez , M. A. Bañares , M. A. Peña and J. L. G. Fierro, Chem. Commun. 11(2002)1184.
- [¹⁸] I.Bar-Nahum , A. M. Khenkin , and R. Neumann , J. Am. Chem. Soc. 126(2004)10236.
- [¹⁹] C.J. Jones, D. Taube, V.R. Ziatdinov, R.A. Periana, R.J. Nielsen and J. Oxgaard, A. Goddard III, (2004)4626.
- [²⁰] B. Michalkiewicz, Appl. Catal. A: Gene. 307(2006)270.
- [²¹] A.Sen, M. A. Benvenuto , M. Lin , A. C.Hutson, N.Basickes, J. Am. Chem.Soc. 116 (1994)998.
- [²²] C.F. Cullis and D.E. Keene, J. Catal. 19(1970)378.
- [²³] S.A. Tungatarova, G.A. Savelieva, A.S. Sass and K. Dosumov, Stud. Surf. Sci. Catal. 147(2004)517.
- [²⁴] A. Donazzi, A. Beretta, G. Groppi, P.Forzatti , J. Catal. 255(2008)259.
- [²⁵] Y. Loua, Q. Tang, Appl. Catal. A: Gen. 350(2008)118.

- [26] B. Michalkiewicz, Appl. Catal. A: Gen. 277(2004)147.
- [27] H. Basch, K. Mogi, D.G. Musaev and K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 121(1999)7249.
- [28] R. Balasubramanian, S.M. Smith, S. Rawat, L.A. Yatsunyk, T.L. Stemmler, A.C. Rosenzweig, Nature 465(2010)115.
- [29] S. K. Dubey, A.S.K. Sinha and J.S. Singh, J. Am. Chem. Soc. 124(2002)347.
- [30] O.V. Krylov, Catal. Today. 18(1993)209.
- [31] M.J. Brown and N.D. Parkyns, Catal. Today. 8(1991)305.
- [32] H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson and J.H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc. 106(1984)4117.
- [33] M.N. Blanco and H.J. Thomas, J. Catal. 95(1985)501.
- [34] N. D. Spencer, J. Catal. 109(1988)187.
- [35] N.D. Spencer, J. Catal. 116(1989)399.
- [36] H. Launay, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, J. Catal. 246(2007)390.
- [37] A. Parmaliana, F. Arena, J. Catal. 167(1997)57.
- [38] J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner, Nature. 348(1990)428.
- [39] R.G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C.-B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M.M. Bhasin, Catal. Today. 37(1997)1.
- [40] A.W. Sexton, B. Kartheuser, C. Batiot, H.W. Zanthoff, B.K. Hodnett, Catal. Today. 40(1998)245.
- [41] G. Fratesi, P. Gava, S. de Gironcoli, J. Phys. Chem. C. 111(2007)17015.
- [42] J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 106(2009)18908.
- [43] M.H. Groothaert, P.J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, J. Am. Chem. Soc. 127(2005)1394.
- [44] P.J. Smeets, M.H. Groothaert, R.A. Schoonheydt, Catal. Today. 110(2005)303.
- [45] P. Pantu, S. Pabchanda, J. Limtrakul, Chem. Phys. Chem. 5(2004)1901.
- [46] R.L. McCormick, G.O. Alptekin, D.L. Williamson, T.R. Ohno, Top. Catal. 10(2000)115.
- [47] K. Otsuka, Y. Wang, I. Yamanaka, A. Marikawa, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 89(1993)4225.
- [48] C.R.F. Lund, Catal. Lett. 12(1992)395.
- [49] S.Y. Chen, D. Willcox, Ind. Eng. Chem. Res. 33(1994)832.
- [50] K-i Fujimoto, F.H. Ribeiro, M. Avalos-Borja, E. Iglesia, J. Catal. 179(1988)431.
- [51] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal. 112(1988)320.
- [52] Mackie, J.C. Catalysis Reviews - Science and Engineering, 33(1-2): (1991) 169.

