N° d'ordre :

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

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présentée par :

Mr CHEKNOUN Salem

Thème

Valorisation de CO_2 : Etude de la Réaction CO_2/H_2 et CO_2/Hydrocarbures sur les Polyoxométallates

Devant le jury d'examen composé de :

Mr.	**Ahmed ADKHIS**	**Professeur,**	**UMMTO**	**Président**
Mr.	**Smain HOCINE**	**Professeur,**	**UMMTO**	**Rapporteur**
Mme.	**Tassadit MAZARI**	**MCA,**	**UMMTO**	**Examinatrice**
Mme	**Aicha BENAMAR**	**MCA,**	**USTHB**	**Examinatrice**
Mr	**Abdelhamid DJAIDJA**	**Professeur,**	**Université de Bouira**	**Examinateur**
Mr	**Ahcène SOUALAH**	**Professeur,**	**Université de Bejaia**	**Examinateur**

A mes parents

A ma femme

A mes deux filles LILIA et MAYSSEN

A mes frères et sœurs

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été dirigée par **Monsieur Smain HOCINE,** *Professeur à l'Université de Tizi Ouzou, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur Ahmed ADKHIS,** *Professeur à l'Université de Tizi Ouzou, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

J'exprime toute ma gratitude à l'égard **Madame Tassadit MAZARI,** Maitre de Conférences *à l'Université de Tizi Ouzou, d'avoir accepté de juger ce travail.*

Je remercie **Madame Aicha BENAMAR,** Maitre de Conférences *à l'USTHB pour avoir accepté de faire partie du Jury.*

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Abdelhamid DJAIDJA,** *Professeur à l'Université de Bouira, pour sa participation au jury de ma thèse.*

J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Ahcène SOUALAH,** *Professeur à l'Université de Bejaia pour sa participation à mon jury de thèse.*

Et enfin un immense merci à ma femme ; ***MANSOURI Sadia*** *qui a vécu cette thèse ‹de l'intérieur› en m'accompagnant dans les creux et les sommets de la vague.*

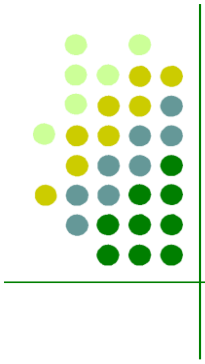


TABLE DES MATIERES

Table des matières

Liste des figures ……i

Liste des tableaux……iii

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1- UTILISATION DE CO_2 COMME SOURCE D'OXYGENE (OXYDANT DOUX) ... 3

I.1. 1- Introduction 3

I.1.2- Avantages de CO_2 comme oxydant doux dans les réactions d'ODH 3

I.1. 3- Oxydéshydrogénation des alcanes par CO_2 4

I.1. 3.1- Oxydéshydrogénation du propane (C_3H_8) par CO_2 6

I.1. 3.2- Oxydéshydrogénation du cyclohexène 7

I.1. 3.3- Oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène par CO_2 8

I.2- UTILISATION DE CO_2 COMME SOURCE DE CARBONE METHANATION ... 15

I.2.1- Introduction 15

I.2. 2- Méthanation du CO_2 (réaction de Sabatier) 16

I.3- LES POLYOXOMÉTALLATES 19

I.3.1- Introduction 19

I.3.2- Structure des polyoxométallates 20

I.3.3- Structure des polyoxométallates de type Keggin 23

I.3.3.1- Hétéropolyanion de type Keggin (structure primaire) 23

I.3.3.2- Structure secondaire 26

I.3.4- Description de la synthèse des hétéropolyanions 26

I.3.4.1- Synthèse des hétéropolyacides 27

I.3.4.2- Synthèse des hétéropolysels 28

I.3.5- Propriétés des polyoxométallates 29

I.3.5.1- Propriétés Acido-basiques 29

I.3.5.2- Propriétés redox 30

I.3.5.3- Stabilité thermique 32

I.3.5.4- Propriétés catalytiques 33

I.3.6 - Classement des réactions en catalyse 38

I.3.6.1- Réactions de surface (surface-type) 38

I.3.6.2- Réaction de cœur de type I (bulk type I) 39

I.3.6.3- Réaction de type II (bulk type II) 39

I.3.7- Conclusion sur les HPAs 40

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 41

CHAPITRE II:

POLYOXOMETALLATES : SYNTHESE ET CARACTERISATIONS

II. 1- Introduction 48

II. 2- Synthèse des catalyseurs 49
II.2.1- Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$ 49
II.2.2- Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{11}WO_{40}$, $13H_2O$ 50
II.2.3- Synthèse de l'hétéropolysel $K_3PMo_{11}WO_{40}$ 50
II.2.4- Synthèse de l'hétéropolysel $K_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo_{11}WO_{40}$ 51
II.2.5- Synthèse du sel silicotungstique monosubstitué par ruthénium 51

II.3- Caractérisation des catalyseurs 53
II.3.1- Caractérisation des catalyseurs phosphomolybdiques 53
II.3.2- Caractérisation du sel silicotungstique mono substitué par Ru^{III} 65

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 70

CHAPITRE III : TESTS CATALYTIQUES

III.A - UTILISATION DE CO_2 COMME AGENT OXYDANT 72

III.A .1- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH du propane 72
III.A .1.1- Introduction 72
III.A .1.2- Conditions opératoires 73
III.A .1.3- Etude de la mise en régime des catalyseurs 73
III.A .1.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique 75
III.A .1.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique de $KFePMo_{11}W$ 76
III.A .1.6- Etude mécanistique 79
III.A .1.7- Conclusion 83

III.A .2- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH du cyclohexène 84
III.A .2.1- Introduction 84
III.A .2.2- Conditions opératoires 84
III.A .2.3- Etude de la mise en régime des catalyseurs 85
III.A .2.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique 87
III.A .2.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique de $KFePMo_{11}W$ 88
III.A .2.6- Etude mécanistique 91

III.A .3- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH de l'éthylbenzène 96
III.A .3.1- Introduction 96
III.A .3.2- Conditions opératoires 98
III.A .3.3- Etude de la mise en régime des catalyseurs 99
III.A .3.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique 101
III.A .3.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique 104

III.B- METHANATION DE CO_2 110

III.B .1- Introduction..... 110

III.B .2- Conditions opératoires 111

III.B.3- Etude de la mise en régime du catalyseur..... 112

III.B.4- Effet de la température de réaction 112

III.B.5- Effet du débit du mélange réactionnel 114

III.B.6- Effet du rapport H_2 :CO_2 116

III.B.7- Effet de la conversion sur la sélectivité 119

III.B.8- Mécanisme de l'hydrogénation de CO_2 120

III.B.9- Conclusion 122

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 124

CONCLUSION GENERALE 126

ANNEXE..…….…….…… .**129**

Liste des figures et tableaux

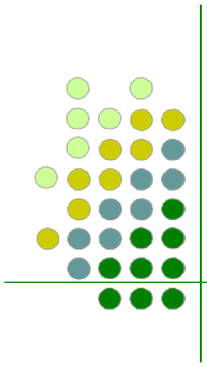
Liste des figures :

Chapitre I		page
Figure I. 1 :	Schéma des mécanismes proposés pour la méthanation de CO_2	**18**
Figure I.2 :	Représentation atomique de l'unité fondamentale MO_6	**20**
Figure I.3 :	Octaèdres reliés par : (**A**) les sommets ;(**B**) les arêtes ;(**C**) les faces	**21**
Figure I.4 :	Représentation polyédrique de certaines structures des POMs	**22**
Figure I.5 :	Représentation polyédrique **(a)** et atomique **(b)** de la structure de Keggin	**23**
Figure I.6 :	Les différents isomères de l'anion $\mathbf{(XM_{12}O_{40})^{n-}}$	**24**
Figure I.7 :	Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin	**25**
Figure I.8 :	**(a)** Représentation polyédrique de l'anion de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ **(b)** structure secondaire des hétéropolyacides	**26**
Figure I.9 :	Mécanisme de réduction de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par le dihydrogène proposé par Misono	**31**
Figure I.10 :	Potentiels de réduction des HPA de type Keggin déterminés par méthode électrochimique	**32**
Figure I.11 :	Schéma de la réaction de surface sur les polyoxométallates	**38**
Figure I.12 :	Schéma de réaction de cœur de type I sur les polyoxométallates	**39**
Figure I.13 :	Schéma de réaction de cœur de type II sur les polyoxométallates	**40**
Chapitre II		
Figure II.1 :	Structure de l'anion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$	**50**
Figure II.2 :	Structure de l'anion $(PMo_{11}WO_{40})^{3-}$	**50**
Figure II.3 :	Structure du lacunaire α-$SiW_{11}O_{39}^{7-}$	**51**
Figure II.4 :	Structure de l'anion $(SiW_{11}O_{39}Ru^{III})^{5-}$	**52**
Figure II.5 :	Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin	**54**
Figure II.6 :	Spectres IR: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$	**54**
Figure II.7 :	Molécules d'eau du réseau de l'hétéropolyanion de Keggin	**55**
Figure II.8 :	Spectre UV–Vis : a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$	**57**
Figure II.9 :	Diffractogrammes: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$	**59**
Figure II.10 :	Structure cubique $K_3PMo_{11}WO_{40}$	**60**
Figure II.11 :	Spectre RMN ^{31}P: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$,d) $KFePMo_{11}W$	**60**
Figure II.12 :	Spectres infrarouge de $K_8(\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39})$ et $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**65**
Figure II.13 :	Spectres UV-Visible de Cs_5 $SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**66**
Figure II.14 :	Diffractogramme de Cs_5 $SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**67**
Chapitre III		
Figure III.1 :	Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à 380°C	**74**
Figure III.2 :	Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à 400°C	**74**
Figure III.3 :	Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à 420°C	**75**
Figure III.4 :	Evolution de la conversion du propane sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à 380°C	**77**
Figure III.5 :	Evolution de la conversion du propane sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à 400°C	**77**
Figure III.6 :	Evolution de la conversion du propane sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à 420°C	**78**
Figure III.7 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de CO_2 sur $KFePMo_{11}W$	**79**
Figure III.8 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de O_2 sur $KFePMo_{11}W$	**80**

Figure III.9 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de N_2O sur $KFePMo_{11}W$	**80**
Figure III.10 :	Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à 250°C	**85**
Figure III.11 :	Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à 300°C	**86**
Figure III.12 :	Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à 350°C	**86**
Figure III.13 :	Evolution de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à 250°C	**89**
Figure III.14 :	Evolution de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à 300°C	**89**
Figure III.15 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de CO_2 sur $KFePMo_{11}W$	**91**
Figure III.16 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de N_2O sur $KFePMo_{11}W$	**92**
Figure III.17 :	Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de O_2 sur $KFePMo_{11}W$	**92**
Figure III.18 :	Mécanisme proposé pour l'oxydéshydrogénation du cyclohexène en benzène	**94**
Figure III.19 :	Mécanisme propose pour l'ODH du cyclohexène par le mécanisme Mars Van Krevelen (mécanisme redox)	**95**
Figure III.20 :	Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 comme agent oxydant à T=300°C	**99**
Figure III.21 :	Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 comme agent oxydant à T=350°C	**100**
Figure III.22 :	Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 comme agent oxydant à T=400°C	**100**
Figure III.23 :	Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO_2	**110**
Figure III.24 :	Evolution de la conversion de CO_2 en fonction du temps entre 200 et 450°C	**112**
Figure III.25 :	Effet de la température sur la conversion de CO_2 sur $CsSiW_{11}Ru$	**113**
Figure III.26 :	Effet de la température sur la sélectivité de CH_4 et CO sur $CsSiW_{11}Ru$	**114**
Figure III.27 :	Effet du débit sur la conversion du CO_2 sur $CsSiW_{11}Ru$	**115**
Figure III.28 :	Effet du débit sur la sélectivité du CH_4 sur $CsSiW_{11}Ru$	**116**
Figure III.29 :	Effet du rapport H_2/CO_2 sur la conversion du CO_2	**117**
Figure III.30 :	Effet du rapport H_2/CO_2 sur la sélectivité du méthane	**117**
Figure III.31 :	Evolution des sélectivités en CH_4 et en CO en fonction de la conversion du CO_2	**119**

Liste des tableaux :

Chapitre I		page
Tableau I. 1 :	Réactions catalysées en milieu acide par les hétéropolycomposés (En homogène)	**34**
Tableau I.2 :	Réactions d'oxydation catalysées par les hétéropolycomposés (En homogène)	**35**
Tableau I.3 :	Réactions catalysée en milieu acide par les hétéropolycomposés (En hétérogène)	**36**
Tableau I.4 :	Réactions d'oxydation catalysées par les hétéropolycomposés (En hétérogène)	**37**
Tableau I.5 :	Les différents types de réactions catalysées par les hétéropolyacides	**37**
Chapitre II		
Tableau II.1 :	Fréquences des principales bandes infrarouges des hétéropolycomposés	**56**
Tableau II.2 :	les principales bandes UV des HPA étudiés	**58**
Tableau II.3 :	Résultats de l'activité catalytique des POM à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol	**62**
Tableau II.4 :	Paramètres textural de divers hétéropolycomposés	**64**
Tableau II.5 :	Principales raies observées en spectroscopies IR $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**67**
Tableau II.6 :	Les principales bandes UV de $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	
Tableau II.7 :	Paramètres de maille des hétéropolycomposés $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**68**
Tableau II.8 :	Résultats de l'activité catalytique de $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$ à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol	**69**
Tableau II.9 :	Paramètres textural de $K_8SiW_{11}O_3$ et $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	**69**
Chapitre III		
Tableau III.1 :	Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du propane sur les sels phosphomolybdiques	**76**
Tableau III.2 :	Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère d'O_2 et N_2O	**78**
Tableau III.3 :	Performances catalytiques des acides en régime stationnaire dans l'ODH du cyclohexène	**87**
Tableau III.4 :	Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du cyclohexène sur les sels phosphomolybdiques	**88**
Tableau III.5 :	Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère de O_2 et N_2O	**91**
Tableau III.6 :	Principaux résultats d'activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ dans la réaction EB $+CO_2$	**101**
Tableau III.7 :	Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH de l'éthylbenzène par CO_2 les catalyseurs phosphomolybdiques	**102**
Tableau III.8 :	Principaux résultats d'activité catalytique du sel $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ dans la réaction EB + O_2 après 4h de travail	**105**
Tableau III.9 :	Principaux résultats d'activité catalytique des HPA dans la réaction EB+ N_2O	**107**
Tableau III.10 :	Effet de la température sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$	**112**
Tableau III.11 :	Effet du débit sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$	**116**
Tableau III.12 :	Effet du rapport H_2/CO_2 sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$	**118**



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des vingt dernières années, un nombre croissant de groupe de recherche se sont attachés au développement et à la mise au point des processus réactionnels respectueux de l'environnement. De plus, les risques écologiques que constituent les installations de la chimie lourde ont amené les grands groupes industriels à améliorer les procédés par la législation. Le traitement des effluents à l'état gazeux, liquide ou solide et la valorisation des sous-produits font partie intégrante des procédés. A l'échelle industrielle, la réduction des déchets produits et l'élaboration de synthèses mettant en jeu des procédés peu ou non polluants, sont à l'heure actuelle des enjeux majeurs. En relation avec ces préoccupations, les travaux de recherches ont pour objectifs le développement et l'amélioration de procédés en vue d'aboutir aux meilleures technologies dites propres.

Dans ce contexte l'industrie chimique cherche à mettre en œuvre de nouvelles voies afin de remplacer les méthodes stœchiométriques traditionnelles produisant souvent de nombreux déchets et polluants.

.

De nombreuses données bibliographiques récentes font apparaître de nouvelles possibilités mettant en jeu des catalyseurs solides en présence d'oxydants modérés, tels que le CO_2 ou N_2O limitant la formation des produits polluants lors de la réaction d'oxydation en phase hétérogène.

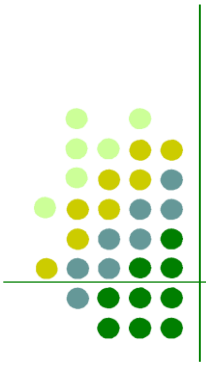
Le but de notre travail est l'utilisation de CO_2 comme source d'oxygène (oxydant) dans des réactions de déshydrogénation oxydante du propane, du cyclohexène et de l' éthylbenzène et comme source de carbone pour la synthèse du méthane (méthanation) sur des systèmes catalytiques de type polyoxométallates.

L'application des polyoxométallates en catalyse hétérogène, en particulier ceux présentant la structure de Keggin, a fait l'objet de plusieurs travaux ces dernières décennies. Ces travaux ont permis de démontrer l'efficacité catalytique des POM dans de nombreuses réactions par rapport aux catalyseurs usuels (oxydes métalliques).

Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène.

Le présent travail de thèse se compose de trois chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique reprenant les travaux de la littérature aussi bien sur les polyoxométallates que sur la valorisation chimique de CO_2 en dérivés à haute valeur ajoutée et plus particulièrement sur l'ODH des hydrocarbures (propane, cyclohexène et l'éthylbenzène) et la méthanation du CO_2.
- Le deuxième chapitre détaille les différentes synthèses des polyoxométallates de type Keggin utilisés et leurs caractérisations physicochimiques à savoir l'analyse BET, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie UV-Visible, la RMN ^{31}P et l'acidité de surface.
- Le troisième chapitre présente les performances catalytiques des polyoxométallates synthétisés pour la valorisation du dioxyde de carbone, dans la déshydrogénation oxydante (ODH) du propane, du cyclohexène et de l'éthylbenzène ainsi que la synthèse du méthane (méthanation). Les résultats obtenue sont présentés et discutés.
- Finalement, des conclusions en sont tirées.



CHAPTIRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 UTILISATION DE CO_2 COMME SOURCE D'OXYGENE (OXYDANT DOUX)

I.1. 1-Introduction

Du point de vue environnemental, l'utilisation du CO_2 est acceptée comme un moyen de diminuer l'effet croissant des gaz à effet de serre. Elle est attrayante pour la disponibilité abondante de CO_2 et son coût moins élevé. L'utilisation de CO_2 comme oxydant doux, agent de transfert d'oxygène ou accepteur d'hydrogène constitue un défi intéressant pour la catalyse hétérogène en raison de sa stabilité thermodynamique élevée et de sa cinétique (inertie de la molécule CO_2). L'application d'un catalyseur approprié peut aider à surmonter la barrière thermodynamique et cinétique de l'activation du CO_2.

Au cours des dernières décennies, l'oxydéshydrogénation (ODH) catalytique des alcanes par l'oxygène a été proposée comme alternative aux procédés de déshydrogénation à hautes températures et beaucoup d'efforts ont été déployés pour le développement d'un catalyseur efficace et le contrôle du procédé.

Cependant, en raison de la caractéristique exothermique de ces réactions, il est nécessaire d'éliminer la chaleur dégagée et d'éviter la suroxydation des oléfines en COx pour donner une sélectivité élevée vis-à-vis de ces dernières. Par conséquent, il est prévu que l'utilisation du CO_2 comme oxydant faible remplaçant l'oxygène, empêche l'oxydation totale.

I.1.2- Avantages de CO_2 comme oxydant dans les réactions d'ODH

La voie d'oxydation est favorisée par rapport à la réaction de déshydrogénation normale, en raison de la régénération constante des sites actifs des catalyseurs par les oxydants. Au cours de la réaction de déshydrogénation catalytique en l'absence d'un oxydant, l'oxygène du réseau du catalyseur participe à la formation de l'eau par abstraction de H_2. Après l'épuisement de l'oxygène du réseau de la surface du catalyseur, la vitesse de formation de l'eau diminue avec une augmentation progressive de la formation de H_2, ce qui ralentit le processus. [1] L'élimination de H_2 peut surmonter la limitation d'équilibre et améliorer les performances catalytiques.[2] Cependant, la présence de CO_2 comme oxydant maintient constamment l'apport d'oxygène du réseau et empêche la formation de H_2. Elle conduit aussi à la réaction inverse de gaz à l'eau

($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$), ce qui favorise à son tour la réaction de l'ODH. [3] Le CO_2 présente plusieurs avantages en tant qu'oxydant doux par rapport aux divers oxydants testés pour la déshydrogénation oxydante tels que l'air, O_2, N_2O et le SO_2. [4] Plus doux que l'oxygène moléculaire (O_2) et H_2O, le CO_2 permet d'éviter la combustion totale des hydrocarbures [5], et peut donc être efficacement utilisé dans un processus d'oxydation douce. [6] Il est moins dangereux que le N_2O et le SO_2. [7] En dehors de cela, la perte de chaleur latente n'a pas lieu, car le CO_2 reste gazeux tout au long de la réaction. [8] La capacité calorifique du CO_2 est la plus élevée parmi les gaz analogues. [9,10] Le CO_2 augmente la sélectivité en empoisonnant le site non sélectif du catalyseur responsable de la formation des sous-produits. [11] De plus, il participe au processus d'élimination de dépôt de coke ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$) ce qui aide à maintenir une activité stable du catalyseur.

Dans ce qui suit, nous allons passer en revue les progrès de l'oxydéshydrogénation (ODH) du propane en propène, cyclohexène en benzène et l'éthylbenzène (EB) en styrène en présence de CO_2.

I.1. 3-Oxydéshydrogénation des alcanes par CO_2

Au cours des deux dernières décennies, il y a eu un fort intérêt à étudier l'ODH des alcanes légers (éthane, propane et butane), plutôt que la déshydrogénation directe des hydrocarbures, en raison de l'intérêt commercial potentiel d'utiliser efficacement les alcanes. La déshydrogénation oxydante des alcanes par CO_2 peut être considérée comme une nouvelle technologie qui peut changer complètement la façon dont certains des produits chimiques organiques les plus importants sont fabriqués. La conversion des alcanes (un sous-produit de la transformation du pétrole et présent dans le gaz naturel) en oléfines (éthylène, propylène, butène et butadiène) est très demandée dans l'industrie chimique. Des coûts d'exploitation élevés et des problèmes environnementaux ont rendu cette conversion rentable à très grande échelle. Avec le développement réussi de l'ODH, des rendements élevés en oléfines peuvent être obtenus par la conversion de volumes beaucoup plus faibles d'alcanes.

En comparaison avec la méthode conventionnelle de vapocraquage des alcanes en oléfines, les procédés de déshydrogénation catalytique par le CO_2 pourraient réduire les coûts, réduire les émissions de gaz à effet de serre et économiser de l'énergie. [12]

Les réactions de déshydrogénation non oxydante (équation 1) sont endothermiques [13] et s'effectuent à des températures supérieure 600 ° C. Elles conduisent à la formation simultanée de coke (le catalyseur nécessite une régénération fréquente) et d'alcanes de masse moléculaire plus faible qui diminuent les rendements en alcènes.

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2 \quad (1)$$

Pour toutes les réactions des alcanes avec l'oxygène (équation 2), l'hydrogène extrait est oxydé en libérant une chaleur. La conversion devient significative à une température de réaction beaucoup plus basse. Cependant, en raison des caractéristiques exothermiques de ces réactions en présence d'oxygène, il est nécessaire d'éliminer la chaleur et d'éviter la suroxydation des oléfines en oxydes de carbone, pour donner une sélectivité élevée vis-à-vis des oléfines.

$$C_nH_{2n+2} + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2O \quad (2)$$

La déshydrogénation oxydante des alcanes légers en alcènes par le CO_2 est une voie potentiellement attractive, vu qu'elle est exothermique et évite les contraintes thermodynamiques des voies non oxydantes.

L'équation (3) présente l'ODH des alcanes en présence de CO_2. Outre les alcènes et l'eau, le CO est le principal sous-produit.

$$C_nH_{2n+2} + CO_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + CO + H_2O \quad (3)$$

Le CO_2 allège également l'équilibre chimique en ODH par l'élimination efficace de H_2 par la réaction de gaz à eau inverse (RWGS) (équation 4).

$$H_2 + CO_2 \longrightarrow CO + H_2O \quad (4)$$

De plus, le dépôt de carbone au cours de l'ODH est éliminé par la réaction de Boudouard (équations 5), conduisant à une activité catalytique stable.

$$C + CO_2 \longrightarrow 2\ CO \quad (5)$$

I.1. 3.1-Oxydéshydrogénation du propane (C_3H_8) par CO_2

Le propène est produit à partir de combustibles fossiles, le pétrole, le gaz naturel et, dans une moindre mesure, le charbon. Les demandes mondiales de propène sont très élevées car il s'agit du deuxième produit de départ le plus important dans l'industrie pétrochimique après l'éthylène. Plusieurs technologies alternatives ont été développées, telles que la métathèse d'oléfines, qui implique une dismutation entre l'éthylène et le butène, la conversion du méthanol en propène et le craquage des oléfines.

La déshydrogénation oxydante du propane est une technologie qui a été étudiée pour la production de propène. Les avantages de l'utilisation de CO_2 pour la déshydrogénation de C_3H_8 en C_3H_6, sur la base de considérations thermodynamiques, ont été rapportés et plusieurs oxydes métalliques (Ga_2O_3, Cr_2O_3 et Fe_2O_3, non supportés et supportés sur γ-Al_2O_3 et SiO_2) ont été testés par Michorczyk et Ogonowski. [13] Le catalyseur Ga_2O_3 était efficace pour la déshydrogénation de C_3H_8 en C_3H_6. Le rendement en C_3H_6 à 600 ° C était de 30,1%. Zhaorigetu et al. [14] ont constaté que l'ajout de CO_2 dans le mélange réactionnel entraînait une augmentation de la sélectivité en C_3H_6 et une diminution de la formation de CO par l'oxydation totale de l'alcane ou de l'alcène formé sur les vanadates de terres rares et les catalyseurs activés au niobium. Takahara et al. [15,16] ont ensuite étudié la déshydrogénation de C_3H_8 par CO_2 sur divers catalyseurs de Cr_2O_3 supportés. Leurs résultats ont montré que le CO_2 exerce un effet promoteur uniquement sur les catalyseurs Cr_2O_3 supportés sur SiO_2. Zou et al. [17] ont étudié l'effet de la charge de Cr_2O_3 dans les systèmes CrO_x / SiO_2 sur la réaction de déshydrogénation de C_3H_8 sous atmosphère de CO_2. L'ordre de conversion en C_3H_8 et la sélectivité en propylène (C_3H_6) ont été observés comme suit : 2,5% de CrOx / SiO_2 > 5% de CrOx / SiO_2 > 10% de CrOx / SiO_2 (% massique).

Les résultats de résonance de spin électronique (ESR) et Spectroscopie en Réflectance Diffuse UV-vis (DRS) mesurés pendant le processus de réaction, indiquent que les centres actifs des catalyseurs CrO_x / SiO_2 pour la réaction sont les espèces Cr^{5+}, probablement générées par des espèces Cr^{3+} qui s'oxydent pendant la calcination et la réduction des chromates pendant la réaction. Le rôle du CO_2 est de réoxyder les espèces Cr^{3+} en espèces Cr^{5+} dans la réaction.

Les différences dans le comportement catalytique des autres catalyseurs de Cr_2O_3 supportés dans les réactions ont également été étudiées. Il a été rapporté que Cr_2O_3 /SBA-15 et Cr_2O_3/ZrO_2/SBA-15 étaient plus sélectifs en C_3H_6 et plus résistants à la cokéfaction, en comparaison à Cr_2O_3/ZrO_2 et Cr_2O_3 /γ-Al_2O_3 pour la déshydrogénation non oxydante du propane. Dans l'ODH de C_3H_8 par CO_2, le catalyseur Cr_2O_3/SBA-15 a présenté une meilleure activité, sélectivité et stabilité que les deux autres catalyseurs supportés. Une conversion de 24,2% et un rendement en propène de 20,3%, à 550°C. [18] Des catalyseurs Cr/ MCM-41 ont été aussi étudiés dans la réaction d'ODH de C_3H_8 par CO_2. Une conversion de 17% et une sélectivité en C_3H_6 de 93% -95% ont été obtenues. Solymosi et al. [19] ont étudié l'ODH de C_3H_8 avec du CO_2 sur des catalyseurs de Mo_2C supportés. La sélectivité en C_3H_6 à 500-600°C est de 85% à 90%; le rendement est d'environ 11% à 670°C. L'effet du CO_2 ajouté dans le mélange réactionnel pour l'ODH de C_3H_8 à C_3H_6 a été étudié sur des catalyseurs $NiMoO_4$. Malgré la faible plage de température de réaction (400-480 °C), il s'est avéré que le CO_2 n'était pas inerte pendant la réaction. Il a servi à maintenir la surface catalytique dans un état d'oxydation élevé dans des conditions où le $NiMoO_4$ a été réduit. Le CO_2 favorise nettement la non-sélectivité du catalyseur et peut inhiber sa désactivation. Dans des conditions particulières, il pourrait améliorer la formation de C_3H_6.[20] Nakagawa et al. [21] ont étudié plusieurs oxydes sur un diamant oxydé pour la déshydrogénation de C_3H_8 en présence de CO_2 et ont trouvé que seuls les catalyseurs Cr_2O_3 et V_2O_5 supportés présentaient une activité catalytique efficace, alors que d'autres oxydes métalliques (ZrO_2, ZnO, Fe_2O_3 et Ga_2O_3) ont montré de faibles activités catalytiques. Ils ont également constaté que l'activité de ces catalyseurs dépendait du type du support dont l'ordre d'activité était le suivant : diamant oxydé > Al_2O_3 > charbon actif > SiO_2.

I.1. 3.2- Oxydéshydrogénation du cyclohexène

La conversion des hydrocarbures cycliques en benzène est importante dans les processus de raffinage et de reformage du pétrole.[22] Afin de développer un nouveau catalyseur pour la conversion du cyclohexane, il serait très utile de comprendre les effets

de support et de taille dans la conversion de l'intermédiaire cyclohexène qui est l'étape déterminante de la vitesse de déshydrogénation du cyclohexane en benzène.
Cette étape nécessite une orientation spécifique du cyclohexène adsorbé à la surface du catalyseur, donc une particule catalytique de taille et de morphologie optimales. [23,24]
Par conséquent, la déshydrogénation du cyclohexène a été utilisée pour des études cinétiques et structurales clés sur la déshydrogénation du cyclohexane. [24-26]

Cheung et Clearfield [27] ont rapporté la déshydrogénation oxydante du cyclohexène en benzène sur les sites Cu (II) des phosphates de cuivre- zirconium du type Cu-Zr $(PO_4)_2$. Il a été observé qu'en absence d'oxygène, la déshydratation a lieu avec réduction du Cu (II) en Cu conduisant à la formation de benzène.
La déshydrogénation sélective du cyclohexène a été rapportée par Borade et al. [28] sur les systèmes Pd-Zr$(PO_4)_2$. Une conversion de 85% avec une sélectivité en benzène de 80% à 200 °C ont été obtenues en absence d'oxygène moléculaire.
La déshydrogénation oxydante du cyclohexène sur les catalyseurs Au-Pd / TiO_2 ou Pd / TiO_2 s'est révélée très efficace (conversion > 99% à 150°C). [29]
Cependant, la réaction d'oxydéshydrogénation du cyclohexène en utilisant CO_2 comme oxydant n'a pas était étudiée.

I.1. 3.3-Oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène par CO_2

Les déshydrogénations catalytiques d'alkyl aromatiques sont des procédés représentatifs de la production de monomères qui sont importants dans la fabrication des polymères synthétiques. Parmi ces procédés, l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène (EB) retient une grande attention en raison de l'importance de son produit, le styrène, qui est un monomère très utilisé dans l'industrie des polymères (caoutchouc synthétique, résines acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et le polystyrène).
Actuellement, plus de 90% de styrène est produit par déshydrogénation directe de l'éthylbenzène en présence d'un excès de vapeur d'eau sur un catalyseur d'oxyde de fer dans un réacteur adiabatique. [30] Ce processus présente des inconvénients, tels que des limitations thermodynamiques, un faible taux de conversion, une consommation d'énergie élevée (ΔH_{298} = 123,6 kJ mol^{-1}) et la désactivation du catalyseur par la formation de coke. [31]

La réaction de déshydrogénation oxydante utilisant l'oxygène est une voie alternative possible pouvant surmonter les limitations thermodynamiques, mais elle conduit à réduction de la sélectivité en styrène en favorisant l'oxydation en COx et en produits oxygénés. Cependant, la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène en présence de CO_2 peut apparaître comme une technologie alternative efficace**.**

Le CO_2 en tant qu'oxydant peut inhiber la désactivation du catalyseur et augmenter les économies en énergie. Matsui et al. [32] ont rapporté un effet bénéfique du CO_2, en ce qui concerne la désactivation du catalyseur. L'ajout de petites quantités de CO_2 (0,1-0,5 % molaire) au mélange réactionnel (EB) sur un catalyseur commercial a entraîné une augmentation de la durée de vie du catalyseur, mais au prix d'une légère diminution du taux de formation de styrène.

Park et al. [33] ont proposé, une technologie alternative; l'utilisation du CO_2 comme oxydant doux pour la production de styrène. [33] Le procédé implique l'utilisation d'un catalyseur d'oxyde de fer supporté sur la zéolite à une température de 560°C. Zhang et al. [34] ont représenté des preuves spectroscopiques in situ directes du dépôt de coke et de la désactivation du catalyseur à base d'oxyde de cérium avec une grande surface spécifique (HSA) en absence de CO_2. Le CO_2 en tant qu'oxydant a non seulement favorisé un rendement plus élevé en styrène, mais aussi inhibé le dépôt de coke lors de la réaction d'ODH d'éthylbenzène. La voie mécanistique à deux étapes impliquant l'ODH de l'éthylbenzène en styrène et H_2 (première étape) puis le CO_2 réagit avec H_2 via la réaction WGS inverse (deuxième étape) a également été mise en évidence. Kovacevic et al. [35] ont étudié l'effet de la morphologie du catalyseur CeO_2 en présence et en l'absence de CO_2. L'oxyde de Cérium (structure cubique), avec des plans cristallins (100) de faible stabilité intrinsèque, fournissent plus d'oxygène, ce qui résulte en une activité remarquablement supérieure à celle des particules d'oxyde de cérium. La présence de CO_2 a initialement conduit à une oxydation excessive due à la présence d'un excès d'oxygène déclenchant la formation des sous-produits avant d'atteindre une activité stable.

Periyasamy et al. [36] ont rapporté un faible rendement en styrène en présence de CO_2 sur un catalyseur $CeZrO_4$-d structuré en fluorite. Cependant, Park et al. [37] ont démontré que la SBA-15 était un support prometteur pour le catalyseur à base d'oxyde mixte de

cérium-zircone (25:75) pour l'ODH de l'éthylbenzène par CO_2. Des nanoparticules d'oxyde mixte CeO_2 et Ce-Mn hautement dispersées encapsulées à l'intérieur de nanotubes de carbone (NTC) ont été testées pour catalyser la réaction d'ODH de l'éthylbenzène en utilisant du CO_2 comme oxydant doux. Les auteurs supposent que la forte dispersion et l'effet de confinement des NTC conduisent à une efficacité élevée des catalyseurs confinés aux NTC. Comparé aux NTC extérieures à CeO_2, l'effet de confinement des canaux CNT a renforcé l'interaction entre les particules de CeO_2 et les parois internes des NTC, ce qui a induit la distorsion du réseau cristallin de CeO_2. Ceci a favorisé la réduction de CeO_2 et l'activation de son oxygène de surface. Dans le cas du catalyseur dopé au manganèse, ce dernier favorise la décomposition du CO_2 et le couplage entre les couples redox de Mn^{4+} / Mn^{3+} et Ce^{4+} / Ce^{3+} conduit à un rendement plus élevé en styrène. Les nanotubes de carbone à multi-parois hydroxylées sans métal ont également montré une bonne activité dans l'ODH de l'éthylbenzène. **[38]**

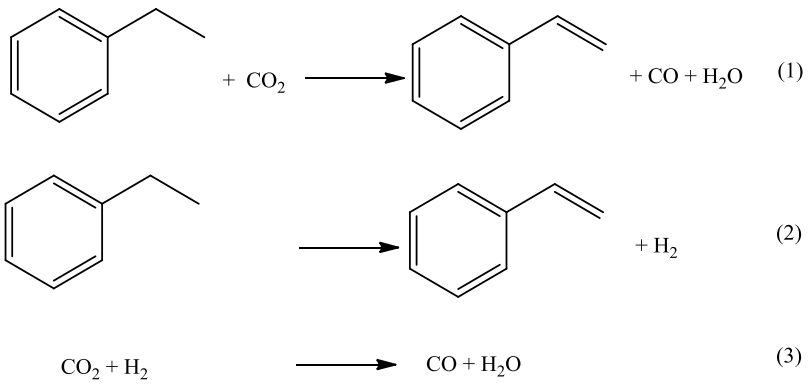
Des catalyseurs contenant du vanadium ont été aussi utilisés dans la réaction d'ODH de l'éthylbenzène par CO_2. **[39]** Une désactivation rapide du catalyseur est souvent rencontrée sur la plupart de ces systèmes catalytiques. La raison probable derrière ce fait est que la déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène en styrène sur le catalyseur V_2O_5 se fait sur un site vanadyle- oxygène. La formation de molécules de styrène et de H_2O créée des lacunes oxygène sur la surface V_2O_5. Le CO_2 étant un oxydant doux peut difficilement régénérer les sites actifs de la surface de V_2O_5 en raison de l'énergie d'activation élevée (3,16 eV).**[40]** Les sites actifs manquants conduisent progressivement à la désactivation de ces catalyseurs. Cependant, Reddy et al. **[41]** ont montré que le catalyseur de vanadium dopé au cérium et supporté sur l'oxyde mixte dioxyde de titane et de zirconium présente une stabilité remarquable.

Park et al. **[42]** ont démontré que les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium modifiés sont des catalyseurs très actifs, sélectifs et relativement stables pour l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de CO_2. Le catalyseur 10% La_2O_3-15% V_2O_5 / SBA-15 (% en masse) a montré un rendement de 74% en styrène où La^{3+} entrave efficacement le dépôt de coke.**[43]**

L'utilisation des matériaux AlMCM-41 comme support pour les catalyseurs à base de vanadium donne également des résultats prometteurs dans l'oxydéshydrogénation de

l'éthylbenzène en présence de CO_2. [44] Les catalyseurs à base d'oxyde mixte ZrO_2 avec TiO_2, MnO_2, CeO_2, etc… ont montré une bonne activité dans l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène par CO_2. Le catalyseur d'oxyde métallique binaire MnO_2-ZrO_2 présentait un rendement élevé en styrène à température élevée. En absence de CO_2, une activité catalytique médiocre et des stabilités ont été observées. Une augmentation progressive de l'activité a été observée avec des rapports CO_2 /éthylbenzène améliorés. [45] Le catalyseur combiné TiO_2-ZrO_2 a été démontré comme catalyseur actif ainsi que comme support dans l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène. [46-48] Il est bien connu que les catalyseurs commerciaux à base de fer sont inefficaces pour l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène en raison de la décomposition de la phase catalytique active.[49] Cependant, l'introduction d'un dopant approprié et l'utilisation d'un support peuvent améliorer l'activité en facilitant la réoxydation du Fe^{2+} et en supprimant le dépôt de coke. [50-52] Il a été rapporté que le catalyseur CoO_3 supporté sur la silice mésoporeuse COK-12 donne un bon rendement avec une stabilité plus élevée. [53] Les zéolithes XS modifiées par un métal alcalin telles que KX et CsX ont montré une activité catalytique et une sélectivité élevées avec une bonne stabilité pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène avec du CO_2. [54]

Mimura et Saito [55] ont proposé deux voies de réaction possibles pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de CO_2 : une voie en une seule étape, représentée dans la réaction (1), et une voie en deux étapes, via la réaction (2) suivie de la réaction (3).



Le rendement d'équilibre du styrène en présence de CO_2 soit par la voie à une étape, soit par la voie à deux étapes, est supérieur à celui obtenu en présence de vapeur d'eau.

Une teneur plus élevée en CO_2 dans le mélange réactionnel favorise le rendement en styrène. Dans le cas d'un rapport CO_2/ éthylbenzène supérieure à 8 pour la voie à une étape ou dans le cas d'un rapport CO_2/ éthylbenzène supérieure à 3 pour la voie à deux étapes, le rendement d'équilibre du styrène en déshydrogénation en présence du CO_2 à 550 °C est plus élevé que celui en présence de vapeur à 600 °C.

L'utilisation du CO_2 comme oxydant dans la déshydrogénation de EB en styrène a été effectuée sur un catalyseur de fer supporté sur charbon actif (17% Fe) à 500-700 °C. Une addition de 20-30% (% molaire) de nitrate de lithium au fer a entraîné une augmentation significative de l'activité catalytique. Le rendement le plus élevé en styrène (40% -45%) avec une sélectivité supérieure à 90% a été obtenu avec un rapport molaire Li : Fe de 0,1 : 0,2. En plus du styrène, du CO et de l'eau (H_2O) ont été formés en tant que produits. Ceci indique que la réaction s'est déroulée via un mécanisme ODH. **[56]**

Chang et al.**[57,58]** ont étudié la déshydrogénation de l'éthylbenzène avec du CO_2 sur un catalyseur d'oxyde de fer supporté par ZSM-5, un catalyseur commercial (K-Fe_2O_3) et un oxyde de fer non supporté (Fe_3O_4) à titre de comparaison. Ils ont constaté que l'éthylbenzène était principalement converti en styrène par oxydation. Le CO_2 dans cette réaction joue le rôle d'un oxydant pour améliorer grandement l'activité catalytique ainsi que la résistance du catalyseur au coke. D'un autre côté, le catalyseur commercial et le Fe_3O_4 non supporté présentaient une diminution considérable de l'activité catalytique dans les mêmes conditions. Ils ont suggéré que la phase active du catalyseur oxyde de fer supporté par ZSM-5 serait une phase réduite et isolée de type magnetite (Fe_3O_4) qui présente une déficience en oxygène dans la matrice de zéolite. **[59,60]** Ils ont aussi étudié une série de catalyseurs à base de zircone (ZrO_2) pour cette réaction. ZrO_2 lui-même a été observé pour être actif pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène, en particulier en présence de CO_2. Cet effet positif du CO_2 dépendait fortement des phases cristallines de ZrO_2. Plus la phase tétragonale contenue dans ZrO_2 est élevée, plus la conversion l'éthylbenzène et la sélectivité en styrène obtenues sont élevées. Le ZrO_2 fortement tétragonal était plus actif dans l'ODH que le ZrO_2 monoclinique. Les différences d'activités catalytiques pourraient être attribuées aux différences de surface et d'affinité pour le CO_2, par rapport à la basicité de surface. **[61]** L'addition d'un promoteur CeO_2

à ZrO_2 améliore significativement l'activité catalytique, attribuée à la basicité croissante. Le chargement d'oxyde de fer sur seulement ZrO_2 parmi les matériaux apparentés à ZrO_2 est efficace pour améliorer l'activité. [62]

Vislovskiy et al. [63] ont rapporté une activité et une sélectivité élevées sur divers catalyseurs vanadium-alumine (V_2O_5-Al_2O_3) dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène avec du CO_2. Le comportement redox de V_2O_5 a joué un rôle clé dans la déshydrogénation. Parmi plusieurs additifs, il a été observé que l'oxyde d'antimoine améliore la stabilité du catalyseur ainsi que l'activité catalytique pour produire du styrène. La caractérisation a révélé que l'addition de l'oxyde d'antimoine conduisait à un cycle redox plus facile entre les espèces de vanadium entièrement oxydées et réduites.

Mimura et al. [64] ont estimé l'énergie requise pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène pour produire du styrène en utilisant du CO_2 et le procédé commercial en utilisant de la vapeur d'eau est de $6,3 \times 10^8$ cal / tonne-styrène et $1,5 \times 10^9$ cal / tonne-styrène, respectivement. Badstube et al. [65] ont également étudié le comportement catalytique du fer supporté sur le charbon actif dans l'ODH de l'éthylbenzène avec du CO_2 comme oxydant. Une conversion élevée de l'éthylbenzène (> 70%) et une sélectivité en styrène (> 90%) ont été observées à 550° C. Ils ont également étudié l'influence du type et de la concentration des oxydes de métaux de transition et métaux alcalin, ainsi que la méthode de prétraitement, sur l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène avec du CO_2. L'oxyde de fer supporté par du charbon actif activé par un oxyde de métal alcalin (Fe_2O_3-K_2O/C) a présenté l'activité la plus élevée dans la réaction. [66] Cependant, ce catalyseur était désactivé, par la suite, en raison de la formation d'un dépôt carboné inactif. Il a été constaté que l'activité dépendait presque linéairement de la quantité de surface. Un excès de CO par rapport au styrène dans la distribution du produit suggérait que le dépôt se formait à la suite de la polymérisation du styrène et d'une déshydrogénation supplémentaire à la surface du catalyseur. [67] Kustrowski et al. [68] ont synthétisé d'autres catalyseurs qui étaient basés sur des précurseurs hydrocalcites (Mg-Fe et Mg-Al-Fe) et les ont appliqués dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène par CO_2. Au cours de cette réaction, ces catalyseurs ont progressivement perdu de leur activité, à cause des

dépôts carbonés qui se sont formés en surface. Néanmoins, la perte d'activité, par rapport au temps écoulé, pourraient être complètement restaurées par des impulsions d'oxygène. Sakurai et al. [69] ont étudié des catalyseurs au vanadium activés au charbon actif pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène dans une atmosphère d'argon ou de CO_2.

Le catalyseur, de vanadium (1,0 mmol) supporté sur 1 g de charbon actif, a donné la conversion l'éthylbenzène la plus élevée de 67,1%, un rendement en styrène de 54,2% et une sélectivité en styrène de 80,8% à 550 K avec W/F de 70 g h / mol de l'éthylbenzène en présence de CO_2 (W/F =masse du catalyseur/ débit molaire de l'EB). La conversion de l'éthylbenzène et le rendement en styrène en présence de CO_2 étaient de 14,0% plus élevés que ceux de l'argon. Ils ont également trouvé que le vanadium supporté par MgO donnait un rendement et une sélectivité en styrène nettement élevés pendant la déshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène par CO_2. Le dioxyde de carbone pourrait oxyder les espèces d'oxyde de vanadium réduites sur MgO et garder l'espèce de vanadium à un état d'oxydation élevé. [70] A 600 ° C, le rendement en styrène de 73,8% avec une sélectivité de 90,1%, ont été obtenues sur ce catalyseur. On pensait que les phases actives du vanadium dans la réaction de déshydrogénation étaient des espèces V^{5+} dans V_2O_5 ou $Mg_3V_2O_8$ sur MgO hautement dispersé. Les espèces réduites, V^{4+} et V^{3+}, étaient moins réactives pour la déshydrogénation. [71]

La déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de CO_2 sur un catalyseur d'oxyde de fer supporté par Al_2O_3 a été étudiée à des températures comprises entre 525 et 600 °C sous la pression atmosphérique. [72] Le rendement en styrène augmente à mesure que le rapport W / F (masse du catalyseur/ débit molaire de l'EB) augmente atteint sa valeur la plus élevée (74%) à une valeur W / F de 40 g/mmol.min^{-1} où la sélectivité en styrène est de 96%. Une augmentation de la température de réaction de 575°C à 600°C améliore le rendement en styrène mais diminue légèrement la sélectivité en styrène. Le rendement en styrène était le plus élevé pour un rapport CO_2 : EB de 5:10. Cependant, une augmentation de la température de réaction ou du rapport CO_2:EB peut produire d'avantage un dépôt de carbone sur le catalyseur lors de la déshydrogénation en présence de CO_2.

I.2-UTILISATION DE CO_2 COMME SOURCE DE CARBONE METHANATION

I.2.1-Introduction

Les émissions de CO_2 ont augmenté au cours des dernières décennies, ce qui a été la principale cause de l'effet de serre. Cela a conduit à des préoccupations environnementales croissantes en termes d'utilisation des combustibles fossiles comme sources d'énergie, avec des effets tels que le réchauffement climatique, l'acidification des océans et les changements climatiques. [73] On s'attend à ce que plus de 40 Gt de CO_2 soient émis si on continue de la sorte d'ici 2030. [74] Une solution doit donc être trouvée pour réduire les émissions de CO_2. Parmi ceux-ci, le captage et le stockage du carbone (CSC) et la conversion du CO_2 en carburants ou produits chimiques sont importants pour atteindre l'objectif de réduction des émissions.

La conversion du CO_2 peut non seulement réduire ses émissions mais aussi produire des carburants et des produits chimiques. Cependant, quand nous voyons en termes d'offre et de demande dans la chaîne de marché mondiale, la consommation de carburant est supérieure de deux ordres de grandeur à celle des produits chimiques utilisant le CO_2 comme matière première.[75] L'hydrogénation du dioxyde de carbone connaît actuellement un développement important. Cette technologie a le plus grand potentiel de développement à grande échelle dans un avenir proche. [76]

Le procédé d'hydrogénation couvre un grand nombre de réactions catalytiques, telles que la production du méthanol, du diméthyléther, du méthane, d'acide formique, d'alcools supérieurs et d'hydrocarbures.

L'élément commun à tous ces processus est la nécessité d'une source d'hydrogène et sans émission de CO_2. Le type de produit obtenu dans le procédé d'hydrogénation dépend du type de catalyseur utilisé. Par conséquent, l'hydrogénation du CO_2 nécessite des catalyseurs très sélectifs afin d'éviter les sous-produits indésirables.

Parmi les différents procédés de conversion catalytique du CO_2, l'hydrogénation du CO_2 en méthane (CH_4), dite méthanation du CO_2, présente plusieurs avantages; elle peut être effectuée sous pression atmosphérique et le CH_4 peut être utilisé comme combustible ou matière première pour la fabrication de produits chimiques. [77]

I.2. 2- Méthanation du CO_2 (réaction de Sabatier)

La conversion du dioxyde de carbone en méthane s'appelle le processus de Sabatier et est, probablement, parmi les processus d'hydrogénation les plus recherchés. Attribué au chimiste français Paul Sabatier, un innovateur dans les processus d'hydrogénation catalytique, qui l'a découvert dans les années 1902. [78] Cette réaction se déroule comme suit :

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

La méthanation du CO_2 est thermodynamiquement favorable à des températures et des pressions basses, rendant le procédé plus économique en énergie, bien que des limitations cinétiques importantes signifient qu'un catalyseur est nécessaire pour atteindre des conversions et des sélectivités acceptables. [79] Des études approfondies ont été menées sur des catalyseurs hétérogènes pour l'hydrogénation thermochimique du CO_2 en méthane. La méthanation du CO_2 par des catalyseurs hétérogènes a fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années. [80] L'objectif de l'étude a été le développement de catalyseurs de méthanation efficaces avec une sélectivité élevée vers 100%. De nombreux métaux supportés, tels que Ni, Ru, Rh, Pd, Co, et Mg sur divers oxydes, y compris TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, CeO_2 et ZrO_2, ont été étudiés. De plus, l'effet du second métal ou promoteur pour améliorer la stabilité et l'activité catalytique des catalyseurs à base de Ni ainsi que l'effet du procédé de préparation pour améliorer la dispersion des sites actifs ont été abordés. Le principal objectif de la recherche a été d'obtenir les meilleures performances catalytiques en termes de stabilité, de sélectivité, de conversion de CO_2 et de production de CH_4, en particulier dans des conditions réactionnelles douces (température de réaction basse).

Les catalyseurs à base de nickel supporté par des oxydes inorganiques ont été les systèmes les plus largement étudiés pour la réaction de Sabatier. Alors que tous les métaux du groupe VIII montrent une activité pour la méthanation du CO_2, des facteurs économiques ont fait que le nickel a reçu la plus grande attention. [81]

Des catalyseurs de nickel supportés par de la silice amorphe se sont avérés actifs pour la production de méthane à partir de CO_2. [82,83] La méthode utilisée pour la préparation du catalyseur influe également sur les performances des catalyseurs Ni-SiO_2,

probablement en raison des effets sur la dispersion [84], la taille des particules de nickel semblant avoir peu ou pas d'effet sur l'activité intrinsèque du catalyseur. [78]

L'utilisation de l'alumine comme support de catalyseur s'est également révélée efficace pour les catalyseurs à base de nickel. [85] La forte interaction entre Al_2O_3 et le nickel peut entraîner la formation d'oxydes mixtes tels que $NiAl_2O_4$ qui peuvent affecter la réductibilité du nickel et donc la performance du catalyseur. Des études sur l'effet du chargement de nickel réalisées par Kester et al. [86] ont montré que l'interaction entre le nickel et Al_2O_3 est suffisamment forte pour former deux sites distincts pour la méthanation, l'un consistant en cristallites de nickel, l'autre un oxyde d'alumine-nickel mixte moins réactif. Au fur et à mesure que le chargement augmente, la proportion des sites moins réactifs est réduite.

Une série de supports composites de silice-alumine ont été synthétisés et testés par Chang et al. [87] Ils ont montré que l'efficacité des catalyseurs préparés pour la méthanation du CO_2, variait grandement en fonction des températures de calcination et de réduction utilisées avant les essais de catalyseurs. En général, l'activité d'hydrogénation diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine.

Deux autres oxydes qui attirent l'attention en tant que supports de nickel sont le ZrO_2 et le CeO_2. Il a été démontré que le ZrO_2 favorise significativement la méthanation du CO grâce à une capacité accrue d'adsorption du CO et à un phénomène de débordement d'hydrogène, l'effet de ZrO_2 n'étant cependant pas aussi important pour la méthanation du CO_2. [84] La combinaison d'oxyde de cérium et de zircone en tant que support de catalyseur à oxyde mixte ($Ce_{0.75}Zr_{0.28}O_2$) s'est toutefois avérée très efficace avec des taux de conversion élevés et une sélectivité de 99,1% pour le méthane. [88] Cette performance améliorée du catalyseur peut être attribuée à la capacité élevée de stockage d'oxygène de l'oxyde mixte ainsi qu'à l'amélioration de la dispersion du nickel.

L'insertion de métaux tel que Fe, Zr, Y et Mg dans des xérogels de nickel-alumine mésoporeux a été étudiée. [89] Le rendement en méthane a diminué dans l'ordre : Fe > Zr > Ni > Y > Mg.

Parmi les métaux nobles étudiés, l'utilisation du ruthénium s'est révélée plus efficace avec un catalyseur supporté sur Al_2O_3, [90] SiO_2 [91] et CeO_2 [92]. Des études récentes ont montré que les nanoparticules de ruthénium supportées par le TiO_2 sont capables d'une

sélectivité de 100% en CH_4 à 160°C lorsque la distribution granulométrique est soigneusement contrôlée à environ 2,5 nm. [93]

Malgré la relative simplicité de la réaction de Sabatier, il existe encore une controverse sur le mécanisme de réaction exact. Plusieurs études ont rapporté que le processus implique d'abord la conversion du CO_2 en CO suivie de l'hydrogénation du CO en méthane. Les études cinétiques sur les catalyseurs Ru / TiO_2 ont indiqué que le CO est un intermédiaire clé dans la formation du méthane qui soutiendrait le mécanisme à médiation par le CO. [94] Des espèces formées ont également été observées dans ces études.

Le deuxième mécanisme (Figure I.1) rapporté pour la méthanation du CO_2 implique l'hydrogénation directe du CO_2 en méthane sans passer par l'intermédiaire CO. Les études FTIR menées par Schild et al. [95] ont indiqué que le CO_2 est rapidement adsorbé à la surface du catalyseur et qu'une espèce de formate s'est formée. Ce formiate est ensuite hydrogéné en méthane sans autres intermédiaires observables.

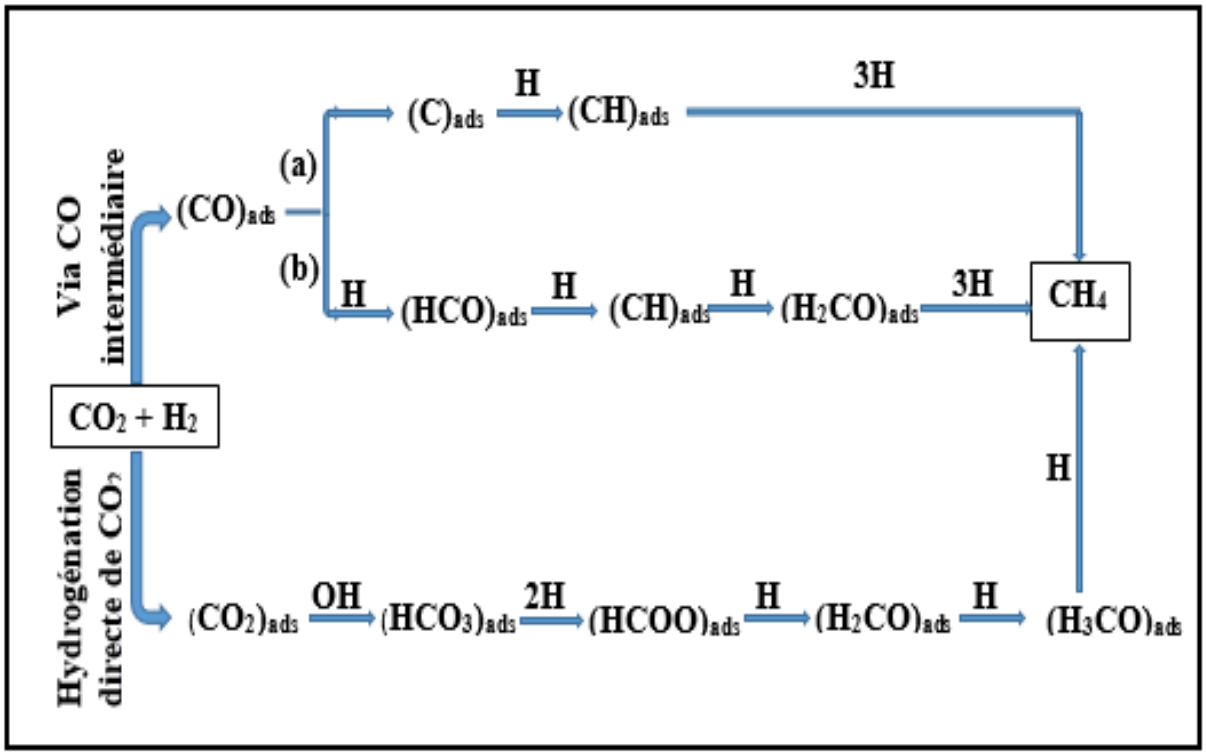


Figure I. 1 : Schéma des mécanismes proposés pour la méthanation de CO_2. [96]

I.3- LES POLYOXOMÉTALLATES

I.3.1-Introduction

Le premier polyoxométallate (POM) de formule $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, a été rapporté par Berzelius [97] en 1826. En 1862, Marignac [98] a observé deux formes isomériques de $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. En 1929, Linus Pauling [99] fut le premier à proposer un arrangement structural pour ces composés.

Au début des années 30, Keggin [100] a résolu la structure de l'anion relatif $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ avec l'utilisation de la diffraction des rayons X qui porte dès lors son nom ; confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise auparavant. Depuis, des structures innombrables ont été synthétisées et caractérisées.

Le tournant est venu quand des techniques spectroscopiques ont été employées pour la caractérisation. La fin du 19ème siècle et le début du 20ème siècle étaient fructueuses dans les théories qui ont expliqué la chimie de coordination [101] et en particulier, la chimie des polyoxométallates (POMs). [102]

Aujourd'hui, les POMs constituent une immense classe de clusters polynucléaires métal-oxygène [103,104] habituellement constitués de Mo, W ou V et des mélanges de ces éléments. Ils ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines comprenant la médecine, la catalyse, la biochimie, les matériaux multifonctionnels, l'analyse chimique… etc. [105]

I.3.2-Structure des polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des substances chimiques inodores, non toxiques, non corrosives et sont très facilement séparés du système réactionnel. [106]

Ils possèdent une masse molaire élevée de 2 à 4 Kg/mole. Ils se composent d'hétéropolyanions (HPA), de contre-ions (protons (H^+), alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, groupements organiques) et de molécules d'eau.

Ils sont des clusters d'oxygène avec au moins deux métaux différents ayant pour formule brute $\mathbf{[X_xM_mO_y]^{n-}}$ (avec $x \leq m$) où M est l'élément constitutif (ou addenda) généralement le molybdène (Mo^{VI}), oungstène(W^{VI}) ou vanadium (V^{V}) et X l'hétéroatome appelé également atome central.

Les hétéroatomes 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 voir 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 atomes d'oxygène sont organisés autour de l'atome addenda en formant des octaèdres MO_6 (Figure I.2), ces derniers sont reliés entre eux par des sommets, arrêtes ou des faces (Figure I. 3).

La structure des hétéropolyanions est appelée structure primaire et celle des polyoxométallates qui dépend aussi bien de la nature du contre ion et du degré d'hydratation est appelé structure secondaire. [107]

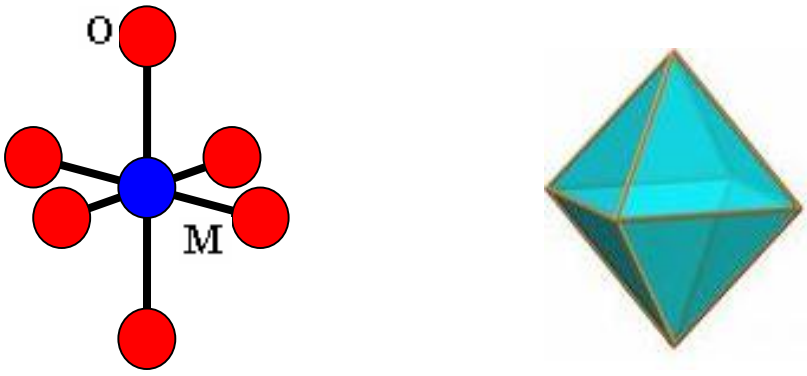


Figure I.2 : Représentation atomique de l'unité fondamentale MO_6

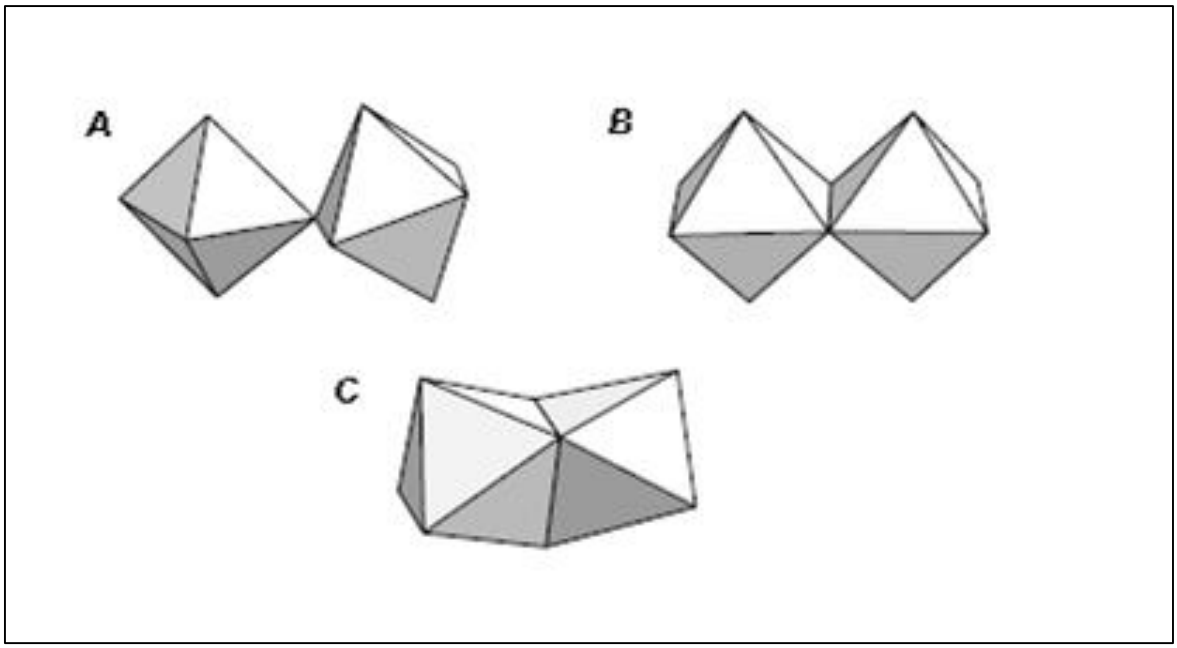
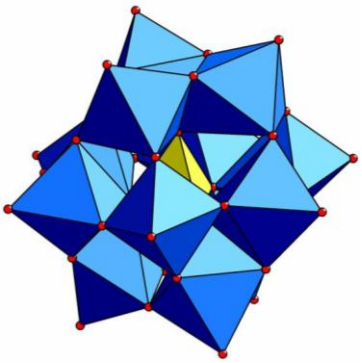


Figure I. 3 : Octaèdres reliés par : (**A**) les sommets, (**B**) les arrêtes, (**C**) les faces.

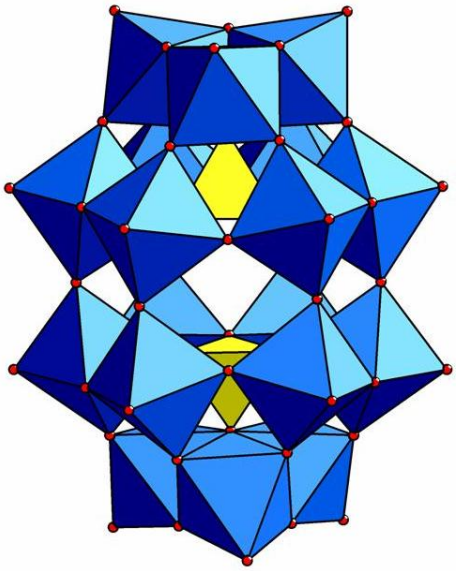
Un grand nombre de structures différentes peuvent être obtenues en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont regroupés en familles portant le nom de celui qui a proposé la structure (Figure I.4) ; dont les plus connues sont :

- ✓ Structure de KEGGIN $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$,
- ✓ Structure de DAWSON $[X_2M_{18}O_{62}]^{p-}$,
- ✓ Structure d'ANDERSON $[XM_6O_{24}]^{q-}$,
- ✓ Structure de LINKVIST $[M_6O_{19}]^{r-}$.

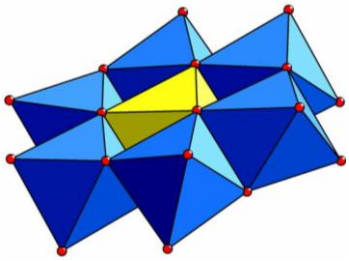
Les polyoxométallates dont les hétéropolyanions ayant une structure de type KEGGIN sont les plus étudiés, ils peuvent être synthétisés assez facilement et ils sont catalytiquement les plus actifs. [108]



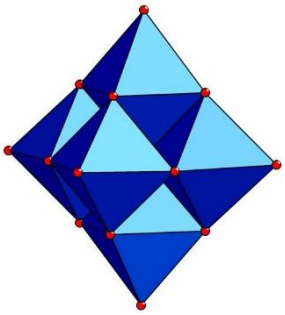
Structure de KEGGIN $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$



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



Structure d'ANDERSON $[XM_6O_{24}]^{q-}$



Structure de LINKVIST $[M_6O_{19}]^{r-}$

Figure I. 4 : Représentation polyédrique de certaines structures des POMs

I.3.3- Structure des polyoxométallates de type Keggin

La structure de l'hétéropolyanion est dite structure primaire et les arrangements tridimensionnels des hétéropolyanions, des cations et des molécules d'eau de cristallisation sont dites structures secondaires. [107] Il est important de réaliser que la structure primaire est plutôt stable alors que la structure secondaire varie beaucoup.

I.3.3.1- Hétéropolyanion de type Keggin (structure primaire)

En 1934, KEGGIN a décrit la structure de l'acide 12-tungstophosphorique hydraté à $6H_2O$ par diffraction des RX [109] ; proposée auparavant par PAULING en 1930. La structure de type Keggin correspond à la formule générale $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ avec un rapport M/X = 12 où M = Mo^{VI} ou W^{VI} . Ces composés sont constitués de 12 octaèdres MO_6 arrangés autour d'un tétraèdre central XO_4. Les octaèdres (MO_6) sont associés par mise en commun d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13}. Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et contiennent des liaisons de pont M-O-M [101] (Figure I. 5).

Il existe à priori quatre isomères possibles (α, β, γ et δ) obtenus par rotation de 60°, 120° et 180° de l'un des octaèdres constituants respectivement. [111] Seuls les isomères α et β ont été isolés. L'isomère le plus stable et le plus étudié c'est le α que l'on a représenté avec les autres isomères sur la figure I. 6.

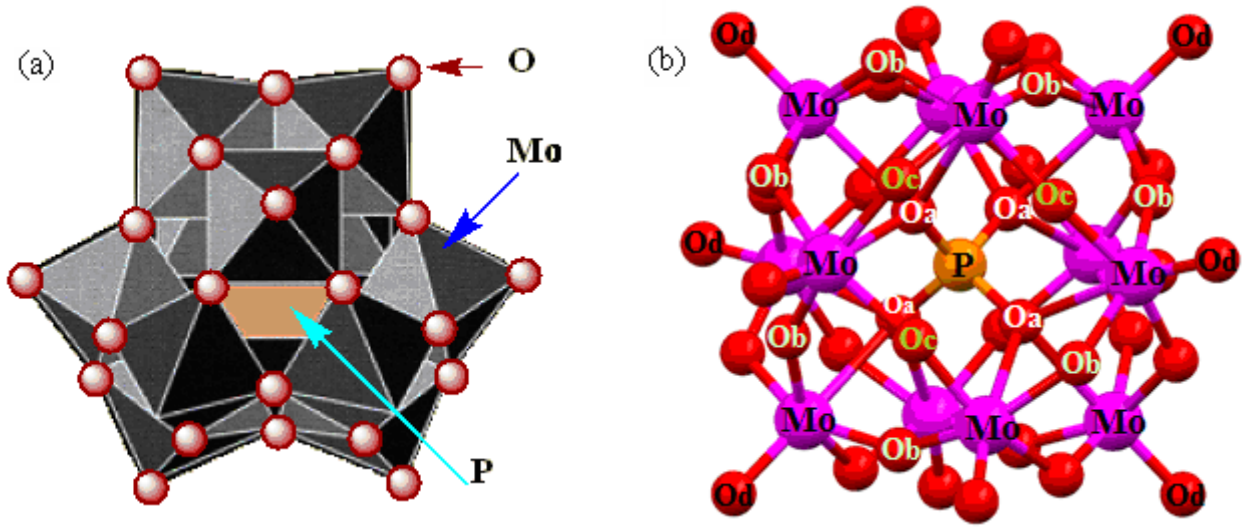


Figure I. 5: Représentation polyédrique **(a)** et atomique **(b)** de la structure de Keggin

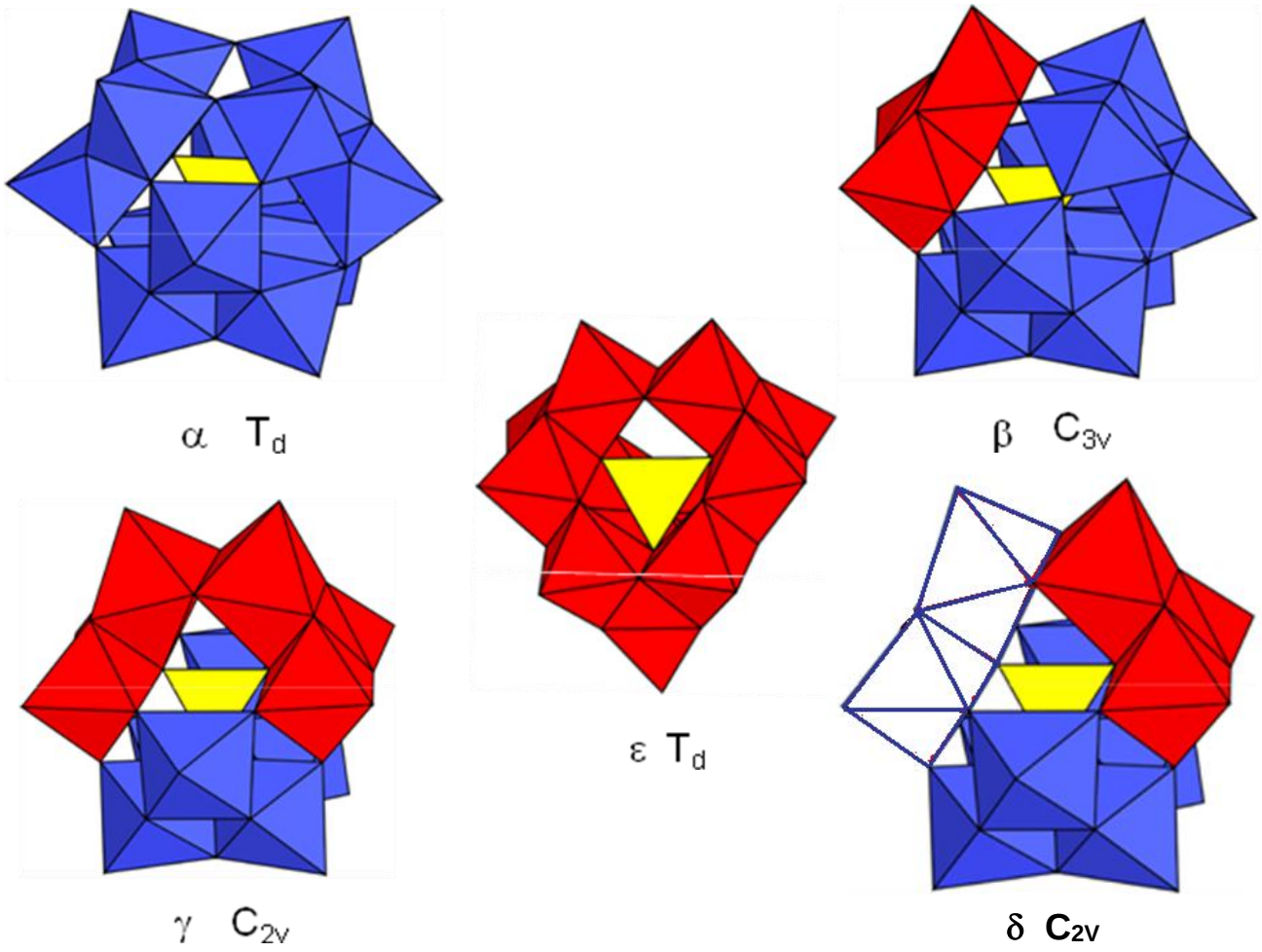


Figure I. 6: Les différents isomères de l'anion $(XM_{12}O_{40})^{n-}$

Dans la structure de Keggin les positions des atomes métalliques sont généralement équivalentes alors que celles des atomes d'oxygène ne le sont pas.

On distingue 4 types d'atomes d'oxygène différents (Figure I.7) :

- 4 atomes d'oxygène (O_a) communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ;
- 12 atomes d'oxygène (O_b) communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents ;
- 12 atomes d'oxygène (O_c) communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13};
- 12 atomes d'oxygène (O_d) reliés à l'unique atome métallique M (oxygènes terminaux)

Les atomes d'oxygène O_b et O_c sont appelés oxygènes pontants et les atomes O_d sont dits oxygènes terminaux.

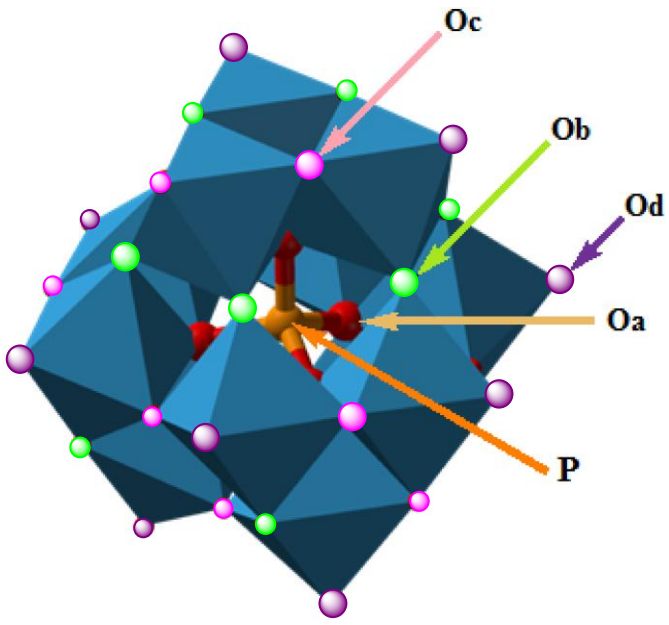


Figure I. 7 : Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin.

I.3.3.2-Structure secondaire

A basse température (4 °C), les hétéropolyacides cristallisent avec un nombre de molécules d'eau d'hydratation compris entre 29 et 31. A température ambiante, les hydrates s'effleurissent pour former un réseau à 13 molécules d'eau qui sont plus stables dans ces conditions. Les protons s'associent à deux molécules d'eau pour former des pont dihydroxonium $H_5O_2^+$ entre les différentes unités de Keggin (Figure I.8). Lorsqu'on remplace les protons par des cations de petite taille (Na^+, Li^+….) la structure cristalline reste proche de celle de l'hétéropolyacide. D'autre part, quand le cation est volumineux (Cs^+, K^+…), le réseau cristallin est plus compact et la maille est souvent cubique.

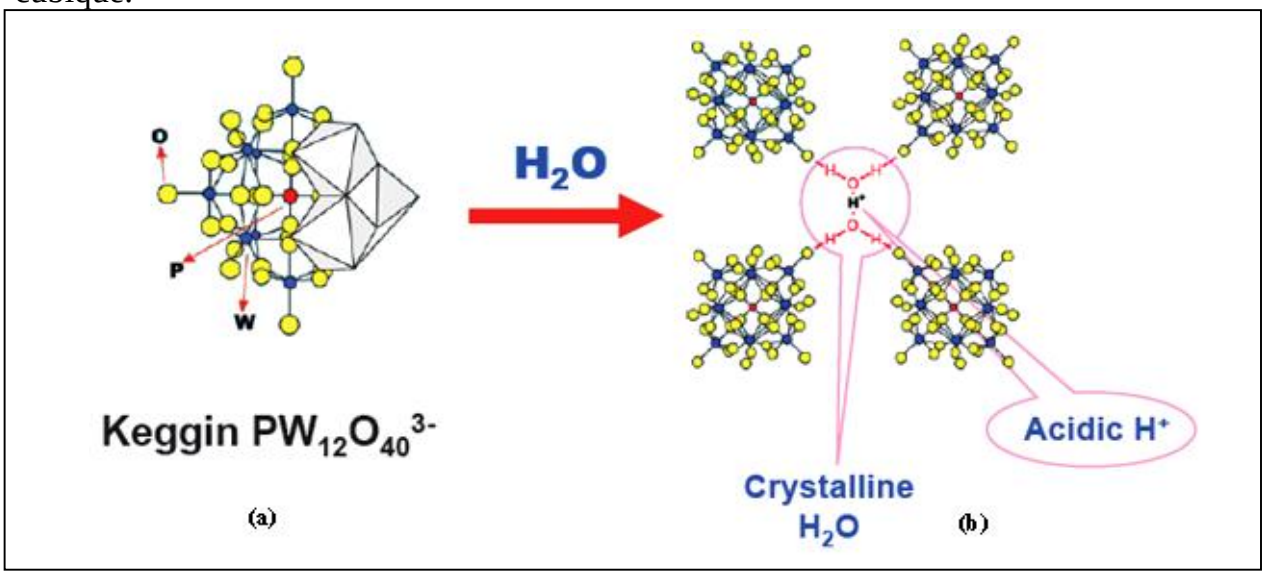


Figure I. 8 : **(a)** Représentation polyédrique de l'anion de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (**b)** structure secondaire des hétéropolyacides.

I.3.4-Description de la synthèse des hétéropolyanions

Les HPAs sont généralement synthétisés par acidification d'une solution aqueuse d'oxoanions du métal et de l'hétéroatome en quantités appropriées. La synthèse des hétéropolyanions dépend de plusieurs paramètres tels que :

- La concentration des réactifs ;
- La nature du solvant ;
- La température ;
- Le pH ;
- La nature du contre-ion.

I.3.4.1-Synthèse des hétéropolyacides

I.3.4.1.1-Synthèse de l'acide α-$H_3PMo_{12}O_{40}$,13H_2O

La synthèse de l'acide 12-molybdophosphorique repose sur la réaction suivante :

$$HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 23H_3O^+ \rightarrow PMo_{12}O_{40}^{3-} + 35H_2O$$

Elle est basée sur la méthode de Copaux [112] améliorée par la suite par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [113]

Elle comporte trois étapes :

- préparation du sel de sodium $Na_2HPMo_{12}O_{40}$,
- cristallisation du sel,
- formation de l'hétéropolyacide et son extraction à l'éther.

I.3.4.1.2-Synthèse de l'acide α-$H_3PW_{12}O_{40}$, 13H_2O [113]

L'acide 12-tungstophosphorique est préparé d'après la réaction suivante :

$$HPO_4^{2-} + 12WO_4^{2-} + 23H_3O^+ \rightarrow PW_{12}O_{40}^{3-} + 35H_2O$$

Comme son homologue contenant le molybdène, trois étapes sont nécessaires :

- préparation du sel de sodium $Na_2HPW_{12}O_{40}$,
- cristallisation du sel,
- formation de l'hétéropolyacide et son extraction à l'éther.

I.3.4.1.3-Synthèse de l'acide α-$H_4PW_{11}VO_{40}$, 13H_2O

La préparation de l'acide 1-vanado-11-molybdophsphorique repose sur la réaction proposée par Courtin [114] qui est la suivante :

$$HPO_4^{2-} + 11MoO_4^{2-} + VO_3^- + 21\ H_3O^+ \rightarrow PMo_{11}VO_{40}^{4-} + 32\ H_2O$$

Elle repose sur l'acidification par HCl ou H_2SO_4 d'un mélange vanadate ($NaVO_3$), molybdate (Na_2MoO_4, $2H_2O$) et phosphate de sodium (Na_2HPO_4) dans les rapports stœchiométriques.

I.3.4.2-Synthèse des hétéropolysels

A partir de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$, deux substitutions conduisant à des modifications de composition chimique et structurale du solide sont possibles ; la substitution des protons et celle des ions molybdène. [115]

1. ***Substitution des protons***

a-Sels du groupe A

Les hétéropolyanions s'associent à un cation de petite taille (Na^+, Li^+, Cu^{2+}…). Ils sont préparés par addition de leur sel (chlorures, nitrates, sulfates…) à une solution aqueuse de l'hétéropolyacide dans les rapports stœchiométriques. Le sel est ensuite récupéré par cristallisation. [116]

b-Sels du groupe B

Les hétéropolyanions s'associent à un cation de grande taille (Cs^+, K^+, Rb^+, NH_4^+…), ils conduisent à des sels insolubles dans l'eau. La préparation de ce type de sel consiste à précipiter l'hétéropolysel à partir d'une solution contenant l'hétéropolyacide et le cation sous forme de chlorures, nitrates, sulfates … [116]

c-*Sels mixtes* $A_xM'_yPM_{12}O_{40}$

Les sels mixtes ont une formule $A_xM'_yPM_{12}O_{40}$ avec

- ✓ **A** : NH_4^+, Cs^+, K^+ ;
- ✓ **M'** : Co, Fe, Ni… ;
- ✓ **M** : Mo, W.

Ils sont préparés à partir des sels de nitrates, chlorures ou sulfates de l'élément M', de l'acide $H_3PM_{12}O_{40}$, $13H_2O$ et de chlorures d'ammonium, césium ou potassium, dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est séché sous vide à 50 °C. [117]

2. ***Substitution des ions molybdène***

Les sels substitués ont comme formule $(NH_4)_6HPMo_{11}MO_{40}$ dont un atome de molybdène est remplacé par M où M = Co, Fe ou Ni. Ils sont synthétisés à partir d'un mélange d'heptamolybdates d'ammonium $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}]$, de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et des sulfates métalliques (MSO_4) auquel on ajoute des nitrates d'ammonium pour précipiter les sels. La synthèse est effectuée à 0°C, afin d'éviter la formation du 6-molybdométallates. [118]

I.3.5- Propriétés des polyoxométallates

Ces dernières années, le plus grand intérêt porté aux hétéropolycomposés est basé sur la facilité de contrôler leurs propriétés acido-basiques et oxydo- réductrices en modifiant leurs compositions. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs tels que la nature de l'atome central, de l'atome addenda ou bien du taux et de la nature des contre-ions. [119]

I.3.5.1-Propriétés Acido-basiques

A- Acidité de Brønsted

A. 1 - En solution

Les hétéropolyacides (HPAs) sont des acides forts de Brønsted. Ils sont employés largement en tant que catalyseurs acides dans la catalyse homogène et hétérogène. [120,121]

Ils sont plus forts que les oxoacides $[XO_n(OH)_m]$ correspondant à l'hétéroatome. Ils sont plus forts que les acides minéraux usuels (HCl, H_2SO_4, HNO_3…). [122,123] Les protons peuvent être directement des contre-ions : c'est dans le cas des hétéropolyacides ou des sels acides mixtes. Ils peuvent également se former durant deux phénomènes :

1. La dissociation de l'eau coordonnée,
2. La réduction des ions métallique ou de l'oxométal par le dihydrogène.

Il s'agit principalement de l'acidité de Brønsted. Cette dernière, est due à des liaisons M-O-M (pont) qui sont des sites protonés prédominants en solution. [124]

La forte acidité de ces composés est principalement due à la faible attraction électrostatique des protons par de grands anions, cette dernier est beaucoup plus faible que celle des oxoacides.

Dans le cas de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ la charge négative est répartie sur 36 atomes externes d'oxygène de l'anion, tandis que dans PO_4^{3-} la même charge est délocalisée sur quatre atomes d'oxygène seulement.

Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{W^{VI} > Mo^{VI} > V^{V}\ et\ P^{V} > Si^{IV}}\ [125]$$

Y. Ono et al [126] suggèrent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'ordre suivant :

$$H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} \sim H_3PM_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$$

2 -A l'état solide:

Les expériences de thermodésorption programmée de la pyridine et de l'ammoniac ont montré que la force d'acidité des hétéropolyacides a une évolution semblable à celle en solution.[127] Ces derniers sont plus forts que les acides solides tels que l'alumine, les zéolites et la silice d' où l'appellation de « superacide» .[128] A l'état solide, les atomes d'oxygènes terminaux (O_d) sont les plus accessibles à la protonation. [129]

A l'état solide, l'acidité des hétéropolyanions peut avoir plusieurs origines :

- Protons d'acidité non substitués par le cation ;
- Hydrolyse partielle pendant la synthèse ;

  $PW_{12}O_{40}^{3-} + 3H_2O \longrightarrow PW_{11}O_{39}^{7-} + WO_4^{2-} + 6H^+$ (1)
- Dissociation de l'eau de cristallisation ou de l'eau physisorbée ;

  $M(H_2O)_m^{2+} \longrightarrow M(H_2O)_{m-1}(OH)^+ + H^+$ (2)
- Protons formés par la réduction des cations métalliques ;

  $M^+ + ½\ H_2 \longrightarrow M° + H^+$ (3)

B - Acidité de Lewis

Les cations métalliques sont des sites acides de type Lewis. Il existe une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation : plus il est électropositif, plus l'acide est fort.

I.3.5.2-Propriétés redox :

I.3.5.2.1- En solution

En solution, les HPAs sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles dont les atomes métalliques ont des degrés d'oxydation élevés (Mo^{VI}, W^{VI}, V^{V}).

Ils peuvent accepter jusqu'à 6 électrons sans se décomposer. A l'état liquide comme à l'état solide, ils sont facilement réduits pour donner des composés bleus appelés "hétéropoly-bleus", toute en conservant leur structure. [130,131]

Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent de la nature de l'élément métallique, de la charge et la nature de l'hétéroatome. Le potentiel d'oxydation diminue dans l'ordre :

V > Mo > W [132]

Le pouvoir oxydant, selon la nature et la charge de l'hétéroatome décroit dans l'ordre suivant : **$P^{V} > Ge^{IV} > Si^{IV} > B^{III}$** [133,134]

I.3.5.2.2- A l'état solide :

Les HPA réduits à l'état solide peuvent être obtenus par réduction directe du solide par voie électrochimique ou par un agent réducteur. [135,136] Misono [137,138] a étudié la réduction de l'acide 12-molybdophosphorique par le dihydrogène. Le mécanisme proposé n'a aucun rapport avec le comportement des HPA en solution. Il est représenté sur la figure I. 9.

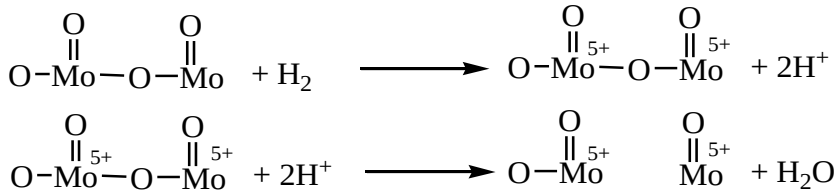


Figure I. 9 : Mécanisme de réduction de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par le dihydrogène proposé par Misono. [137,138]

La thermoréduction programmée a montré que la réductibilité du solide diminue dans l'ordre suivant : **$SiMo_{12} > PMo_{12} > PW_{12} \sim SiW_{12}$.** [139]

Le contre-ion a également une influence sur les propriétés redox des HPA et une corrélation a été proposée entre l'électronégativité des cations et la réductibilité à l'état solide des hétéropolysels équivalents. [140] Les potentiels redox de certains HPA de type Keggin sont portés sur la figure I. 10. [141]

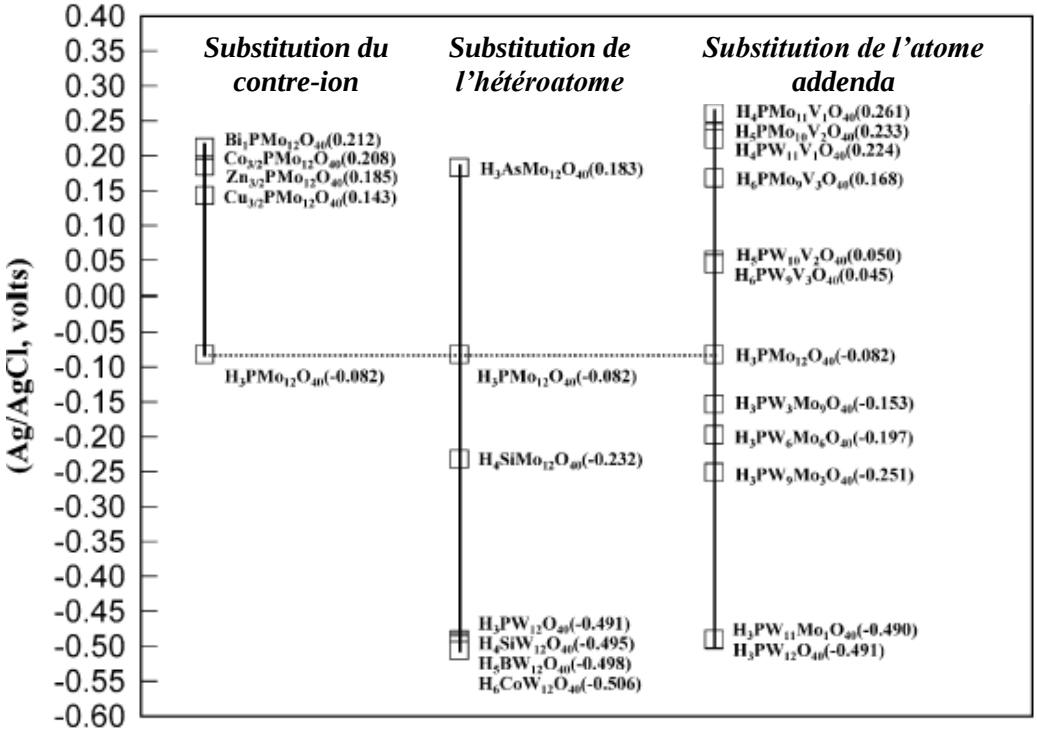


Figure I. 10 : Potentiels de réduction des HPAs de type Keggin déterminés par méthode électrochimique. [141]

I.3.5.3- Stabilité thermique

La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du type de contre-ion, de la structure, du nombre et la nature des atomes addenda comme suit : **$H_3PW_{12}O_{40}$ > $H_4SiW_{12}O_{40}$ > $H_3PMo_{12}O_{40}$ > $H_4SiMo_{12}O_{40}$**

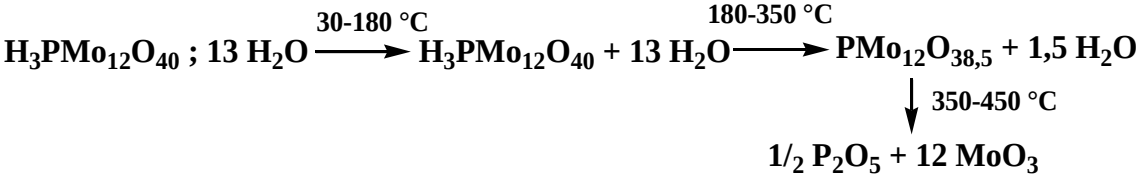
Le comportement thermique des HPA est étudié à l'aide des différentes méthodes d'analyse tels que : analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD), diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infra-rouge (IR).

A 4°C, les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés (une trentaine de molécules d'eau). Les protons forment des ions dihydroxoniums $H_5O_2^+$. Par élévation de la température deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés :

i. L'eau de cristallisation, assez peu liée.
ii. L'eau de constitution, qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température entre 30 à 200°C. Alors que le départ de l'eau de constitution est détecté pour un intervalle de température allant de 250 à 350 °C. Au-delà de 400°C les hétéropolyacides se décomposent en un

mélange d'oxydes tels que P_2O_5, MoO_3 ou WO_3. [142,143] L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ se décompose thermiquement selon le schéma suivant :



Les sels quant à eux sont généralement plus stables que les acides. La stabilité thermique de $H_3PMo_{12}O_{40}$ est améliorée avec la substitution des protons par des cations monovalents tels que : Cs^+, Tl^+ et NH_4^+. [144] Les hétéropolysels de césium et de potassium de type Keggin sont stables jusqu'à des températures pouvant atteindre leur point de fusion non congruente. Ce phénomène est en relation avec leur caractère anhydre et plus compact d'un point de vue cristallin. [143,144]

I.3.5.4- Propriétés catalytiques

Vu leurs propriétés (acides et redox), les polyoxométallates sont d'excellents agents pour la catalyse. Ils présentent l'avantage d'avoir des applications en catalyse acide et redox, aussi bien en milieu homogène qu'en milieu hétérogène. Ces propriétés expliquent leurs nombreuses utilisations dans plusieurs types de réactions.

I.3.5.4.1-Catalyse homogène

I.3.5.4.1.1-Réactions catalysées en milieu acide

En catalyse acide, les hétéropolyanions ont plusieurs applications industrielles dont :

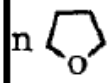
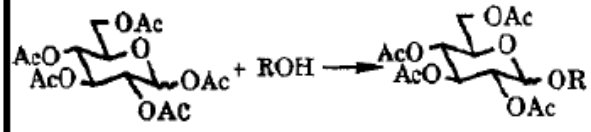
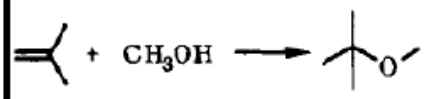
* L'hydratation du propène en propan-2-ol [145] ;

* L'hydratation du n-butène et de l'isobutène [146] ;

* Polymérisation de tétrahydrofurane (THF) [147] ;

*Synthèse des vitamines E, K_1 et C. [148]

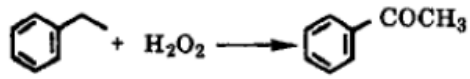
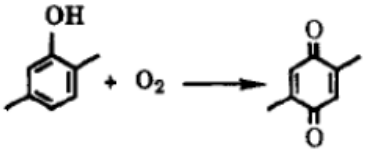
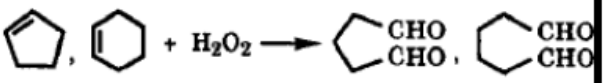
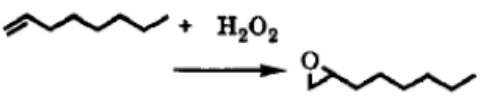
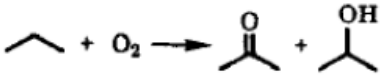
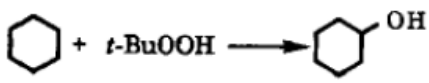
Tableau I. 1 : Réactions catalysées en milieu acide par les hétéropolycomposés (En homogène). [149]

Réactions	Catalyseurs	Remarques
Hydratation des oléfines	$H_3PW_{12}O_{40}$	T = 313-423 K
n  HO [$(CH_2)_4$–O]$_n$ H (PTMG)	$H_3PW_{12}O_{40}$ · nH_2O (n = 0–6)	T = 333 K, MW ≈ 3000
	$H_3PW_{12}O_{40}$	T = 298 K, rend = 60–98% (2 h)
	$H_6P_2W_{18}O_{62}$	T = 315 K. Sélectivité ≈ 100%
	$H_3PW_{12}O_{40}$ $H_3PMo_{12}O_{40}$	T = 298 K
3 C_2H_5CHO ⟶ Trimère		

I.3.5.4.1.2-Réactions d'oxydation

Le tableau I.2 représente les différentes réactions d'oxydation catalysées par les hétéropolycomposé, le type de catalyseur utilisé et les résultats obtenus en catalyse homogène.

Tableau I. 2 : Réactions d'oxydation catalysées par les hétéropolycomposés (En homogène). [149]

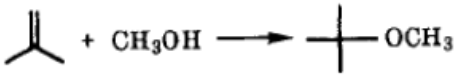
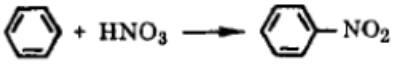
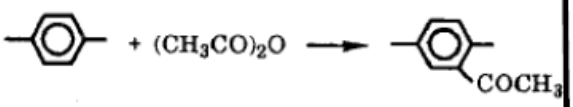
Réactions	Catalyseurs	Remarques
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	reflux Sélectivité = 100%
	$H_5PMo_{10}V_2O_{40}$	T = 333 K, O_2 = 1 atm, Rendement= 80%
	$H_3PMo_6W_6O_{40}$	T = 303 K
	$H^+/WO_4^{2-}/PO_4^{3-}/QX$ $(CP)_3PW_{12}O_{40}$ CP = cetylpyridinium ion	T = 343 K. Rendement= 82% T = 333 K, Rendement= 76%
	$H_7PW_9Fe_2NiO_{37}$	T = 423 K, turnover number = 9730 (3 h)
	$PW_{11}CoO_{39}^{5-}$	T = 298 K

I.3.5.4.2-Catalyse hétérogène

I.3.5.4.2.1-Réactions catalysées en milieu acide

Les hétéropolycomposés tungstiques sont les plus utilisés en raison de leur forte acidité. Ils sont utilisés dans plusieurs procédés tels que les réactions d'estérification et de décomposition des esters [147, 148,150], d'alkylation et d'acylation [151]…etc (tableau I.3).