- ^[53] Nicholas Ohler and Alexis T. Bell , J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 2700.
- ^[54] A.V. de Vekki , S.T. Marakaev, Russ. J. Appl. Chem. 82(2009)521.
- ^[55] F.Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 9(1996)25.
- ^[56] C. Brevard, R. Schimpf, G. Tourne, C. M. Tourne, J. Am. Chem. Soc. 105(1983)7059.
- ^[57] J.E. Toth, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 256(1988)361.
- ^[58] K. T. Jung, A. T. Bell, J. Catal. 204(2001)339.
- ^[59] K. D. Jung, A.T. Bell, J. Catal. 193(2000)207.
- ^[60] S. Kameoka, T. Nobukawa, S.I. Tanaka, S.I. Ito , K. Tomishige, K. Kunimori, Phys. Chem. Chem. Phys. 5(2003)3328.
- ^[61] G. Berlier, G. Spoto, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, Microchem. J. 71(2002)101.
- ^[62] E.P.J. Mallens, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, J. Catal. 160(1996)222.
- ^[63] B. Irigoyen , N. Castellani, A. Juan, J. Mol. Catal. A: Chem. 129(1998)297.
- ^[64] V.D. Sokolovskii, S.M. Aliev, O.V. Buyevskaya, A.A. Davydov, Catal.Today. 4 (1989)293.
- ^[65] C.A. Müller, M. Maciejewski, R.A. Koepfel, R. Tschan, A. Baiker, J. Phys. Chem. 100(1996)20006.
- ^[66] K. Otsuka, Y. Wang, Appl. Catal. A: Genv. 222 (2001)145.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé la structure des hétéropolyanions de type Keggin SiMo_{12} , SiMo_{11}M et PW_{11}M modifiés par les ions W^{6+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+} . Leurs propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction d'oxydation directe du méthane en produits oxygénés. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1- La synthèse des catalyseurs a été effectuée en solution à partir de mélange d'un molybdates de sodium et de silicates de sodium acidifié par l'acide nitrique ou à partir de lacunaires $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}$ où $\text{X} = \text{Si}$ ou P et $\text{M} = \text{W}$ ou Mo . Le vanadium, le tungstène, le fer, le nickel et le cobalt ont été introduits sous forme d'atomes de coordination. D'un point de vue moléculaire, la présence de l'entité de Keggin XM_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge, Raman, UV et par diffraction des rayons X.

2- L'étude par analyse thermogravimétrique a montré que les hétéropolysels CsSiMo_{12} , $\text{CsSiMo}_{11}\text{W}$, $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$ et CsPW_{11}M avec $\text{M} = \text{Fe}$, Ni et Co sont stables thermiquement jusqu'à une température de l'ordre de 520°C . Cependant, les sels $\text{CsSiMo}_{11}\text{M}$ avec $\text{M} = \text{Fe}$, Ni et Co sont thermodynamiquement instables. Par ailleurs, les HPCs après test (650°C) tous se trouvent sous forme de mélange d'oxydes.

3- Les vagues de réduction obtenues par la voltampérométrie cyclique dépendent de la composition de l'hétéropolycomposé.

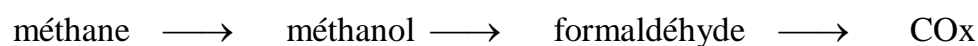
4- Les produits de l'oxydation partielle du méthane sur nos catalyseurs sont le méthanol, le formaldéhyde et les oxydes de carbone (CO_x). Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, de la nature de l'agent oxydant et de la nature de l'ion de coordination ou de l'hétéroatome dans la structure polyanionique. Les sélectivités les plus élevées en méthanol et en formaldéhyde sont obtenues sur les hétéropolysels $\text{CsSiMo}_{11}\text{V}$. L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude montre que les oxydes issus de la décomposition des HPC sont capables de fonctionnaliser le méthane avec un rendement élevé par rapport aux résultats obtenus

sur les oxydes classiques. En outre, la structure de Keggin jouerait un rôle important car elle semble être liée directement à l'augmentation de la sélectivité en produits oxygénés.