Tableau I. 3 : Réactions catalysées en milieu acide par les hétéropolycomposés (En hétérogène). [149]

Réactions	Catalyseurs	Remarques
$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T = 423$ K, Sélectivité= 91% (90% Conv.)
Alkylation des aromatiques	$H_3PW_{12}O_{40}$	$T = 303$–373 K,
Alkylation des alcanes	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	$T = 293$ K, $P = 5$ kg cm^{-2}
Isomérisation des alcanes	$Pd_{1.5}PW_{12}O_{40}$	$T = 483$ K
CH_3OH (CH_3OCH_3) $\longrightarrow C_1$~C_6 Hydrocarbons	$H_3PW_{12}O_{40}$ $H_3PW_{12}O_{40}$	$T = 348$ K $T = 573$ K,
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	$T = 563$ K. Sélectivité (C_2–C_4 Alcènes) = 74%
	$H_6P_2W_{18}O_{62}$	$T = 323$ K
	$Cs_{1.5}H_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$	$T = 413$ K, Sélectivité = 97% (94% conv.) $T = 573$ K

I.3.5.4.2.2-Réactions d'oxydation

De nombreuses réactions d'oxydation sont catalysées par les hétéropolyanions notamment l'oxydéshydrogènation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique [152], l'oxydation du butène [153], du n-butane [154] et du n-pentane en anhydride maléique [58 155], l'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique [156] et l'oxydation des alcanes (éthane, propane) en alcènes et en composés oxygénés : acide, aldéhyde…etc (voir Tableau I. 4).

Tableau I. 4 : Réactions d'oxydation catalysées par les hétéropolycomposés (En hétérogène). [149]

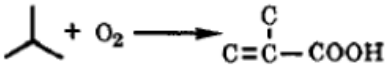
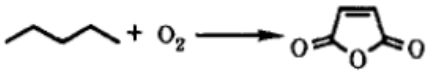
Réactions	Catalyseurs	Remarques
$CH_2=C(CH_3)CHO + O_2 \longrightarrow CH_2=C(CH_3)COOH$	$CsH_3PVMo_{11}O_{40}$	T = 553 K, Sélectivité = 80-85%
	$H_3PMo_{12}O_{40}$	T = 623 K, Sélectivité = 45%
$CH_3CH(CH_3)COOH \longrightarrow CH_2=C(CH_3)COOH$	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	T = 573 K, Sélectivité =72% (52% Conv.)
	$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	T = 583 K, Sélectivité = 55%

Tableau I.5 : Les différents types de réactions catalysées par les hétéropolyacides.[157,158]

Type de réaction	Catalyseurs Conventionnel	Catalyseurs acides solides
Acylation	$AlCl_3$, BF_3, $ZnCl_2$	HPW
Cyclisation	$AlCl_3$, $ZnCl_2$	HSiW
Alkylation	$AlCl_3$, BF_3,	CsPW
Isomérisation	BF_3- HF, BF_3–SO_3,	HPW
Déalkylation	BF_3– HSO_3H	HPW
Hydration	$AlCl_3$. H_2O, H_2SO_4	HPW
Dehydration	H_2SO_4	HPW
Estérification	PTSA, H_2SO_4	HPW
Trans-estérification	PTSA, H_2SO_4	HSiW
Ethérification	HCl, PTSA, $HF.Et_2O$	HPW
Condensation	H_2SO_4	HPW
Hydrolyse	H_2SO_4, HCl	CsPW

I.3.6 - Classement des réactions en catalyse

Selon Misono et al [159-161], les réactions catalysées par les HPAs peuvent être classées en trois types :

I.3.6.1-Réactions de surface (surface-type)

Dans ce type de réactions, les molécules des réactifs sont absorbées à la surface de l'hétéropolycomposé (Figure I.11). Dans ce cas, l'activité est proportionnelle à la surface spécifique du catalyseur. Parmi les réactions appartenant à ce type de catalyse on trouve :

- l'oxydation de la méthacroléine ;
- l'oxydation du monoxyde de carbone ;
- l'isomérisation du cis but-2-ène.

Les catalyseurs utilisés pour ce genre de réactions sont les sels d'ammonium (césium ou potassium) des phosphomolybdates et ce à cause de leurs surfaces spécifiques élevées (> 200m^2/g).

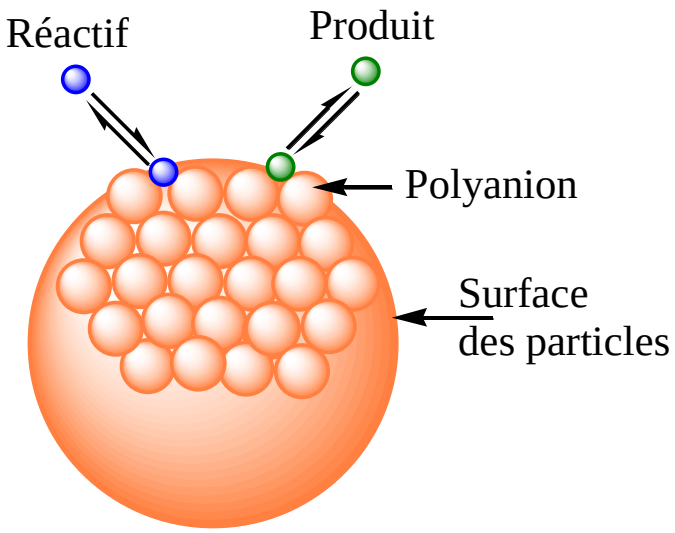


Figure I. 11 : Schéma de la réaction de surface sur les polyoxométallates.

I.3.6.2-Réaction de cœur de type I (bulk type I)

Dans ce type de réaction, les réactifs diffusent dans le réseau du catalyseur, en se substituant à l'eau de cristallisation et en déformant le réseau du polyanion. Ils réagissent dans la phase pseudo-liquide (Figure I. 12). Ceci est observé en catalyse acide dans la réaction de déshydrogénation des alcools à basses températures [162]. Dans ce cas, l'activité est reliée à l'acidité du cœur et à la vitesse de réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur.

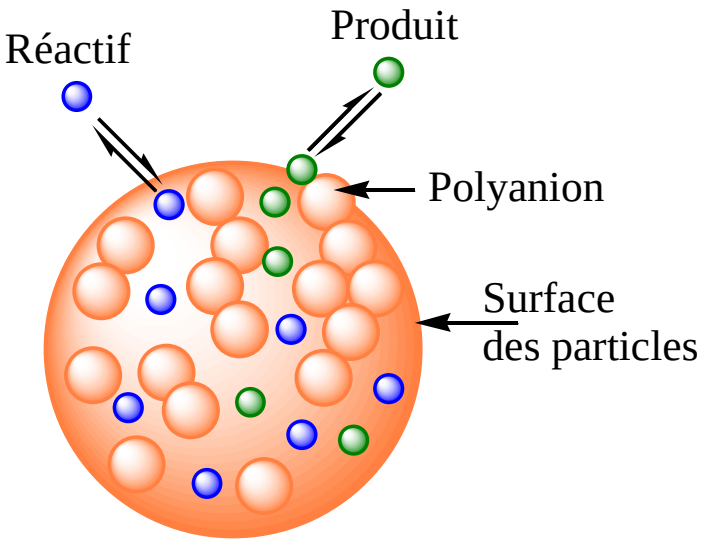


Figure I. 12 : Schéma de réaction de cœur de type I sur les polyoxométallates.

I.3.6.3-Réaction de type II (bulk type II)

Dans ce type de réactions, les molécules des réactifs restent à la surface, mais il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur (Figure I. 13). Les réactions de ce type sont dites redox. L'activité ne dépend plus de la surface spécifique mais dépend de la quantité du catalyseur. Dans ce type de réaction, on peut citer l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique, du cyclohexène et de l'oxydation de l'hydrogène [163].

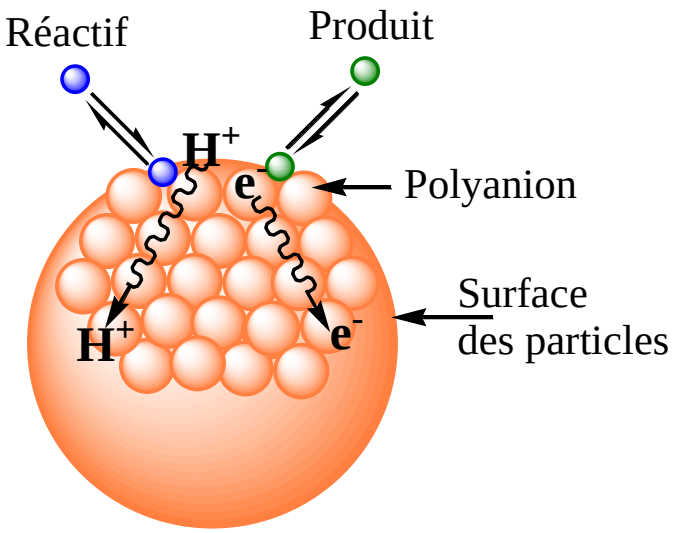


Figure I. 13 : Schéma de réaction de cœur de type II sur les polyoxométallates.

I.3.7-Conclusion sur les HPAs

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M. Fan, J. Wang, R. Ettema, M.A. Northam, A.C. Hansen, M.D. Argyle, Y. Shen, M. Radosz, *J. Phys. Chem. A*, 114, 3743, **2010**

[2]A. Sun, Z. Qin, J. Wang, Appl. *Catal. A Gen.* 234, 179, **2002**

[3] B.S. Liu, R.Z. Chang, L. Jiang, W. Liu, C.T. Au, *J. Phys. Chem. C*., 112, 15490, **2008**

[4]B.M. Reddy, P. Lakshmanan, S. Loridant, Y. Yamada, T. Kobayashi, C. López Cartes, T.C. Rojas, A. Fernández, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 9140, **2006**

[5] J.S. Chang, V.P. Vislovskiy, M.-S. Park, D. Young Hong, J.S. Yoo, S.-E. Park, *Green Chem*. 5, 587, **2003**

[6] C.H. Bartholomew, *Chem. Eng*. (N. Y.) 91, 96, **1984**

[7]N.R. Shiju, M. Anilkumar, S.P. Mirajkar, C.S. Gopinath, B.S. Rao, C.V. Satyanarayana, *J. Catal*. 230, 484, **2005**

[8] C.R. Adams, T.J. Jennings, *J. Catal*. 17, 157, **1970**

[9] S. Chen, Z. Qin, X. Xu, J. Wang, Appl. *Catal. A Gen*. 302, 185, **2006**

[10] R.M. Freire, F.F. de Sousa, A.L. Pinheiro, E. Longhinotti, J.M. Filho, A.C. Oliveira, P.D.T.C. Freire, A.P. Ayala, A.C. Oliveira, *Appl. Catal. A Gen*. 359, 165, **2009**

[11] J.S. Yoo, P.S. Lin, S.D. Elfline, *Appl. Catal. A Gen*. 106, 259, **1993**

[12] F. Cavani and F. Trifiro, *Appl. Catal., A*, 133, 219, **1995**

[13] P. Michorczyk and J. Ogonowski, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78, 41, **2003**

[14] B. Zhaorigetu, R. Kieffer, J. P. Hindermann, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 1049, **1996**

[15] I. Takahara, M. Saito, *Chem. Lett.*, 11, 973, **1996**

[16] I. Takahara, W. C. Chang, N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today*, 45, 55, **1998**

[17] H. Zou, X. Ge, M. S. Li, R. C. Shangguan, J. Y. Shen, Chin. *J. Inorg. Chem*. 16, 775, **2000**

[18] X. Z. Zhang, Y. H. Yue, Z. Gao, *Catal. Lett.* 83, 19, **2002**

[19] F. Solymosi, R. Nemeth, A. Oszko, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 136, 339, **2001**

[20] F. Dury, E. M. Gaigneaux, P. Ruiz, *Appl. Catal. A*, 242, 187, **2003**

[21] K. Nakagawa, C. Kajita, N.-O. Ikenaga, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, T. Suzuki, *Catal. Today*, 84, 149, **2003**

[22] N. F. Dummer, S. Bawaked, J. Hayward, R. Jenkins and G. J. Hutchings, *Catal. Today*, 154, 2, **2010**

[23] J. L. Gland, K. Baron and G. A. Somorjai, *J. Catal*., 36, 305, **1975**

[24] B. E. Koel, D. A. Blank and E. A. Carter, *J. Mol. Catal. A: Chem*., 131, 39, **1998**

[25] R.M. Rioux, B. B. Hsu, M. E. Grass, H. Song and G. A. Somorjai, *Catal. Lett*. 126, 10, **2008**

[26] Z. Paal, A. Wootsch, D. Teschner, K. Lazar, I. E. Sajo, N. Gyorffy, G. Weinberg, A. Knop-Gericke and R. Schlogl, *Appl. Catal., A*, 391, 377, **2011**

[27] H.-C. Cheung and A. Clearfield, *J.Catal*. 98, 335, **1986**.

[28] R. B. Borade, B. Zhang and A. Clearfield, *Catal. Lett*. 45, 233, **1997**

[29] Nicholas F. Dummer, Salem Bawaked, James Hayward, Robert Jenkins, Graham J. Hutchings, *Catal. Today*, 160, 50, **2011**

[30] F. Cavani, F. Trifiro, *Appl. Catal. A.*, 133, 219, **1995**

[31] B.M. Reddy, D.-S. Han, N. Jiang, S.-E. Park, *Catal. Surv. Asia* 12, 56, **2008**

[32] J. Matsui, T. Sodesawa, F. Nozaki, *Appl. Catal.*, 67, 179, **1991**

[33] J.S. Chang, S.E. Park and M. S. Park, *Chem. Lett.*, 26, 1123, **1997**

[34] L. Zhang, Z. Wu, N.C. Nelson, A.D. Sadow, I.I. Slowing, S.H. Overbury, *ACS Catal.* 5, 6426, **2015**

[35] M. Kovacevic, S. Agarwal, B.L. Mojet, J.G.v. Ommen, L. Lefferts, *Appl. Catal. A Gen.* 505, 354, **2015**

[36] K. Periyasamy, V.T. Aswathy, V. Ashok kumar, M. Manikandan, R. Shukla, A.K. Tyagi, T. Raja, *RSC Adv.* 5, 3619, **2015**

[37] R. Rao, Q. Zhang, H. Liu, H. Yang, Q. Ling, M. Yang, A. Zhang, W. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363, 283, **2012**

[38] R. Rao, M. Yang, Q. Ling, C. Li, Q. Zhang, H. Yang, A. Zhang, *Catal. Sci.Technol.* 4, 665, **2014**

[39] Y. Sakurai, T. Suzaki, N.-o. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A Gen*. 192, 281, **2000**

[40] H. Fan, J. Feng, X. Li, Y. Guo, W. Li, K. Xie, *Chem. Eng. Sci*. 135, 403, **2015**

[41] K.N. Rao, B.M. Reddy, B. Abhishek, Y.-H. Seo, N. Jiang, S.-E. Park, Appl. *Catal. B Environ.* 91, 649, **2009**

[42] A. Burri, N. Jiang, M. Ji, S.-E. Park, Y. Khalid, *Topics Catal.* 56, 1724, **2013**

[43] B.S. Liu, G. Rui, R.Z. Chang, C.T. Au, *Appl. Catal. A Gen*. 335, 88, **2008**

[44] Z. Li, K. Su, B. Cheng, D. Shen, Y. Zhou, *Catal. Lett.* 135,135, **2010**

[45] N. Jiang, A. Burri, S.-E. Park, Chin. *J. Catal*. 37, 3, **2016**

[46] B.M. Reddy, A. Khan, *Catal. Rev*. 47, 257, **2005**

[47] N. Jiang, D.-S. Han, S.-E. Park, *Catal. Today* 141, 344, **2009**

[48] M.E. Manrıquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A Chem*. 220, 229, **2004**

[49] F.T. Zangeneh, S. Sahebdelfar, M.T. Ravanchi , *J. Nat. Gas Chem*. 20, 219, (2011)

[50] R.J. Balasamy, B.B. Tope, A. Khurshid, A.A.S. Al-Ali, L.A. Atanda, K. Sagata, M. Asamoto, H. Yahiro, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira, S.S. Al-Khattaf, *Appl. Catal. A Gen*. 398, 113, **2011**

[51] T.P. Braga, A.N. Pinheiro, C.V. Teixeira, A. Valentini, *Appl. Catal. A Gen*. 366, 193, **2009**

[52] N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today*., 55, 173, **2000**

[53] R. Pochamoni, A. Narani, M. Varkolu, M. Dhar Gudimella, S.S. Prasad Potharaju, D.R. Burri, S.R. Rao Kamaraju, *J. Chem. Sci.* 127, 701, **2015**

[54] G. Zhao, H. Chen, J. Li, Q. Wang, Y. Wang, S. Ma, Z. Zhu, *RSC Adv*. 5, 75787, **2015**

[55] N. Mimura, M. Saito, *Catal. Today*, 55, 173, **2000**

[56] J. Matsui, T. Sodesawa, F. Nozaki, *Appl. Catal*. 67, 179, **1991**

[57] M.O. Sugino, H. Shimada, T. Turuda, H. Miura, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A*, 121, 125, **1995**

[58] J. S. Chang, S. E. Park, M. S. Park, *Chem. Lett.* 1123- 1124, **1997**

[59] J.S. Chang, S.-E. Park, W. Y. Kim, M. Anpo, H. Yamashita, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 114, 387, **1998**

[60] J. S. Chang, J. Noh, S. E. Park, W. Y. Kim, C. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc*., 19, 1342, **1998**

[61] M. S. Park, J. S. Chang, D. S. Kim, S. E. Park, *Res. Chem. Intermed*., 28, 461, **2002**

[62] J. N. Park, J. Noh, J. S. Chang, S. E. Park, *Catal. Lett* , 65, 75, **2000**

[63] V. P. Vislovskiy, J. S. Chang, M. S. Park, S. E. Park, *Catal. Commun*., 3, 227, **2002**

[64] N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, Y. Sasaki, Murata, K. *Catal. Lett.* 78, 125, **2002**

[65] T. Badstube, H.Papp, P. Kustrowski, R. Dziembaj, *Catal. Lett.*, 55, 169, **1998**

[66] T. Badstube, H. Papp, R. Dziembaj, P. Kustrowski, *Appl. Catal. A*, 204, 153, **2000**

[67] R. Dziembaj, P. Kustrowski, T. Badstube, H. Papp, *Top. Catal.* 11, 317, **2000**

[68] P. Kustrowski, A. Rafalska-Lasocha, D. Majda, D. Tomaszewska, R. Dziembaj, *Solid State Ionics*, 141, 237, **2001**

[69] Y. Sakurai, T. Suzaki, N. Ikenaga, T. Suzuki, *Appl. Catal. A*, 192, 281, **2000**

[70] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N.-O .Ikenaga, H. Aota, T. Suzuki, *Chem. Lett.* 5, 526, **2000**

[71] Y. Sakurai, T. Suzaki, K. Nakagawa, N. Ikenaga, H .Aota, T. J. Suzuki, *Catal*. 209, 16, **2002**

[72] M. Saito, H. Kimura, N. Mimura, J. Wu, K. Murata, *Appl. Catal. A*, 239, 71, **2003**

[73] N.R. Council, America's energy future: *technology and transformation. National Academies Press.* **2010**

[74] Statistics, I., CO_2 emissions from fuel combustion-highlights. IEA, Paris http*://www. iea. org/co2highlights/co2highlights. Pdf*. Cited July, **2011**

[75] G. Centi, and S. Perathoner, *Catalysis Today*, 148, 191, **2009**

[76] C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373, **2015**

[77] M.A.A. Aziz, et al. *Green Chemistry*, 17, 2647, **2015**

[78] D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. d. Mallmann, K. C. Szeto, H. Ménard, L. Veyre, J. P. Candy, P. B. Webb, C. Thieuleux, C. Copéret, *J. Catal*., 297, 27, **2013**

[79] P. Sabatier and J. B. Senderens , *Compt. Rend*. 134, 514, **1902**

[80] J. N. Park, E. W. McFarland, *J. Catal*., 266, 92, **2009**

[81] W. Wei, G. Jinlong, Front. *Chem. Sci. Eng*., 5, 2, **2011**

[82] J. L. Falconer, A. E. Zağli, *J. Catal*., 62, 280, **1980**

[83] F. W. Chang, M. T. Tsay, S. P. Liang, *Appl. Catal., A*, 209, 217, **2001**

[84] D. C. D. da Silva, S. Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 8923, **2012**

[85] F. W. Chang, M. S. Kuo, M. T. Tsay, M. C. Hsieh, *Appl. Catal., A*, 247, 309, **2003**

[86] K. B. Kester, E. Zagli, J. L. Falconer, *Appl. Catal*., 22, 311, **1986**

[87] F. W. Chang, M. T. Tsay, M. S. Kuo, *Thermochim. Acta*, 386, 161, **2002**

[88] F. Ocampo, B. Louis, A. C. Roger, *Appl. Catal., A*, 369, 90, **2009**

[89] S. Hwang, U. Hong, J. Lee, J. Baik, D. Koh, H. Lim, I. Song, *Catal. Lett.* 142, 860, **2012**

[90] A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B*, 113, 2, **2012**

[91] S. Scirè, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Catal. Lett*., 51, 41, **1998**

[92] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, H. Metiu, *J. Catal*, 278, 297, **2011**

[93] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, 2, 315, **2009**

[94] M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal., A,* 151, 223, **1997**

[95] C. Schild, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Mol. Catal.* 63, 243, **1990**

[96] I .Fechete, and J. Vedrine, *Molecules*, 20, 5638. **2015**

[97] K. Piepgrass, j. N. Barrows, M. T. Pope, *j. Chem. Commun.*, 10, **1989**

[98] J. P Jolivet., De la solution à l'oxyde, *Inter Edition/ CNRS Edition*, 112, **1994**

[99] I.V. Kozhevnikov., Catal. *Rev. Sci. Eng.*, 37, 311, **1995**

[100] J. F. Keggin, Nature, 131, 908, **1933**; *Proc. Roy. Soc.*, A, 134, **1934**

[101] A. *Z* Werner,. *Anorg. Chem*. *3*, 267, **1893**

[102] H. Copaux, *Ann. Chim. Phys*. *7*, 118, **1906**

A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. *40*, 40, **1907**

A. Miolati, R. Pizzighelli, *J. Prakt. Chem*., *77*, 417, **1908**

L. *J.* Pauling, *Am. Chem. Soc*., *51*, 2868, **1929**

[103] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin. **1983**

[104] M. T. Pope , A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*. *30*, 34. **1991**

[105] D. B. Dubovik et Al, *J.Anal.Chem, 58, 802,* **2003**

[106] M. N. Timofeeva, *Appl. Catal. A: Gen*, *256*, 19, **2003**

[107] M. Misono, « Heterogeneous Catalysis by Heteropoly compound of Molybdenum and Tungsten », *Cat. Rev.-Sci. Eng*. 29, 269, **1987**

[108] M. Misono , *Catal.Rev.Sci.Eng*. 37, 311, **1987**

[109] C.L. Hill, C.M. Prosser-Mccartha. Coord. *Chem. Rev.*, 143, 407, **1995**

[110] Churakov *et Al, Russ. J. Inorg. Chem, 53, 1187,* **2008**

[111] M. Martin Langpape, Thèse de doctorat Claude Bernnard - lyon I, **1997**

[112] H. Copaux, Ann. Chim., 17, 217, **1909**

[113] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fourier, R. Franc, R. Thouvenot, *Inorg.Chem.*, 22, 207, **1983**

[114] P. Courtin, *Rev. Chim. Min*, 8, 75, **1971**

[115] M. Langpage and J.M.M. Millet, *Appl. Catal. A: Gen*., 200, 89, **2000**

[116] F. Cavani. *Catalys Todays.*, 41, 73, **1998**

[117] N. Mizuno, M. Tateishi and M. Iwamoto, *J.Chem.Soc, Chem.Commun.*, 1411, **1994**

[118] M. Leyrie, M. Fourier and R. Massart, *C.R. Acad. Sc. Paris* 273, **1971**

[119] M .Martin Langpape, *Thèse de doctorat Claude Bernnard-lyon I*, **1997**

[120] T. Okuhara, N.Mizuno, and M. Misono, *Adv. Catal.*, 41, 113, **1996**

[121] I.V. Kozhevnikov, *Usp. Kim.* 62, 510, **1993**

[122] R.J (Gillespie), *Acc. Chem. Res*. 1, 202, **1968**

[123] G. A. Olah, G. K. S. Prakash and J. Sommer, *<superacides> Wiley New York* **1985**

[124] W. G. Klemperer and W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4891, **1978**

[125] I.V Kozhenikov, *Russ. Chem. Rev.*, 56, 811, **1987**

[126] D. Siew-Hew-Sam, V. Soenen, J.C. Volta , *J. Catal.*, 123, 417, **1990**

[127] M. Misono. *Rev.Sci. Eng.*, 29, 269, **1987**

[128] M. Misono ; N. Mizuno ; K.Katamura ; A. Kasai ;Y. Konishi ; K.Sakata ; T.Okuhara ; Y. Yoneda.,*Bull. Chem. Soc. Jpn*. 55, 400, **1989**

[129] I. V. Kozhvnikov, *Chem. Rev.*, 98, 171, **1998**

[130] K. Piepgrass, J. N. Barrows, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 10, **1989**

[131] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chem. Min.*, 5, 501, **1969**

[132] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, 645, **1978**

[133] P.E. katsolis and M.I. Pope, *J. Am.Chem. Soc*. 106, 2737, **1984**

[134] I.V Kozhenikov, *Russ. Chem. Rev.* 56, 811, **1987**

[135] M. T. Pope., Heteropoly end Isopoly Oxometalates, *Springer-Verlag*, Berlin, **1983**

[136] E. Papaconstantinou., *Chem. Soc. Rev.*, 18, 1, **1989**

[137] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev*. 98, 199, **1998**

[138] N. Mizuno, T. Koyama, Y. Yodeda, M. Misono, *J. Catal*. 83, 384, **1983**

[139] M. Misono « Catalysys by acids and bases », *Ed-B-Imelik, Am*. 167, **1985**

[140] M. Al., *Appl. Catal.*, 4, 245, **1985**

[141] K. In Song, A. Mark, J. Barteau, *Catal. Chemical.* 212, 229, **2004**

[142] M. Misono, *Chem. Commun*. 1141, **2001**

[143] M. Fourier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem*. 2, 971, **1992**

[144] M. Ai, *J. Catal*. 71, 88, **1981**

[145] Y. Onoue, Y. Mizutani, S. Akiyama and Y. Izumi, *Chetech*., 8, 432, **1978**

[146] A. Aoshima, S. Yamamatsu, T Yamagushi, *Nippon Kagku Kaichi*, 233, **1990**

[147] A. Aoshima, S. Tonomura and T. Yamamatsu, *Polymers Adv. Tech.*, 2, 127, **1990**

[148] F. Cavani. *Catalysis Todays*. 41, 73, **1998**

[149] H. Knozinger, J. Weitkamp "Preparation of Solid Catalysts" *Heteropoly Compound***.,** 243, **1999**

[150] I. V. Kozhvnikov, *Chem. Rev.*, 62, 437, **1993**

[151] K. Nonia, T. Ueno, M. Miwa, *Bull. Chem. Soc*., 827, 53, **1980**

[152] V. Ernest, Y. Barbaux and P. Courtin, *Catal. Today*, 1, 167, **1987**

[153] M. Ai, *J. Catal*., 85, 324, **1984**

[154] M. Ai, *Proc. 8th Intern. Congr. Catal.* Verlag Chimie, Weinheim., 5, 475 **1984**

[155] G. Centi, J. L. Neito, C. Iapallucci, K. Bruchman and E. m. Serwicka, *Appl. Catal*., 46, 197, **1989**

[156] F. Cavani, E. Etienne, A. Galli, G. Selleri and F. Trifiro, *J. Mol. Catal. A.*, 114, 343, **1996**

[157] O. Watzenberger,G. Emig, D.T. Lynch, *J. Cat*, 124, **1990**

[158] O. Watzenberger, T. Haeberle, D. T. Lynch, G Eming, « Studies in Surface Science and Catalysis » C. H. Bartholomew, *J. B. Butt*, 68, 441, **1991**

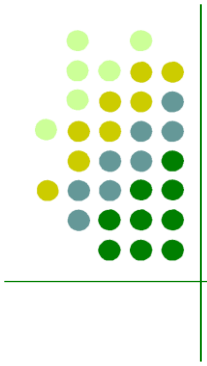
[159] M. J. Bartoli-Walter, *Thèse de l'université de technologie de compiégne*, **1990**

[160] N. Mizuno, D. J. Suh, W. Han, T. Kudo, *J. Mol. Cata.*, A., 114, 309, **1996**

[161] N. Mizuno and M. Misono, *j. Mol. Catal.*, 86, 319, **1994**

[162] M. Misono, N. Mizuno, H. Mori, T. Watanabe, *J. Catal.* 123, 157, **1990**

[163] M. Misono, *Stud. Surf.Sci. Catal.*, 75, 69, **1993**



CHAPITRE II

POLYOXOMETALATTES: SYNTHESE ET CHARACTERISATION

II. 1- Introduction

Cette étude concerne la préparation des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin. La structure de Keggin la plus courante est l'ion phosphomolybdate $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, qui est une architecture chimique singulière qui possède un oxyde métallique (MoO_6) ou son homologue (WO_6) et un atome de phosphore P(V) qui peut être remplacé par Si(IV), B(III) ou par un autre métal de transition.

Les polyoxométallates sont utilisés en catalyse depuis plusieurs d'années. [1-5] Une de leurs caractéristiques la plus intéressante, en dehors de leurs propriétés acides, est que certains de ces composés sorbent facilement une grande quantité de réactifs polaires ou basiques tels que les alcools ou les bases azotées à l'intérieur de leur structure.

Le pouvoir rédox (Mo^{VI}/Mo^{V}) en fait des hétéropolyanions des candidats potentiellement attractifs pour des réactions d'oxydation des paraffines légères. Ils ont néanmoins l'avantage d'activer la liaison C-H des hydrocarbures saturés à basse température [6], comparés aux systèmes classiques qui utilisent des températures élevées [7]. De nombreuses réactions d'oxydation sont également catalysées par les polyoxométallates en phase gazeuse, notamment les réactions de déshydrogénation des alcools, d'oxydation du n-butane en anhydride maléique, d'oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique, d'oxydéshydrogénation des paraffines légères en oléfines, etc….

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à la préparation de deux types d'hétéropolysels. La première série des phosphomolybdates est obtenue à partir de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par substitution des protons par les ions K^+ et/ ou Fe^{3+} en position de contre-ions, ou d'un ion de coordination Mo (VI) par un ion W(VI). Le deuxième type est un sel de césium silicotungstique Cs_5 $[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ est obtenu à partir d'un hétéropolyanion lacunaire $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}].13H_2O$.

Les composés $H_3PMo_{12}O_{40}$ (noté $HPMo_{12}$), $H_3PMo_{11}WO_{40}$ (noté $HPMo_{11}W$), $K_3PMo_{11}WO_{40}$ (noté $KPMo_{11}W$), $K_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo_{11}WO_{40}$ (noté $KFePMo_{11}W$) et Cs_5 $[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ (noté $CsSiW_{11}Ru$) ont été ensuite caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques (DRX, IR, UV-visible et RMN du ^{31}P). Leurs propriétés acides ont été évaluées dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

II. 2- Synthèse des catalyseurs

II.2.1- Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, $13H_2O$

L'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ a été préparé à partir du sel dissodique $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ synthétisé à partir de molybdates de sodium et de l'acide orthophosphorique selon les méthodes décrites dans la littérature. **[8- 10]**

La synthèse de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ se déroule en deux étapes. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :

$$HPO_4^{2-} + 12\ MoO_4^{2-} + 23\ H^+ \longrightarrow PMo_{12}O_{40}^{3-} + 12\ H_2O$$

Première étape: Synthèse du sel disodique $Na_2HPMo_{12}O_{40}$, xH_2O

290,5 g (1,2 mol) de molybdates de sodium (Na_2Mo_4, $2H_2O$) sont dissous dans 420 ml d'eau. 6,8 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) concentré (85 %, 14,8 M soit 0,1 mole de P), puis 284 ml d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 70 % (11,7 M soit 3,3 moles) sont ajoutés à la solution précédente. Le sel dissodique précipite. Après refroidissement à la température ambiante, le précipité est filtré puis séché à l'air.

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

250 g (0,13 mol) du sel obtenu ci-dessus sont dissous dans 300 ml d'eau acidifiée par 75 ml d'acide chlorhydrique concentré (2 M). 400 ml d'éther sont ensuite ajoutés à la solution obtenue. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est évaporé sous agitation à température ambiante. La solution est laissée à cristalliser à froid (4 °C). Les cristaux formés au bout de quelques jours sont recueillis. Les cristaux sont broyés et la poudre obtenue de couleur jaune-vert est séchée à l'air. L'hydrate à 13 molécules d'eau est finalement obtenu et conservé à sec et à froid.

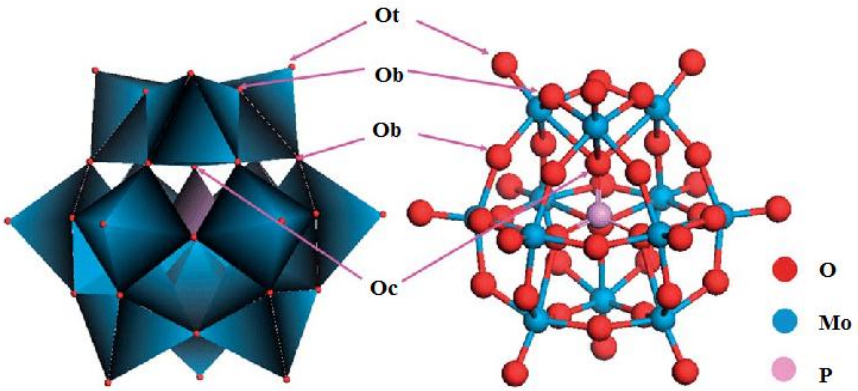


Figure II.1 : Structure de l'anion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$

II.2.2-Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{11}WO_{40}$, $13H_2O$

L'acide H_3PMo_{11} WO_{40} a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature.[11] 18,9 g de Na_2WO_4, $2H_2O$, 152,8 g de Na_2MoO_4, $2H_2O$ et 8,15 g de Na_2HPO_4 sont dissous dans 200ml d'eau distillée. Le mélange est mis sous agitation et chauffé à 80 °C pendant 3heures. Après réduction du volume du mélange précédent à 80ml, on lui ajoute goutte à goutte 100 ml d'acide chlorhydrique concentré (37 %), la solution prendra une coloration jaune. Après refroidissement à température ambiante, l'acide $H_3PMo_{11}WO_{40}$ est extrait à l'éther et mis dans l'étuve à 50 °C pour séchage.

II.2.3-Synthèse de l'hétéropolysel $K_3PMo_{11}WO_{40}$

L'hétéropolysel $K_3PMo_{11}WO_{40}$ a été préparé par une méthode de précipitation.[12] On dissous 10 g de $HPMo_{11}W$ dans 50 ml d'eau distillée, cette solution est ensuite ajoutée à une solution saturée de KCl (5M) (20 ml d'eau distillée contenant 30 g de KCl) en agitant vigoureusement pendant 20 min. Le précipité $K_3PMo_{11}WO_{40}$ apparaît rapidement. Ce dernier est filtré puis lavé et mis dans l'étuve pour séchage.

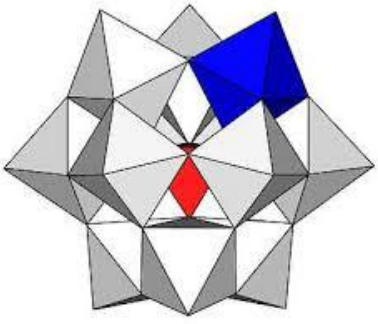


Figure II.2 : Structure de l'anion $(PMo_{11}WO_{40})^{3-}$

II.2.4-Synthèse de l'hétéropolysel $K_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo_{11}WO_{40}$

La méthode de préparation des échantillons dopés au fer est décrite par Mizuno et al [13]. Le métal de transition est ajouté sous forme d'une solution aqueuse de nitrates (0,08 mol.l^{-1}) à la solution de l'acide $H_3PMo_{11}WO_{40}$ (0,06 mol.l^{-1}) à température ambiante. Une solution aqueuse de chlorures de potassium (0,08 mol.l^{-1}) est ensuite ajoutée lentement dans les rapports stœchiométriques à 50 °C. Le précipité formé est séché à l'aide d'un évaporateur rotatif à 50°C sous vide. Il est ensuite récupéré tel quel sans lavage ultérieur.

II.2.5- Synthèse du sel silicotungstique monosubstitué par Ruthénium

II.2.5.1 Synthèse de $K_8[\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}].13H_2O$ [14]

11 g (50 mmol) de métasilicates de sodium ($NaSiO_3$. $2H_2O$) sont dissous sous forte agitation à température ambiante dans 100 ml d'eau distillée (solution A). Dans un bêcher de 1 L, sous agitation, on dissout (182 g, 0,55 mole) de tungstates de sodium ($Na_2WO_4.2H_2O$) dans 300 mL de l'eau distillée chaude (solution B).

A la solution B, une solution de HCl 4M (165 ml) est ajoutée goutte à goutte pendant environs 30 min, sous forte agitation. La solution A est ensuite ajoutée et rapidement 50 ml d'acide chlorhydrique 4 M sont également ajoutés. Le pH du mélange est fixé entre 5 et 6. La solution est maintenue à ébullition pendant 1 h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est filtrée si elle n'est pas complètement claire. 150 g du chlorure de potassium (KCl) sont ajoutés à la solution, sous agitation. Le produit solide blanc est recueilli sur un entonnoir en verre fritté (porosité moyenne), lavé avec deux portions de 50 ml d'une solution de KCl (1 M), puis avec 50 ml d'eau froide et finalement séché à l'air.

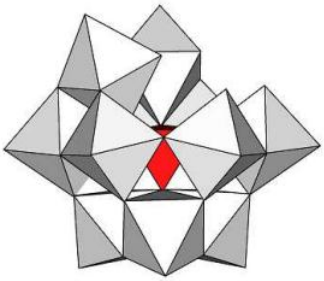


Figure II.3 Structure du lacunaire $\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}^{7-}$

II.2.5.2-Synthèse de l'hétéropolysel Cs_5 [$SiW_{11}O_{39}Ru^{III}$ (H_2O)]

L'hétéropolysel $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}$ (H_20)] $.8H_2O$ a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature. [15] A une solution vigoureusement agitée de $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ (1,5 g dans 30 ml d'eau) à 70 ° C, on ajoute goutte à goutte, une solution de $RuCl_3$ (soit 0,12 g $RuCl_3$ dissous dans une quantité minimale d'eau) préalablement activé par dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré et évaporé à sec. La solution est ensuite agitée pendant 60 minutes. Après refroidissement à 30 ° C, le résidu non soluble a été éliminé. Du chlorure de césium (CsCl) a été ajouté au filtrat et le précipité brun-noir a été isolé, lavé avec du méthanol et séché sous vide.

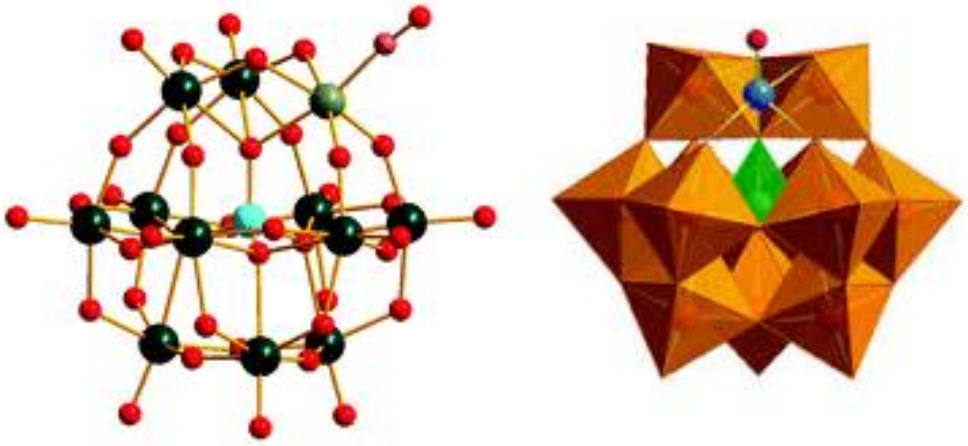


Figure II.4 Structure de l'anion $(SiW_{11}O_{39}Ru^{III})^{5-}$

II.3- Caractérisation des catalyseurs

II.3.1- Caractérisation des catalyseurs phosphomolybdiques

II. 3.1.1- Caractérisation par spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de déterminer des structures moléculaires, d'étudier des systèmes amorphes ou cristallins et qui est particulièrement sensible aux petites structures et donc parfaitement adaptée pour la caractérisation des hétéropolyanions. Les HPAs ayant la structure de Keggin présentent des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans la région spectrale 1200 - 300 cm^{-1}. Les principales bandes caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

- $\nu_{as}P\text{-}O_a$ à 1060 cm^{-1} avec un épaulement à 1075 cm^{-1} pour l'ion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$
- ν_{as} Mo-O_t oxygène terminaux à 960 cm^{-1}
- ν_{as} Mo-O_b-Mo jonction par sommets à 860 cm^{-1}
- ν_{as} Mo-O_c-Mo jonction par arêtes à 780 cm^{-1}

L'anion de Keggin $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, est constitué d'octaèdres MoO_6 arrangés autour d'un tétraèdre PO_4. Les octaèdres sont associés par mise en commun d'arrêtes pour former des groupements trimétalliques Mo_3O_{13}. Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. On distingue ainsi quatre types d'oxygène différents :

- 4 atomes d'oxygène (O_a) communs au tétraèdre PO_4 et à trois octaèdres MO_6 partageant les arrêtes.
- 12 atomes d'oxygène (O_b) communs à deux octaèdres partageant un sommet.
- 12 atomes d'oxygène (O_c) communs à deux octaèdres partageant une arrête.
- 12 atomes d'oxygène (O_t) liés avec une double liaison à un seul atome métallique Mo.

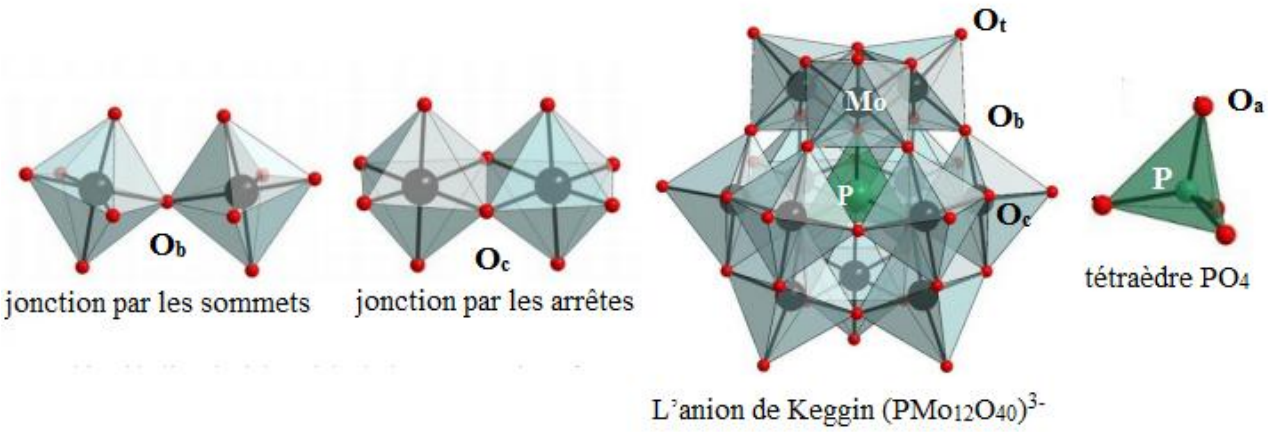


Figure II.5 : Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

Les spectres FTIR des hétéropolycomposés ont été obtenus sur des pastilles de KBr dans la plage des nombres d'onde 400-4000 cm^{-1} en utilisant un spectromètre «FTIR 800.SHIMADZU».

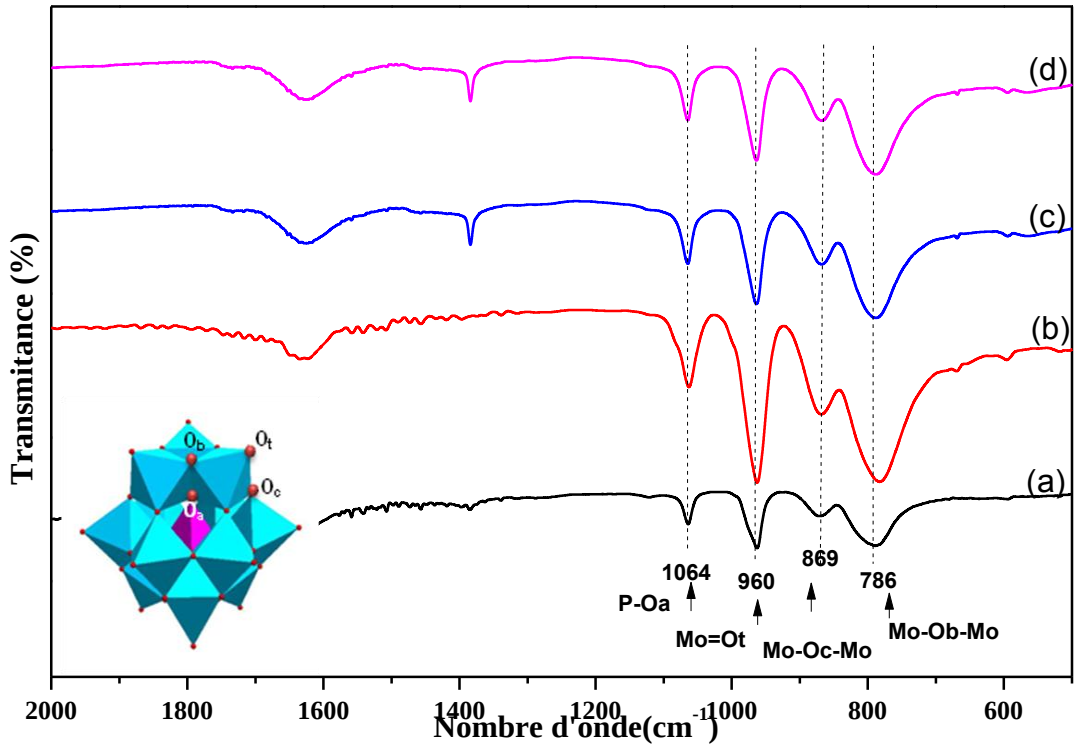


Figure II.5: Spectres IR: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$.

Les échantillons préparés ont été systématiquement caractérisés par spectroscopie infrarouge. A titre d'exemple, le spectre IR obtenu pour l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ est représenté sur la figure II.5. Il montre un groupe de bandes de vibrations entre 1100 et 450 cm^{-1} caractéristique des hétéropolycomposés de type Keggin, les cinq bandes de vibrations situées aux environs de 1064, 960, 869, 786 et 594 cm^{-1} sont

attribuées respectivement aux vibrations ν_{as} P-O_a, ν_{as} M=O_t, ν_{as} Mo-O_b-Mo, ν_{as} Mo-O_c-Mo et δ_{as} P-O. [10]

Les liaisons P-O_a dans la structure $PMo_{12}O_{40}$ sont longues. Par conséquent, le tétraèdre central PO_4 peut être considéré comme un vibrateur indépendant, la bande à 1064 cm^{-1} lui est attribuée, elle correspond au mode pur ν_{as}P-O_a. La vibration de déformation du tétraèdre PO_4 notée δ_{as}O-P-O est observée à 594 cm^{-1}. La fréquence de vibration la plus élevée est attribuée à M=O_t, qui est due à la présence d'une double liaison. [11] La fréquence de vibration de Mo-O_b-Mo est plus élevée que celle de Mo-O_c-Mo car elle est plus tendue, leurs angles ont pour valeurs respectivement 150° et 120°. Les bandes observées entre 500 et 300 cm^{-1} proviennent des vibrations de δ_{as} Mo-O-Mo dites de squelette. De plus, on trouve des bandes larges vers 3400 et 1600 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau d'hydratation présentes dans le solide (1620 cm^{-1} H_2O de l'unité secondaire, 1710 cm^{-1} H_3O^+ de l'unité secondaire et 3200 cm^{-1} O-H).

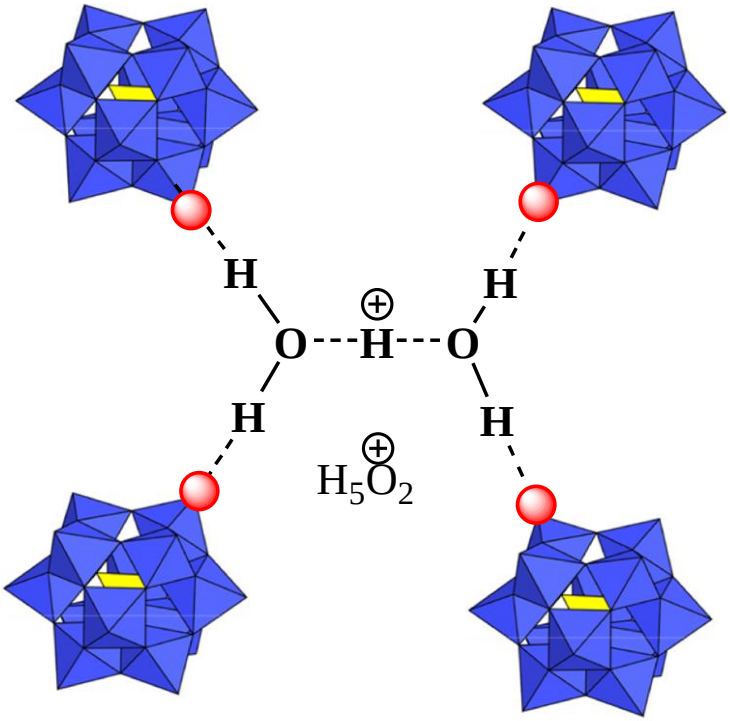


Figure II.7 : Molécules d'eau du réseau de l'hétéropolyanion de Keggin

Dans le spectre IR de $H_3PMo_{11}WO_{40}$ (Figure II.5), les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin sont répertoriées dans la région 1200-500 cm^{-1} du spectre. Le spectre de $H_3PMo_{11}WO_{40}$ hydraté comporte aussi une large bande d'élongation et deux bandes OH à 1620 et 1710 cm^{-1}. Ces deux dernières bandes correspondent respectivement à la présence d'eau et d'eau protonée $H_5O_2^+$. **[16]**

La substitution d'un atome de molybdène par un atome de tungstène et des protons de l'acide $HPMo_{11}W$ par des cations K^+ et Fe^{3+} conduit à l'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$. Le spectre de ce dernier ne diffère pas des spectres des acides $HPMo_{11}W$ et $HPMo_{12}$ (Figure II.5).

Les principales bandes de vibrations infrarouges des hétéropolyoxométallates phosphomolybdiques synthétisés sont regroupées dans le tableau II.1ci-dessous :

Tableau II.1 : Fréquences des principales bandes infrarouge des hétéropolycomposés.

Hétéropolycomposés	ν(P-Oa) (cm^{-1})	ν(Mo=O_t) (cm^{-1})	ν(Mo-O_bMo) (cm^{-1})	ν(Mo-O_c-Mo) (cm^{-1})	γ(P-O) (cm^{-1})
$HPMo_{12}$	1064	962	870	785	594
$HPMo_{11}W$	1062	962	867	783	594
$KPMo_{11}W$	1064	960	869	786	566
$KFePMo_{11}W$	1064	964	867	786	567

II. 3.1.2- Caractérisation par spectroscopie UV-visible

Les mesures UV des catalyseurs (dissous dans un rapport acétonitrile / eau 1: 1, concentration 10^{-5} M) ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre UV-vis Shimadzu UV-2100 PC (λ = 190-400 nm) dans une cuvette en quartz de 1 cm.

La spectrométrie UV-visible est particulièrement sensible pour l'analyse des composés ayant la structure de Keggin, elle est utilisée pour déterminer la structure des HPAs et pour une étude quantitative. Les hétéropolycomposés ayant la structure de Keggin présentent des bandes caractéristiques dans la région 180- 280 nm **[17]**. Selon la littérature **[18]**, ces bandes sont attribuées aux transitions électroniques Mo=O_t

et Mo–O_b/O_c. Lorsque la concentration décroît, ces bandes disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition du polyanion avec la dilution. [19]

L'acide $HPMo_{12}$ présente une bande de transition électronique intense à 216 nm et une autre faible au voisinage de 310 nm (Figure II.8), attribuées respectivement aux transitions Mo= O_t et Mo– O_b/O_c.

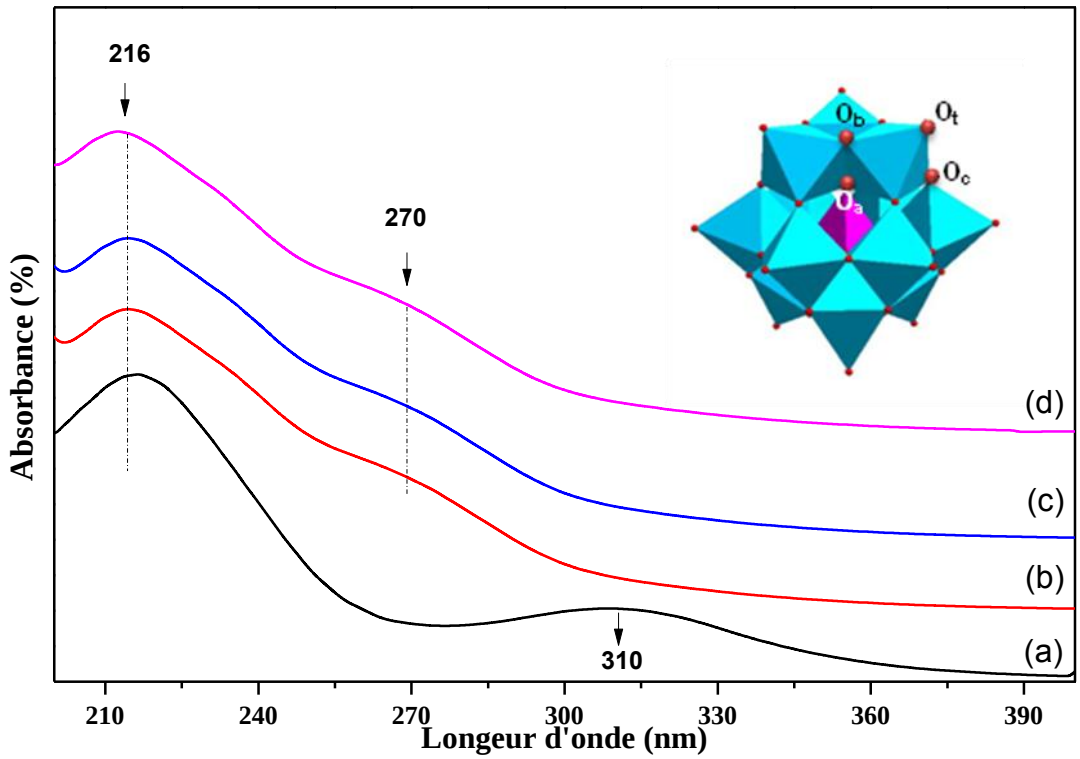


Figure II.8 : Spectre UV–Vis : a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$.

Les spectres électroniques des hétéropolysels $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ sont identiques au spectre de l'acide correspondant $HPMo_{11}W$ (Figure II.8). La substitution d'un atome de molybdène par un atome de tungstène affecte considérablement la bande à 310 nm observée dans le cas de l'acide $HPMo_{12}$. Le déplacement de cette bande vers des faibles longueurs d'ondes (270 nm) met en évidence une forte interaction entre les atomes de molybdène et les atomes de tungstène. La présence du fer dans la structure du polyoxométallates ne modifie ni la position ni l'intensité des bandes caractéristiques de l'hétéropolyanion.

Les principales bandes de transitions électroniques observées sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Les principales bandes UV des HPAs étudiés.

Catalyseurs	λ max (nm)	
	Mo= O_t	**Mo– O_b/O_c**
$HPMo_{12}$	218	310
$HPMo_{11}W$	216	270
$KPMo_{11}W$	216	270
$KFePMo_{11}W$	216	270

II. 3.1.3- Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des catalyseurs ont été obtenus sur un diffractomètre Siemens "D5000" avec un rayonnement Cu Kα et ont été enregistrés dans la plage 2θ (5-60 °).

L'analyse par diffraction des rayons X a pour but de comparer les diffractogrammes des composés synthétisés entre eux, et d'autre part de trouver s'il y a lieu une corrélation entre la structure du polyoxométallate et sa réactivité.

Il ressort de cette étude que $H_3PMo_{12}O_{40}$ hydraté à 13 ou 14 H_2O cristallise dans un système triclinique (FigureII.3**)** à température ambiante. **[20]** Les valeurs des paramètres de maille sont : a = 14,10 Å α = 112,1° ; b = 14,13 Å β = 109,8° et c = 13,39 Å γ = 60,73°. Toutefois la symétrie de la maille dépend fortement du degré d'hydratation. En effet l'acide phosphomolybdique à 29 H_2O est de symétrie cubique, son paramètre de maille a est de 24 Å. Le spectre de DRX de l'acide anhydre ($H_3PMo_{12}O_{40}$, 1,5 H_2O), présenté dans la littérature correspond à une maille hexagonale (a = 15,884 Å et c = 20,715 Å). **[21]**

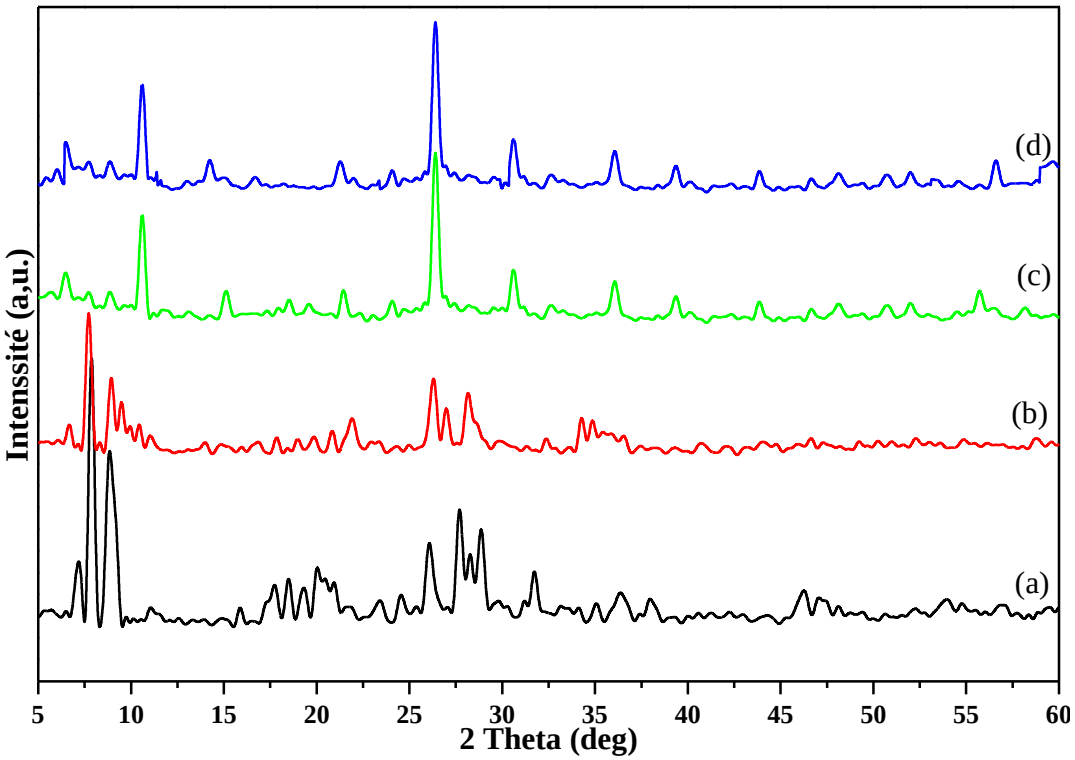


Figure II.9 : Diffractogrammes: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$, d) $KFePMo_{11}W$.

Le diffractogramme de $HPMo_{11}W$ (Figure II.9) indique une structure cristalline conforme à celle décrite dans la littérature. [22] Elle est semblable à celle de l'hétéropolyacide $HPMo_{12}$.

Le diffractogramme de $HPMo_{11}W$ sera particulièrement utile lors de l'étude des systèmes $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ qui sont obtenus par substitution totale ou partielle de ses protons par des cations K^+ ou K^+ et Fe^{3+}.

Le composé $KFePMo_{11}W$ a une structure cristalline différente de celle de l'acide $HPMo_{11}W$, la raie la plus intense est la raie d'indice 222 à $2\theta = 26°$ caractéristique de la structure cubique. Les spectres de diffraction des rayons X de $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ (Figure II.9) présentent trois pics de diffraction forts à $2\theta = 10.6°$, 26.4 ° et 36.0 ° qui sont caractéristiques d'une seule phase de structure isomorphe de la phase cubique du sel de potassium (groupe d'espace Pn3m). [23]

Ce résultat suggère que c'est les ions K^+ qui sont responsables de la structure cubique obtenue. Il est important de noter que deux pics de diffraction $2\theta = 15,1$ ° et 21,4 ° n'apparaissent que pour les catalyseurs contenant K^+.

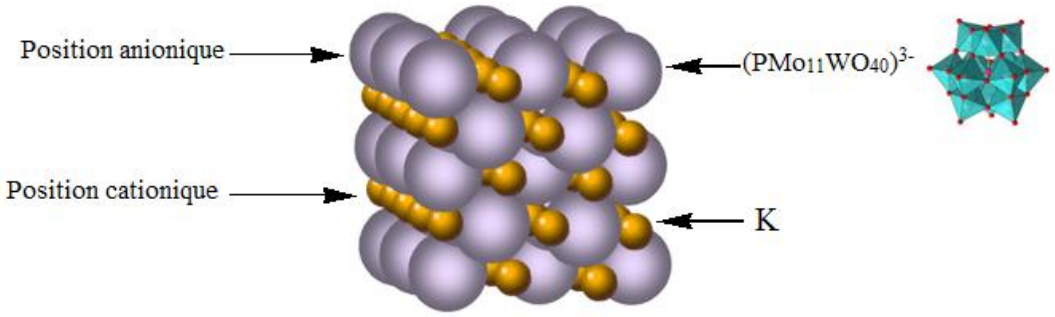


Figure II.10 : Structure cubique $K_3PMo_{11}WO_{40}$

II. 3.1.4- Caractérisation par résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^{31}P à l'état solide ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AvanceII 500 fonctionnant à 202,5 MHz. Les déplacements chimiques ont été référencés à $Al(PO_3)_3$. La figure II.4 montre les résultats d'analyse par spectroscopie RMN du solide du phosphore 31 pour $HPMo_{12}$, $HPMo_{11}W$, $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$.

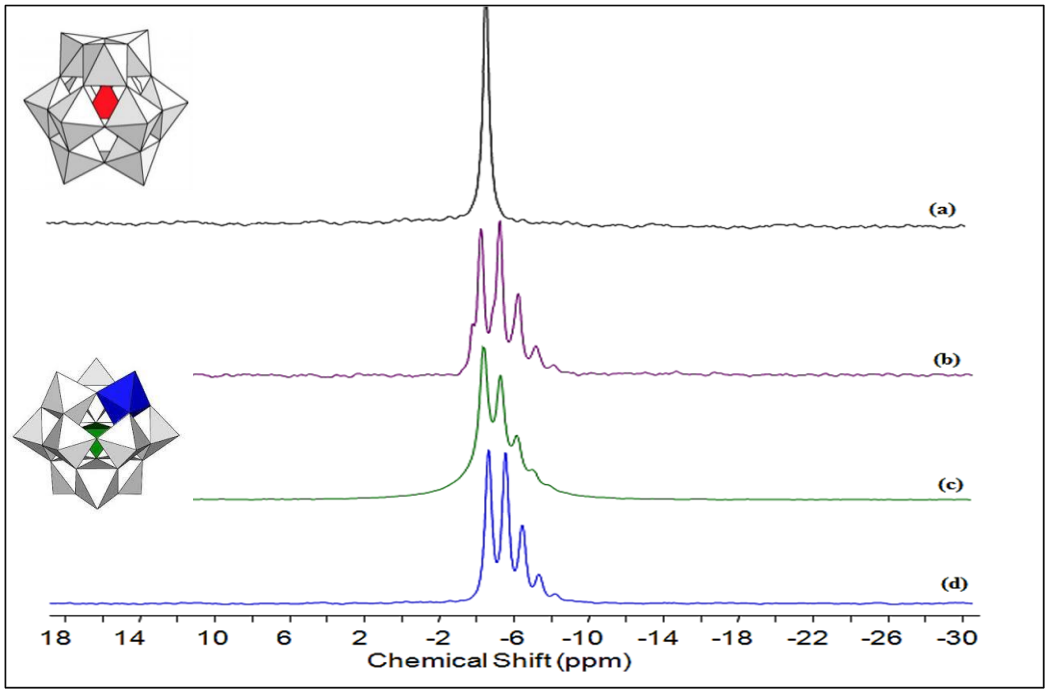


Figure II.11: Spectre RMN ^{31}P: a) $HPMo_{12}$, b) $HPMo_{11}W$, c) $KPMo_{11}W$ d) $KFePMo_{11}W$.

La RMN ^{31}P à l'état solide de $HPMo_{12}$ (Figure II.11) a montré un seul pic à -3,70 ppm. La présence d'un seul pic confirme la pureté de la structure synthétisée. Pour les composés $PMo_{11}W$, le composé isotropique est constitué de différents pics étroits

répartis sur environ 5 ppm, ce qui correspond à une distribution d'anions mixtes $PMo_{12-x}W_x$. [24]

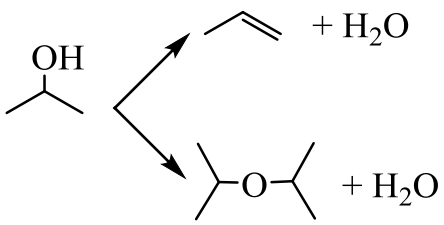
II.3.1.5- Décomposition de l'isopropanol (test d'acidité)

Les propriétés acido-basiques des hétéropolycomposés (HPC) ont été déterminées par une méthode indirecte consistant au test de décomposition de l'isopropanol (IPA). Cette réaction a été réalisée dans un réacteur à lit fixe à flux continu entre 100 et 200 ° C, à pression atmosphérique, alimenté en IPA à 5% en masse dans l'azote, avec un débit de 40 cm^3/min. Les produits de réaction (propylène, diisopropyléther et acétone) ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu 14B) avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne Chromosorb W a été utilisée pour la séparation des produits.

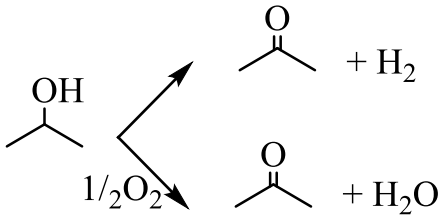
La réaction de conversion de l'isopropanol (IPA) est utilisée pour étudier l'acidité des catalyseurs.[25,26] Cette réaction conduit à la formation de propène, d'acétone et de diisopropylether (DIPE) selon la nature acidobasique des sites mis en jeu. En l'absence d'oxygène, la déshydratation de l'IPA en propène a lieu sur des sites acides alors que la déshydrogénation en acétone s'effectue sur des sites basiques.

La formation de DIPE demeure encore controversée ; elle nécessiterait soit des sites acido-basiques soit la présence de sites acides très rapprochés. Il est couramment admis que la vitesse de formation du propène est proportionnelle au nombre de sites acides en surface. Selon la nature du catalyseur et les conditions opératoires, l'isopropanol peut subir différentes réactions :

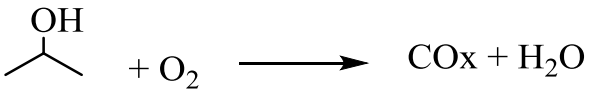
***Réaction de déshydratation* :** Elle fait intervenir des sites acides



***Réaction de déshydrogénation oxydante* :** Elle se fait sur des sites basiques / rédox



Réaction de combustion



Nous avons testé l'acidité de nos solides à l'aide de la réaction de décomposition de l'isopropanol. Les résultats obtenus à partir de la décomposition de l'isopropanol en utilisant des hétéropolycomposés comme catalyseurs en fonction de la température de réaction sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Résultats de l'activité catalytique des POMs à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités des produits (%)		
			Propylene	Di-isopropylether	Acétone
	100	17	60	30	10
$HPMo_{12}$	150	60	80	13	07
	200	90	92	04	04
	100	20	58	36	06
$HPMo_{11}W$	150	70	82	06	12
	200	99	88	04	08
	100	05	82	12	06
$KPMo_{11}W$	150	32	90	09	01
	200	45	98	02	-
	100	20	80	05	15
$KFePMo_{11}W$	150	80	62	03	35
	200	98	70	-	30

Il est clair que $HPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ sont les catalyseurs les plus actifs. Cette activité élevée peut être corrélée avec l'augmentation de l'acidité de surface associée à la présence des protons dans la structure de Keggin. Le propène est le principal produit de réaction. Cependant, on observe également que, lorsque les protons dans $HPMo_{11}W$ sont partiellement substitués par des cations de fer et de potassium ($KFePMo_{11}W$), l'activité est améliorée à l'état stationnaire. Ceci peut être attribué à l'hydrolyse partielle du polyanion pendant la préparation qui a formé des H^+ faiblement acide. Au contraire, lorsque la substitution totale du proton de $HPMo_{11}W$ par des ions K^+ ($KPMo_{11}W$), l'activité initiale a diminué, entraînant une conversion relativement plus faible que les $HPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$. Cette diminution est attribuée à la diminution du nombre et de la force des sites acides du catalyseur. La présence d'espèces redox Mo^{VI} / Mo^{V}, W^{VI} / W^{V} et Fe^{III} / Fe^{II} dans ces catalyseurs peut contribuer à la déshydratation et à la déshydrogénation dans la décomposition de l'isopropanol. Malgré la présence d'éléments oxydants (Mo, W) l'activité déshydrogénante est très faibles ce caractère est certainement liée au fait que l'acétone ne se produit pas sur des sites rédox par contre elle se produit sur des sites basiques.

II.3.1.6- Propriétés texturales des hétéropolycomposés

La surface spécifique (SBET), le diamètre moyen des pores (dp) et le volume des pores (VpN_2) de tous les hétéropolycomposés préparés ont été déterminés par une méthode d'adsorption-désorption de N_2 en utilisant un appareil Quantachrome. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 150°C et 10^{-5} Pa. La surface spécifique BET a été calculée en utilisant la méthode standard de Brunauer, Emmett et Teller sur la base des données d'adsorption. Les distributions de taille des pores ont été calculées en appliquant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) aux branches de désorption des isothermes.

La surface spécifique des solides déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 est présentée dans le tableau II.4. Les sels totalement ou partiellement substitués présentaient une surface spécifique élevée par rapport à l'acide correspondant, comme déjà rapporté par plusieurs auteurs. **[27,28]**

Le sel $KFePMo_{11}W$ présentait une surface (191 m^2/g) inférieure à celle du sel de potassium $KPMo_{11}W$ (220 m^2/g). L'hétéropolyacide $HPMo_{11}W$ présentait une surface spécifique très faible (5 m^2/g) qui est très inférieure à celle des hétéropolysels correspondants. L'introduction du fer dans la structure $KFePMo_{11}W$, conduit à la diminution significative de la surface spécifique (191 m^2 / g) qui pourrait s'expliquer par le blocage des pores de l' hétéropolycomposé par le fer, ainsi que par la formation de quelques agglomérats de cristallites HPAs. Le diamètre des pores et le volume des pores de l'échantillon sont augmentés par rapport aux acides purs (14 à 25 nm et 0,012 à 0,202 cm^3 / g).

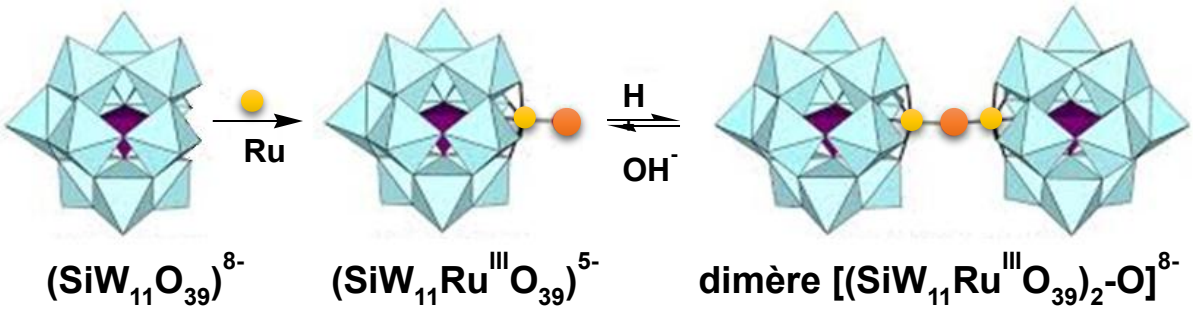
Tableau II.4 : Paramètres texturaux des hétéropolycomposés.

Hétéropolycomposés	Surface (m^2/g)	Volume pores V_{IP} (cm^3/g)	Diamètre pores d_m (nm)
$HPMo_{12}$	3	0.010	12
$HPMo_{11}W$	5	0.012	14
$KPMo_{11}W$	220	0.202	25
$KFePMo_{11}W$	191	0.178	19

II. 3.1.7- Conclusion

II.3.2- Caractérisation du sel silicotungstique mono substitué par Ru ^{III}

L'espèce $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$ est très difficile à réduire, elle est également moins réactive. Nous avons cependant porté notre choix sur une structure majoritairement tungstique, afin d'éviter au maximum les réactions parasites de dégradation de la structure de Keggin. En effet, le squelette tungstique est connu pour être moins fragile que son homologue molybdique. En revanche, nous avons choisi de remplacer formellement une fonction $\{W^{VI}O\}$ par une fonction potentiellement plus réactive comme $\{Ru^{III}Cl\}$. Nous nous sommes donc attachés à la synthèse du lacunaire, puis au remplissage de la lacune par du ruthénium comme le montre le schéma ci-dessous.



Les propriétés acido-basiques du mono-lacunaire sont à l'origine des performances catalytiques pour la formation de liaisons C – C d'une large gamme de réactions de condensation de type Mukaiyama-Aldol, réaction de Diels-Alder, réaction de Knovenagel, cyanosilylation de cétones etc...

II. 3.2.1- Caractérisation par spectroscopie infra-rouge

Les polyoxotungstates présentent des bandes caractéristique dans la région 1000-700 cm^{-1}, ces bandes sont dues aux vibrations de liaisons W=O et W-O-W. **[29-31]** Les spectres infrarouge de $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $Cs_5SiW_{11}Ru(H_2O)O_{39}$ sont représentés sur la figure II.12 .

La position de la bande $\nu_s W{=}O_d$ est déplacées vers les basses fréquences par rapport à celle de l'acide dodécaphosphotungstates saturé ce qui est due à l'augmentation de la charge négative du polyanion qui passe de -4 à -8 et -5 respectivement pour $H_4SiW_{12}O_{40}$, $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $Cs_5SiW_{11}Ru(H_2O)O_{39}$.

La bande due aux vibration silicium-oxygène v_{as}(Si-O) est la plus informative dans un spectre du composé silicotungstique**.** La vibration de la liaison Si-O_a du tétraèdre central SiO_4 donne une seule bande vers 950 cm^{-1} dans le cas du lacunaire $[SiW_{11}O_{39}]^{-8}$. La liaison W-Oc-W du composé lacunaire présente deux bandes de vibrations au voisinage de 800 et 760 cm^{-1} due à la fois à la distorsion de l'octaèdre WO_6 (effet de Jahn-Teller) **[32]** et à la baisse de symétrie qui passe de la symétrie T_d dans le cas $(SiW_{12}O_{40})^{-3}$ à C_s dans le cas de l'anion $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$. **[33]** Après le remplissage de la lacune par le ruthénium $(SiW_{11}RuO_{39})^{5-}$, une seule bande est observée pour la vibration de cette liaison au voisinage de 805 cm^{-1}, ce qui est due probablement à la reprise de la symétrie T_d de ce composé.

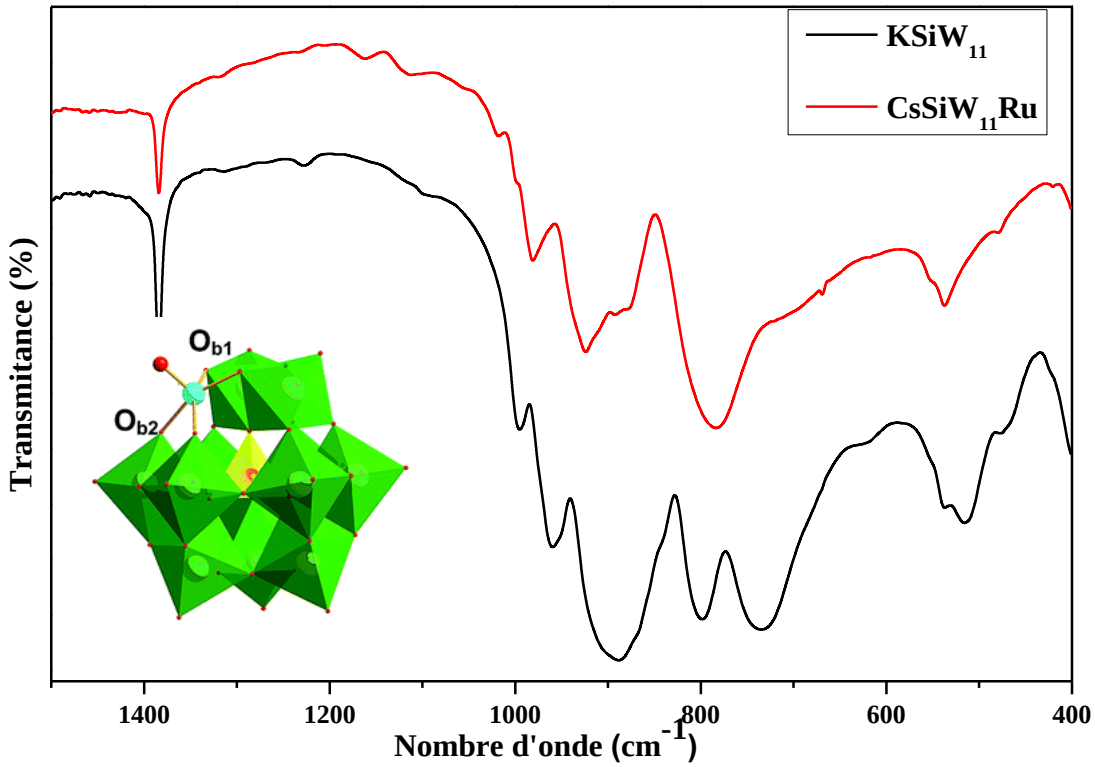


Figure II.12 : Spectres infrarouge de $K_8(\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39})$ et $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$.

Les principales raies observées en spectroscopie IR ainsi que leur attribution de $K_8(\alpha\text{-}SiW_{11}O_{39}).13H_2O$ et $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$ sont reportées dans le tableau II-5.

Tableau II .5 : Principales raies observées en spectroscopies IR pour $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$.

$K_8SiW_{11}O_{39}$	$Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	Attribution
1000	1010	υas(W-Ot)
950	965	υas(Si-Oa)
900	912	υas(W-Ob-W)
800, 760	805	υas(W-Oc-W)

II.3.2.2- Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible

L'analyse UV-vis a été faite sur une solution de $Cs_5SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$ dans l'acétonétrile (CH_3CN) de concentration égale à 10^{-4} M.

Dans le proche UV, $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$ présente deux bandes d'absorptions caractéristiques. Selon la littérature [34], ces bandes sont attribuées respectivement aux transitions électroniques W= Ot et W– Ob / Oc.

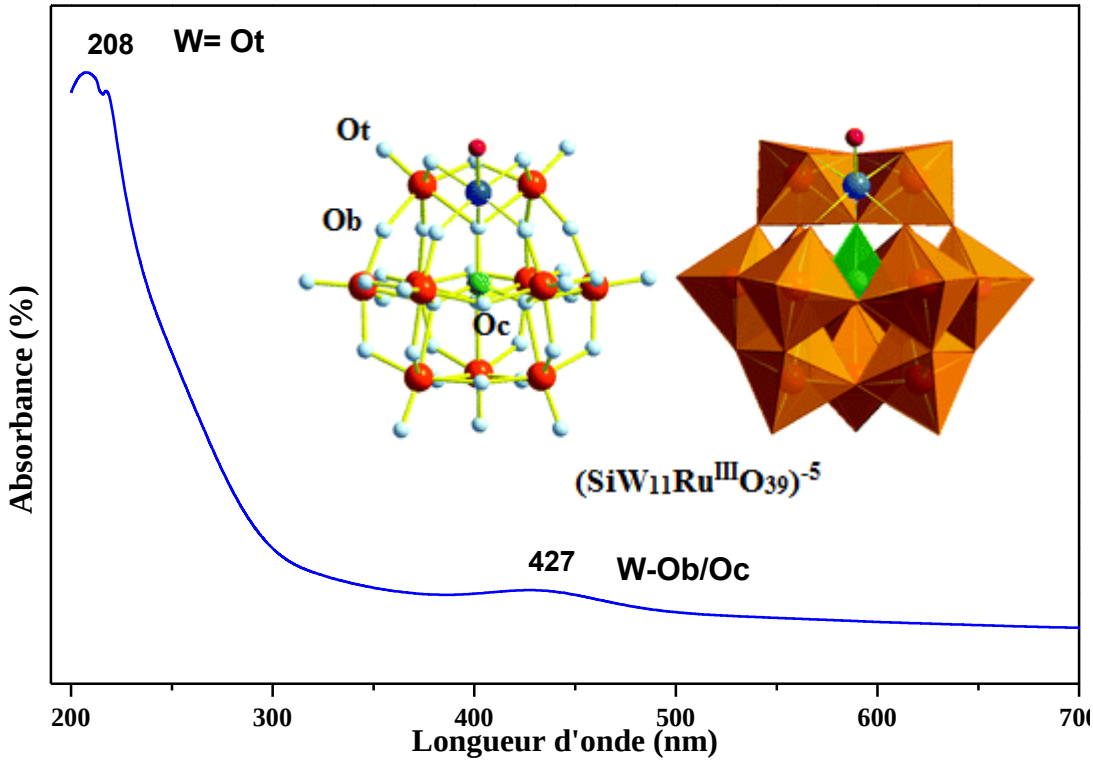


Figure II.13 : Spectre UV-Visible de $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$

Tableau II.6 : Les principales bandes UV de $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$

Catalyseur	λ max (nm)	
	W= Ot	W– Ob/Oc
$Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	208	427

II. 3.2.3- Caractérisation par Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de $Cs_5\ [SiW_{11}O_{39}Ru^{III}\ (H_2O)]$ est représenté dans la figure II.14. Il présente des pics de diffraction dans la gamme: 25-35°.

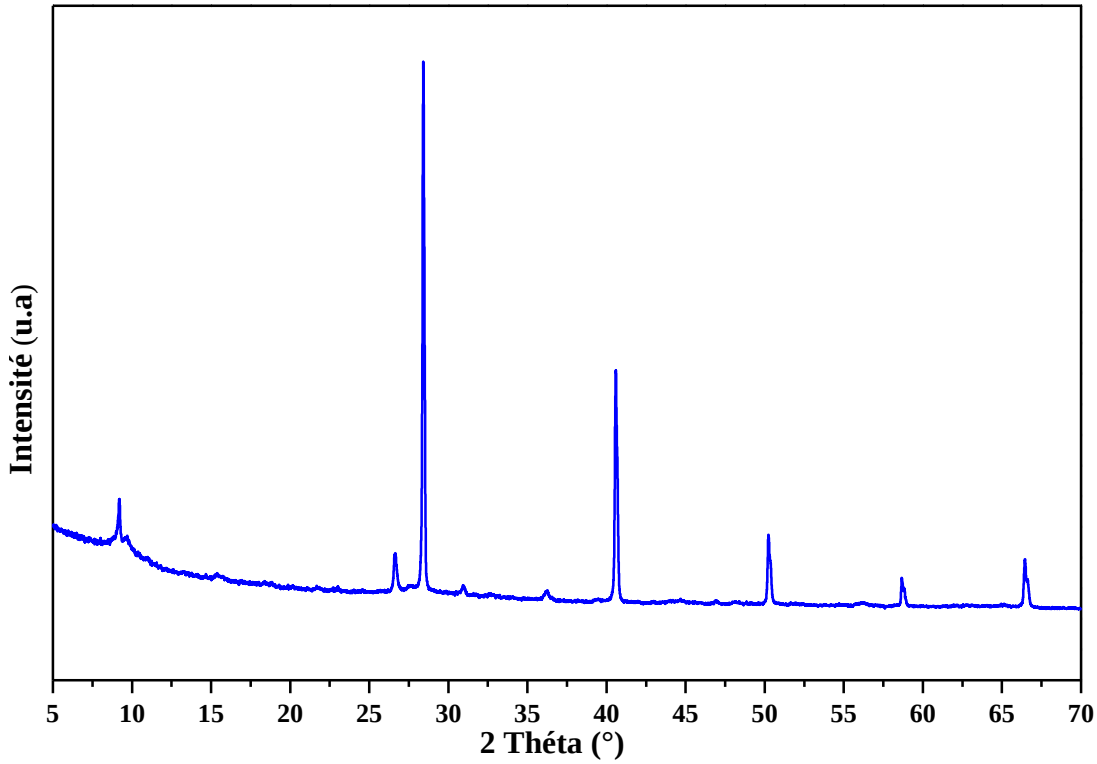


Figure II.14 : Diffractogramme de $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$

Les paramètres de maille de ce sel sont reportés dans le tableau II.7. Ils sont en accord avec la littérature. [34]

Tableau II.7 : Paramètres de maille de l' hétéropolycomposé $Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$

Hétéropolycomposé	Paramètres de maille (A°)		
$Cs_5\ SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$	a= 20.9299	α = 90°	
	b= 20.92	β = 90°	**tétragonal**
	c= 10.3603	γ = 90°	V= 4538.4 $A^{\circ\ 3}$

II.3.2.4- Décomposition de l'isopropanol (test d'acidité)

Les résultats de la réaction de décomposition de l'isopropanol catalysée par le solide $CsSiW_{11}Ru$ sont présentés dans le tableau II.8. Nous constatons que quelque soit la température de la réaction, le composé $CsSiW_{11}Ru$ est sélectif en propène ce qui confirme la forte acidité du solide issu du composé lacunaire $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$.

Tableau II.8 : Résultats de l'activité catalytique de $CsSiW_{11}Ru$ à différentes températures dans la décomposition de l'isopropanol.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivités des produits(%)		
			Propylène	Di-isopropylether	Acétone
	100	50	97	2	1
$CsSiW_{11}Ru$	150	80	98	2	-
	200	100	99	1	-

II.3.2.5- Les propriétés texturales de Cs_5 $SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$

Les propriétés texturales de Cs_5 $SiW_{11}Ru^{III}O_{39}$ ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2. Les résultats obtenus sont présentée dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Paramètres textural de $KSiW_{11}$ et $CsSiW_{11}Ru$

Hétéropolycomposés	Surface (m^2/g)	Volume Pore V_{IP} (cm^3/g)	Diamètre Pore d_m (nm)
$KSiW_{11}$	9,11	0.011	1.21
$CsSiW_{11}Ru$	60,75	0,024	3,4

Le sel de césium $CsSiW_{11}Ru$ présente une surface spécifique élevée (60,75 m^2/g) par rapport au sel de potassium $KSiW_{11}$ (9,11 m^2/g) ce qui est en accord avec les travaux de Pizzio et al. [35] L'augmentation de la surface spécifique pourrait s'expliquer par la substitution du contre ion K^+ par Cs^+. Le diamètre des pores et le volume des pores de l'échantillon sont augmentés par rapport au lacunaire (1.21 à 3.4 nm et 0,011 à 0,024 cm^3/g).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] H. Hayashi, J. B. Moffart, *J. Catal*., 83, 192, **1983**

[2] M. Misono, Catal. *Rev. Sci. Eng*, 29, 269, **1987**

[3] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigouya, *J. Catal.*, 89, 196, **1984**

[4] I. V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (9), 811, **1987**

[5] G.B. Mc. Garvey and J.B. Moffat, *Catal. Lett.*, 16, 173, **1992**

[6] M. Misono, Catal. *Rev. Sci. Eng.*, 29, 269, **1987**

[7] B.Y. Jibril , M.C. Al-Kinany, S.H. Al-Khowaiter, Saud A. Al-Drees, H.A. Al-Megren,M.A. Al-Dosari, R.H. Al-Rasheed, S.M. Al-Zahrani, A.E. Abasaeed, *Catal. Commun.*, 7, 79, **2006**

[8] E. Blouet, Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille **1994**

[9] B. Chelighem, Thèse doctorat de l'université de Paris 6, **1997**

[10] M.Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 400, **1982**

[11] I. Andrieli, Thèse Doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille **1997**

[12] F .Jing, B .Katryniok, E .Bordes-Richard, S .Paul, *Catal. Today*. 203, 32, **2013**

[13] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *J. Chem. Soc, Chem. Commun*, 12, 1411, **1994**

[14] A .Tézé, G .Hervé, R. G .Finke, Lyon, D. K. *Inorg. Synth.* 27, 85, **1990**

[15] K. Filipek, *Inorg. Chim Acta* 231, 237, **1995**

[16]M .Misono, T .Okuhara, N .Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44, 267, **1988**

[17]M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates." Springer-Verlag,Berlin.,**1983**

[18] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.* 41, 113, **1996**

[19] W. Feng, J. Wang, Q. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 93, 33, **2005**

[20] C. Rabia, Thèse Doctorat D'état UTHB Alger, **1992**

[21] International Centre for Diffraction Data; JCPDS 46-482.

[22] Y. Ding, B. Ma, Q-G. Guixian Li, L. Yan and J. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem*., 230, 121, **2005**

[23] M. Misono, Y.Konishi, M. Furuta, Y. Yoneda; Chem. Lett., 7, 709, **1978**

[24] U. Tadaharu, T. Takashi, H. Masashi., *Inorg. Chim. Acta*, 357, 59, 2004

[25] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 51, 204, **1989**

[26] G. N. Harrouch-Batis, H. Batis, *J. Chim. Phys.* 90, 491, **1993**

[27] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J. C. Védrine, *Catal. Lett.* 34 223 **1995**

[28] P .Y. Gayraud, I. H .Stewart, S. B. Derouane-Abd Hamid, N. Essayem, E. G. Derouane and J C. Védrine ,*Catal. Today*. 63 223 **2000**

[29] J. S. Vaughan, C. T. O'Connor, C. *Q.* Fletcher; *J. Catal.* 147, 441, **1994**

[30] P. Souchay, A. Teze, G. Herve, C. R. Acad. *Sci. Paris Ser. C*, 275, 1013, **1972**

[31] K. Matsumoto, Y. Sasaki, Bull. *Chem. Soc. Jpn*., 49, 156, **1976**

[32] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Foumier, R. Franck, R. Thouvenot; *Inorg. Chem*. 22, 207, **1983**

[33] J. S. Vaughan, C. T. O'Connor, C. *Q.* Fletcher; *J. Catal.* 147,441, **1994**

[34] M. Sadakane, D. Tsukuma, M.H. Dickman, B. Bassil, U. Kortz, M. Higashijima , W. Ueda *Dalton Trans.*, 35, 4271**, 2006**

[35]L.R .Pizzio, M.R .Blanco, *Microporous Mesoporous Mat.*, 103,40, **2007**

CHAPITRE III

TESTS CATALYTIQUES

III.A - UTILISATION DE CO_2 COMME AGENT OXYDANT

III.A .1- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH du propane

III.A .1.1- Introduction

Le propène est le deuxième hydrocarbure le plus simple de la classe des alcènes, résultant de la substitution d'un atome d'hydrogène de l'éthylène par un groupement méthyle, le propylène ou propène est aussi la seconde molécule de la pétrochimie, avec une production mondiale de l'ordre de 70 Mt/an.

Le propylène est utilisé principalement comme monomère, essentiellement pour la production du polypropylène. Il sert aussi à la fabrication de nombreux produits chimiques tels que l'acroléine, acrylonitrile, acide acrylique, dérivés allyliques, propan-2-ol, l'oxyde de propylène (époxypropane ou 1,2-époxypropane) et le cumène.

Le propylène est obtenu par un procédé de vapocraquage du naphta avec un faible rendement. Pour satisfaire la demande croissante de l'industrie pétrochimique en propylène **[1]**, il est souhaitable de développer de nouveaux procédés économiques et écologiques. Parmi ces procédés, l'oxydéshydrogénation (ODH) est un procédé alternatif au vapocraquage conduit à des rendements élevés en propylène.

La déshydrogénation directe du propane (DDP) est thermodynamiquement limitée, fortement endothermique ($\Delta H°_r$ = 29,70 Kcal / mol) et nécessite des températures pouvant dépasser 700 °C pour des rendements significatifs en propylène. **[2]** En principe, l'utilisation de CO_2 en tant qu'oxydant doux altère la voie de déshydrogénation en oxydant l'hydrogène extrait de l'alcane et en libérant une chaleur qui réduit les températures de fonctionnement. **[2, 3]** La présence de CO_2 peut également augmenter la conversion à l'équilibre du propane en consommant de l'hydrogène par la réaction de déplacement du gaz à l'eau inverse (RWGS). Contrairement à l'oxydéshydrogénation régulière avec l'oxygène moléculaire, le CO_2 évite l'oxydation profonde et minimise ainsi la production des COx. Les réactions du propane avec CO_2 ont également le potentiel de valoriser deux réactifs **[4-6]** peu utilisés pour fournir du propylène et diminuer les émissions de CO_2 **[7,8]**. Les catalyseurs ayant une capacité élevée de stockage d'oxygène et une capacité à dissocier le CO_2 à basse

température seraient idéaux pour ce processus. Dans cette partie, les performances catalytiques des HPAs ont été testées dans la réaction d'ODH du propane en utilisant CO_2 comme agent oxydant.

III.A .1.2- 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 propane-CO_2 à un débit total de 2 $l.h^{-1}$, le rapport de la composition du mélange est : propane/CO_2 = 3. Les performances catalytiques ont été mesurées à trois températures T= 380, 400 et 420°C. La vitesse de chauffage est de 10°C.min^{-1}. Tous les catalyseurs ont subis 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 moléculaire est remplacé par un mélange propane/CO_2, propane/O_2 ou propane/N_2O. Lors de cette réaction, les produits formés sont essentiellement : propène, CO et CO_2.

III.A .1.3- 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 nature de l'HPA et de la température de réaction. Les acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ sont inactifs aux températures 380, 400 et 420 °C. Pour les sels $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$, le régime stationnaire est atteint en 4h à T= 380°C (Figure III.1) et 3h à T= 400°C (Figure III.2) respectivement. A T= 420°C, le régime stationnaire est atteint au bout de 3h de réaction (Figure III.3). La même allure est obtenue sous courant d'oxygène et de N_2O.

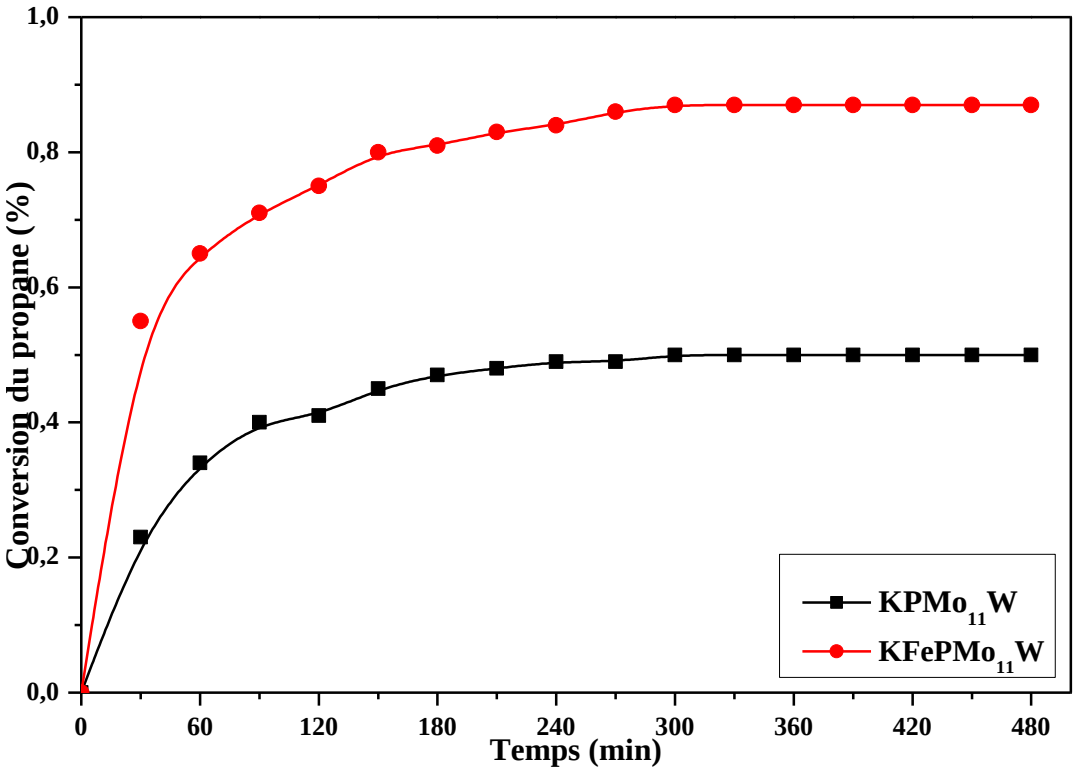


Figure III.1 : Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à T= 380°C.