5- Les tests catalytiques ont permis de cerner précisément l'influence de la température, de la nature de l'atome de coordination ainsi que l'influence de la nature de l'agent oxydant. Les tests catalytiques concernant l'influence de l'atome de coordination ont mis en évidence une amélioration de l'activité avec le vanadium. L'ion V^{5+} conduirait pour sa part à un HPC plus sélectif en méthanol à 600°C et en formaldéhyde à 650°C. La substitution de l'hétéroatome Si par P et de l'atome de coordination Mo par W conduit à une chute dans l'activité catalytique des sels $CsSiMo_{11}M$ (M=Fe, Ni et Co).

L'utilisation de N_2O comme agent oxydant améliore les sélectivités en méthanol, mais les meilleures conversions sont obtenues avec l'oxygène moléculaire.

6- Une étude mécanistique sur le catalyseur le plus sélectif en produits oxygénés par la variation des sélectivités en fonction de la conversion montre que le formaldéhyde est issu du méthane via le méthanol :



7- Une étude cinétique montre que les ordres par rapport au méthane et par rapport à l'agent oxydant dépendent fortement des pressions partielles de ces derniers. L'énergie d'activation déterminée dans le cas du catalyseur le plus actif et sélectif dans cette réaction ($CsSiMo_{11}V$) serait de l'ordre de 260 $Kj.mol^{-1}$.

Annexe A : Techniques De Caractérisation

1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés en transmission sur un appareil FTIR 800. SHIMADZU entre 400 et 4000 Cm^{-1} . Les échantillons sont broyés dans du KBr à raison de 1mg de catalyseur pour 200mg de KBr. Des pastilles de poudres ont été comprimées à 80 KN. L'acquisition des interferogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par micro-ordinateur incorporé au spectromètre.

2. Spectroscopie UV-Visible

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie UV-Visible a été effectuée sur un spectrophotomètre UV-1601PC-SHIMADZU sur des solutions diluées (10^{-5} M) avec comme solvant un mélange hydro-organique acétonitrile/eau (50%, 50% en volume).

3. Spectroscopie Raman

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine 200 - 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Raman, de type Kaiser Optical Systems Hololab 5000R, équipé d'une diode laser Invectus ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$, $P=400 \text{ mW}$) et d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Devices). Le faisceau de lumière monochromatique polarisé émis par un laser Argon ajusté à 10mW, est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope (de type Olympus BX 60). L'échantillon finement broyé est mis sur une lame en verre en formant une fine couche. Le spectre de lumière diffusée est dispersé par un système de trois réseaux optiques successifs et analysé en intensité par un détecteur CCD multi canal permettant l'enregistrement des fréquences. Le réglage du spectromètre est testé sur la position de la bande du silicium (514,5 nm), obtenue avec un monocristal de haute qualité. La résolution spectrale est de 2 Cm^{-1} par pixel avec des fentes d'entrée de 50 μm .

4. Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8ADVANCE-SIEMENS qui comprend un tube scellé à anode de cuivre alimenté par une haute tension (50KV, 35mA) et émettant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$), un goniomètre automatique vertical équipé d'un scintillateur NaI comme détecteur, un monochromateur courbe en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur, et un micro-ordinateur pour le pilotage du goniomètre et l'exploitation des mesures. Les conditions générales d'acquisition correspondent à une plage angulaire de 3 à 80° (2 θ) avec un pas de 0,02° (2 θ). Les diffractogrammes ont été traités avec le fichier A.S.T.M.

5. Analyse thermique (ATG - ATD)

Les mesures d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique ont été effectuées sur un appareil TA SDT Q 600. L'échantillon (environ 20 mg) a été placé dans un creusé en platine, un deuxième creuset en platine vide servant de référence. Le système a été mis sous flux d'azote (100 mL/min). L'échantillon a été chauffé jusqu'à 550°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Annexe B : Test Catalytique

1- Le Montage Expérimental

1 -1 . Descriptif du montage

Un schéma détaillé du montage expérimental est présenté sur la figure B-1. Il peut être divisé en trois parties : la partie « alimentation », la partie « réaction » et la partie « analyse ».