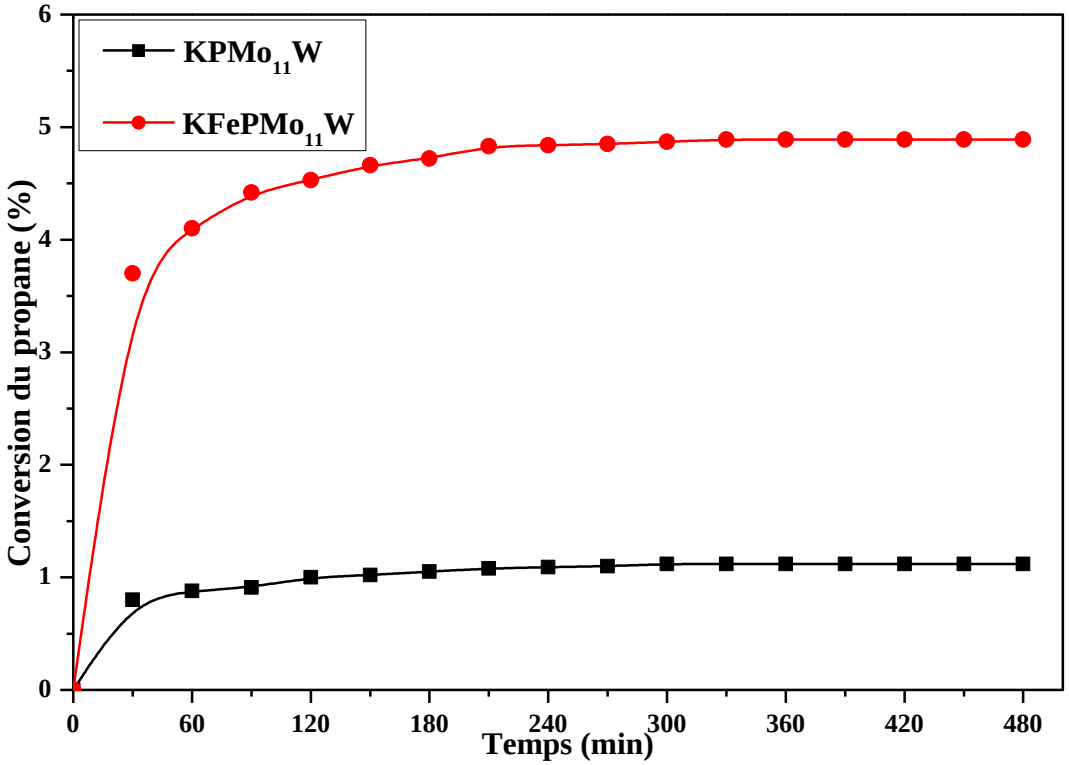


Figure III.2 : Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à T=400°C.

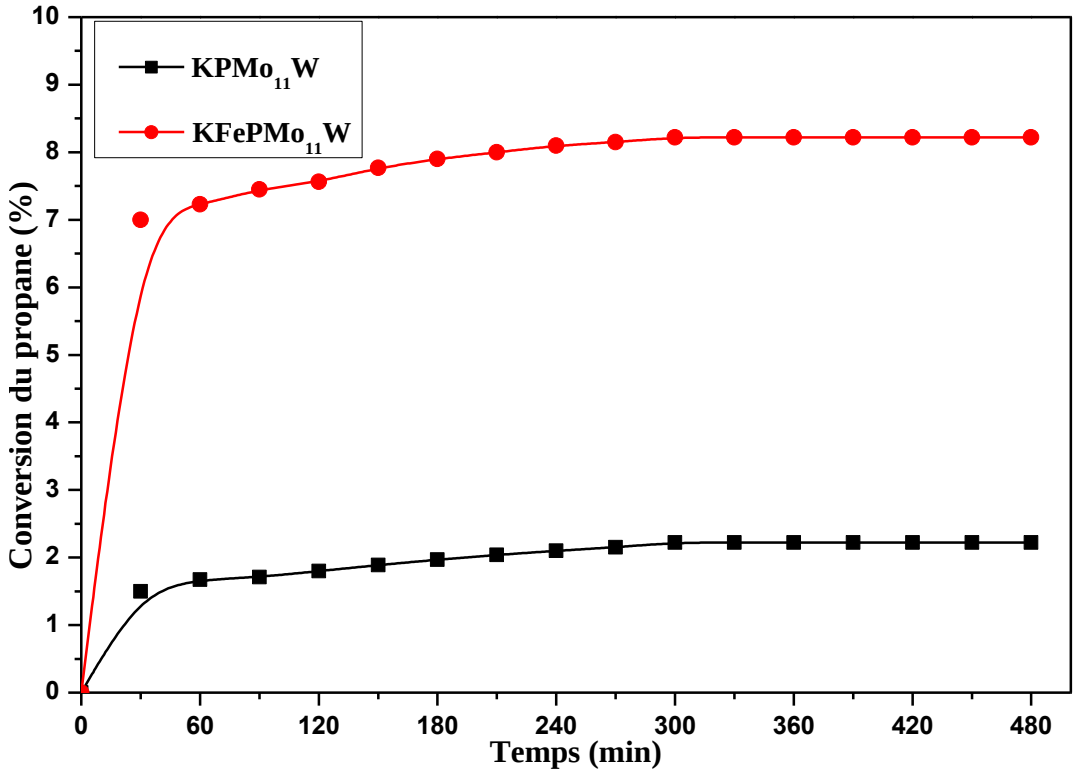


Figure III.3 : Evolution de la conversion du propane en fonction du temps à T=420°C.

III.A .1.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique

III.A.1.4.1- Activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$

L'acide $HPMo_{12}$ est inactif dans la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. La substitution du molybdène par le tungstène ne modifie pratiquement pas l'activité catalytique. La conversion du propane aux températures de réaction T= 380, 400 et 420°C est nulle.

III.A .1.4.2- Effet du contre-ion sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la nature du contre ion (K^+ et Fe^{3+}) sur la réactivité des phosphotungstomolybdates sont rapportés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du propane sur les sels phosphomolybdiques.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion du propane (%)	Sélectivité en propène (%)	Sélectivité en CO (%)
$KPMo_{11}W$	380	0,5	60	40
	400	01	40,1	59,9
	420	02	20,4	79,6
$KFePMo_{11}W$	380	0,87	70	30
	400	05	50,4	49,6
	420	08	25,9	74,1

Le sel $KPMo_{11}W$ est très peu actif, les conversions obtenues à T= 380, 400 et 420 °C sont très faibles (< 5%). Il est toutefois sélectif en propène (60%) à 380 °C et plus sélectif en CO (79,6%) à T=420 °C.

La comparaison des sels phosphotungstomolybdiques montre que l'introduction du contre-ion Fe^{3+} exalte l'activité ; la conversion passe de 2% pour $KPMo_{11}W$ à 8 % pour $KFePMo_{11}W$. La présence du fer dans la structure hétéropolyanionique améliore à la fois la conversion et la sélectivité en propène.

III.A .1.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique de $KFePMo_{11}W$

L'allure des courbes de conversion du propane en fonction du temps aux trois températures de réaction T=380, 400 et 420°C obtenues sur le catalyseur $KFePMo_{11}W$ en utilisant O_2 et N_2O est identique avec celle obtenue avec CO_2. Ainsi, on observe une augmentation de l'activité initiale puis sa stabilisation au cours du temps. Le régime stationnaire est atteint au bout de 2 h et 30 min de travail pour l'ensemble des agents oxydants testés et ce aux deux températures de réaction T=380 et 420°C comme le montre les figures III.4, III.5 et III.6.

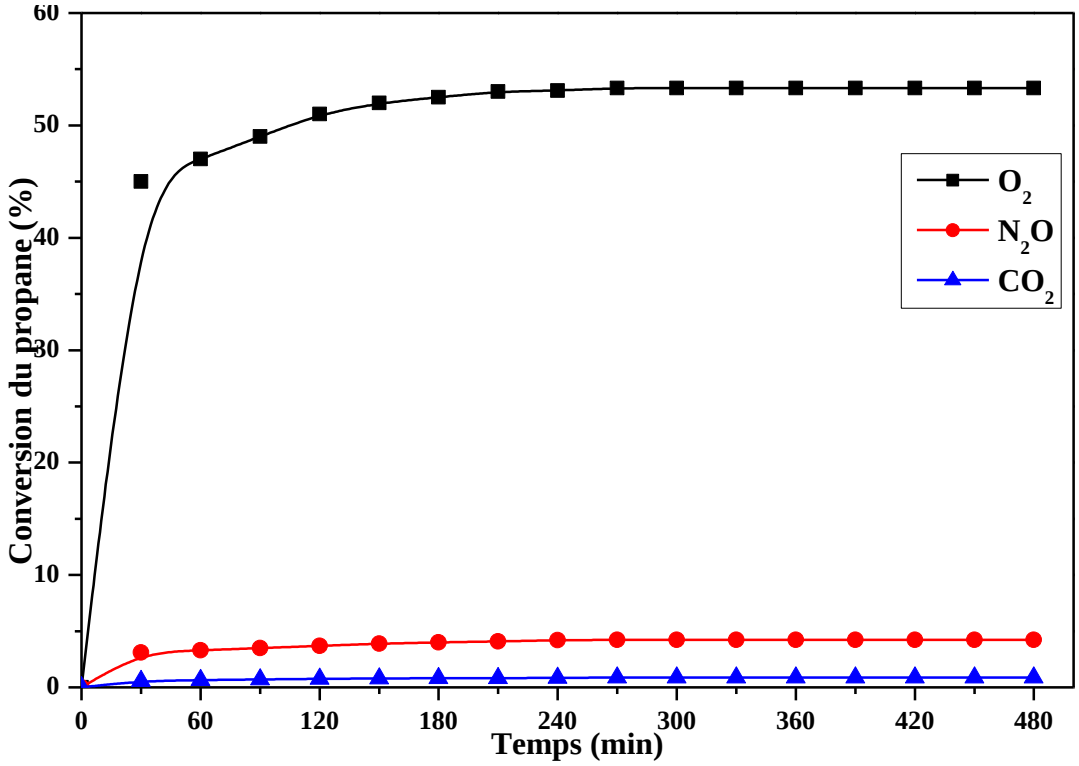


Figure III.4 : Evolution de la conversion du propane sur $KFePMo_{11}W$ sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à T= 380°C.

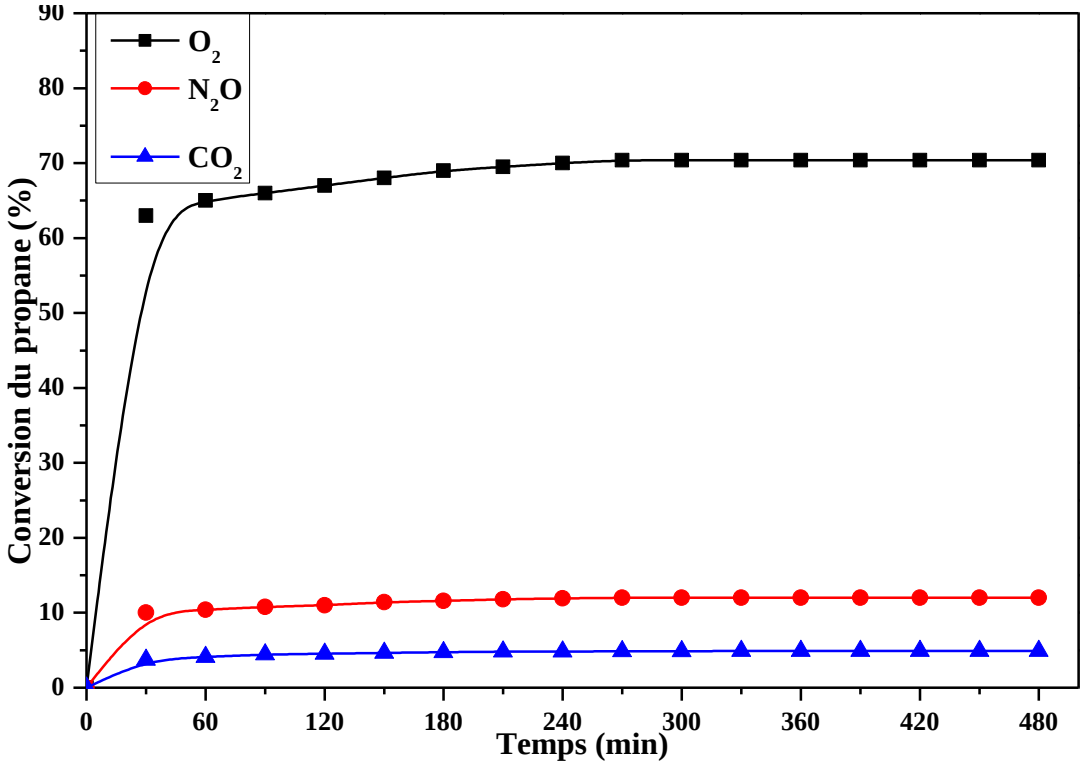


Figure III.5 : Evolution de la conversion du propane sur $KFePMo_{11}W$ sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à T=400°C.

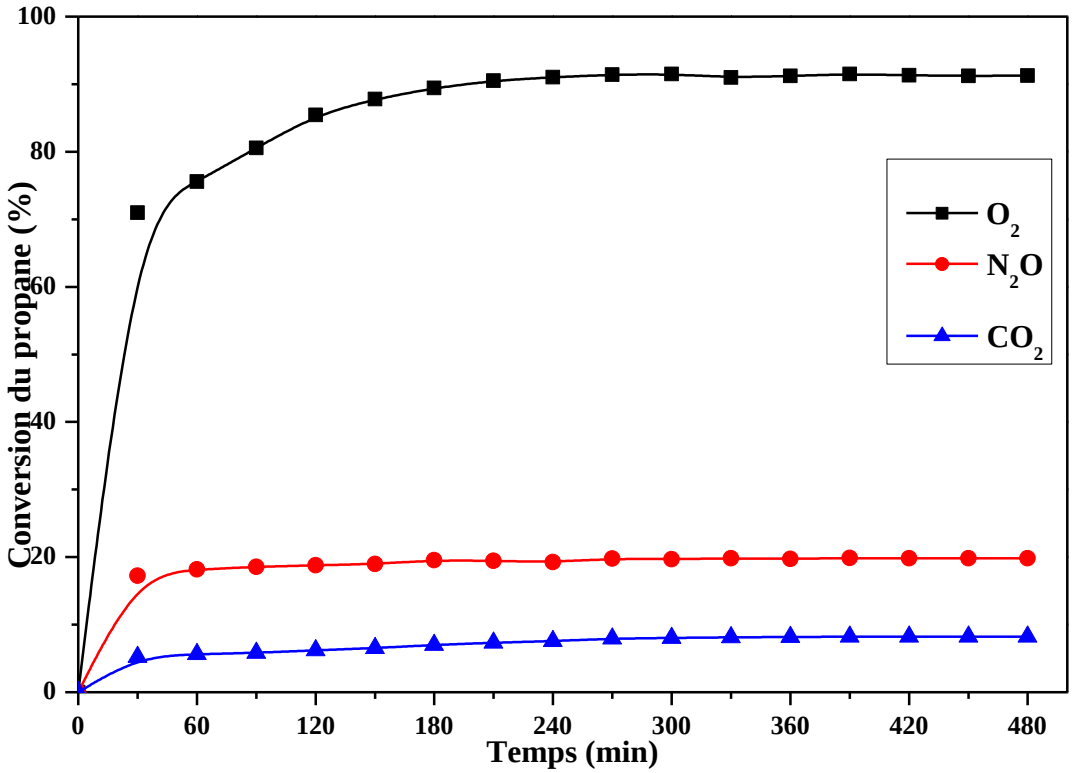


Figure III.6 : Evolution de la conversion du propane sur $KFePMo_{11}W$ sous atmosphère de divers agents oxydants en fonction du temps à T= 420°C.

Les performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère d'oxygène moléculaire (O_2) et N_2O sont représentées sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère de O_2 et N_2O.

Agent oxydant		O_2			N_2O		
Catalyseurs	T (°C)	Conv (%) propane	Sél (%) Propène	Sél (%) COx	Conv (%) propane	Sél (%) Propène	Sél (%) COx
$KPMo_{11}W$	380	35	13,1	86,9	02	43	57
	400	49	10	90	10	29	71
	420	80	08	92	17	16	84
$KFePMo_{11}W$	380	55	16	84	4	50,7	49,3
	400	70	12	88	12	38	62
	420	91	10.9	89,1	20	22	78

Il ressort de ce tableau que la sélectivité en propène diminue tandis que la sélectivité en COx augmente avec l'augmentation de la température pour les deux agents oxydants (N_2O et O_2). Sur les catalyseurs $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$, la conversion du propane par O_2 comme agent oxydant augmente de 35 à 80% et de 55 à 91%, respectivement. Les sélectivités en propène diminuent de 13 à 8% et 16 à 11%

tandis que et la sélectivité en COx augmente de 87 à 92% et de 84 à 89% respectivement. Les résultats obtenus montrent que les COx sont formés par une oxydation consécutive de propène. En tenant compte de cette constatation et des sélectivités en COx non nulles à une conversion du propane quasi nulle, il est suggéré que les COx peuvent également être des produits primaires de l'oxydation totale du propane. L'ampleur de la diminution de la sélectivité en propène est toutefois plus faible avec N_2O qu'avec O_2. Bien que le propène soit l'oléfine principale en utilisant N_2O et O_2 comme agent oxydant, les sélectivités en propène obtenues sont plus faibles avec O_2 par rapport à N_2O.

III.A .1.6- Etude mécanistique

III.A .1.6.1- Effet de la conversion sur la sélectivité

Les figures III.7, III.8 et III.9 montrent l'évolution des sélectivités en propène et en CO_x en fonction de la conversion du propane par le dioxyde de carbone, l'oxygène moléculaire et par l'oxyde nitreux sur le catalyseur $KFePMo_{11}W$. D'après ces figures, il est très probable que le propène est le produit primaire de la réaction comme le montre les figures des sélectivités en produit en fonction de la conversion du propane. Aux faibles conversions, le propène est majoritaire alors qu'aux fortes conversions c'est les CO_x qui le sont.

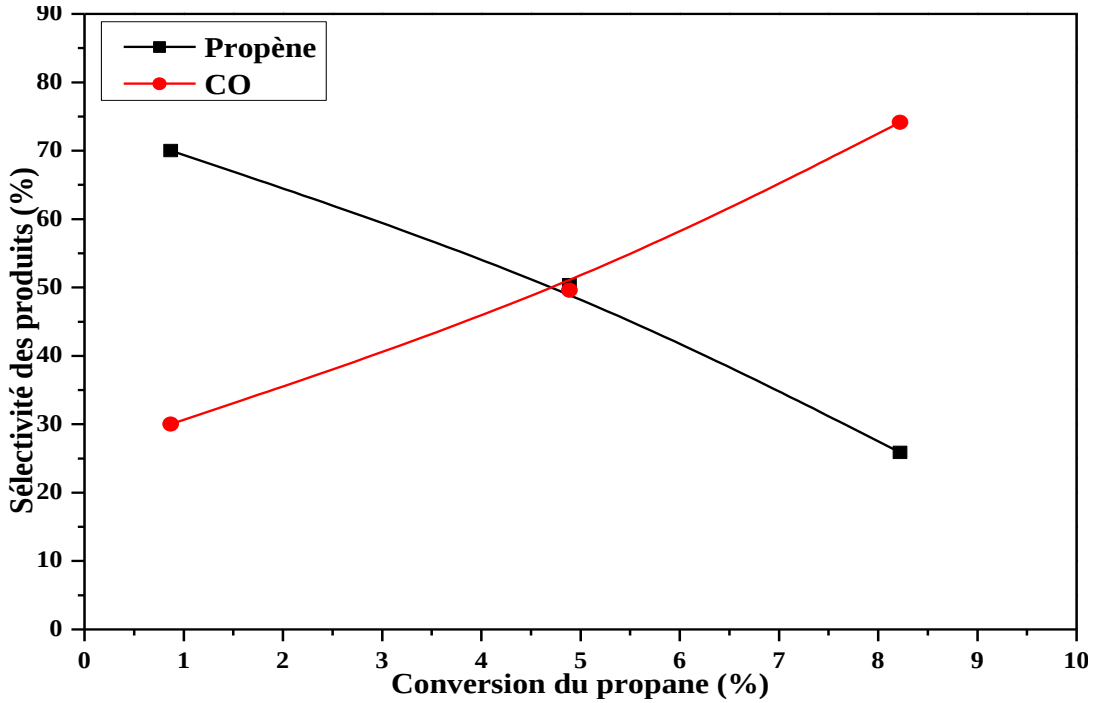


Figure III.7 : Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de CO_2 sur $KFePMo_{11}W$.

Figure III.8: Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de O_2 sur $KFePMo_{11}W$.

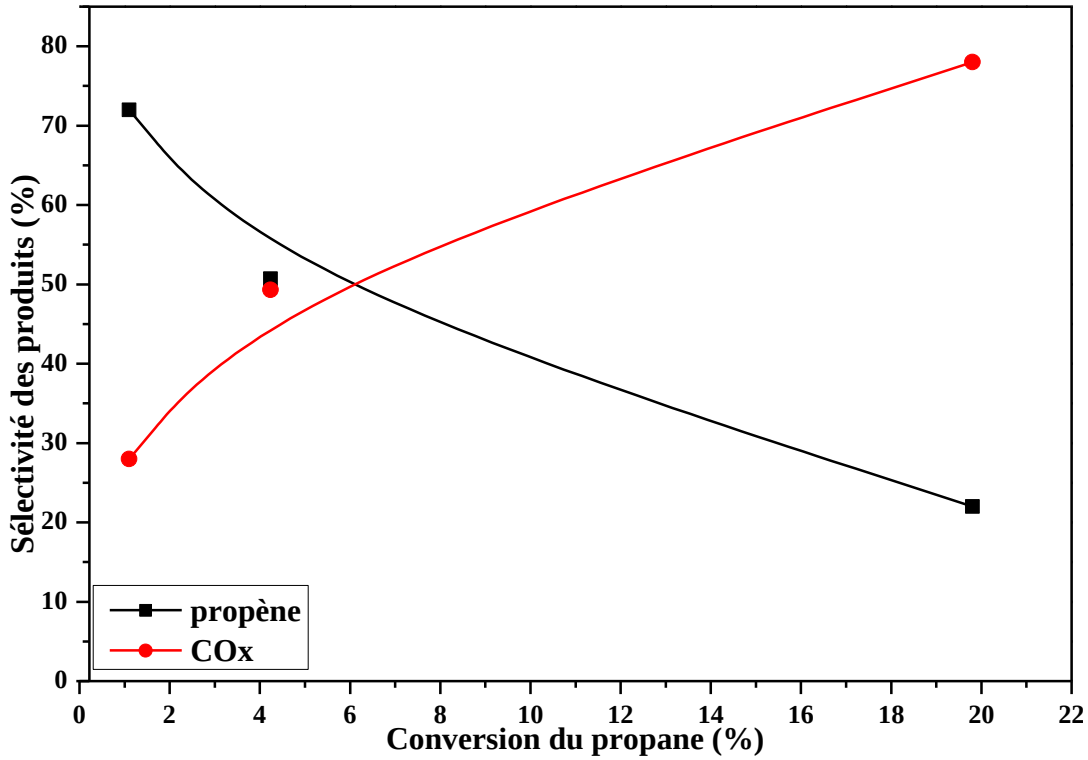
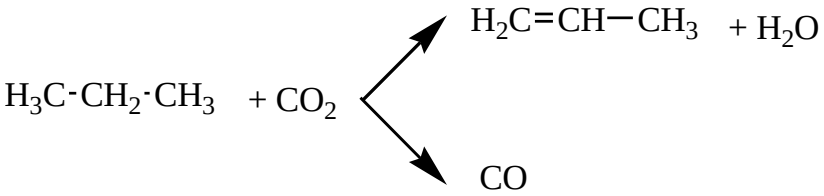


Figure III.9 : Sélectivités en produits en fonction de la conversion du propane sous atmosphère de N_2O sur $KFePMo_{11}W$.

III.A .1.6.2- Mécanisme d'oxydéshydrogénation du propane

L'examen de la courbe à l'iso-conversion (Figure III.7) sous atmosphère de CO_2 sur $KFePMo_{11}W$, montre que les sélectivités en propène et en monoxyde de carbone tendent vers une valeur finie lorsque la conversion tend vers 0. Le mécanisme mis en jeu fait donc intervenir des réactions parallèles telles que :



Le mécanisme de formation du propène et du monoxyde de carbone lors de l'ODH du propane par CO_2 le plus probable est :

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_2^* \quad (1)$$

$$CO_2^* \leftrightarrow CO_{(g)} + O^* \quad (2)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_{3(g)} \leftrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^* \quad (3)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^* + O^* \leftrightarrow CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3 + HO^* \quad (4)$$

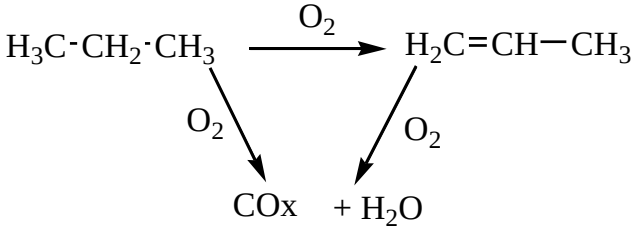
$$CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3 \leftrightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_{2(g)} + H^* \quad (5)$$

$$HO^* + H^* \leftrightarrow H_2O^* \quad (6)$$

$$H_2O^* \leftrightarrow H_2O_{(g)} \quad (7)$$

Selon le chemin réactionnel ci-dessus, le CO (séquence 2) et le $CH_3\text{-}CH{=}CH_2$ (séquence 5) sont formés par des voies indépendantes.

Dans le cas d'oxydation du propane par l'oxygène moléculaire (Figure III.8), il apparaît que les sélectivités tendent vers zéro quand la conversion tend vers zéro. Ce résultat indique que les oxydes de carbone proviennent à la fois de la combustion du propane et probablement de la décomposition du propène selon le schéma :



Le mécanisme de formation du propène lors de l'ODH du propane par O_2 le plus simple est :

$$O_2\ (g) \rightarrow O_2^*\ (ad)$$

$$O_2^*\ (ad) \rightarrow 2O^*\ (ad)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ (g) \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^*\ (ad)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^*\ (ad) + O^*\ (ad) \rightarrow CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3\ (ad) + HO^*(ad)$$

$$CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3\ (ad) \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2\ (g) + H^*\ (ad)$$

$$HO^*\ (ad) + H^*\ (ad) \rightarrow H_2O^*\ (ad)$$

$$H_2O^*\ (ad) \leftrightarrow H_2O\ (g)$$

L'examen des courbes à l'iso-conversion sous atmosphère de N_2O de la figure III.9 montre qu'aux faibles conversions, la sélectivité en propène tend vers l'infini, tandis que la sélectivité en oxydes de carbone tend vers 0.

Ce résultat indique que le propène est le produit primaire de la réaction et les oxydes de carbone proviennent probablement de sa décomposition selon le schéma :

$$H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{N_2O} H_2C{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow COx + H_2O$$

En présence de N_2O comme agent oxydant moins agressif que l'oxygène, le propène et les oxydes de carbone sont formés par une suite de réactions successives.

Les étapes d'adsorption de N_2O, du propane et de désorption du propène peuvent être formulées suivant les processus :

$$N_2O\ (g) \rightarrow N_2O^*\ (ad)$$

$$N_2O^*\ (ad) \rightarrow N_2 + O^*\ (ad)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ (g) \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^*\ (ad)$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3^*\ (ad) + O^*\ (ad) \rightarrow CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3\ (ad) + HO^*(ad)$$

$$CH_3\text{-}HC^*\text{-}CH_3\ (ad) \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}CH_2\ (g) + H^*\ (ad)$$

$$HO^*\ (ad) + H^*\ (ad) \rightarrow H_2O^*\ (ad)$$

$$H_2O^*\ (ad) \leftrightarrow H_2O\ (g)$$

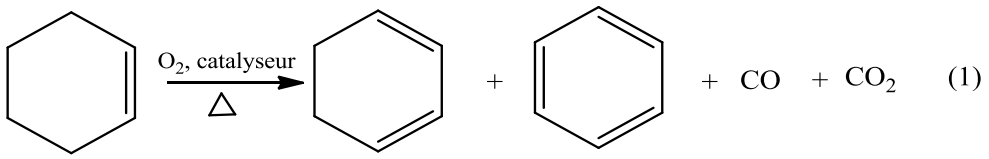
III.A .1.7- Conclusion

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 propane. Une augmentation de la conversion du propane est observée aux trois températures étudiées, lorsque CO_2 est remplacé par N_2O et l'oxygène moléculaire. Pour les trois réactions étudiées l'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$ est le plus actif.

III.A .2- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH du cyclohexène

III.A .2.1- Introduction

Le cyclohexène subit une déshydrogénation prototypique de la conversion des hydrocarbures sur les surfaces métalliques.[9] Pour cette raison, il est couramment utilisé pour sonder l'activité catalytique (éq 1).



(1)

Cette transformation présente un intérêt potentiel pour la purification du benzène car le cyclohexène est une impureté persistante dans la production de benzène à grande échelle.[10] Le cyclohexène, un intermédiaire possible dans la déshydrogénation du cyclohexane en benzène, peut être hydrogéné en cyclohexane ou déshydrogéné en benzène (C_6H_6). La possibilité que cette réaction donne plusieurs produits différents en présence d'oxygène sert en outre une sonde pratique pour l'évaluation de l'activité / sélectivité du catalyseur. Nous notons que bien que le cyclohexène soit généralement un liquide à la température ambiante et à pression atmosphérique, la déshydrogénation oxydante en phase gazeuse du cyclohexène a été signalée.[10-12]

Dans cette partie, les performances catalytiques des HPAs préparés ont été testées dans la réaction d'ODH du cyclohexène.

III.A .2.2- 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 cyclohexene-CO_2 à un débit total de 2 $l.h^{-1}$, le rapport de la composition du mélange est : cyclohexène/CO_2 = 3. Les performances catalytiques ont été mesurées à trois températures T=250,300 et 350°C. La vitesse de chauffage est de 10°C.min^{-1}.

Tous les catalyseurs ont subis 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 moléculaire est remplacé par un mélange de cyclohexène + CO_2, cyclohexène + O_2 ou cyclohexène +N_2O. Lors de cette réaction, les produits formés sont essentiellement : benzène, CO_2 et des traces du cyclohexadiène.

III.A .2.3- 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 nature du HPA et de la température de réaction. Ainsi le régime stationnaire est atteint au bout de 1h et 2h 30 min environs pour les acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$, aux températures de T=250 °C (Figure III.10) et T=300 °C (Figure III.11) respectivement. Pour les sels $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$, le régime stationnaire est atteint en 3h à T=250°C (Figure III.10) et 2h à T=300°C (Figure III.11) respectivement. A T=350°C, le régime stationnaire est atteint au bout de 1h de réaction pour les quatre catalyseurs testés (Figure III.12).

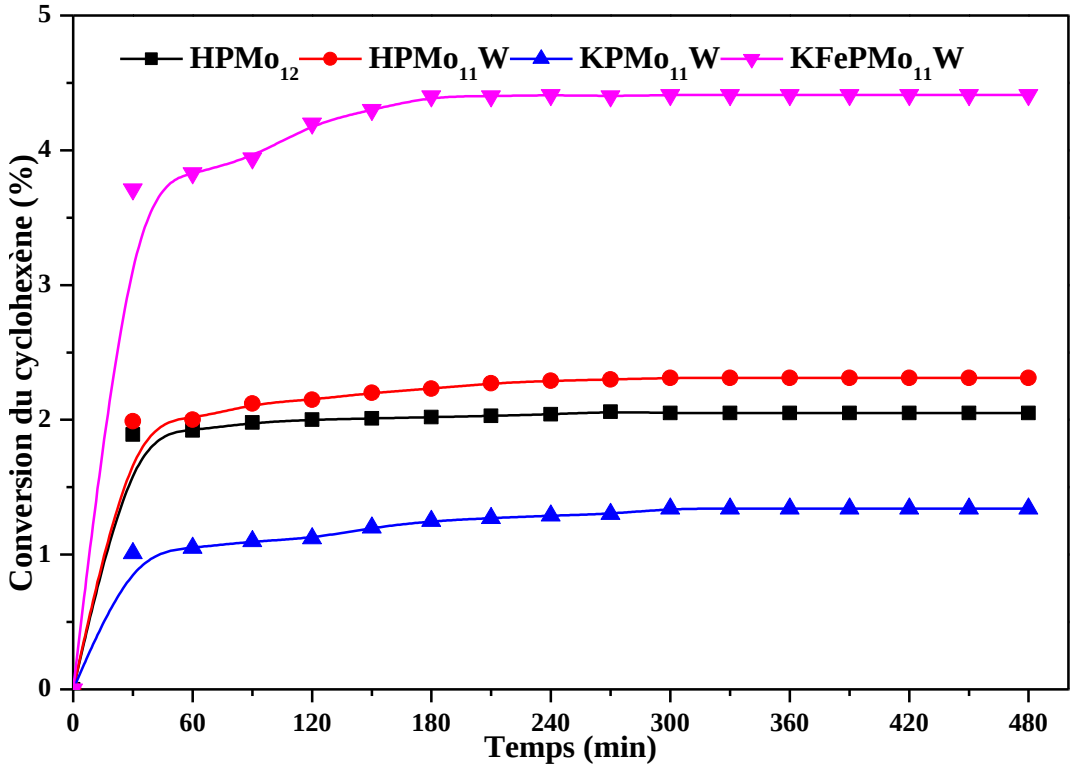


Figure III.10 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à T=250°C.

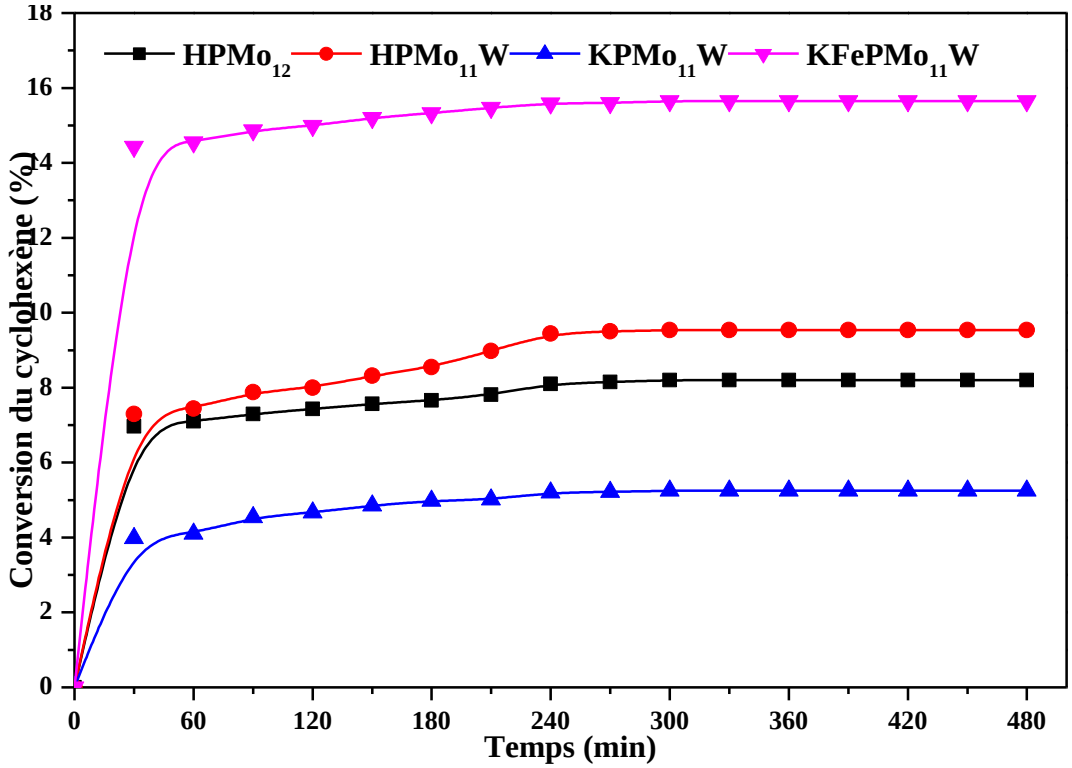


Figure III.11 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à T=300°C.

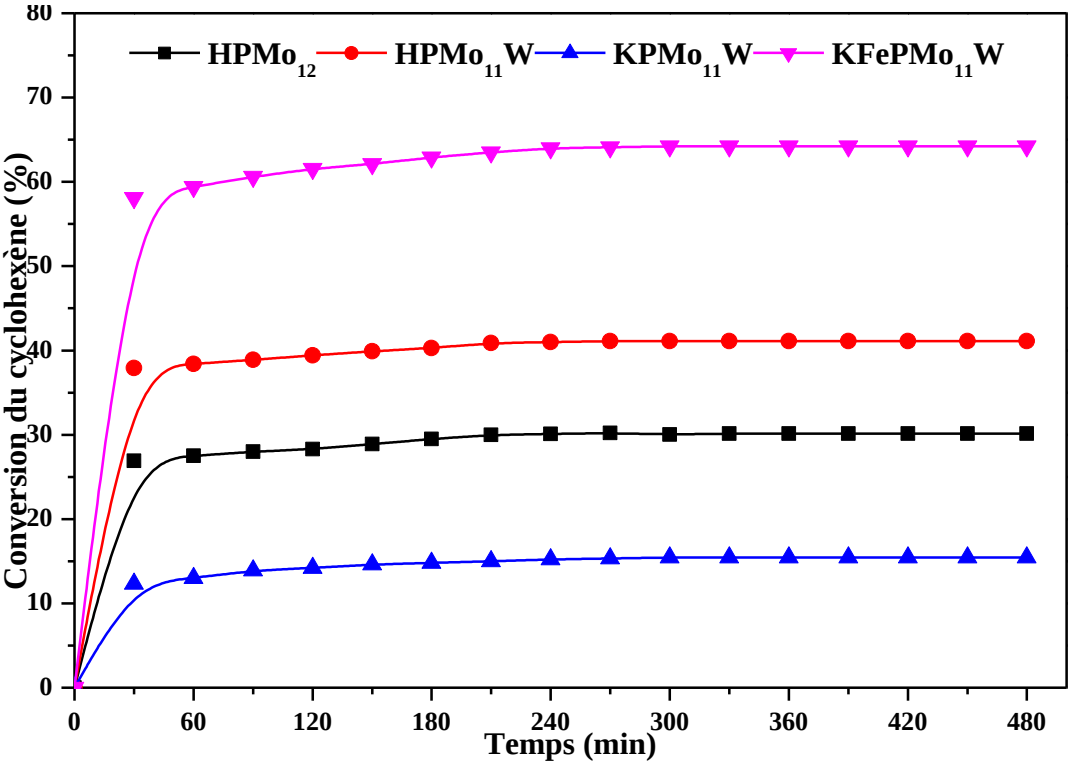


Figure III.12 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps à T=350°C.

III.A .2.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique

III.A.2.4.1- Activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$

Les résultats de l'activité catalytique des acides $HPMo_{12}$, $HPMo_{11}W$ en fonction de la température de la réaction de déshydrogénation oxydante du cyclohexène sont regroupés dans le tableau III.3**.**

Tableau III.3 : Performances catalytiques des acides en régime stationnaire dans l'ODH du cyclohexène.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion du cyclohexène (%)	Sélectivité en Benzène (%)	Sélectivité en CO_x (%)
$HPMo_{12}$	250	02	100	0
	300	08	100	0
	350	30	100	0
$HPMo_{11}W$	250	02	100	0
	300	09	100	0
	350	41	100	0

Les comportements catalytiques des deux acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ sont similaires. Ils conduisent à des conversions et des sélectivités du même ordre de grandeur aux deux températures étudiées (Tableau III.3). Ainsi, ils transforment le cyclohexène avec une conversion inférieure à 10% à T=300°C. Le benzène, produit principal, est obtenu sélectivement (100%).

La substitution du molybdène par le tungstène ne modifie pas beaucoup l'activité catalytique. A T=350 °C, la conversion du cyclohexène est de 30% sur $HPMo_{12}$ et de 41% pour $HPMo_{11}W$.

III.A .2.4.2- Effet du contre-ion sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la nature du contre ion (K^+ et Fe^{3+}) sur la réactivité des phosphotungstomolybdates sont rapportés dans le tableau III.4.

Tableau-III. 4 : Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH du cyclohexène sur les sels phosphomolybdiques.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion du cyclohexène (%)	Sélectivité en Benzène (%)	Sélectivité en CO_x (%)
$KPMo_{11}W$	250	01	100	0
	300	05	100	0
	350	15	100	0
$KFePMo_{11}W$	250	04	100	0
	300	16	100	0
	350	64	100	0

Le sel $KPMo_{11}W$ est moins actif que l'acide correspondant. Les conversions obtenues à T=250, 300 et 350 °C sont plus faibles (<16%) que celles obtenues sur l'acide correspondant (Tableau III.4). La chute de l'activité catalytique du sel semble être liée à la diminution de l'acidité de Brönsted par rapport à l'acide correspondant. Il est toutefois sélectif en benzène aux trois températures de la réaction.

La comparaison des sels phosphotungstomolybdiques montre que l'introduction du contre-ion Fe^{3+} améliore l'activité ; la conversion passe de 5% pour $KPMo_{11}W$ à 15 % pour $KFePMo_{11}W$ (Tableau-III.4). Le sel dopé au fer est plus actif, favorise la formation du benzène dont la sélectivité est de 100%.

Par ailleurs, la formation préférentielle du benzène sur $KFePMo_{11}W$ par rapport à $KPMo_{11}W$ pourrait ainsi être attribuée à sa plus grande acidité.

III.A .2.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique de $KFePMo_{11}W$

L'allure des courbes de conversion du cyclohexène en fonction du temps aux trois températures de réaction T= 250, 300 et 350°C obtenues sur le catalyseur $KFePMo_{11}W$ en utilisant O_2 et N_2O est identique avec celle obtenue avec CO_2. Ainsi, on observe une augmentation de l'activité initiale puis sa stabilisation au cours du temps. Le régime stationnaire est atteint au bout de 2h et 30 min de travail pour l'ensemble des agents oxydants testés et ce quel que soit la température de réaction comme le montre les figures III.13 et III.14.

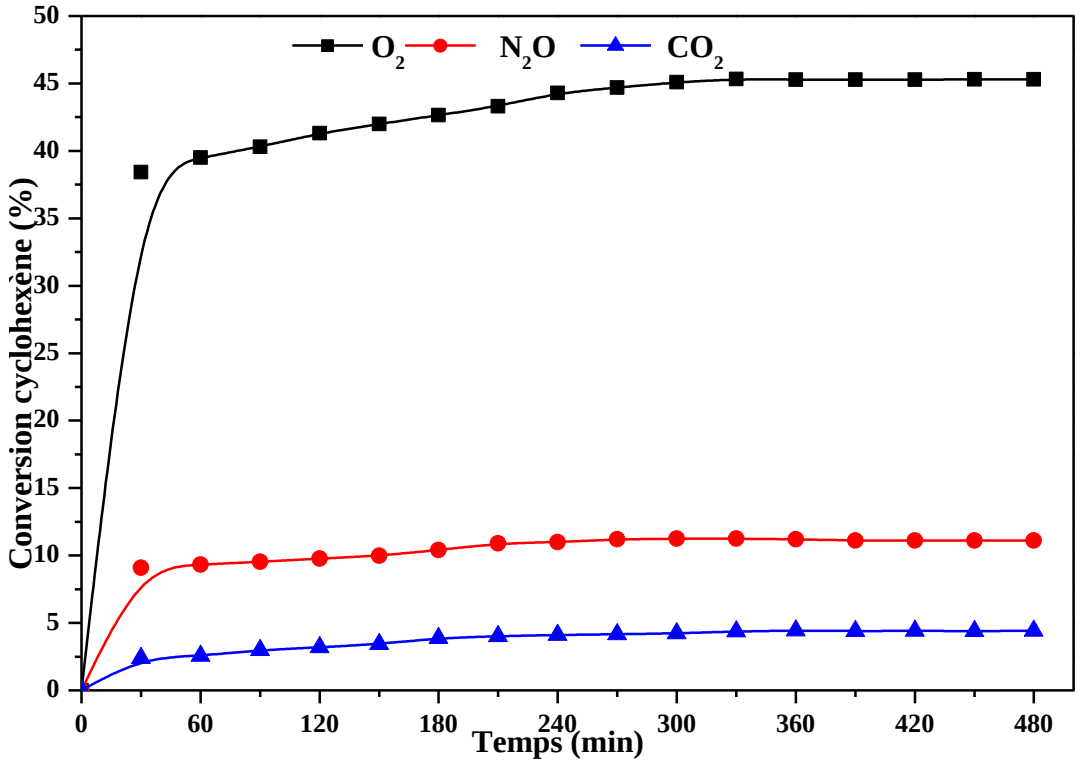


Figure III.13 : Evolution de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de divers agents oxydants sur $KFePMo_{11}W$ en fonction du temps à 250°C.

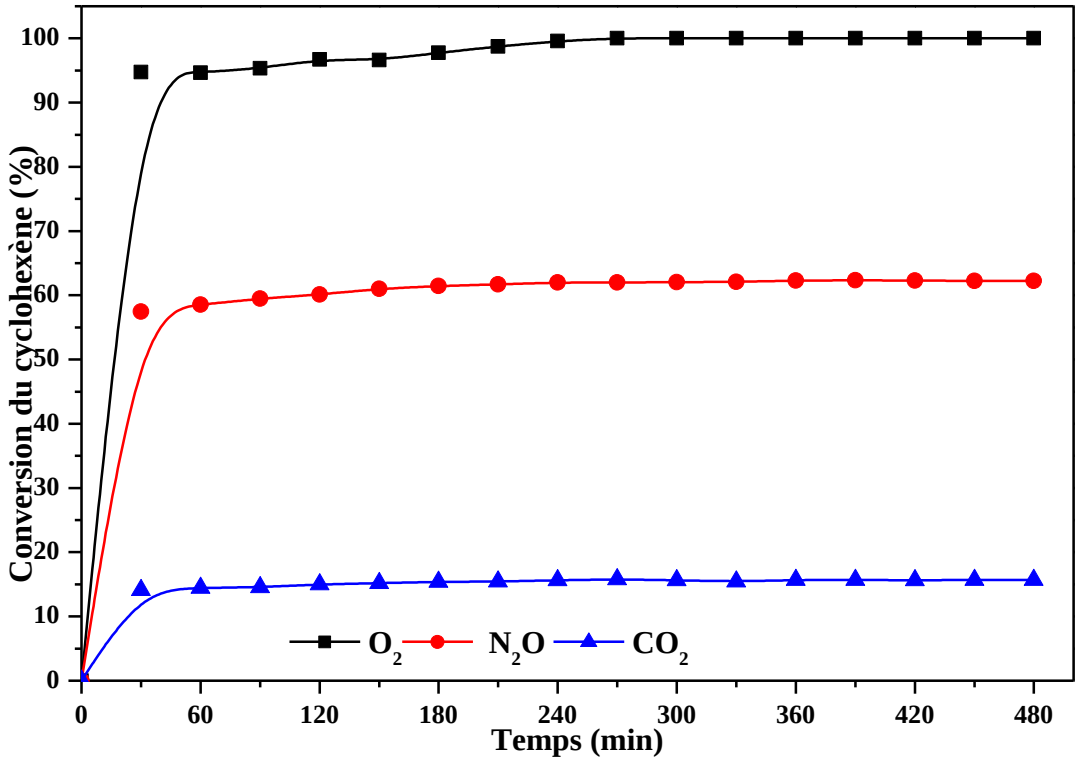


Figure III.14 : Evolution de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de divers agents oxydants sur $KFePMo_{11}W$ en fonction du temps à T= 300°C.

Les résultats obtenus sous atmosphère de O_2 et N_2O (Tableau III.5), montrent que les propriétés catalytiques dépendent de la température de réaction et de la nature de l'agent oxydant.

Tableau III.5 : Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère de O_2 et N_2O.

Agent oxydant		O_2			N_2O		
Catalyseurs	T (°C)	Conv (%) cyclohexène	Sél (%) Benzène	Sél (%) COx	Conv (%) cyclohexène	Sél (%) benzène	Sél (%) COx
$HPMo_{12}$	250	42	92	08	10	98,2	1,8
	300	100	90	10	63	96,1	3,9
	350	100	85	15	72	93,2	6,8
$HPMo_{11}W$	250	51	95	05	10	99,1	0,9
	300	100	91,2	8,8	65	97,2	2,8
	350	100	87	13	79	95,21	4,59
$KPMo_{11}W$	250	22	97,2	2,8	05	100	00
	300	70	95,4	4,6	20	99	0,8
	350	100	90	10	30	96	04
$KFePMo_{11}W$	250	45	99,5	0,5	11	100	00
	300	100	97,1	2,9	62	100	00
	350	100	91	9	84	99	01

Les acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ présentent des propriétés catalytiques très semblables. Avec l'oxygène moléculaire comme oxydant et à la température de réaction T= 250 °C, la conversion du cyclohexène sur les deux catalyseurs est de 42 et 51% respectivement. Ils conduisent majoritairement au benzène (92- 95%). Lorsque la température passe à T=300 °C, la conversion passe à 100 % sur les deux catalyseurs et les sélectivités en benzène et en COx sont légèrement modifiées. Cependant, avec N_2O la conversion du cyclohexène sur les deux acides ne dépasse pas 10% à T=250°C et 79% à T= 300°C. Quant à la sélectivité en benzène, en augmentant la température de T=250 à T= 300°C elle passe de 98-99% à 93-96% sur $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ respectivement. A 250°C, sur le catalyseur $KPMo_{11}W$ la conversion du cyclohexène par O_2 est de 22% contre 5% avec N_2O. Le benzène est le produit majoritaire ($S_{Benzène}$ = 97,2 % contre 100% avec N_2O). A T=300 °C, avec l'oxygène moléculaire, la conversion passe de 22 à 70 %, la sélectivité en benzène diminue légèrement (97% à 95 %) et la sélectivité en COx augmente de 2,8 à 4,6%. Cependant,

avec N_2O, la conversion ne dépasse pas les 20% à 300°C et 30% à T=350°C. La sélectivité en benzène diminue légèrement en passant de T=300 à T= 350°C (de 99% à 96%) et la sélectivité en COx augmente de 0,8 à 4 %. Le catalyseur $KFePMo_{11}W$ présente des performances catalytiques similaires à celles obtenues sur l'acide $HPMo_{12}$. Il présente une conversion de 45% avec O_2 et 11% avec N_2O à 250°C et une conversion de 100% avec O_2 et de 84% avec N_2O à T=300°C. Il est intéressant de signaler que dans le cas du catalyseur $KFePMo_{11}W$, les quantités formées en benzène sont pratiquement de 100% sous atmosphère de CO_2, O_2 et N_2O aux trois températures étudiées.

III.A .2.6- Etude mécanistique

III.A.2.6.1- Effet de la conversion sur la sélectivité

Les figures III.15 et III.16 montrent l'évolution des sélectivités en benzène et en CO_x en fonction de la conversion du cyclohexène par le dioxyde de carbone, l'oxygène moléculaire et l'oxyde nitreux sur le catalyseur $KFePMo_{11}W$. Il est très probable que le benzène est le produit primaire de la réaction comme le montre les figures des sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène.

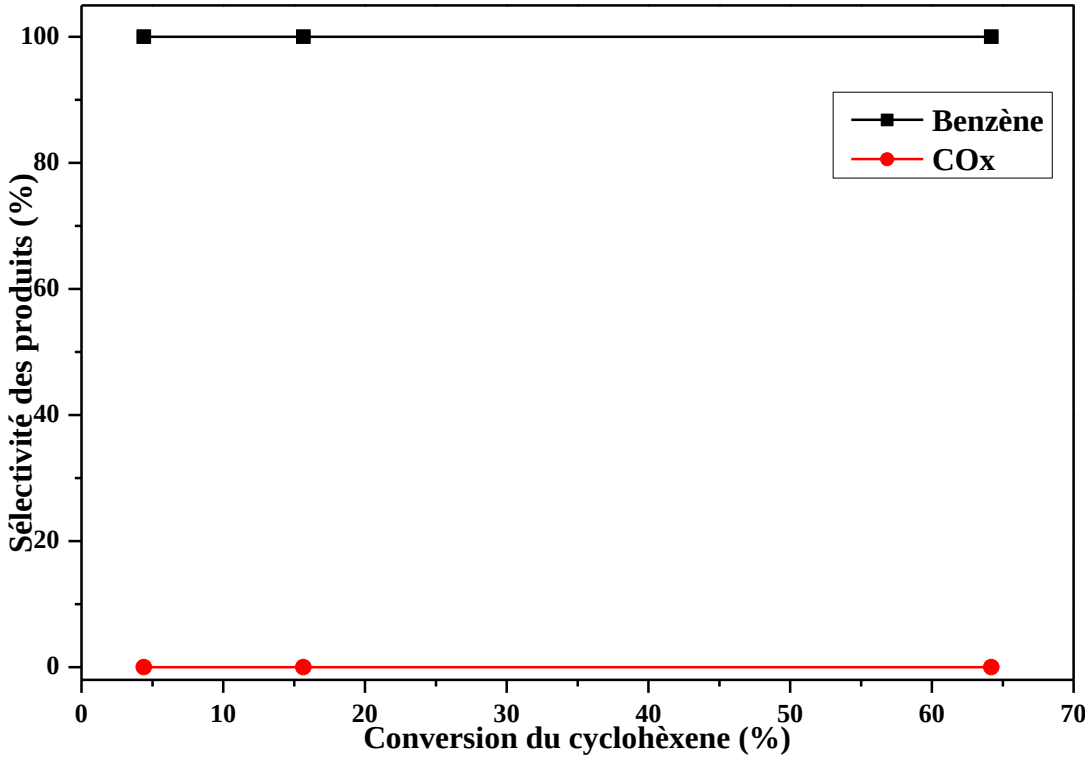


Figure III.15: Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de CO_2 sur $KFePMo_{11}W$.

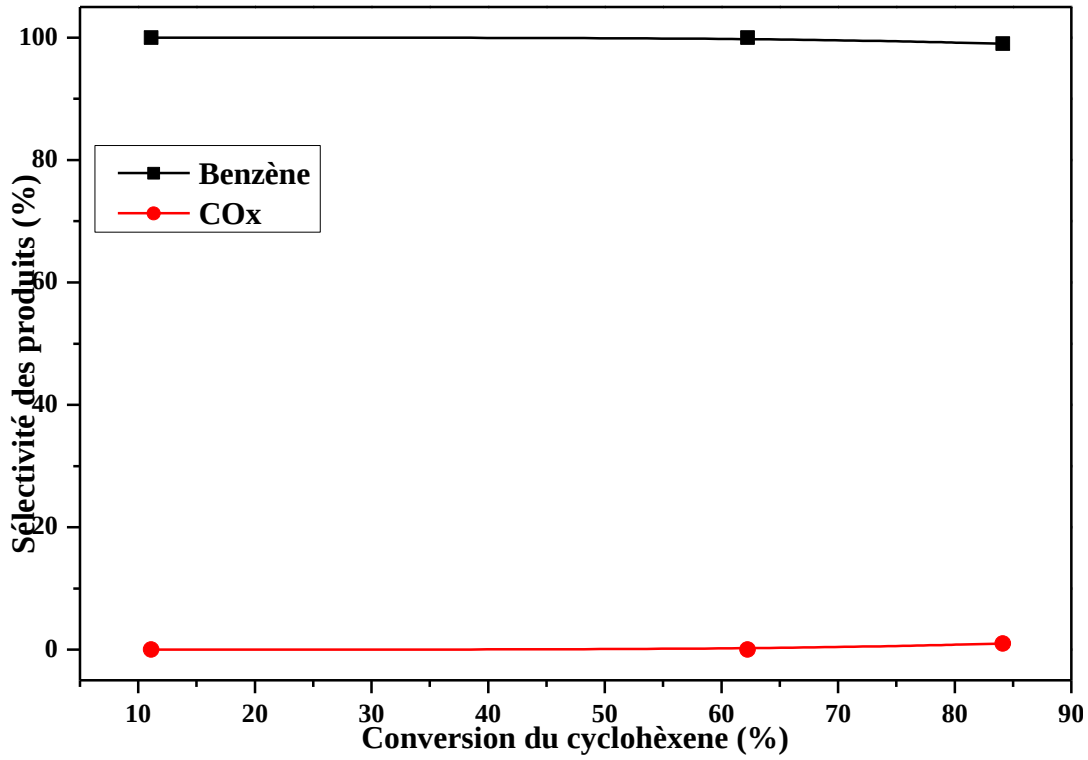


Figure III.16 : Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de N_2O sur $KFePMo_{11}W$.

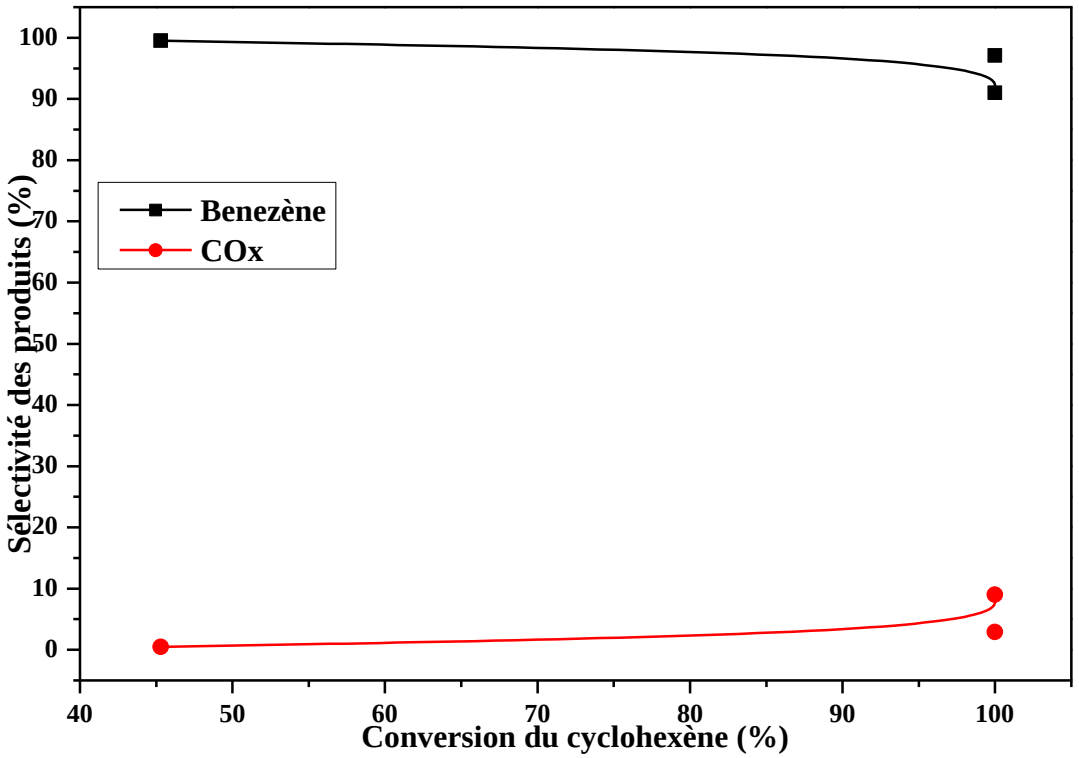


Figure III.17: Sélectivités en produits en fonction de la conversion du cyclohexène sous atmosphère de O_2 sur $KFePMo_{11}W$.

III.A.2.6.2- Mécanisme d'ODH du cyclohexène

Dans le but de préciser le mécanisme réactionnel mis en jeu dans la réaction d'ODH du cyclohexène, nous avons examiné la réactivité du produit formé majoritairement au cours de la réaction : le benzène. Nous avons également étudié la réactivité du cyclohexadiène, produit probablement intermédiaire issu du cyclohexène et précurseur du benzène.

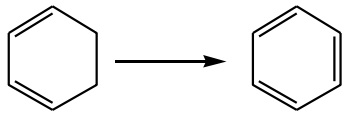
En pratique, les tests de réactivité ont été effectués en remplaçant le flux du cyclohexène par le benzène et le cyclohexadiène. La pression partielle du réactif introduit est du même ordre de grandeur que celle produite au niveau du catalyseur $KFePMo_{11}W$ pendant le test catalytique d'ODH du cyclohexène. Le temps de contact reste inchangé et égal à 1 $l.h^{-1}$. Les tests sont menés à la température de réaction T=350°C. Les principaux résultats sont donnés ci-dessous :

III.A .2.6.2.1- Test de réactivité du benzène

Le benzène est stable dans nos conditions opératoires et serait bien le produit final de la réaction de l'ODH du cyclohexène sur $KFePMo_{11}W$. En effet, aucun produit n'est détecté.

III.A .2.6.2.2- Test de réactivité du cyclohexadiène

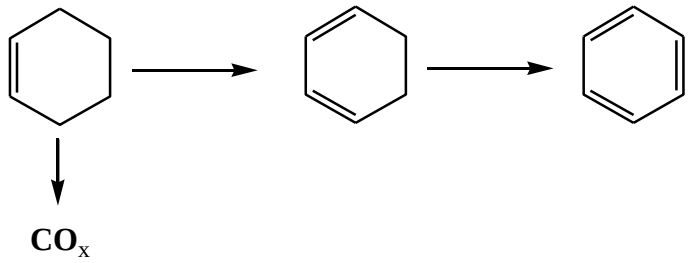
Le cyclohexadiène conduit comme attendu au benzène :



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

III.A .2.6.3- Conclusion

L'obtention quantitative du benzène à partir du cyclohexène confirme que ce dernier est le précurseur du premier. Par ailleurs, l'allure des courbes de sélectivités au cours du temps semble indiquer que le benzène et le CO_2 sont formés par des voies parallèles.



Le schéma ci-dessous (Figure III.18) résume les principales conclusions mécanistiques relatives à l'ODH du cyclohexène sur $KFePMo_{11}W$:

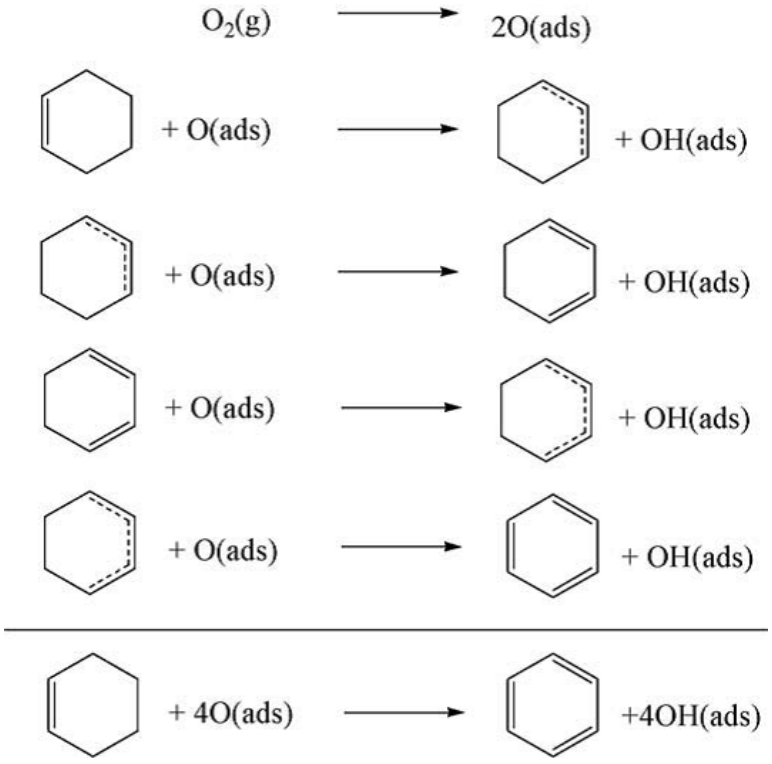


Figure III.18: Mécanisme proposé pour l'oxydéshydrogénation du cyclohexène en benzène.

Les déshydrogénations oxydantes des alcanes légers ont été signalées par le biais du mécanisme de Mars Van Krevelen ou redox sur des catalyseurs oxydes. [13] Il est supposé que l'abstraction de l'hydrogène de l'alcane pour le transformer en alkyle

implique une réaction avec l'oxygène du réseau réduisant ainsi le catalyseur. Une autre réaction de l'espèce alkyle pour produire un alcène implique également de l'oxygène de réseau. L'oxygène de la phase gazeuse réoxyde le catalyseur. Les distributions des produits en particulier la quantité de COx et / ou d'autres composés oxygénés produits, dépendent du caractère redox des catalyseurs. La présence d'espèces O^- et O_2^- a été rapportée comme responsable de la scission de la liaison C-H dans les alcanes [14]. Dans le cas du cyclonexène, il en résulte la formation de radicaux cyclohexyle et hydroxyle ($C_6H_{10} + O_2^- \rightarrow C_6H_9^{\bullet} + OH^-$). La réaction entre les radicaux C_6H_9 et Mo^{6+} favorise la formation d'une espèce allylique (intermédiaire) ($C_6H_8 = Mo^{5+}$) qui réagit encore avec O^{2-} pour former le cyclohexadiène (Figure III.19).

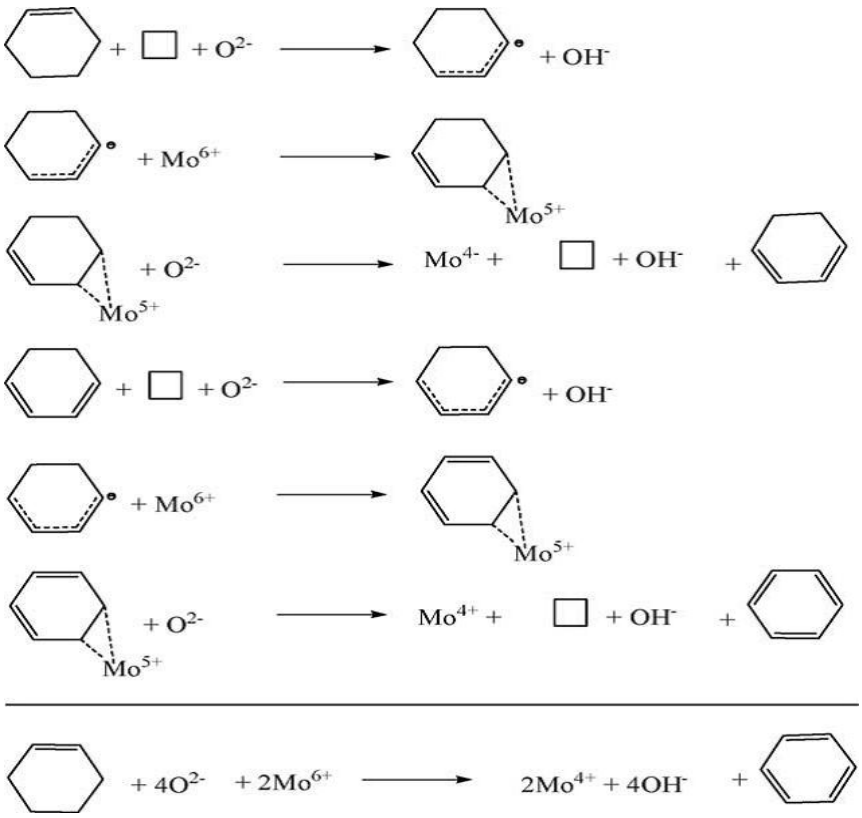
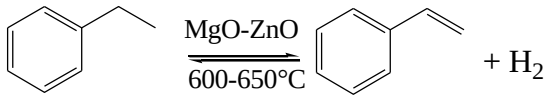


Figure III.19 : Mécanisme proposé pour l'ODH du cyclohexène type Mars Van Krevelen (mécanisme redox).

III.A .3- Activité catalytique des hétéropolyanions dans l'ODH de l'éthylbenzène

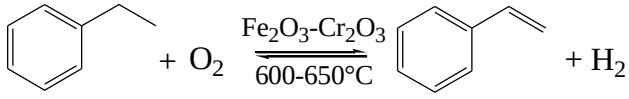
III.A .3.1- Introduction

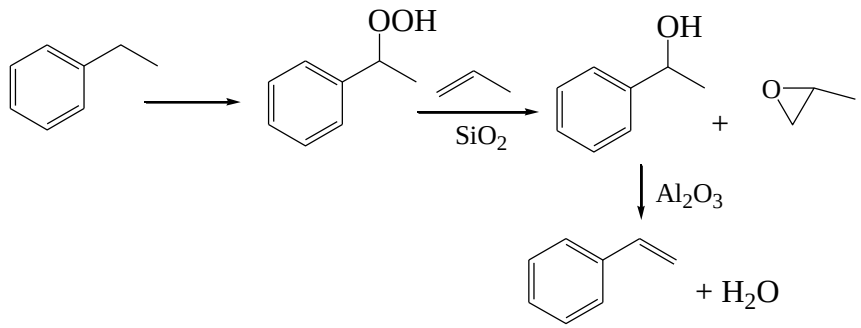
L'éthylbenzène appartient à la série des composés organiques connus sous le nom d'alkylbenzènes. Il est utilisé dans les peintures, les vernis laques, les adhésifs, les encres et les agents de nettoyage. Il est également utilisé dans la fabrication de colorants, de parfums, de plastiques, de produits pharmaceutiques et de pesticides. Il est utilisé aussi comme intermédiaire de synthèse de produits organique, notamment l'acétophénone, acétate de cellulose, oxyde de propylène et l'alcool 1-phényléthanol. Plus de 90 % de tout l'éthylbenzène produit est utilisé dans la fabrication du styrène. Il existe principalement deux procédés de fabrication du styrène à l'échelle industrielle. Le premier est un procédé de type déshydrogénation catalytique. Le styrène est fabriqué par chauffage vers 600 à 650 °C à partir d'éthylbenzène (EB) en présence d'un catalyseur, généralement l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc ou Al_2O_3. Cette réaction endothermique est accompagnée de diverses réactions parasites (formation de benzène, toluène, pyrènes, phénylacétylène). La déshydrogénation étant favorisée à des températures élevées et à des faibles pressions en travaillant vers 650°C en présence de vapeur d'eau pour abaisser les pressions partielles.



($\Delta H_r° = 123,5$ kJ/mol à 625°C)

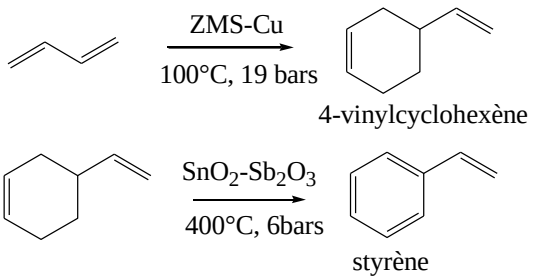
Un procédé où intervient une déshydrogénation et une déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène, dans lequel de l'oxygène est ajouté en quantités telles que les conditions de la réaction soient isothermes est exploité par BASF. Le catalyseur employé est l'oxyde de fer promu par l'oxyde de chrome. Ce procédé très efficace pour la production du styrène est très largement répandu. La sélectivité de la réaction est de l'ordre de 95 % :





Le second procédé, moins utilisé, s'effectue en plusieurs étapes, connu sous le nom du procédé Arco. L'éthylbenzène est d'abord oxydé à 150 °C sous une pression de 2 bars. Le produit formé (un peroxyde) réagit ensuite avec du propène à 115 °C sous pression élevée et en présence de silice pour former de l'α-phényléthanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200 °C environ, en présence d'alumine pour former le styrène.

Dow Chemicals a développé un nouveau procédé de production du styrène en deux étapes en 1994. Ce procédé repose sur la dimérisation du butadiène en 4-vinylcyclohexène en phase liquide à 100°C et 19 bars sur un catalyseur zéolithe échangé au cuivre. La seconde étape c'est l'oxydéshydrogénation en phase gazeuse du 4-vinylcyclohexène sur un catalyseur d'oxyde d'étain-oxyde d'antimoine à 400 °C à 6 bars avec une sélectivité de 92 %.



Le styrène est actuellement produit par déshydrogénation de l'éthylbenzène. Le procédé est très coûteux en énergie en raison des températures de réaction importantes et de la nécessité de régénérer les catalyseurs. La déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène est un procédé alternatif plus respectueux de l'environnement. Toutefois, les propriétés des meilleurs catalyseurs sont actuellement insuffisantes. La principale difficulté est la très grande différence de réactivité entre l'éthylbenzène et le styrène rendant difficile l'obtention de sélectivités élevées même à des conversions

moyennes. L'utilisation de CO_2 ou N_2O comme agent oxydant modéré pour cette réaction peut pallier cette difficulté. En outre, elle permettrait de réduire les émissions de ce gaz à effet de serre. L'activation d'un alcane nécessite en premier lieu une catalyse acide. D'autre part, l'insertion d'oxygène dans la molécule nécessite également un catalyseur ayant des propriétés oxydo-réductrices. Les POMs ont la capacité de réaliser ces étapes grâce à leurs propriétés multiples. Ils jouent à la fois le rôle de catalyseur acide et de catalyseur rédox. Il apparait donc que les polyoxométallates ayant la structure de Keggin sont des catalyseurs les plus attractifs pour l'activation de la liaison C-H des alcanes ou des aryl-alcanes sans les dégrader en oxydes de carbone.

III.A .3.2- Conditions opératoires

Les catalyseurs étudiés sont chauffés préalablement à la température de la réaction sous un courant d'oxygène pendant une heure avec une vitesse de montée en température de 5°C/min afin d'éviter la dissolution du catalyseur (HPA) dans son eau de cristallisation.

La réaction d'ODH de l'éthylbenzène a été étudiée dans un domaine de température 300- 400 °C. L'éthylbenzène est ajouté à l'aide d'un saturateur maintenu à T=52.8°C tout au long de la réaction. La pression de l'éthylbenzène est réglée à partir du débit du gaz vecteur (Ar) passant par le saturateur.

L'analyse du mélange réactionnel s'effectue à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Toutes les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants afin d'éviter toute condensation. Les conditions de travail sont les suivantes :

*Une masse de 100 mg de catalyseur placée dans un réacteur en inox sous forme de U.

*Température de réaction : T= 300, 350 et 400°C.

*Un débit du mélange réactionnel de 2 l/h.

*Pression : 1atm

*Pression de vapeur saturante (éthylbenzène) : 40 mmHg.

III.A .3.3- Etude de la mise en régime des catalyseurs

L'ensemble des catalyseurs testés dans la réaction d'ODH de EB présentent une mise en régime stationnaire comportant une croissance de l'activité initiale puis sa stabilisation au cours du temps. L'allure des courbes de conversion en fonction du temps dépend de la nature de l'hétéropolyanion et de la température de réaction et de la nature de l'agent oxydant (Figures III.20 à III. 22).

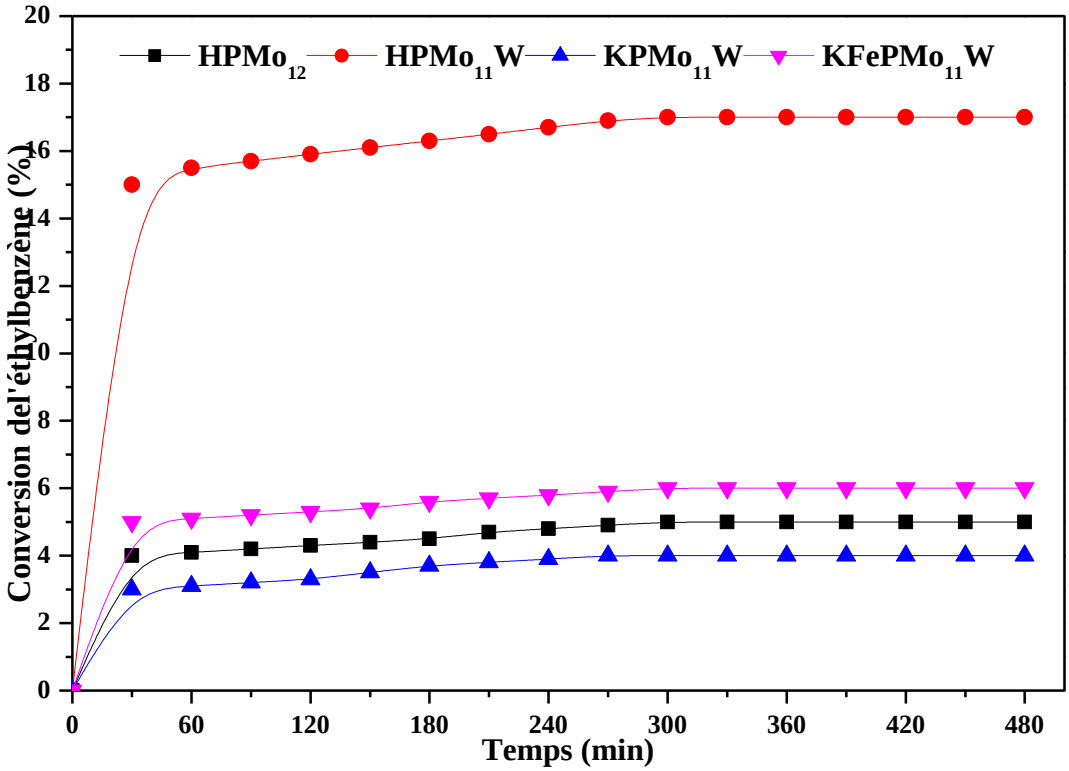


Figure III.20: Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 à T=300°C

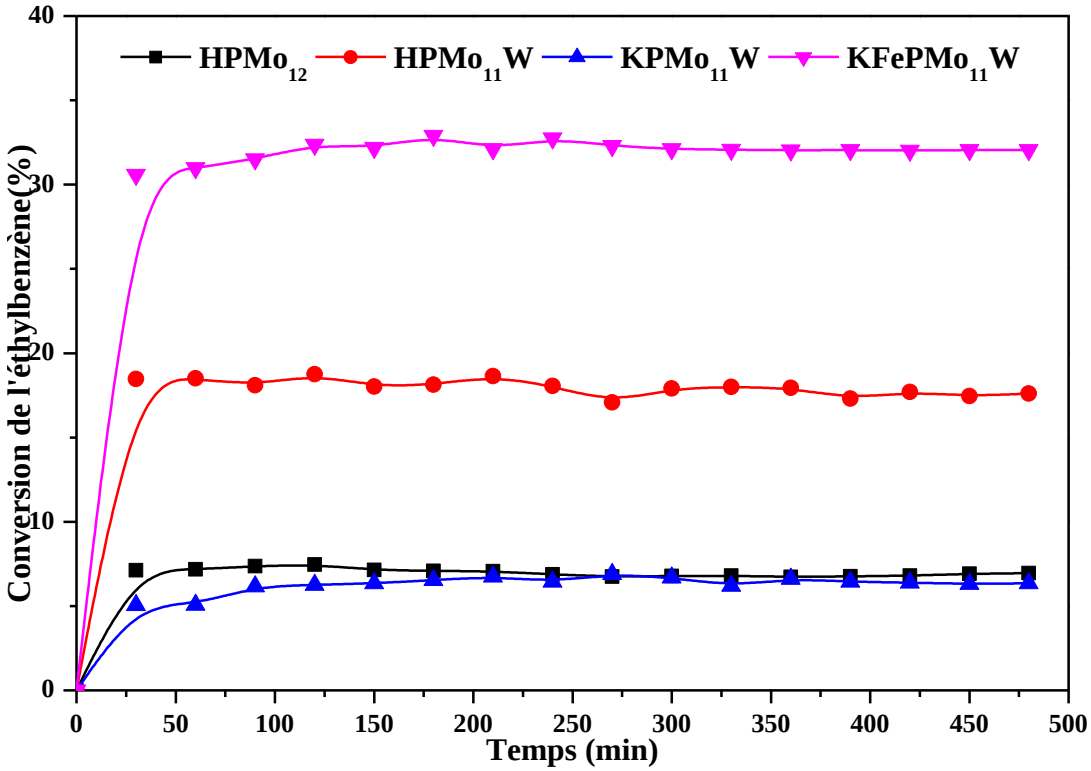


Figure III.21: Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 à T=350°C

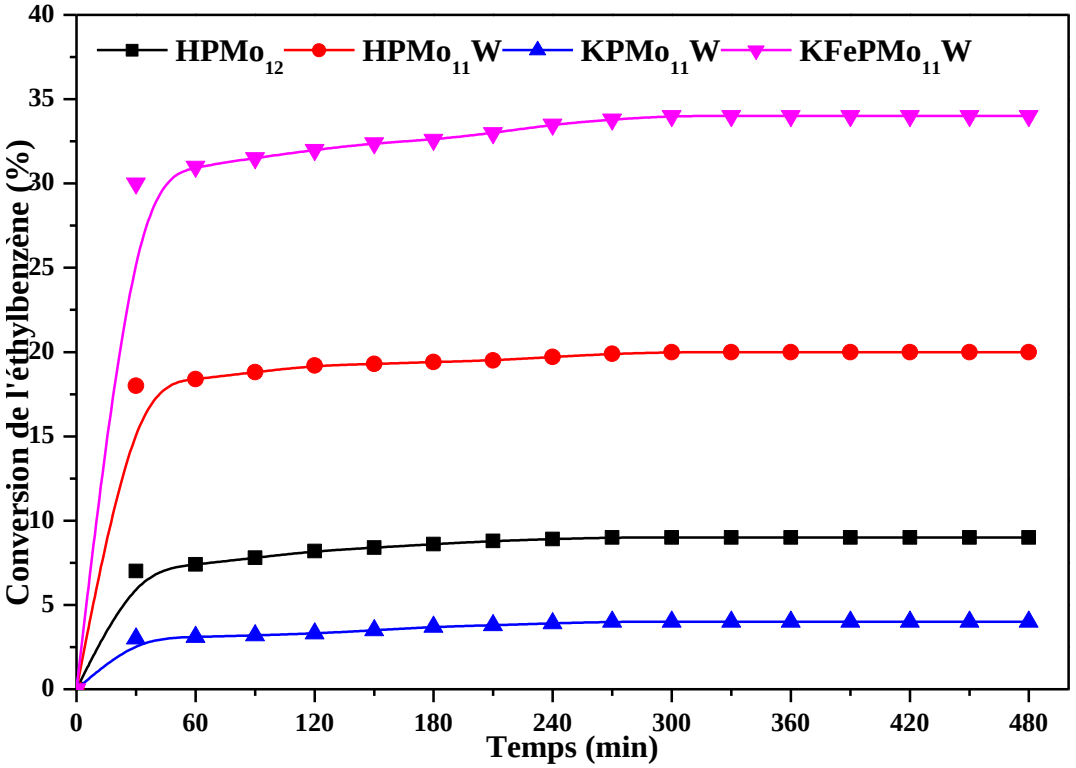


Figure III.22: Conversion de l'éthylbenzène avec CO_2 à T= 400°C

III.A .3.4- Effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique

III.A.3.4.1- Activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$

Les résultats de l'activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ en fonction de la température de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'éthylbenzène sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Principaux résultats d'activité catalytique des acides $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ dans la réaction EB $+CO_2$

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	sélectivité en produits (%)			
			C_2H_6	C_6H_6	Styrène	Oxygénés
$HPMo_{12}$	300	05	09	25	66	-
	350	07	06	19	75	-
	400	09	03	17	80	-
$HPMo_{11}W$	300	17	29	40	31	-
	350	18	19	15	66	-
	400	20	04	06	90	-

La conversion de l'éthylbenzène sur l'acide $HPMo_{12}$ n'atteint pas les 10 % aux trois températures de réaction. Le produit principal formé est le styrène avec une sélectivité de 66 % à 300 °C et 75 % à T= 350 °C. La substitution du molybdène par le tungstène améliore la conversion de l'éthylbenzène mais conduit à une chute de la sélectivité en styrène. La conversion passe de 5 et 7 % sur l'acide $HPMo_{12}$ à 17 et 18 % sur l'acide $HPMo_{11}W$ à T= 300 et 350 °C respectivement. Cependant, la sélectivité en styrène ne dépasse pas les 31 % à T=300 °C et les 66 % à T=350 °C.

III.A .3.4.2- Effet du contre-ion sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la nature du contre ion (K^+ et Fe^{3+}) sur la réactivité des phosphotungstomolybdates sont rapportés dans le tableau III.7.

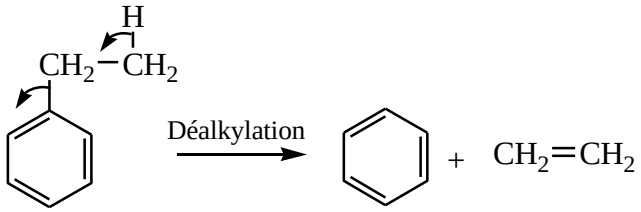
Tableau III.7 : Effet du contre-ion sur l'activité et les sélectivités en régime stationnaire lors de l'ODH de l'éthylbenzène par CO_2 sur les catalyseurs phosphomolybdiques.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)			
			C_2H_6	C_6H_6	Styrène	Oxygénés
$HPMo_{11}W$	300	17	29	40	31	-
	350	18	19	15	66	-
	400	20	04	06	90	-
$KPMo_{11}W$	300	04	-	-	100	-
	350	06	-	-	100	-
	400	04	-	-	100	-
$KFePMo_{11}W$	300	06	-	-	100	-
	350	32	09	31	60	-
	400	34	13	29	48	-

La conversion de l'éthylbenzène avec l'agent oxydant CO_2 sur le catalyseur $KPMo_{11}W$ n'excède pas 6% et ce quel que soit la température de réaction. La substitution totale des protons de l'acide $HPMo_{11}W$ par les ions K^+ conduit à la diminution de la conversion de l'éthylbenzène avec l'augmentation de la sélectivité en styrène (100%). Ces résultats suggèrent que l'absence de sites acides favorise les réactions de déshydrogénation oxydante.

A T = 300°C, le sel $KFePMo_{11}W$ est moins actif que l'acide correspondant. La conversion obtenue sur $KFePMo_{11}W$ est plus faible 6% contre 17% sur l'acide $HPMo_{11}W$ (Tableau III.7). A T=350°C, le sel $KFePMo_{11}W$ et son acide correspondant conduisent pratiquement à la même conversion. Quand la température de réaction passe à T=400°C, la conversion de l'éthylbenzène augmente pour atteindre 34%. Le sel $KFePMo_{11}W$ est toutefois sélectif en benzène à T = 350 et 400 ° C.

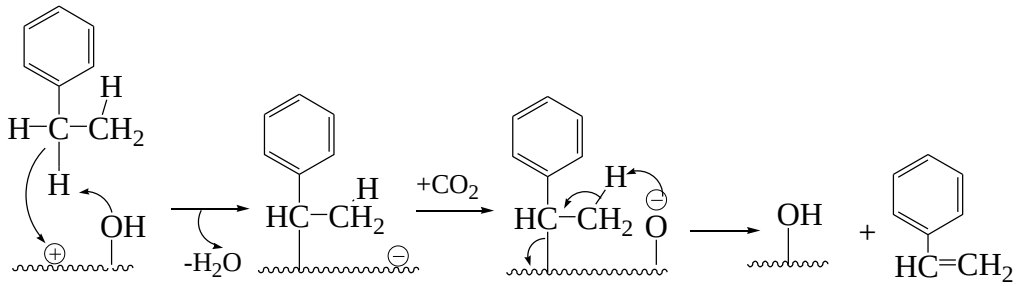
Les sélectivités en styrène augmentent avec la température de réaction comme le montre les résultats obtenus sur l'hétéropolyacide $HPMo_{11}W$, alors qu'avec l'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$ les sélectivités en styrène diminuent lorsque la température croît. A la température 300 °C, le solide $HPMo_{11}W$ qui présente une forte acidité de Brönsted, catalyse la réaction de déalkylation sur des sites acides du côté de la réaction d'ODH de l'éthylbenzène avec CO_2.



L'adsorption et l'activation de l'éthylbenzène nécessitent la présence simultanée des sites acides et basiques à la surface du catalyseur.

Plusieurs auteurs [4-6] suggèrent que la réaction d'oxydation déshydrogénante de l'éthylbenzène procède par plusieurs étapes.

La première étape correspond à l'adsorption de l'éthylbenzène sur des sites acides, puis abstraction du proton en position α de l'éthylbenzène par un groupement –OH basique adjacent au site acide. La formation d'une lacune anionique via la désorption de H_2O conduit à la formation de l'espèce O^- à la surface de catalyseur qui provienne de CO_2. L'espèce O^- formée à la surface arrache à son tour un proton en position β de l'éthylbenzène adsorbé qui permet à la fois désorption du styrène et la régénération du groupement –OH de surface comme le montre le schéma suivant :



Le mécanisme de formation du styrène lors de l'ODH de l'éthylbenzène par CO_2 le plus probable est :

$$CO_2\,(g) \rightarrow CO_2^{*}\,(ad)$$

$$CO_2^{*}\,(ad) \rightarrow CO\,(g) + O^{*}\,(ad)$$

$$Ph\text{-}C_2H_5\,(g) \rightarrow Ph\text{-}C_2H_3{*}(ad)$$

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_3{*}(ad) + O^{*}\,(ad) \rightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_2{*}(ad) + HO^{*}\,(ad)$$

$$Ph\text{-}C_2H_3\,{*}(ad) \rightarrow Ph\text{-}CH{=}CH_2\,(g) + H^{*}\,(ad)$$

$$HO^{*}\,(ad) + H^{*}\,(ad) \rightarrow H_2O\,(g)$$

III.A.3.4.3-Conclusion

L'utilisation de CO_2 comme agent oxydant conduit à de bonnes sélectivités en styrène. Les performances catalytiques du solide $KFePMo_{11}W$ semblent être liées à la fois à la fonction déshydrogénante favorisée par le fer et la faible acidité de surface de ce dernier et à la fonction d'insertion favorisée par le molybdène et l'électronégativité élevée de l'atome du phosphore. Les sélectivités en styrène obtenues sur les deux catalyseurs $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$ augmentent avec la température. Toutefois les conversions de l'éthylbenzène sur ces catalyseurs restent faibles. Il est important de signaler que la réaction d'oxydéshydrogénation d'un hydrocarbure possédant un carbone secondaire, se fait sur des sites acides faibles et avec un oxydant modéré.

III.A .3.5- Effet de l'agent oxydant sur l'activité catalytique

Pour comprendre l'effet de l'agent oxydant sur le comportement catalytique des quatre catalyseurs synthétisés et la nature des produits formés au cours de cette réaction, nous avons remplacé le dioxyde de carbone par le dioxyde d'azote (oxydant moyennement faibles) et l'oxygène moléculaire (oxydant fort).

III.A .3.5.1- Oxydation à l'aide d'oxygène moléculaire (O_2)

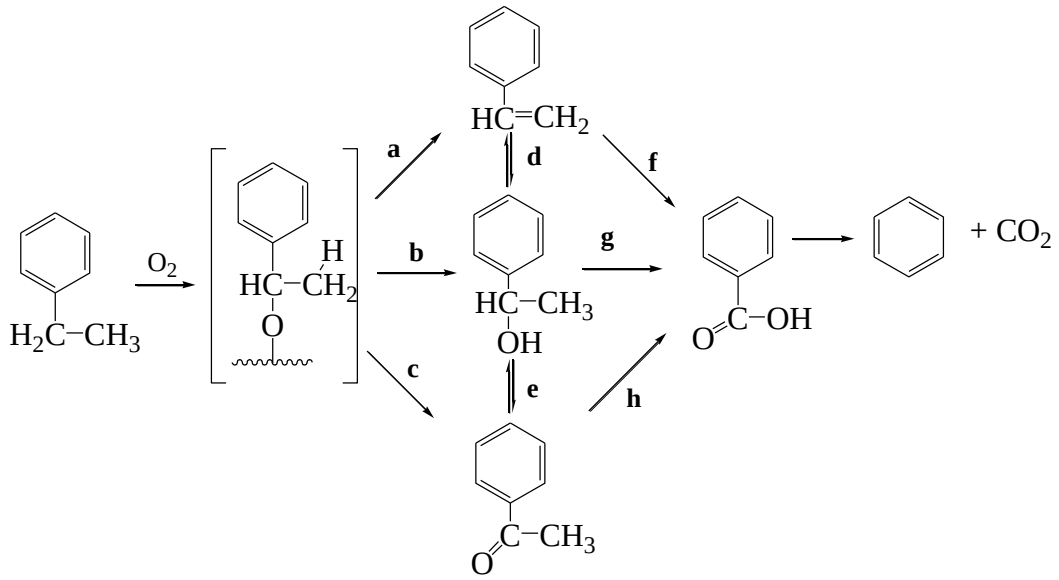
Avec l'oxygène moléculaire, le produit principal formé sur les deux acides $HPMo_{11}W$ et $HPMo_{12}$ est l'acide benzoïque qui se solidifie dans les canalisations, par conséquent la réaction s'arrête au bout de 2 heures de travail. Nous avons procédé à la substitution partielle des protons de l'acide $HPMo_{11}W$ par des ions K^+ et Fe^{+3} ou totale par des ions K^+, afin de diminuer l'acidité de surface et d'augmenter la sélectivité en styrène. Le même phénomène s'est reproduit, la réaction s'est arrêtée au bout de 4 heures de travail, en raison de la solidification de l'acide benzoïque dans les conduites. Le styrène est formé sur le catalyseur $KFePMo_{11}W$ durant les premières heures de réaction (Tableau III.8). Lorsque le régime stationnaire est atteint la sélectivité en styrène diminue progressivement, tandis que celle des produits oxygénés augmente. Ce résultat pourrait être expliqué par la forte acidité de surface du catalyseur qui empêche la désorption du styrène vers la phase gaz. Pour la catalyse d'oxydation, une certaine acidité est nécessaire, pour activer la liaison C-H de

l'éthylbenzène mais, celle-ci ne doit pas être trop importante afin d'éviter les réactions secondaires qui contribuent à diminuer les sélectivités en styrène.

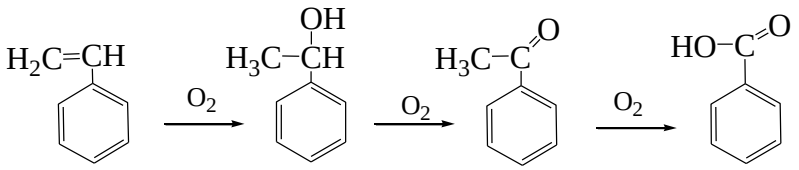
Tableau III.8 : Principaux résultats d'activité catalytique du sel $KPMo_{11}W$ et $KFePMo_{11}W$ dans la réaction EB $+O_2$ après 4h de travail

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)			
			C_2H_6	C_6H_6	Styrène	Oxygénés
$KPMo_{11}W$	300	08	-	-	50	50
	350	09	-	-	41	59
	400	09	-	-	29	71
$KFePMo_{11}W$	300	05	10	8	32	50
	350	13	8	9	26	57
	400	30	7	12	19	60

La température a un effet positif sur la conversion, mais néfaste sur la sélectivité en styrène. La conversion passe de 13 % à 30 % lorsque la température de réaction passe de T= 350 °C à 400°C, tandis que la sélectivité en styrène diminue et celle des produits oxygénés (1-phényléthanol, acétophénone et l'acide benzoïque) augmente. Ce résultat montre que le styrène se transforme en produits oxygénés avant sa désorption, ce qui confirme la forte acidité de surface de l'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$. De plus, l'utilisation de l'oxygène moléculaire comme agent oxydant (oxydant fort) conduit à une surface très riche en oxygène adsorbé qui favorise la dégradation de l'éthylbenzène en acide benzoïque et ensuite en CO_2 comme le montre le schéma ci-dessous :



La présence d'un carbone secondaire sur l'éthylbenzène facilite l'abstraction d'un hydrogène sur le groupement $–CH_2–$. L'insertion de l'oxygène conduit à la formation d'un alcoolate de surface qui désorbe sous forme de styrène, (voie **a**) d'alcool 1-phényléthanol (voie **b**) ou sous forme d'acétophénone (voie **c**). Le styrène peut provenir de la déshydratation de l'alcool 1-phényléthanol (voie **d**). De même pour l'acétophénone, elle pourrait être obtenue par déshydrogénation de l'alcool (voie **e**). Compte tenu de l'agressivité de l'agent oxydant (O_2) et de la forte acidité du catalyseur, les trois premiers produits formés lors de cette réaction à savoir le styrène, l'alcool 1-phényléthanol et l'acétophénone par des voies indépendantes (voie a, b et c) ou par des voies successives (voie d et e) évoluent vers la formation de l'unique produit qui l'acide benzoïque (voie f, g et h). Les alcènes comme les alcools, en milieu acide et en présence d'un oxydant fort se transforment en acide carboxylique par une suite de réactions successives :



III.A.3.5.2- Oxydation à l'aide du protoxyde d'azote (N_2O)

Le tableau III.9 regroupe les principaux résultats de la réaction d'ODH de l'éthylbenzène sur les polyoxométallates avec N_2O. Il apparaît que l'utilisation de N_2O comme agent oxydant améliore nettement la sélectivité en styrène comparativement à celles obtenues avec l'oxygène moléculaire dans les mêmes conditions. C'est à la même conclusion que sont arrivé Lopez Nieto et al **[15]** lors de l'étude de la réaction d'ODH du n-butane avec N_2O et CO_2. Ils s'accordent à dire que les meilleures sélectivités sont obtenues avec N_2O. Ceci pourrait être expliqué par l'appauvrissement de la surface du catalyseur en oxygène adsorbé, qui favorise la désorption du styrène en phase gazeuse. Par ailleurs avec l'oxygène moléculaire, la surface du catalyseur est très riche en oxygène adsorbé, par conséquent le styrène dès qu'il se forme à la surface du solide, il se transforme en acide benzoïque sans qu'il aura le temps de se désorber. La formation du styrène en faible quantité avec O_2 confirme sa forte adsorption à la surface. Avec N_2O la vitesse de formation du styrène est le double de celle obtenue avec O_2, voir même le triple.

Tableau III.9 : Principaux résultats d'activité catalytique des HPAs dans la réaction EB +N_2O.

Catalyseurs	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)			
			C_2H_4	C_6H_6	Styrène	Oxygénés
$HPMo_{12}$	300	07	19	36	45	-
	350	10	11	28	61	-
	400	13	05	25	70	-
$HPMo_{11}W$	300	15	13	15	72	-
	350	23	06	11	83	-
	400	25	04	04	92	-
$KPMo_{11}W$	300	03	-	-	100	-
	350	07	-	-	100	-
	400	04	-	-	100	-
$KFePMo_{11}W$	300	18	02	05	93	-
	350	40	07	10	35	48
	400	46	11	22	30	37

La substitution d'un atome de molybdène par un atome de tungstène conduit à des meilleures conversions de l'éthylbenzène. 23 % de l'éthylbenzène ont été convertis à T=350 °C sur $HPMo_{11}W$, alors que sur l'acide $HPMo_{12}$, la conversion ne dépasse pas les 10 %. A la même température de réaction (T=350 °C) les meilleures sélectivités sont obtenues sur le catalyseur $HPMo_{11}W$, 83 % contre 61 % sur le composé $HPMo_{12}$.

Aucun produit oxygéné n'est observé dans nos conditions de travail sur le solide $HPMo_{12}$ et $HPMo_{11}W$. Il est clair que la nature des produits formés dépend de la nature de l'agent oxydant et de la nature de la surface réactive du catalyseur. L'utilisation de N_2O comme agent oxydant améliore nettement les sélectivités en styrène, mais celles-ci restent très affectées par l'acidité de surface du catalyseur comme le montre les résultats des tests de réactivités des acides $HPMo_{11}W$ et $HPMo_{12}$.

L'activité catalytique du sel $KPMo_{11}W$ en présence de N_2O est indépendante de la température de réaction. La conversion de l'éthylbenzène est inférieure à celle obtenue avec l'acide correspondant ($HPMo_{11}W$). Il a été constaté que l'incorporation de métaux

alcalins diminuait la conversion de l'éthylbenzène mais augmentait la sélectivité pour le styrène (100%).