Pendant un test catalytique, une masse d'environ 0,3g de catalyseur placée sur le fritté d'un réacteur de forme U en inox , est chauffée préalablement sous courant d'oxygène jusqu'à la température de réaction (600 et 650°C). Le réacteur est placé verticalement à l'intérieur d'un four cylindrique relié directement à un régulateur lecteur de température qui permet de connaître la température à l'intérieur du four. Le débit du mélange réactionnel (CH_4 + agent oxydant) est de 1.5 l/h. Le réactif restant et les produits formés sont analysés à l'aide d'un chromatographe de type GC-14 B de marque SHIMADZU (FID, TCD). Les chromatogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un intégrateur C- R8 A. Chromatopac de marque SHIMADZU. Le tableau B-1 présente les produits détectés avec leurs temps de rétention. Les chromatogrammes des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation partielle du méthane sont reportés dans la figure B-2.

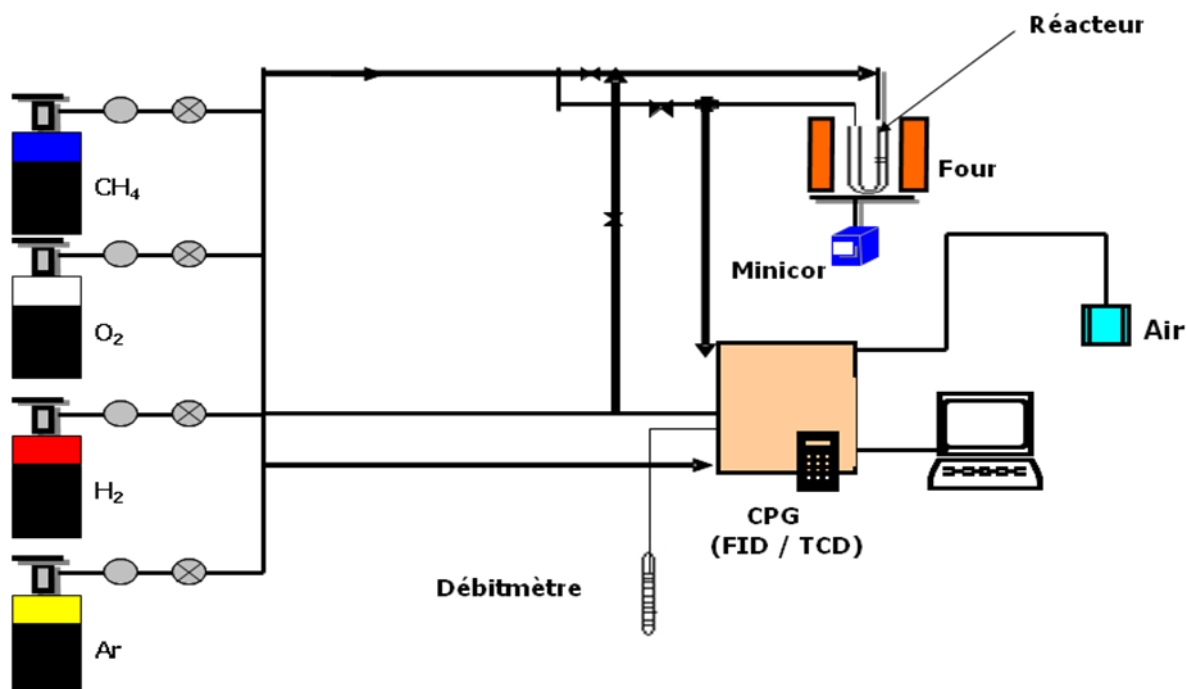


Figure B-1 : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'oxydation partielle du méthane.

2- Procédure Expérimentale

2-1. Activation des catalyseurs

Avant chaque réaction une nouvelle charge catalytique de 0,3g est chauffée sous un courant d'oxygène jusqu'à atteindre la température de réaction, avec une montée en température de 10°C par minute.

2-2. Conditions de la réactivité

Après prétraitement, le gaz prétraitant est remplacé par le mélange réactionnel avec un débit total de 2l/h et une pression partielle du méthane et de l'agent oxydant de 1 bar. A la sortie du réacteur, les produits et le réactif restant sont séparés et analysés par chromatographie en phase gazeuse (FID, TCD). Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Phase stationnaire : PORAPAK Q 80 / 100.

Colonne: en acier inoxydable.

Longueur: 6m.

Diamètre: 2mm.

Température de l'injecteur : 180°C

Température du détecteur : 180°C

Température de la colonne : 70°C

Débit du mélange réactionnel : 2 l/h

Débit du gaz vecteur (Ar) : 2 l/h.

Tableau B-1 : Temps de rétention des produits de l'oxydation partielle du méthane.

Composé	TCD					FID		
	CO	O ₂	CH ₄	CO ₂	N ₂ O	CH ₄	H ₂ CO	CH ₃ OH
t _R (min)	1,7	1,9	2,4	3,5	4,3	3,3	6,5	7,9

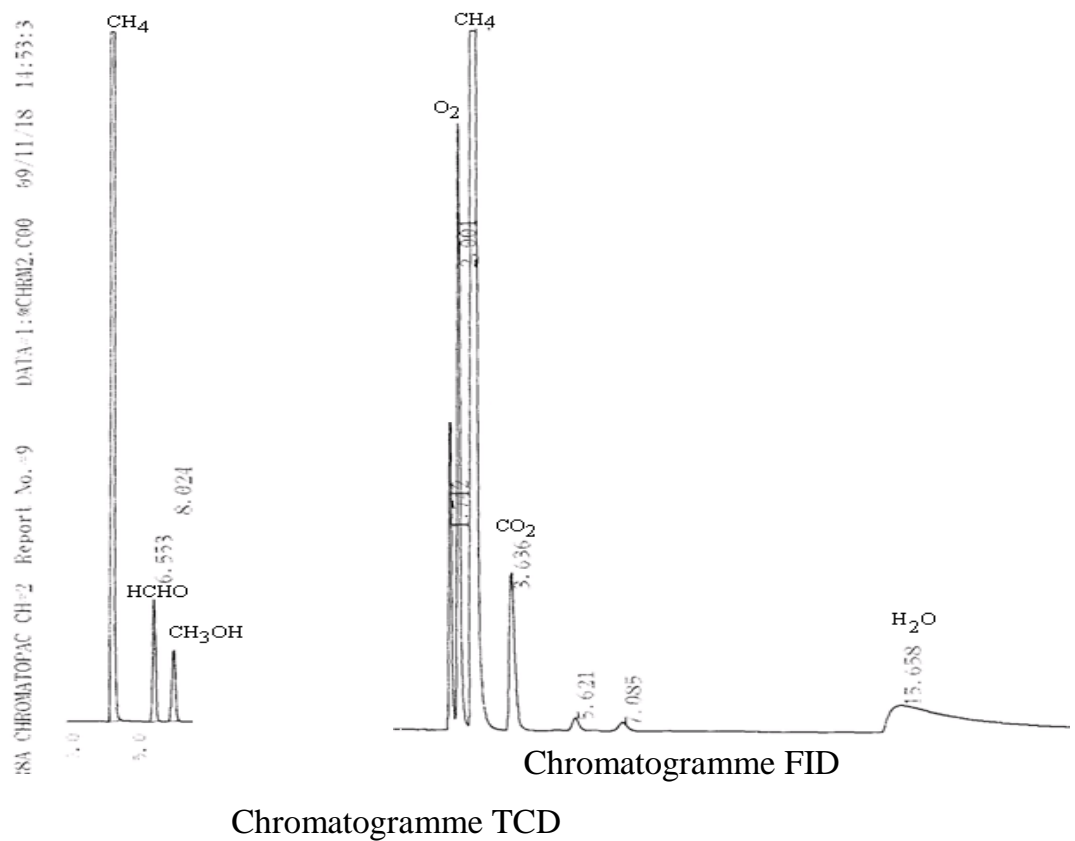


Figure B -2 : Chromatogrammes des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation partielle du méthane.