L'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$ obtenu par une substitution partielle des protons de l'acide $HPMo_{11}W$, à basse température (T= 300°C) conduit sélectivement au styrène (93%) avec une conversion de l'ordre de 18 %. A la température de réaction de T=350°C, il a le comportement de l'acide fort, 48 % de sélectivités en produits oxygénés sont obtenues pour une conversion de 40 %. La sélectivité en styrène dépend fortement de la température de la réaction, 35 % sont obtenues à T=350°C et 30 % lorsque la température passe à T= 400°C. A cette température (T= 400°C), l'eau de constitution qui est à l'origine de la forte acidité de Brönsted est largement évacuée, l'acidité de Lewis prend place et c'est elle qui est à l'origine de la chute des sélectivités en styrène. Les conversions élevées obtenues sur $KFePMo_{11}W$ semblent être liées aux sites rédox du couple Fe^{III}/Fe^{II} connus pour sa fonction déshydrogénante. L'utilisation de N_2O comme agent oxydant conduit à une surface pauvre en oxygène, le catalyseur ne possède donc pas en quantité suffisante les espèces O^{2-} à sa surface, susceptible de transformer le styrène en produit oxygénés par une suite de réactions successives. Ces résultats concordent avec les résultats des travaux de Lopez Nieto et al **[15]**, qui ont montré que l'utilisation de N_2O comme agent oxydant, conduit à des meilleures sélectivités en oléfine lors de la réaction d'oxydéshydrogénation du n-butane comparées à celles obtenues avec l'oxygène moléculaire. Sur tous les catalyseurs, les étapes d'adsorption de N_2O et de l'éthylbenzène peuvent être formulées suivant les processus :

$$N_2O_{(g)} \rightarrow N_2O^*$$

$$N_2O^* \rightarrow N_{2\,(g)} + O^*$$

$$Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_{3(g)} + * \rightarrow Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_3^*$$

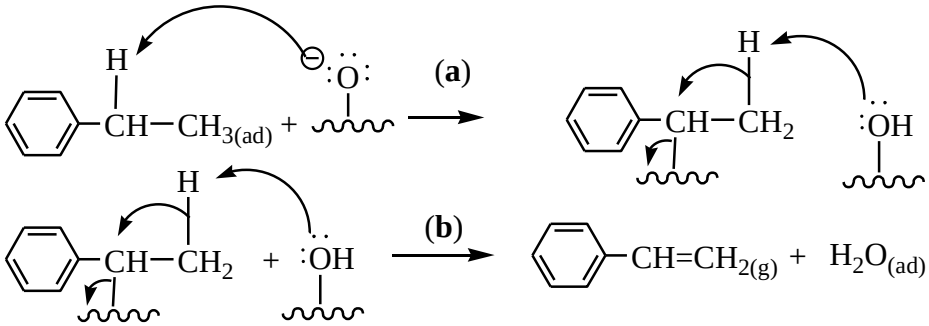
$$Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_3^* + O^* \rightarrow Ph\text{-}C_2H_4^* + HO^*$$

$$Ph\text{-}C_2H_4^* \rightarrow Ph\text{-}CH{=}CH_{2(g)} + H^*$$

$$HO^* + H^* \rightarrow H_2O_{(g)} + 2^*$$

La réaction d'ODH de l'éthylbenzène procède par plusieurs étapes. Dans un premier temps l'éthylbenzène s'adsorbe sur des sites acides du catalyseur, puis

abstraction d'un hydrogène sur le carbone secondaire par l'oxygène adsorbé (O_{ad} sous forme d'espèce O^-) qui a un caractère nucléophile adjacent au site acide, il se forme ainsi un groupement hydroxyle (-OH) basique (séquence **a**), qui va arracher à son tour un hydrogène sur le groupement $–CH_3$ de l'éthylbenzène (la séquence **b**) pour fermer du styrène et de l'eau comme le montre les deux séquences réactionnelles ci-dessous :



Il apparaît donc que pas ou peu de produits oxygénés sont présents dans les produits désorbés, l'éthylbenzène désorbant majoritairement sous forme de styrène. Il n'y a à ces températures qu'une faible interaction entre l'oxygène adsorbé et le styrène ceci est également confirmé par la faible quantité du benzène formé.

III.A.3.5.3- Conclusion

Pour la réaction d'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène, une certaine acidité est nécessaire, pour activer la liaison C-H de l'éthylbenzène et désorber le styrène, celle-ci ne doit pas être trop importante afin d'éviter une oxydation trop poussée. L'utilisation de N_2O comme agent oxydant améliore considérablement les sélectivités en styrène. La faible sélectivité en produits oxygénés obtenue confirme la faible concentration de l'oxygène de surface.

III.B- METHANATION DE CO_2

III.B .1-Introduction

L'hydrogénation catalytique du CO_2 consiste à utiliser le dihydrogène, comme réducteur, en présence d'un catalyseur pour réduire le CO_2 en formant de l'eau comme sous-produit. Ce type de réaction permet en principe d'accéder à une large variété de composés (Figure III.23).

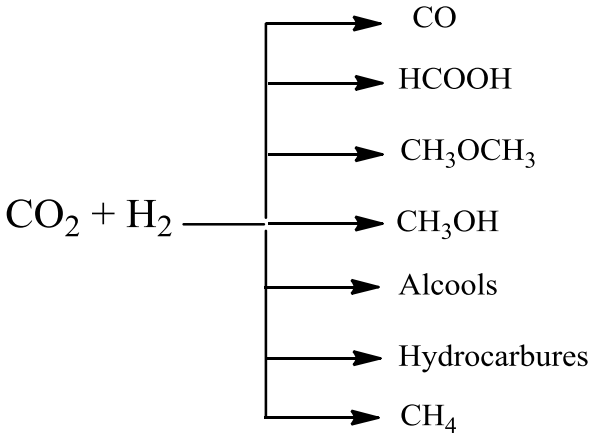


Figure III.23 : Différents composés obtenus par hydrogénation catalytique du CO_2

Parmi les différents procédés de conversion catalytique du CO_2, l'hydrogénation du CO_2 en méthane (CH_4), dite méthanation, présente plusieurs avantages par rapport à la production d'autres produits chimiques. La réaction peut être effectuée sous pression atmosphérique [16]. De plus, la méthanation du CO_2 sert d'outil pour que l'hydrogène moléculaire produit à partir de ressources renouvelables soit efficacement utilisé comme vecteur d'énergie. En effet, la réaction de Sabatier, fortement exothermique, implique la réaction du dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux pour produire du méthane et de l'eau (équation 1) :

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\ H_2O \qquad \textbf{(éq.1)}$$

Ce processus, appelé méthanation, représente une approche réalisable contribuant à la réduction des émissions de CO_2 dans notre atmosphère à travers un cycle de carbone fermé impliquant la valorisation du CO_2. Actuellement, cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur acide de Lewis à la pression atmosphérique et dans une plage de température comprise entre 200 et 600 °C. À une température inférieure à 200 °C, la conversion du CO_2 en CH_4 est proche de zéro. Alors qu'à une température

supérieure à 350 °C, la réaction secondaire, c'est-à-dire la réaction de déplacement du gaz à l'eau inverse (RWGS), avec formation de CO devient prédominante. En conséquence, la sélectivité en méthane diminue et les principaux produits de cette réaction sont CO et H_2. L'eau (base de Lewis) présente dans les produits de réaction bloque les sites actifs du catalyseur. C'est pourquoi, l'une des façons de désorber l'eau de la surface du catalyseur réside dans l'augmentation de la température de réaction. Cependant, cette solution peut entraîner le dépôt de carbone et la désactivation du catalyseur. Par conséquent, il est important de trouver un procédé adapté pour la production de méthane à pression atmosphérique et à une température relativement basse.

III.B .2- Conditions opératoires

Les performances catalytiques de $CsSiW_{11}Ru$ ont été évaluées pour l'hydrogénation en phase gazeuse du dioxyde de carbone en méthane dans un réacteur en inox sous pression atmosphérique. Les mesures d'activité catalytique ont été effectuées au moyen de mélanges gazeux de H_2 :CO_2 avec différents rapports (1 : 1, 2 : 1 et 4 :1) dans une gamme de température de 200 à 450 ° C et de débit de 1 à 2 $l.h^{-1}$. La vitesse de chauffage est de 10°C.min^{-1}. Le catalyseur a 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 moléculaire est remplacé par un mélange de H_2 + CO_2. Lors de cette réaction, les produits formés sont essentiellement le méthane et le monoxyde de carbone. Les performances du catalyseur ont été évaluées en termes de conversion de CO_2 et de sélectivité en CH_4 / CO. Ces valeurs ont été calculées à l'aide des équations 2 et 3, respectivement.

$$\mathbf{X}CO_2\ (\%) = \frac{Nombre\ de\ moles\ du\ CO2\ transformé}{Nombre\ de\ moles\ du\ CO2\ introduit} X100 \qquad (\mathbf{éq.2})$$

$$\mathbf{S}CH_4/CO\ (\%) = \frac{Nombre\ de\ moles\ du\ CH4/CO}{Nombre\ de\ moles\ du\ CO2\ transformé} X100 \qquad (\mathbf{éq.3})$$

III.B.3- Etude de la mise en régime du catalyseur

Le catalyseur $CsSiW_{11}Ru$ présente 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 température de réaction. A 450°C, le régime stationnaire est atteint au bout de 2h de réaction (Figure III.24).

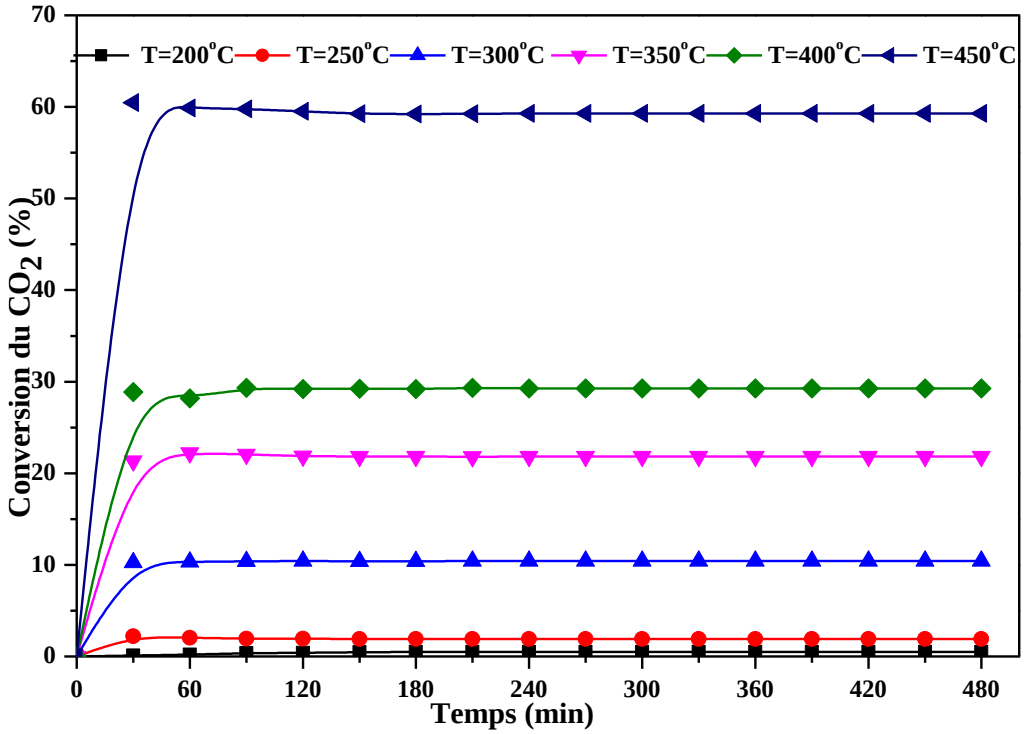


Figure III.24 : Evolution de la conversion de CO_2 en fonction du temps entre T= 200 et 450°C.

III.B.4- Effet de la température de réaction

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la température sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$ sont rapportés dans le tableau III-10. Le rapport H_2 : CO_2 et le débit du mélange gazeux ont été fixés à 4 :1 et 1l.h^{-1} respectivement.

Tableau III.10 : Effet de la température sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)	
			CH_4	CO
$CsSiW_{11}Ru$	200	0.4	100	0
	250	02	100	0
	300	10	100	0
	350	22	95.31	4.69
	400	29	70.10	29.90
	450	59	42.27	57.73

La conversion de CO_2 augmente au fur et à mesure que la température de réaction augmente de T= 200 à 450 °C atteignant un maximum de 59% à T=450 ° C. Bien que la méthanation du CO_2 soit thermodynamiquement favorisée à basse température où une conversion complète du CO_2 est théoriquement possible, atteindre une conversion élevée à de telles températures est difficile. Ceci est principalement dû à la difficulté associée à l'activation du CO_2 et à la cinétique lente de la réaction à basse température.

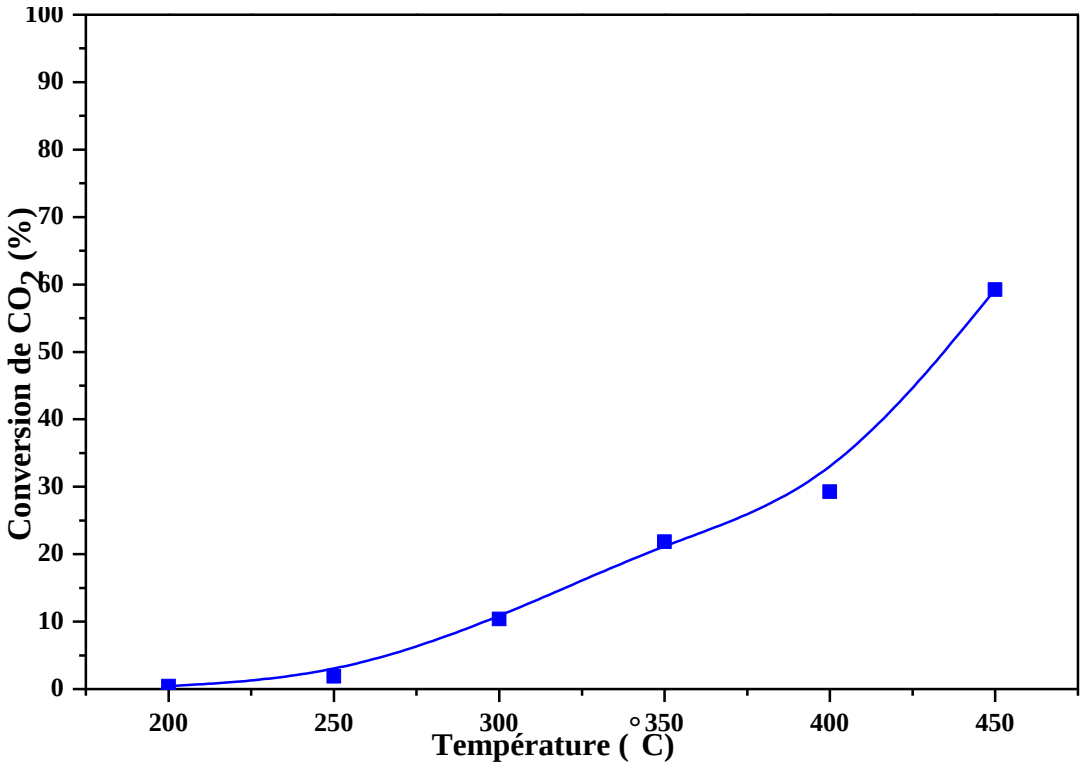


Figure III.25 : Effet de la température sur la conversion de CO_2 sur $CsSiW_{11}Ru$

La sélectivité en CH_4 est supérieure à 95,31% dans la gamme de température de 200-350 ° C. Lorsque la température augmente, une légère augmentation du rendement en CO est observée, ce qui est attendu à mesure que la réaction RWGS devient plus favorable avec l'augmentation de la température de la réaction. Aucun sous-produit n'a été détecté dans nos conditions opératoires.

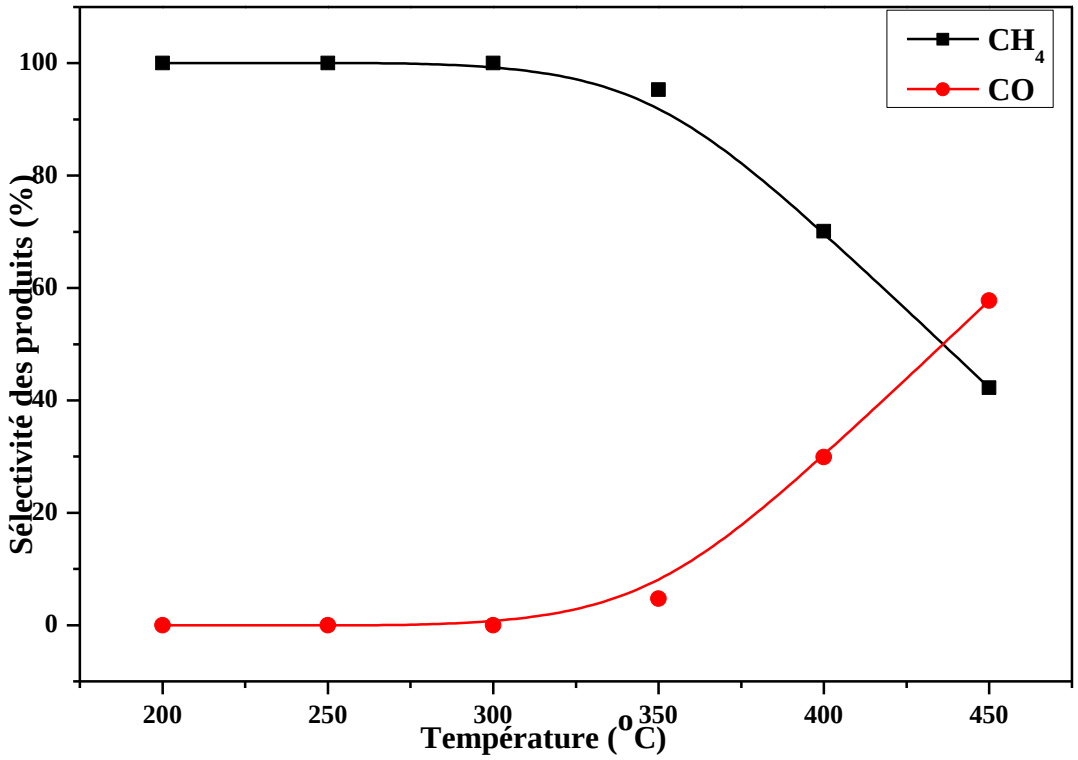


Figure III.26 : Effet de la température sur la sélectivité de CH_4 et CO sur $CsSiW_{11}Ru$

La figure III.26 présente l'évolution des sélectivités en CH_4 et CO en fonction de la température sur l'échantillon testé. La courbe de sélectivité du méthane en fonction de la température a montré un comportement typique pour les réactions exothermiques activées catalytiquement : une sélectivité de 100% en méthane à T = 200, 250 et 300°C due à l'impact positif de la température sur l'activité du catalyseur suivie d'une diminution subséquente. Selon le principe de Le Chatelier, la température de réaction affecte l'équilibre chimique en réduisant la sélectivité en CH_4.

III.B.5- Effet du débit du mélange réactionnel

L'effet du débit sur la conversion du CO_2 en méthane a été étudié dans un réacteur contenant $CsSiW_{11}Ru$, à 250 et 300°C avec un rapport H_2 : CO_2 = 4 :1 en changeant le débit des gaz réactifs (1, 1,5 et 2 $l.h^{-1}$). Les figures III.27 et III.28 indiquent clairement que la conversion du CO_2 ainsi que la sélectivité de CH_4 ont diminué lorsque le débit de gaz augmente. La plus forte conversion de CO_2 et la meilleure sélectivité en CH_4 ont été obtenues à T= 300°C pour un débit de 1 $l.h^{-1}$.

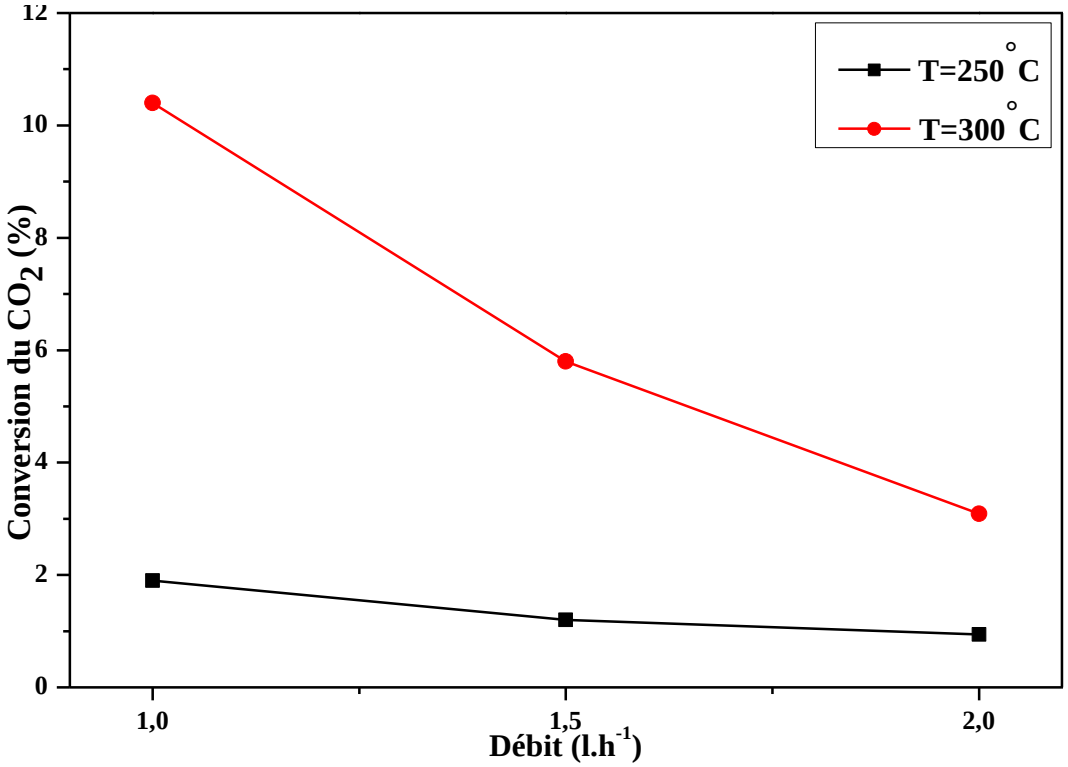


Figure III.27 : Effet du débit sur la conversion du CO_2 sur $CsSiW_{11}Ru$

Le temps de contact des réactifs devient plus court lorsque le débit augmente, ce qui limite la collision des réactifs les uns avec les autres et avec les sites actifs. Ces résultats sont en accord avec des études précédentes. [17, 18]

L'augmentation du débit entraîne une diminution de la conversion du CO_2 avec une certaine formation de CO (Tableau III.11).

L'augmentation de la formation de CO avec l'augmentation du débit s'accompagne d'une diminution de la conversion du CO_2 et d'un déplacement de la conversion maximale vers des températures de réaction plus élevées.

En principe, la formation de CO peut se produire principalement par la réaction de déplacement de gaz à l'eau inverse (RWGS) (équation 4) avec une petite contribution dépendant de la température du vaporeformage du méthane (équation 5). Le contrôle de la température est donc essentiel pour une sélectivité élevée en méthane.

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O \quad \textbf{(éq .4)}$$

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \quad \textbf{(éq .5)}$$

Tableau III.11 : Effet du débit sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$

Débit ($l.h^{-1}$)	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)	
			CH_4	CO
1	250	02	100	0
	300	10	100	0
1.5	250	01	95.3	04.7
	300	06	85.8	14.2
2	250	01	93.2	06.8
	300	03	81.3	18.7

L'effet du débit des réactifs sur la sélectivité en méthane sur $CsSiW_{11}Ru$ à T = 250 et 300°C sont représentée sur la figure III.28.

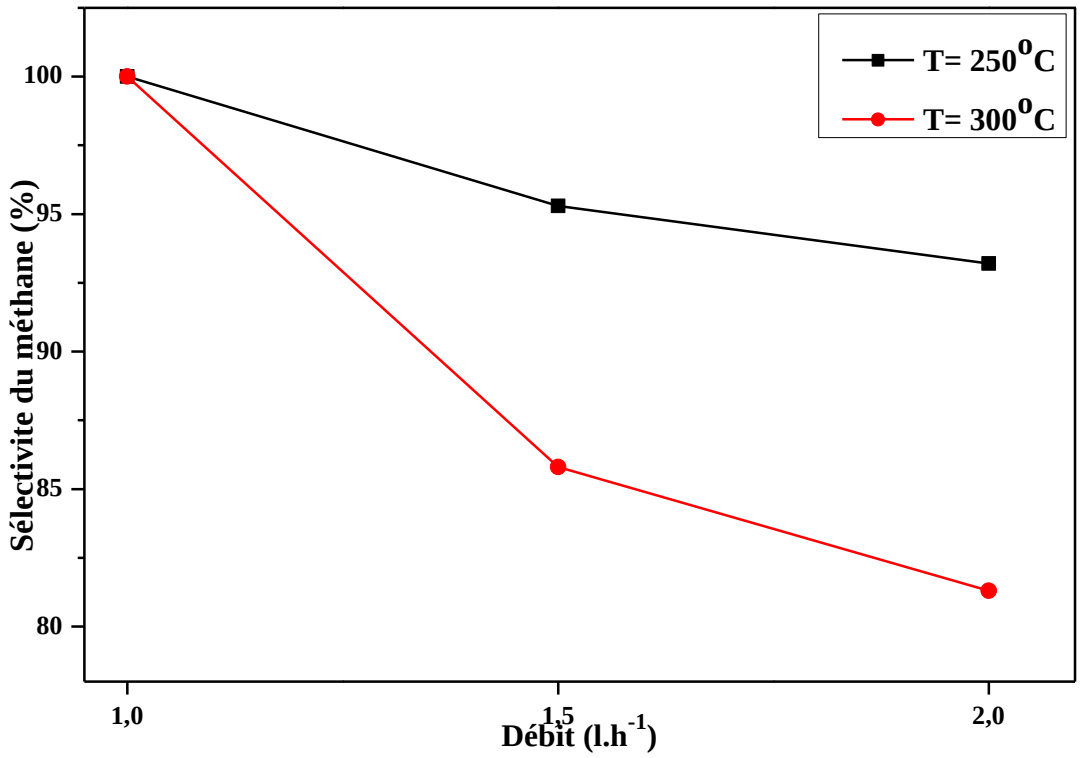


Figure III.28 : Effet du débit sur la sélectivité du CH_4 sur $CsSiW_{11}Ru$

III.B.5- Effet du rapport H_2 : CO_2

Pour étudier l'effet de la composition du mélange réactionnel sur le catalyseur $CsSiW_{11}Ru$, plusieurs tests ont été réalisés à 250 et 300°C avec un débit d'alimentation de 1 $l.h^{-1}$ en faisant varier uniquement le rapport des gaz réactifs H_2 : CO_2 : 1: 1, 2 :1 et 4 :1 **(**Figures III.29 et III.30**)**. La conversion du CO_2 et les résultats de la sélectivité en CH_4 et CO fonction du rapport H_2 :CO_2 sont présentés dans le tableau III.12.

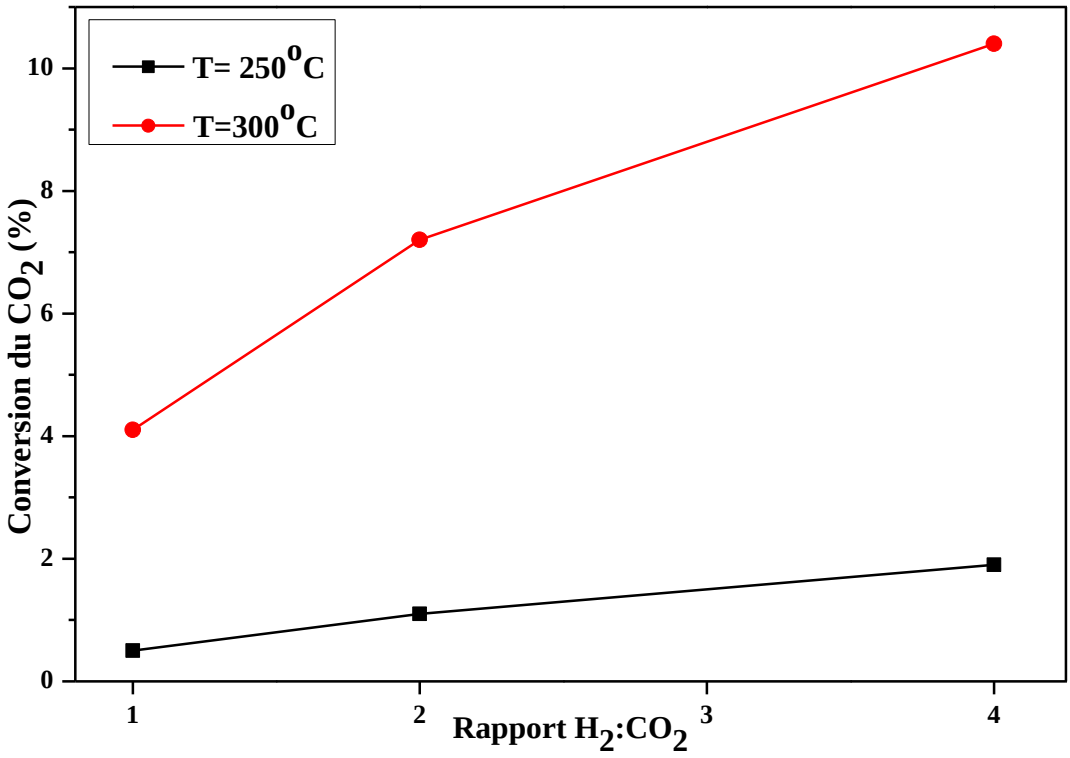


Figure III.29 : Effet du rapport H_2 :CO_2 sur la conversion du CO_2

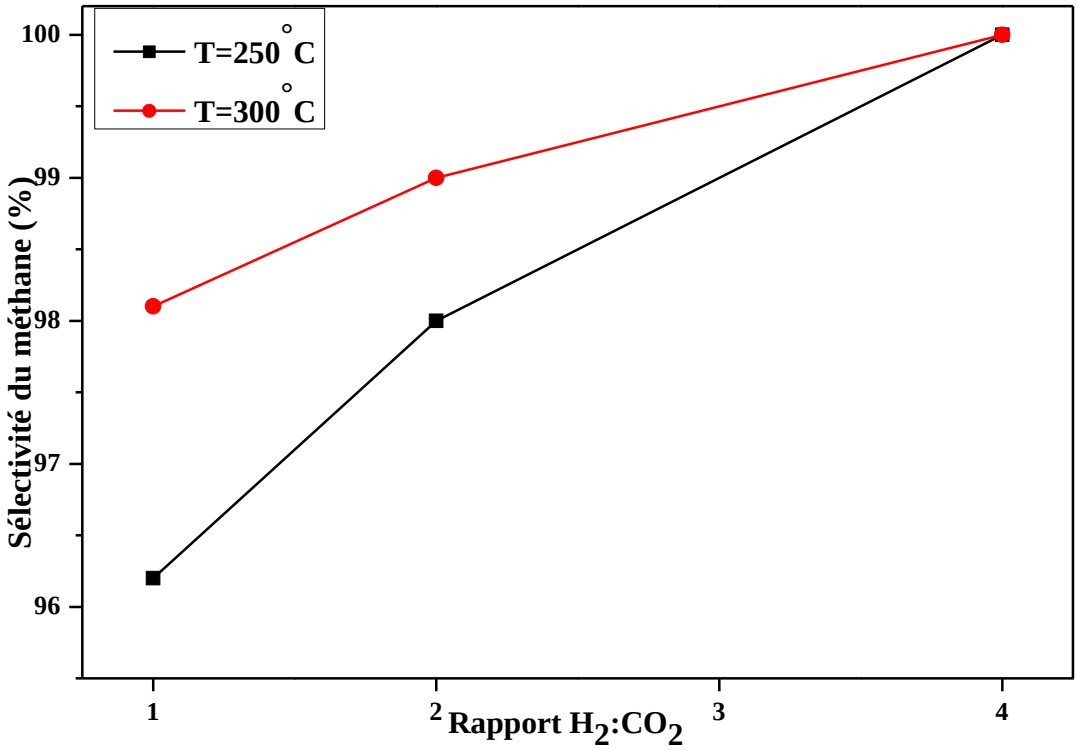


Figure III.30 : Effet du rapport H_2 :CO_2 sur la sélectivité du méthane.

La conversion de CO_2 pour le rapport 4 :1, 2 :1 et 1 :1 à 300° C est d'enivrons 10, 07 et 04 % respectivement. Ainsi, la baisse d'activité constatée lors de la diminution du rapport H_2 :CO_2 est due à un effet catalytique et non à un effet thermique.

Le tableau III-12 montre que la sélectivité de CH_4 augmente avec la température, mais aussi avec l'augmentation du rapport H_2 :CO_2. A 300° C, cette sélectivité est de 100% pour le rapport 4 :1, 99% pour le rapport 2 :1 et 98,1% pour le pour le rapport 1 :1. Le rapport H_2 : CO_2 = 4 :1 montre une meilleure conversion de CO_2 et la sélectivité du CH_4 la plus élevée. Cependant, une diminution du rapport des réactifs (H_2 : CO_2) a favorisé la formation de CO, puisque la plus faible sélectivité en CH_4 a été observée dans le cas du rapport 1 :1.

On voit que la conversion du CO_2 a significativement augmenté à mesure que le rapport molaire H_2 : CO_2 augmentait.

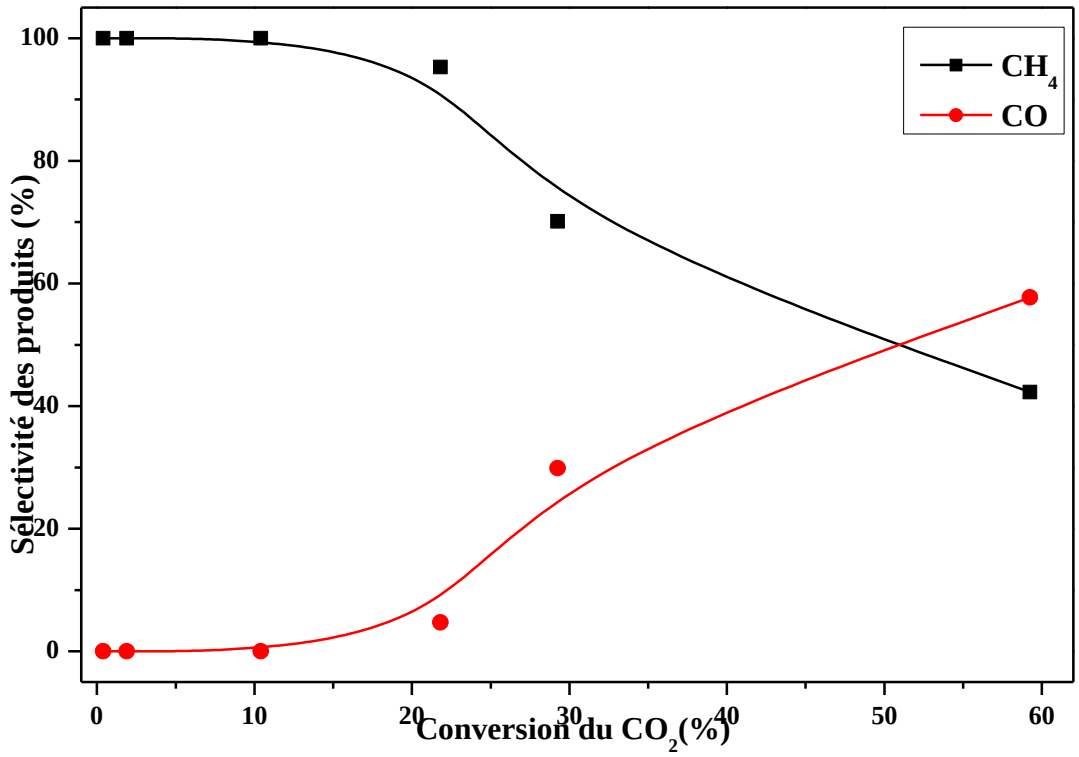
Tableau III.12 : Effet du rapport H_2 :CO_2 sur la réactivité de $CsSiW_{11}Ru$.

Rapport H_2/CO_2	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité en produits (%)	
			CH_4	CO
1:1	250	00.5	96,2	3.8
	300	04	98,1	1.9
2:1	250	01	98	02
	300	07	99	01
4:1	250	02	100	0
	300	10	100	0

Ces résultats montrent que la probabilité que CO_2 réagisse avec H_2 pour former CH_4 est plus élevée en présence d'une quantité excessive d'hydrogène. En revanche, la formation de CO est favorisée avec une quantité d'hydrogène limitée, la réaction de méthanation reste incomplète. Cette observation pourrait renforcer les résultats des études antérieures proposant un mécanisme de réaction double pour la dissociation du CO_2 en CO_{ads} et O_{ads} avant une réduction supplémentaire en CH_4 [19-23].

III.B.6- Effet de la conversion sur la sélectivité

La figure III.31 montre l'évolution des sélectivités en méthane et en CO en fonction de la conversion du CO_2 sur le catalyseur $CsSiW_{11}Ru$.



Figures III.31 : Evolution des sélectivités en CH_4 et en CO en fonction de la conversion du CO_2

La sélectivité en méthane diminue avec l'augmentation de la conversion du CO_2, elle passe de 100% à 42,27%, contrairement à la sélectivité en CO qui augmente avec la conversion du CO_2 elle passe de 0% à 57,73% pour des conversions allant de 0,4 à 59,25%. Ces résultats indiquent que le méthane est le produit principal dans la réduction du CO_2 et il est obtenu par une suite de réactions consécutives.

La sélectivité en CO augmente avec la conversion, tandis que la sélectivité en CH_4 évolue d'une manière opposée à la conversion. Il est évident que lors de la réaction de méthanation de CO_2 des quantités élevées en CH_4 ont été formées, ce produit a été favorisé par un faible temps de contact. Quand le temps de contact augmente, la sélectivité du produit secondaire à savoir le CO augmente.

III.B.7- Mécanisme de l'hydrogénation de CO_2

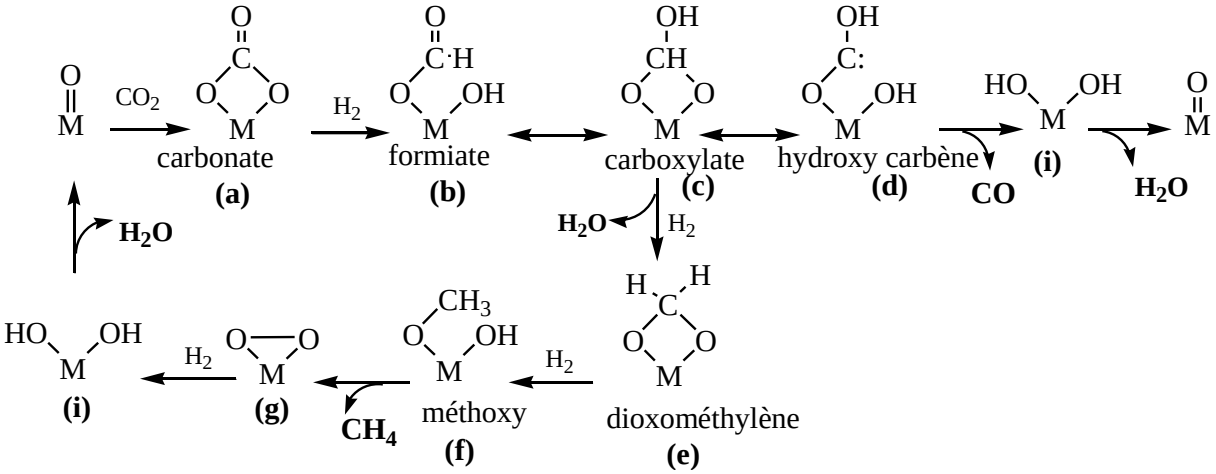
Bien que les catalyseurs à base de ruthénium soient très largement utilisés dans la littérature pour réaction de méthanation, le mécanisme exact de la réaction n'est pas encore clairement établi. Il est admis que la formation du méthane et du CO se fait en parallèle l'une de l'autre. Plusieurs espèces ont été identifiées à la surface du catalyseur, telles que des carbonates, des hydrogénocarbonates, des formiates, des méthoxys…. Ces intermédiaires ont été observés aussi lors de synthèse du méthanol à partir de H_2 :CO_2. L'ensemble de ces espèces ont été identifiées par différentes techniques telles que la désorption en température programmée (TPD) et l'infrarouge par transformée de Fourier [24]. Différents mécanismes sont proposés dans la littérature, généralement le mécanisme considéré à la surface du catalyseur est le suivant :

$H_2\ (g) + 2^* \leftrightarrow 2H^*$	Dissociation de H_2
$CO_{2\ (g)} + 2^* \leftrightarrow CO^* + O^*$	Dissociation de CO_2
$CO^* \leftrightarrow CO_{\ (g)} + *$	Désorption de CO
$CO^* + * \leftrightarrow C^* + O^*$	Dissociation de CO
$C^* + H^* \leftrightarrow CH^* + *$	Hydrogénation de C
$CH^* + H^* \leftrightarrow CH_2^* + *$	Hydrogénation de CH
$CH_2^* + H^* \leftrightarrow CH_3^* + *$	Hydrogénation de CH_2
$CH_3^* + H^* \leftrightarrow CH_4^* + *$	Hydrogénation de CH_3
$CH_4^* \leftrightarrow CH_{4\ (g)} + *$	Désorption de CH_4
$O^* + H^* \leftrightarrow OH^* + *$	Formation de OH
$OH^* + H^* \leftrightarrow H_2O^* + *$	Formation H_2O
$H_2O^* \leftrightarrow H_2O_{\ (g)} + *$	Désorption H_2O

Le mécanisme d'hydrogénation de CO_2 en méthane suppose que le CO_2 se dissocie à la surface du catalyseur en CO_{ads} puis en C_{ads}, ce dernier et ensuite hydrogéné en méthane.

En se basant sur nos résultats expérimentaux et sur les données spectroscopiques de la littérature, un mécanisme qui implique la formation des formiates de surface est fort probable. Une fois les deux réactifs (CO_2 et H_2) sont adsorbés à la surface du

catalyseur, le méthane est obtenu par hydrogénation successive de plusieurs intermédiaires (formiates, dioxométhylene, méthoxy) [25] comme le montre le schéma suivant :



Après adsorption de CO_2 sous forme de carbonates de surface (a), la première étape qui correspond à la formation d'espèces formiates (b) se fait assez aisément car elle est énergétiquement favorable. En revanche, l'étape d'hydrogénation successive des formiates en dioxométhylène (e) puis en méthoxy (f) correspond à l'étape limitante de la synthèse du méthane. C'est cette étape qui réclame le plus d'énergie, elle est endothermique. L'espèce méthoxy (f) qui permet d'aboutir au méthane et fortement adsorbée à la surface du catalyseur, sous l'effet de la température le méthane se désorbe par un processus radicalaire qui génère la formation d'une espèce péroxydique (g). L'adition d'hydrogène permet de régénérer le catalyseur après élimination d'une molécule d'eau.

L'hydrogène moléculaire et le CO_2 sont adsorbés dissociativement sur la partie active du catalyseur, l'oxydation du CO_2 adsorbé sur le centre M=O est favorisée par la présence de oxygène de surface ($O^{\star}$). Cette oxydation donne des carbonates qui sont rapidement hydrogénés, premièrement en structure bicarbonate et par la suite aux formiates de surface, formyls, des espèces méthoxy, et finalement donnent le méthane. Cette espèce d'oxygène ($O^{\star}$) est également hydrogénée par les atomes d'hydrogène disponible, résultant des groupe hydroxyles et par la suite de l'eau, qui se désorbe parla suite.

Cependant, la formation des formiates de surface est considérée comme étant l'étape déterminante de la réaction de méthanation. En effet, cette espèce est très stable à la surface du catalyseur même à des températures élevées.

$$H_2\,(g) + 2^* \leftrightarrow 2H^*$$
$$CO_{2\,(g)} + ^* \leftrightarrow CO_{(g)} + O^*$$
$$CO_{2\,(g)} + O^* \leftrightarrow CO_3^*$$
$$CO_3^* + H^* \leftrightarrow HCO_3^* + ^*$$
$$HCO_3^* + H^* \leftrightarrow HCO_2^* + HO^*$$
$$HCO_2^* \leftrightarrow CO_{(g)} + HO^*$$
$$HCO_2^* + H^* \leftrightarrow H_2CO_2^* + ^*$$
$$H_2CO_2^* + H^* \leftrightarrow H_2CO^* + HO^*$$
$$H_2CO^* + H^* \leftrightarrow H_3CO^* + ^*$$
$$H_3CO^* + H^* \leftrightarrow CH_4^* + O^*$$
$$O^* + 2H^* \leftrightarrow H_2O(g) + 3^*$$

III.B.7- Conclusion

Dans l'étude actuelle, nous nous sommes intéressés à la réaction d'hydrogénation de CO_2 sur un catalyseur hétéropolyanionique $CsSiW_{11}Ru$ à pression atmosphérique. Sur la base des résultats des tests d'activité catalytique, il a été conclu que $CsSiW_{11}Ru$ est un catalyseur potentiel pour la conversion du CO_2. Plusieurs paramètres ont été étudiés, dont la température de réaction, le rapport molaire $H_2 : CO_2$ et enfin le débit du mélange réactionnel.

En ce qui concerne la température de réaction, on a trouvé une plage optimale entre T=200 et 300 °C, car le méthane est la seule molécule formée. En relation avec le rapport molaire $H_2 : CO_2$ étudié, notre étude a révélé que la conversion du CO_2 augmente continuellement avec un rapport croissant et la conversion la plus élevée est obtenue pour un rapport 4 :1.

En relation avec le débit, notre étude a révélé que la conversion du CO_2 diminue continuellement avec un débit croissant, et la conversion la plus élevée est obtenue pour un débit de $1.h^{-1}$.

On peut conclure de cette étude que le système hétéropolyanionique $CsSiW_{11}Ru$ s'avère être un catalyseur prometteur pour la conversion du CO_2 en méthane.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] J. S Plotkin, The propylene gap: how can it be filled? *http://www.acs.org/content/acs//en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-gap-how-can-it-be-filled.html* **2015**

[2] S Wang, Z. H Zhu. *Energy Fuels.* 18, 1126, **2000**

[3] M. B. Ansari, S.-E Park, *Energy Environ. Sci.*, 5, 9419, **2012**

[4] G Centi, S Perathoner, G Iaquaniello, in *CO 2: A Valuable Source of Carbon*, Ch. 2 Springer-Verlag, London, **2013**

[5] M Sloan, W Wilczewski, Propane market outlook. *http://www.afdc.energy.gov/uploads/publication/2016_propane_market_outlook_1_.pdf* **2013**

[6] M Sloan. Propane market outlook. http://www.afdc.energy.gov/uploads/publication/2013_propane_market_outlook.pdf **2016**

[7] P. B Goddard, J Yin, S. M Griffies, S Zhang. *Nat. Commun*., 6, 6346, **2015**

[8] R. K Pachauri et al. (eds) *Climate Change: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) **2014**

[9] C. M. Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, New York, **1980**

[10] N. F Dummer, S Bawaked, J Hayward, R Jenkins, G. J Hutchings, *Catal. Today.*, 154, 2, **2010**

[11] S.; Vece, M. D.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R. E.; Vajda, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 9336, **2012**

[12] R. M. Rioux, B. B Hsu, M. E .Grass, H. Song, G. A. Somorjai, *Catal. Lett*., 126, 10, **2008**

[13] H. H Kung, M. C. Kung, *Appl. Catal. A.*, 157, 105, **1997**

[14] Nozaki, T., A. Hattori, and K. Okazaki, *Catal. Today.*, 98, 607, **2004**

[15] J.M. Lopez Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, W. O'Leary, J. Cunningham, *Catal. Today.*, 40, 215, **1998**

[16] M.A.A Aziz, et al., *Green Chem.*, 17, 2647, **2015**

[17] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardijeva, D. Crisan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtreva, *React. Kinet; Mech. Catal*., 105, 79, **2012**

[18] S. Abate, B. Katia, G. Emanuele, D. Fabio, *B.* Samir, P. Siglinda, P.Raffaele and C.Gabriele, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 8299, **2016**

[19] G.D. Weatherbee, C.H. Bartholomew. *J. Catal*., 68, 67, **1981**

[20] J.L. Falconer, A.E. Zagli. *J*. Catal., 62, 280, **1980**

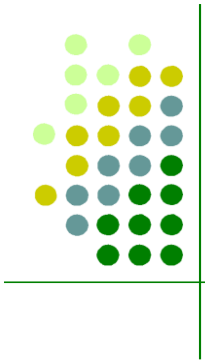
[21] A.Borgschulte, N.Gallandat, B.Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y.Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel . *Phys Chem Chem Phys.*, 15, 9620, **2013**

[22] S.I Fujita, M. Nakamura,T. Doi, N. Takezawa , *Appl. Catal., A.*, 104, 87, **1993**

[23] S. Eckle · H.G. Anfang · R.J. Behm. J. *Phys*. *Chem. C*., 115, 1361, **2011**

[24] Z.M. Hu, K. Takahashi, et H. Nakatsuji, *Surf. Sci.*, 442, 90, **1999**

[25] H. Nakatsuji et Z.-M. Hu, *Int. J. Quantum Chem.*, 77, 341, **2000**



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche qui nous a été assigné contribue au développement d'un sujet important dont l'objectif principal est la valorisation chimique du CO_2 en présence de catalyseurs polyoxométallates de type Keggin (POM). Ces catalyseurs possèdent des propriétés structurales et chimiques uniques. Ils sont connus pour être des matériaux écologiquement et économiquement attrayants pour une grande variété de réactions chimiques.