3- Etalonnage Chromatographique

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

3 -1 Calcul des facteurs de réponse K_f :

Le facteur de réponse d'un composé « i » est par définition la réponse du chromatographe vis-à-vis de ce composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (réactifs et produits).

On le définit par : $K_f = (X_i / S_i) * 10^6$

Avec :

X_i : % du composé « i » dans le mélange étalon.

S_i : surface du pic du composé « i » donné par l'intégrateur.

3 -2. Détermination des facteurs de réponse des produits de la réaction d'oxydation partielle du méthane

L'étalonnage du méthane a été réalisé par injection directe de la bouteille. Pour l'analyse des produits de la réaction on reste dans les mêmes conditions d'analyse que celles utilisées pour le réactif.

Tableau B-2 : Facteur de réponse K_f (i) du méthane et des produits de réaction d'oxydation partielle du méthane.

Composé	méthane	méthanol	formaldéhyde	dioxyde de carbone
K_f (i)	0,94	1,04	1	1

4-Calcul des paramètres de réactivité

Pour évaluer les résultats des tests catalytiques, nous avons utilisé les définitions suivantes :

4 -1. Taux de conversion :

Le taux de conversion ou taux de transformation globale noté TTG est défini par le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées et le nombre de moles de réactif introduites dans le réacteur.

$$\text{TTG (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de réactif transformées}}{\text{Nombre de moles de réactif introduites}} \times 100$$

4- 2. Taux de transformation en produit « i » :

Le taux de transformation en composé « i » (noté TTi) est le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées en composé « i » et le nombre de moles de réactif introduites.

$$\text{TTi (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles du composé "i"formées}}{\text{Nombre de moles de réactif introduites}} \times 100$$

4 -3 . La sélectivité :

La sélectivité d'un catalyseur en un produit « i » est définie comme étant le rapport entre le nombre de moles de réactif transformées en composé « i » et le nombre de moles de réactif transformées en produits.

$$\text{Si (\%)} = \frac{\text{TTi}}{\text{TTG}} \times 100$$

RESUME

Au cours de ce travail de thèse, nous avons préparé et caractérisé la structure des hétéropolyanions de type Keggin, à savoir SiMo_{12} , SiMo_{11}M et PW_{11}M modifiés par les ions W^{6+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+} . Leurs propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction d'oxydation directe du méthane en produits oxygénés sous atmosphère d'oxygène moléculaire ou d'oxyde nitreux à 600 et 650°C.

Les tests catalytiques ont permis de cerner précisément l'influence de la température, de la nature de l'atome de coordination ainsi que l'influence de la nature de l'agent oxydant. L'étude mécanistique sur le catalyseur le plus sélectif en produits oxygénés montre que le formaldéhyde est issu du méthane via le méthanol. L'étude cinétique montre que les ordres par rapport au méthane et par rapport à l'agent oxydant dépendent fortement des pressions partielles de ces derniers.

Mots clés: Méthane, Méthanol, Formaldéhyde, Oxygénés, Oxydation partielle, Polyoxométallates.

ABSTRACT:

In this thesis, we prepared and characterized the structure of Keggin type heteropolyanions, namely SiMo_{12} , SiMo_{11}M PW_{11}M and modified by the W^{6+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions. Their catalytic properties were tested via the direct oxidation reaction of methane into oxygenated products under molecular oxygen atmosphere or nitrous oxide at 600 and 650°C.

The catalytic tests were performed to precisely determine the influence of the temperature, the nature of the coordinating atom and the influence of the nature of the oxidizing agent. The mechanistic study of the most selective catalyst with regard to the oxygenated products shows that the formaldehyde is derived from methane via methanol. The kinetic study shows that the orders with respect to the methane and the oxidizing agent are highly dependent on the partial pressures of these reactants.

Keywords: Methane, Methanol, Formaldehyde, Oxygenates, Partial oxidation, Polyoxometalates.