Au cours de ce travail nous avons préparé et caractérisé la structure des hétéropolyanions de type Keggin PMo_{12} et SiW_{12} modifiés par les ions W^{6+},Ru^{3+},K^{+},Fe^{3+} et Cs^{+}. Les propriétés catalytiques des POMs PMo_{12} modifiés ont été testées dans la réaction de déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthylbenzène, propane et cyclohexène, par CO_2 et celles du POM SiW_{12} modifiés a été évaluée dans la méthanation du CO_2.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1- La synthèse des catalyseurs phosphomolybdique a été effectuée en solution à partir d'un mélange de molybdates de soduim et l'acide orthophosphorique. L'heteropolysel silicotungstique a été synthetisé à partir de lacunaires $K_8SiW_{11}O_{39}$. Le tungstène et le ruthénium ont été introduits sous forme d'atomes de coordination. Le fer, le potassium et le césium ont été introduits sous forme de contre-ions. 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, UV et par diffraction des rayons X. L'analyse RMN du ^{31}P montre que les solides phosphomolybdiques préparés sont purs.

2- Du point de vue texturale, la substitution des protons de l'acide par les contre-ions Cs^{+}, K^{+} et Fe^{3+} accroît la surface spécifique des solides. La porosité des sels dépend fortement de la nature du contre-ion.

3- Nous avons testé l'acidité des solides synthétisés à l'aide de la réaction de décomposition de l'isopropanol. Les résultats obtenus montrent que le propène

est le principal produit de réaction ce qui montre que les catalyseurs testés sont acide, malgré la présence d'éléments tels que Mo, W et Ru.

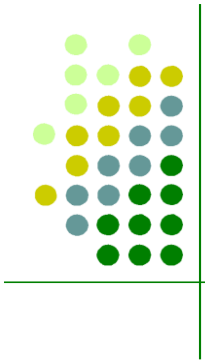
4- L'étude structurale par diffraction des rayons X montre que les hétéropolyacides cristallisent dans des systèmes tricliniques. Les sels phosphomolybdiques cristallisent dans un système cubique et le sel silicotungstique cristallise dans un système cristallin tétragonal.

5- Deux voies ont été étudiées pour la valorisation chimique du CO_2. La première voie est la déshydrogénation oxydante (ODH) du propane, cyclohexène et l'éthylbenzène en utilisant du CO_2 comme oxydant doux sur les catalyseurs phosphomolybdique. La deuxième réaction est l'hydrogénation du CO_2 (méthanation) sur le solide silicotungstique.

6- Les produits de la déshydrogénation oxydante du propane, cyclohexène et éthylbenzène sur les catalyseurs phosphomolybdiques sont les oléfines correspondantes (propène, benzène et styrène). 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 du contre-ion dans la structure polyanionique. Les sélectivités les plus élevées en propène, benzène et styrène sont obtenues sur l'hétéropolysel $KFePMo_{11}W$. L'utilisation de N_2O ou l'oxygène moléculaire (O_2) comme agent oxydant à la place de CO_2 améliore la conversion du propane, du cyclohexène et de l'éthylbenzène, les meilleures conversions sont obtenues avec O_2, mais les meilleures sélectivités en propène, benzène et styrène sont obtenues avec CO_2. L'ensemble des résultats obtenus montre que les HPAs sont capables d'activer la liaison C-H aux basses températures avec un rendement élevé par rapport aux résultats obtenus dans la littérature.

7- Le principal produit de l'hydrogénation du dioxyde de carbone (CO_2) sur le solide silicotungstique est le méthane. Les tests catalytiques ont permis aussi de cerner l'influence de la température, débit du mélange réactionnel et le rapport H_2 : CO_2. Les tests catalytiques concernant l'influence de la température

ont montré que la conversion du CO_2 augmente avec la température et la meilleure conversion est obtenue à 450°C tandis que les meilleures sélectivités sont obtenues à des basses températures (≤ 300°C). L'augmentation du débit (mélange gazeux) de 1 à 2 $l.h^{-1}$ conduit à une chute dans l'activité catalytique du sel silicotungstique. L'influence du rapport H_2 : CO_2 sur l'activité catalytique a mis en évidence une amélioration de l'activité avec l'augmentation du rapport du mélange gazeux. La meilleure activité a été obtenue avec un rapport 4 :1.



ANNEXE

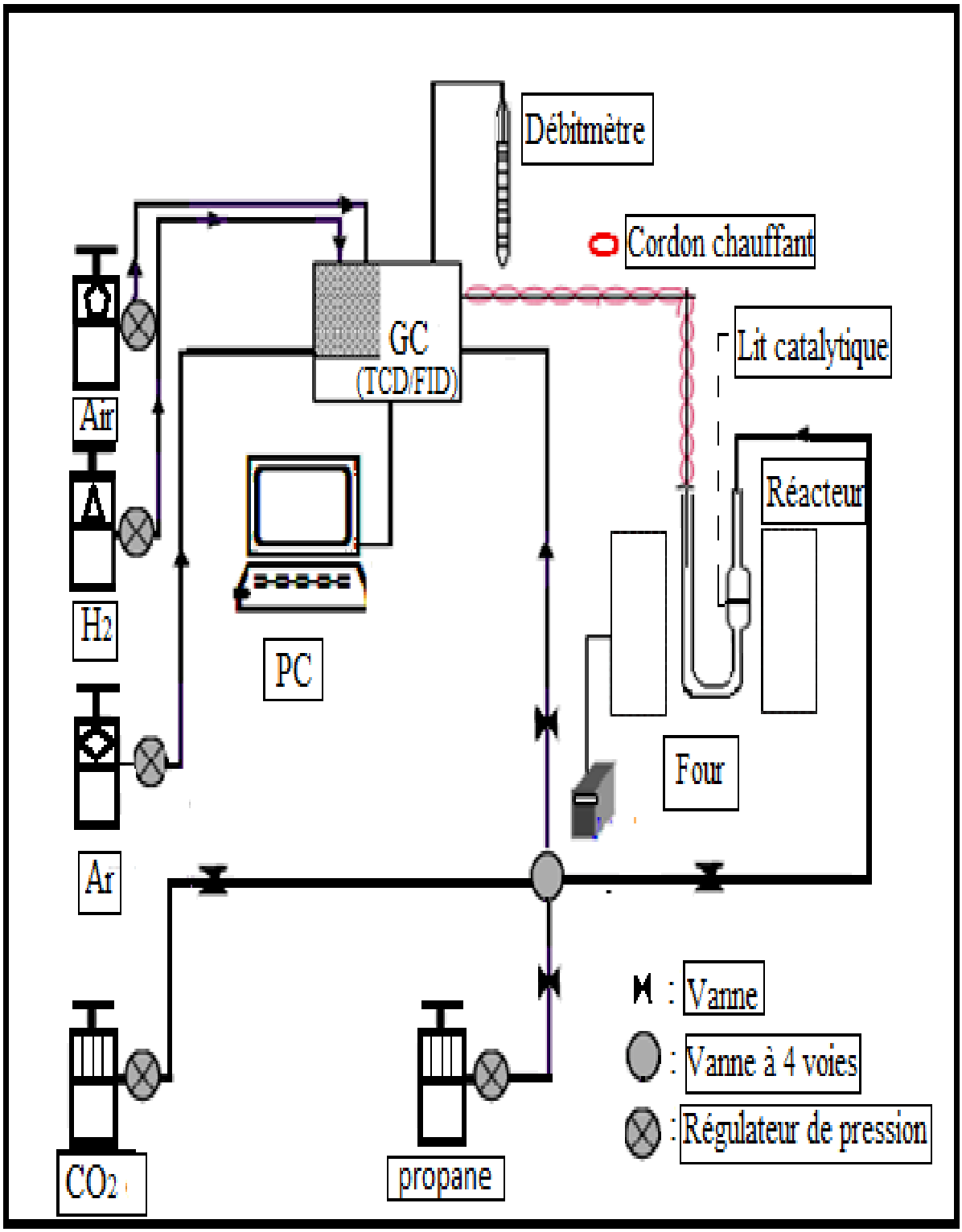


Figure I : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'ODH du Propane.

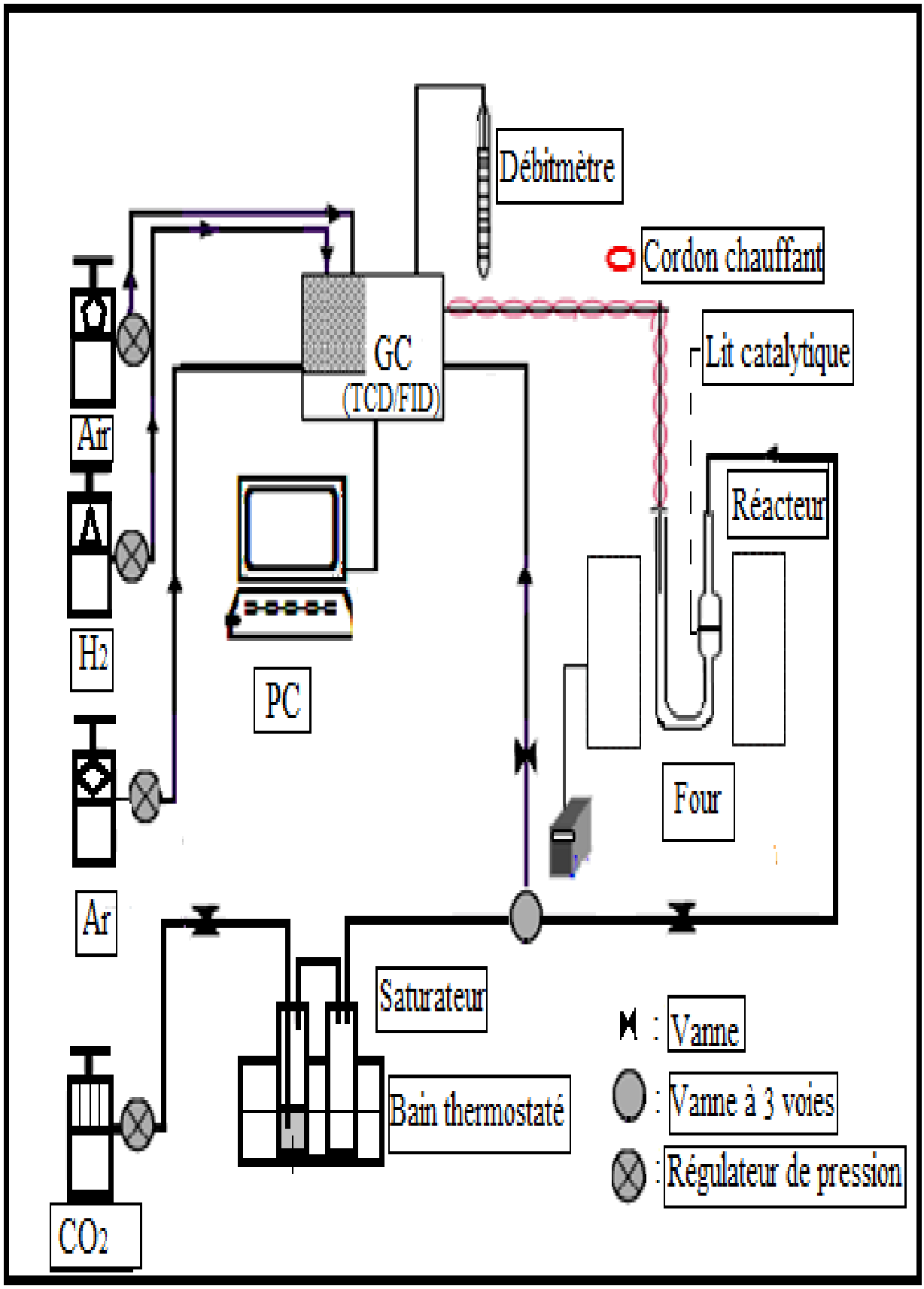


Figure III : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'ODH du cyclohexène et l'éthylbenzène.

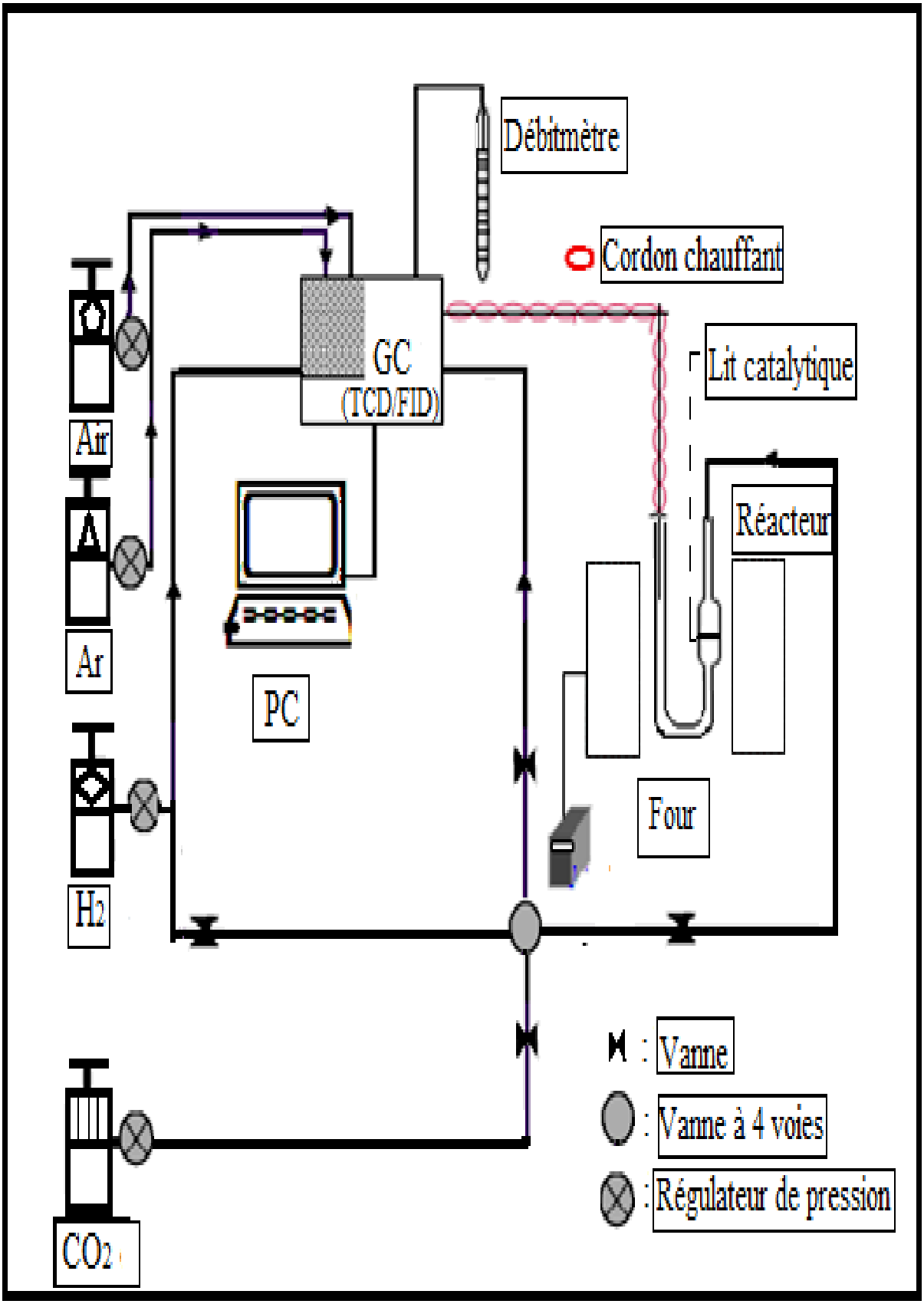


Figure II : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'hydrogénation de CO_2.

J. Chem. Sci. (2018) 130:40
https://doi.org/10.1007/s12039-018-1447-y

© Indian Academy of Sciences

REGULAR ARTICLE

Oxidative Dehydrogenation (ODH) of Ethylbenzene with CO_2 and N_2O over Heteropolycompounds

SALEM CHEKNOUN*, SADIA MANSOURI, OUARDA BENLOUNES and SMAIN HOCINE
Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, Université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, BP 17, R.P. 1500 Tizi-Ouzou, Algeria
E-mail: cheknounsalem@yahoo.fr

MS received 27 November 2017; revised 24 February 2018; accepted 3 March 2018; published online 27 March 2018

Abstract. Heteropolyacids of Keggin structure, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{11}WO_{40}$ and the salts $K_3PMo_{11}WO_{40}$ and $K_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo_{11}WO_{40}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), low-temperature nitrogen adsorption and ^{31}P MAS NMR spectroscopy. The acid-base properties were evaluated using the isopropanol decomposition. They were tested in oxidative dehydrogenation (ODH) of ethylbenzene in the temperature range 300–400 °C at atmospheric pressure with the mild oxidants carbon dioxide and nitrous oxide, the major actors in the greenhouse effect. The results show that the best compromise between conversion and selectivity is obtained for the mixed K/Fe salt of $PMo_{11}WO_{40}$ at a relatively low temperature, namely 350°C.

Keywords. Ethylbenzene; oxidative dehydrogenation; CO_2; N_2O; heteropolycompounds.

1. Introduction

Heteropolyanions (HPAs) are receiving increasing attention from both fundamental and industrial point of view because of their excellent acidic, redox and thermal stabilities and special catalytic properties. The beneficial effect of the incorporation of a transition metal cation on the oxidation properties of heteropolyoxometalates has already been reported in the literature.[1,2] Iron was found to be the most efficient element for propane and isobutene selective oxidation to acrylic or isobutyric acids, respectively.[1–6] Heteropolyoxometalates have been already tested as catalysts for oxidative dehydrogenation (ODH) and selective oxidation of alkanes and arylalkanes.[7–10]

Ethylbenzene is one of the most important arylalkanes, being a starting species in the chemical industry.[11] It has long been known that ethylbenzene can be oxidized, very selectively, to styrene over Fe_2O_3-K_2O catalysts with addition of one or more promoters, such as Cr_2O_3, MgO, MoO_3.[12,13] Dioxygen was first proposed to be the oxidizing agent. However, it appeared that the use of O_2 (strong oxidant) leads to complete oxidation of ethylbenzene to COx.

As an alternative to the strong oxidant O_2, carbon dioxide and nitrous oxide, the main contributors to the greenhouse effect, were proposed as non-traditional mild oxidants for catalytic oxidation of light alkanes.[14–17] In the present paper, we report on the catalytic activity of various HPAs on the ODH of ethylbenzene with CO_2 and N_2O as the oxidant.

2. Experimental

2.1 *Preparation of catalysts*

All the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) and used without further purification. The heteropolyacid $H_3PMo_{12}O_{40}$.aq (noted as $HPMo_{12}$) was prepared in two steps according to the literature.[18] The first is the preparation of the disodium salt $Na_2HPMo_{12}O_{40}.16H_2O$ and the second stage consists of isolating the heteropolyacid $H_3PMo_{12}O_{40}$ by extraction with diethyl-ether (Et_2O).

Step 1: 290 g (1.2 mol) of Na_2MoO_4, $2H_2O$ (99% purity) was dissolved in 420 mL distilled water. Then 6.8 mL of 85% H_3PO_4 (0.1 mol) and 284 mL of 70% $HClO_4$ (3.3 mol) were added successively. After the mixture was cooled to room temperature, the disodium salt $Na_2HPMo_{12}O_{40}$ was precipitated and filtered.

*For correspondence

Electronic supplementary material: The online version of this article (https://doi.org/10.1007/s12039-018-1447-y) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Step 2: $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 14H_2O$ was obtained from an aqueous solution of $Na_2HPMo_{12}O_{40} \cdot 16H_2O$ (250 g/200 mL), acidified by 50 mL of 12 M HCl (37%) and extracted by 400 mL of Et_2O (99.5% purity). The heavy layer (300 mL), added with half its volume of water gave yellow crystals after desiccation (200 g).

$H_3PMo_{11}WO_{40}$ (noted as $HPMo_{11}W$) was prepared by acidifying the sodium salt, $Na_2HPMo_{11}WO_{40}$[19] was prepared from an appropriate mixture solution of 85% H_3PO_4 (5.8 mL), $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (99% purity) (152.8 g), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (99% purity) (18.9 g) and $HClO_4$ (70%) in 400 mL of distilled water. The mixture was then acidified by 40 mL of 37% HCl, and the acidic $H_3PMo_{11}WO_{40}$ was extracted by 400 mL Et_2O.

The heteropolysalt $K_3PMo_{11}WO_{40}$ (noted as $KPMo_{11}W$) was prepared by a precipitation method.[20] 10 g of $HPMo_{11}W$ was dissolved in 50 mL distilled water and then, this solution was added to a saturated KCl (99.5% purity) (5M) solution (20 mL distilled water containing 30 g KCl) with vigorous stirring for 20 min. The precipitate $K_3PMo_{11}WO_{40}$ appeared quickly which was washed and dried under vacuum.

The heteropolycompound $K_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo_{11}WO_{40}$ (noted as $KFePMo_{11}W$) was prepared according to the literature.[3,21] An aqueous solution (0.08 mol.L^{-1}) of $Fe(NO_3)_3$ (99.99% purity) was added dropwise to an aqueous solution of $HPMo_{11}W$ (0.06 mol.L^{-1})) at 50 °C, followed by the addition of an aqueous solution (0.08 mol.L^{-1}) of KCl (99.5% purity) under vigorous stirring, resulting in immediate precipitation of $KFePMo_{11}W$ salt. Stirring continued until complete evaporation of the solvent at room temperature. The powder was collected without washing, and ground in the mortar.

2.2 *Characterization*

The specific surface area S_{BET}, average pore diameter d_p and pore volume V_{pN2} of all the heteropolycompounds were determined by N_2 adsorption-desorption method at liquid N_2 temperature using a Quantachrome apparatus. Prior to the measurements, the samples were degassed at 150 °C and 10^{-5} Pa. The BET specific surface area was calculated by using the standard Brunauer, Emmett and Teller method on the basis of the adsorption data. The pore size distributions were calculated applying the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method to the desorption branches of the isotherms. FTIR spectra of the heteropolycompounds were obtained on KBr pellets in the 400–4000 cm^{-1} wavenumber range using a Bio-Rad FTS 165 spectrometer. The XRD powder diagrams were obtained on a Siemens "D5000" diffractometer with Cu Kα radiation. The diffractograms were recorded in (5–60°) 2θ range. Solid-state ^{31}P MAS NMR spectra were obtained on a Bruker Avance II 500 spectrometer operating at 202.5 MHz. The chemical shifts were referenced to $Al(PO_3)_3$. The UV measurements of the catalysts (dissolved in acetonitrile/water 1:1 ratio, the aqueous solutions had a concentration of 10^{-5} M) were made using a UV-VIS spectrophotometer Shimadzu UV-2100 PC at λ = 190–400 nm in 1 cm quartz cuvettes.

Acid-base properties of heteropolycompounds (HPC) were determined by an indirect method consisting of the test of isopropanol (IPA) decomposition. This reaction was tested in a continuous-flow fixed-bed reactor between 100 and 200 °C, atmospheric pressure, feed 5 wt% IPA in nitrogen, with a flow 40 $cm^3 \cdot min^{-1}$. The reaction products (propylene, di-isopropyether and acetone) were quantified by gas chromatography (Shimadzu 14B) with a flame ionisation detector (FID). A Carbowax 20M on a Chromosorb W column was used for separation of the products.

2.3 *Catalytic tests*

Catalytic activity tests were made in a stainless steel tubular fixed bed reactor (6 mm diameter and 400 mm length) at atmospheric pressure in the temperature range 300–400 °C. A sample of 200 mg of catalyst was pre-treated in an oxygen stream at a flow rate of 2 L/h for 1 h at the reaction temperature. The reactant gaseous mixture was obtained by bubbling CO_2 or N_2O at a flow rate of 2 L/h into liquid in saturator with ethylbenzene (vapor pressure of 4.13 kPa) at 53 °C. CO_2 or N_2O was added to the flow in a molar ration of 10:1 to ethylbenzene. After the reaction, the flowing gas containing eventually ethylbenzene, styrene, acetophenone, α-methyl benzyl alcohol, benzene, ethene and CO_x was analyzed online by a Shimadzu GC-14 B gas chromatograph equipped with two detectors (TCD/FID,) and with two columns filled with 5 Å molecular sieve and SE-30 10% CW respectively. The experimental data were recorded after 8 h of reaction. Schematic diagram of the experimental setup used for oxidative dehydrogenation ethylbenzene (Figure S1 in Supplementary Information).

Ethylbenzene (EB) conversion and Styrene (STY) selectivity have been calculated as following equations:

$$\text{EB Conversion}(\%) = \frac{\text{moles of EB}_{in} - \text{moles of EB}_{out}}{\text{moles of EB}_{in}} \times 100$$

$$\text{STY Selectivity}(\%) = \frac{\text{moles of STY}_{out}}{\text{moles of all products}_{out}} \times 100$$

3. Results and Discussion

3.1 *Characterization of the catalysts*

3.1a *Textural properties of heteropolycompounds:*: The BET surface area of the solids determined from N_2 adsorption–desorption isotherms are shown in Table 1. The total or partially substituted salts presented high surface area compared to the pure acid as already reported by several authors.[22,23] The $KFePMo_{11}W$ salts displayed lower surface area (190 m^2/g) than the potassium salts $KPMo_{11}W$ (220 m^2/g) and the proton containing heteropolyacid $HPMo_{11}W$ showed lower surface area (5 m^2/g) than the heteropolysalts. It was found that introducing the iron in $KFePMo_{11}W$ structure, the

Table 1. Textural parameters of various heteropolycompounds.

Heteropolycompounds	Surface area (m^2/g)	Pore volume, V_{IP} (cm^3/g)	Pore diameter, d_m (nm)
$HPMo_{12}$	3	0.010	12
$HPMo_{11}W$	5	0.012	14
$KPMo_{11}W$	220	0.202	25
$KFePMo_{11}W$	191	0.178	19

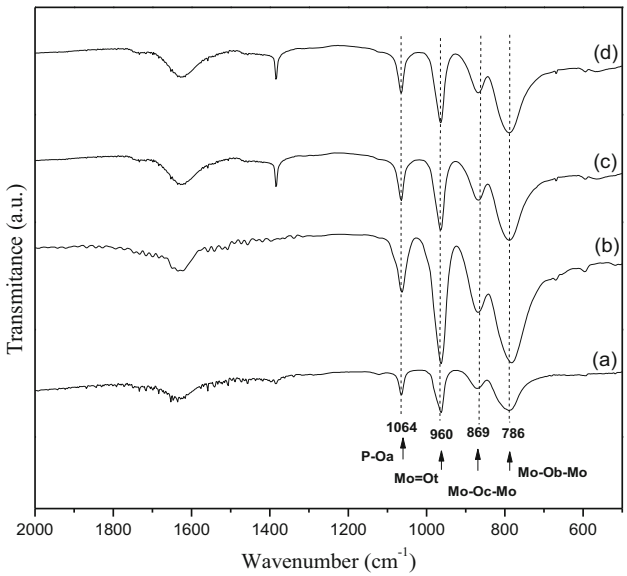


Figure 1. IR spectra: (a) $HPMo_{12}$, (b) $HPMo_{11}W$, (c) $KPMo_{11}W$, and (d) $KFePMo_{11}W$.

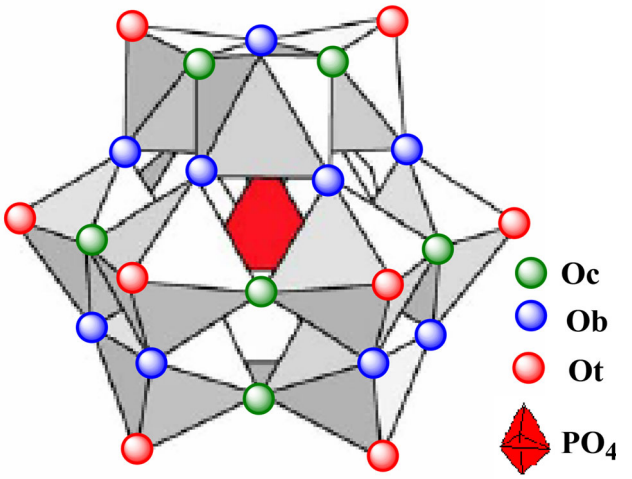


Figure 2. The schematic structure of Keggin anion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$.

surface area significantly decreased (190 m^2/g). Diminishing of specific surface area could be explained owing to heteropolycompound pores blocked by iron, as well as by the formation of some HPAs crystallite agglomeration. The pore diameter and pore volume of the sample is increased more than the pure acids (14 to 25 nm and 0.012 to 0.202 cm^3/g).

3.1b *Fourier-transform infrared spectroscopy*: Infrared spectra of $HPMo_{12}$, $HPMo_{11}W$, $KPMo_{11}W$ and $KFePMo_{11}W$ are given in Figure 1. All the spectra are very similar with tiny variations in the positions of absorption bands. They present the characteristic features of the Keggin anion with bands at 1065, 960, 870 and 785 cm^{-1}, which were assigned to P-O_a (O_a = oxygen belonging to the central PO_4 tetrahedron), Mo=O_t (O_t= terminal oxygen), interoctahedral Mo-O_b-Mo (O_b = bridged oxygen of two octahedral sharing a corner), and intraoctahedral Mo-O_c-Mo (O_c = bridged oxygen sharing an edge) vibrations, respectively.[18] The schematic structure of Keggin anion $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ is shown in Figure 2.

3.1c *UV-Visible spectra*: The electronic absorption spectra of heteropolyanions wwere observed in the range of 200–500 nm. The intense electronic spectra in the UV–Vis region exhibited by the Keggin-structure polyoxometallates have been experimentally assigned as O → M ligand-to-metal charge transfer. Bulk $HPMo_{12}$ shows the absorption bands at 216 and 310 nm, while $HPMo_{11}W$ at 216 and 270 nm (Figure 3), they are assigned to the O_t → M (O_t: terminal oxygen) and O_b/O_c → M (O_b or O_c: bridge-oxygen) charge-transfer transition.[24,25] The UV spectra of $KPMo_{11}W$ and $KFePMo_{11}W$ are very similar to the spectrum of heteropolyacid $HPMo_{11}W$.

3.1d *X-ray diffraction studies*: The XRD pattern of the acidic $HPMo_{12}$ and $HPMo_{11}W$ are presented in Figure 4. There were peaks in four groups in the ranges of 2θ: 5–10°, 17–22°, 25–30°, and 31–37°, in agreement with the characteristic peaks of the Keggin structure. The diffractograms of $HPMo_{12}$and $HPMo_{11}W$ agree with the existence of a single crystallographic phase with a pattern typical of a triclinic system.[24] $KPMo_{11}W$ and $KFePMo_{11}W$ (Figure 4), exhibit three strong diffraction peaks at 2θ = 10.6°, 26.4° and 36.0°, which are characteristic of the cubic phases and all major reflections can be indexed, using a Rietveld profile analysis, on the basis of a cubic unit cell (space group Pn3m) with

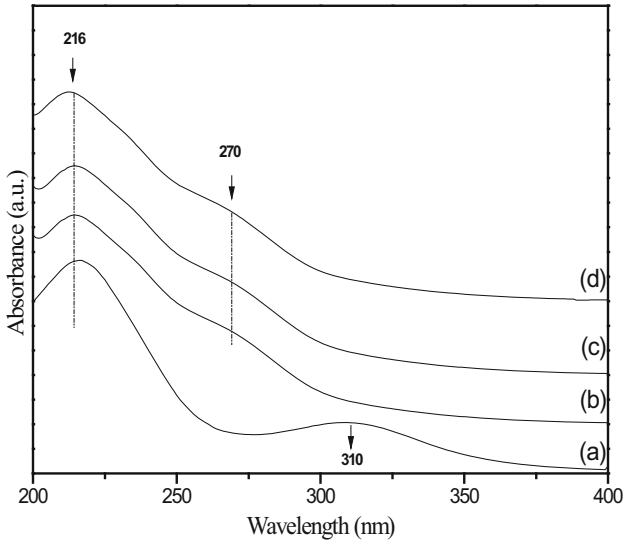


Figure 3. UV–VIS spectra: (a) $HPMo_{12}$, (b) $HPMo_{11}W$, (c) $KPMo_{11}W$, and (d) $KFePMo_{11}W$.

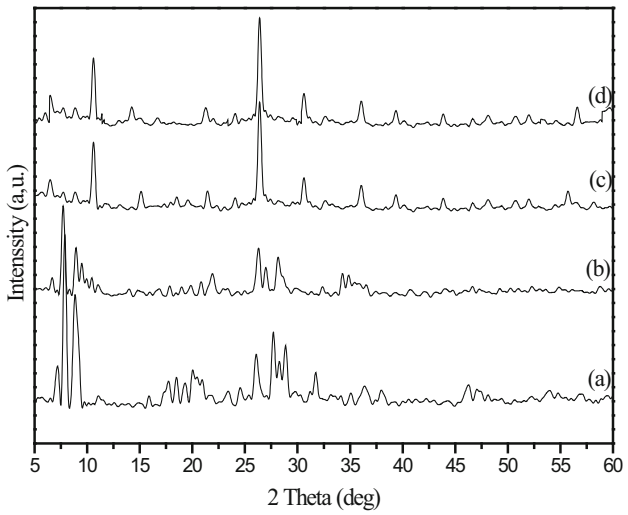


Figure 4. XRD patterns: (a) $HPMo_{12}$, (b) $HPMo_{11}W$, (c) $KPMo_{11}W$, and (d) $KFePMo_{11}W$.

a = 11.6920 Å.[26] It is important to note that two diffraction peaks at 2θ = 15.1° and 21.4° only appear for the catalysts containing K.

3.1e *Solid-state ^{31}P NMR*: Solid-state ^{31}P MAS NMR of $HPMo_{12}$ (Figure 5) showed a single peak at -3.70 ppm. For the $PMo_{11}W$ compounds, the isotropic component consists of different narrow peaks distributed over *ca* 5 ppm, which corresponds to a distribution of mixed $PMo_{12-x}W_x$ anions.[27]

3.1f *Isopropanol decomposition*: Isopropanol decomposition has long been considered as a chemical probe reaction for surface acid-base properties.[28,29] Isopropanol undergoes dehydration to give propylene

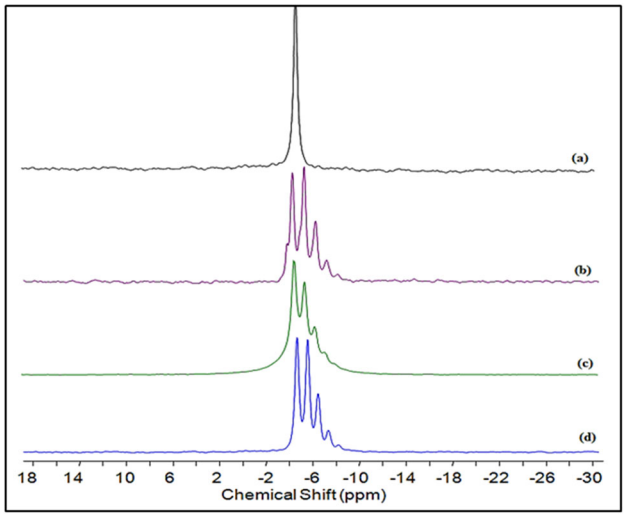


Figure 5. ^{31}P MAS NMR spectra of: (a) $HPMo_{12}$, (b) $HPMo_{11}W$, (c) $KPMo_{11}W$, and (d) $KFePMo_{11}W$.

on acidic surface sites and dehydrogenation *via* a concerted mechanism on adjacent acidic and basic surface sites to give acetone.

The results obtained from the isopropanol decomposition using heteropolycompounds as catalysts as a function of reaction temperature are presented in Table 2. It is clear that $HPMo_{11}W$ and $KFePMo_{11}W$ are the most active catalysts. The high activity can be correlated with increasing the surface acidity associated with the presence of protons in Keggin structure. Propene is the major reaction product. However, it is also observed that when the protons in the parent acids are partially exchanged by iron and potassium cations ($KFePMo_{11}W$) they enhance the stationary state activity of the parent acids Table 2. This can be attributed to the partial hydrolysis of the polyanion during preparation, which formed weakly acidic H^+. On the contrary, when the substitution of the proton of $HPMo_{11}W$ by K ion ($KPMo_{11}W$) occurs, the initial activity decreased, resulting in relatively lower conversion than the $HPMo_{11}W$ and $KFePMo_{11}W$. This decrease is attributed to the decrease in the number and the strength of the acid sites of the catalyst. The presence of redox species Mo^{6+}/Mo^{5+}, W^{6+}/W^{5+} and Fe^{3+}/Fe^{2+} in the catalysts can contribute to dehydration and dehydrogenation in the decomposition of isopropanol.

3.2 *Catalytic behavior*

Ethylbenzene oxidation was studied at different temperatures from 300 to 400 °C on the various polyoxometalates as catalysts using CO_2 and N_2O as the oxidant. In the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence

Table 2. Results on the catalytic activity of POMs at different temperatures in isopropanol decomposition.

Catalyst	T (°C)	Conversion (%)	Products Selectivity (%)		
			Propylene	Di-isopropylether	Acetone
$HPMo_{12}$	100	17	60	30	10
	150	60	80	13	07
	200	90	92	04	04
$HPMo_{11}W$	100	20	58	36	06
	150	70	82	06	12
	200	99	88	04	08
$KPMo_{11}W$	100	05	82	12	06
	150	32	90	09	01
	200	45	98	02	-
$KFePMo_{11}W$	100	20	80	05	15
	150	80	62	03	35
	200	98	70	-	30

Table 3. The effect of N_2O and CO_2 on catalytic proprieties.

Catalyst	T (°C)	(%) Ethylbenzene Conversion		(%) Styrene Selectivity		(%) Benzene Selectivity		(%) Ethene Selectivity		(%) Oxygenates Selectivity	
		N_2O	CO_2	N_2O	CO_2	N_2O	CO_2	N_2O	CO_2	N_2O	CO_2
$HPMo_{12}$	300	07	05	45	66	36	25	19	09	-	-
	350	10	07	61	75	28	19	11	06	-	-
	400	13	09	70	80	25	17	05	03	-	-
$HPMo_{11}W$	300	15	17	72	31	15	40	13	29	-	-
	350	23	18	83	66	11	15	06	19	-	-
	400	25	20	92	90	04	06	04	04	-	-
$KPMo_{11}W$	300	03	04	100	100	-	-	-	-	-	-
	350	07	06	100	100	-	-	-	-	-	-
	400	04	04	100	100	-	-	-	-	-	-
$KFePMo_{11}W$	300	18	06	93	100	05	-	02	-	-	-
	350	40	32	35	60	10	31	07	09	48	-
	400	46	34	30	48	22	29	11	13	37	-

Oxygenates: α-methyl benzyl alcohol, acetophenone and benzoic acid

of N_2O, the reaction products are mainly styrene, benzene, α-methyl benzyl alcohol, acetophenone, ethene and carbon oxide. Using CO_2 as an oxidizing agent in this reaction, only styrene, benzene and carbon monoxide were obtained. Table 3 summarizes the experimental results for the conversion of ethylbenzene as well as the styrene selectivity in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 and N_2O.

Over $HPMo_{12}$, at two reactions temperatures, ethylbenzene conversion does not exceed 10% using CO_2 or N_2O as the oxidant and the highest selectivity to styrene obtained with CO_2 as oxidant was about 75% at 350 °C. When one atom of molybdenum is replaced by tungsten in Keggin structure, $HPMo_{11}W$ improves the ethylbenzene conversion significantly. At any temperature, ethylbenzene conversion is higher over $HPMo_{11}W$ than that over $HPMo_{12}$, while the styrene selectivities are similar to those observed over $HPMo_{12}$. Substitution of tungsten as an addendum atom produces a more favorable strong acidic sites for catalyzing dealkylation and oxidation reactions. At 300 °C, over $HPMo_{12}$, using CO_2 or N_2O, ethylbenzene conversion does not exceed 7% and the best selectivity to styrene (66%) was observed in the CO_2 atmosphere. At the same temperature, over $HPMo_{11}W$, ethylbenzene conversion reached 17% with CO_2 and 15% using N_2O but the highest selectivity to styrene was obtained with N_2O (72%). This behaviour may be assigned to the increase of the Brønsted acid when replacing Mo^{6+} by W^{6+} in the Keggin anion.[24] The low selectivity in styrene observed at 300 °C on both catalysts is attributed to the high surface acidity of catalyst that promotes dealkylation reaction at the expense of dehydrogenation reaction. Upon increasing the reaction temperature, the styrene selectivity increased, which

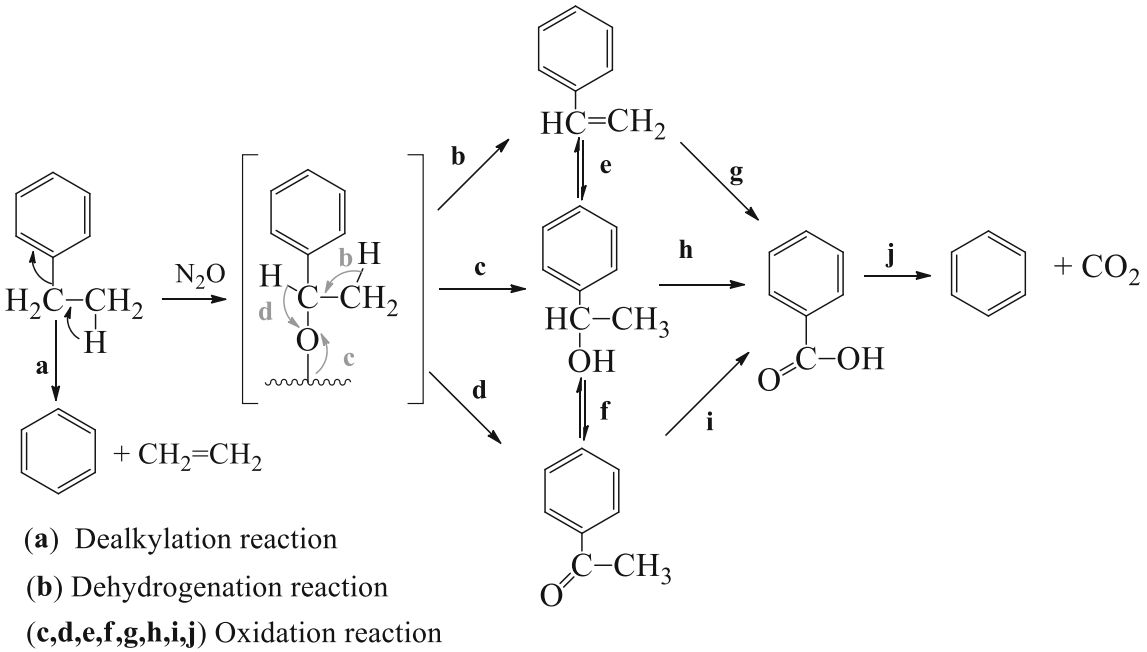


Figure 6. Reaction pathways for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene by N_2O.

could be explained by a decrease in Brönsted acidity on the catalyst surface. At a reaction temperature of 400 °C, over $HPMo_{11}W$, styrene selectivity using CO_2 or N_2O reached 90% and 92%, respectively, while the ethylbenzene conversion was slightly higher than those observed at 350 °C. At this temperature, the sample is decomposed in mixed oxides such as P_2O_5, MoO_3 and WO_3. This increase in styrene selectivity may be favoured by the decrease of the acidic sites of the catalysts, thus suppressing the dealkylation reactions compared to the dehydrogenation reaction. Both oxidation and dealkylation reactions take place simultaneously on the surface of the catalyst leading to styrene and benzene. The formation of benzene and ethene is a result of dealkylation reaction predominating on acid sites, whereas on redox sites Mo^{6+}/Mo^{5+}, oxidative dehydrogenation of ethylbenzene takes place leading to styrene or to α-methyl benzyl alcohol, acetophenone, benzoic acid and carbon dioxide. This suggests that both oxidative dehydrogenation and simple dehydrogenation reaction are probably present in the catalyst when N_2O is used as the oxidant, as shown in Figure 6.

Over $KPMo_{11}W$ salt, in the presence of CO_2, the catalytic activity is similar to that under N_2O, independent of reaction temperature. Over this catalyst, ethylbenzene conversion was decreased dramatically compared to those results obtained with corresponding acid ($HPMo_{11}W$). At all temperatures, ethylbenzene conversion did not exceed 7% with N_2O and 6% using CO_2. With $KPMo_{11}W$ catalyst, at all reactions temperatures, it was found that incorporating alkaline metals

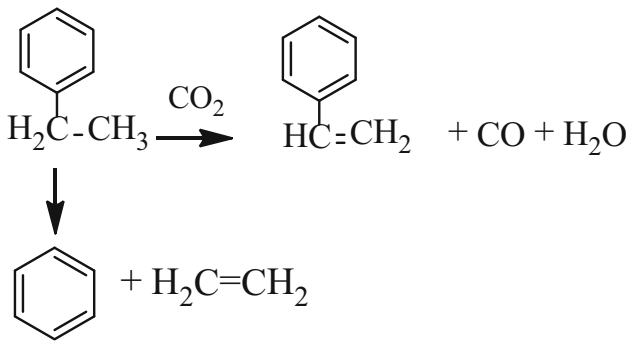


Figure 7. Reaction pathways for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene by CO_2.

decreased the conversion of ethylbenzene but increases the selectivity to styrene (100%). These results suggest that the absence of acid sites favours the oxidative dehydrogenation reactions.[24] Over $KFePMo_{11}W$ catalyst, ethylbenzene conversion increases with increasing reaction temperature, while the selectivity to styrene showed an opposite response to temperature. The decrease in the styrene selectivity could be attributed to two factors: an increase in the oxidation of styrene to the oxygenate products and dealkylation of ethylbenzene to benzene. Under similar reaction conditions, ethylbenzene conversion was higher with N_2O as oxidant than with CO_2. A higher selectivity to styrene was obtained with CO_2 than with N_2O as oxidant at all reaction temperature and all conversion. Carbon dioxide can react with ethylbenzene to give styrene, benzene, CO and H_2O. The reaction seems to proceed as shown in Figure 7.

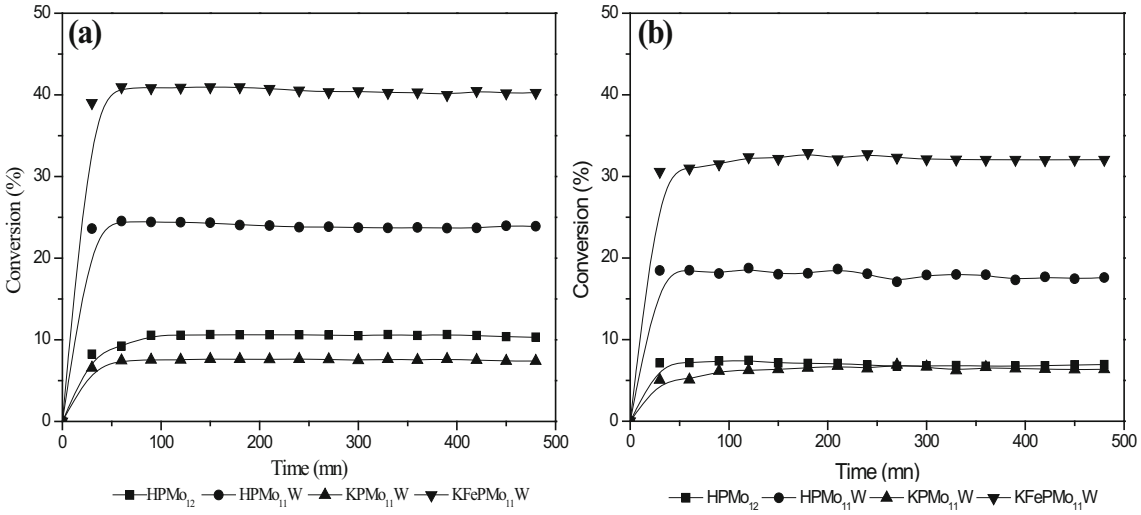


Figure 8. Time-on-stream at 350 °C on ethylbenzene conversion with (a) N_2O and (b) CO_2.

At 350 °C, over $KFePMo_{11}W$, 40% conversion can be obtained using N_2O but the selectivity to styrene was dropped (35%), while the selectivity to the oxygenates was increased (48%). This result indicated that the initial product, styrene was further oxidized to α-methyl benzyl alcohol, acetophenone and benzoic acid when N_2O is used as the oxidant. Under similar reaction conditions, ethylbenzene conversion did not exceed 10%, 23% and 7% with N_2O and 7%, 18% and 6% with CO_2 over $HPMo_{12}$, $HPMo_{11}W$ and $KPMo_{11}W$, respectively. The $KFePMo_{11}W$ was found to be active catalyst for the ethylbenzene conversion in the presence of nitrous oxide or carbon dioxide. However, the reaction selectivity depended strongly on the chemical environment and redox proprieties of iron (Fe). Reaction temperature of 300 °C appeared to be more selective in the styrene formation (100% with CO_2 and 93% with N_2O); the presence of iron outside Keggin structure alters the acid-base properties of the catalyst, which in turn influences the catalytic behaviour. Whereas, at 350 °C, $KFePMo_{11}W$ showed a higher selectivity of oxygenates products (48%) such as α-methyl benzyl alcohol, acetophenone and benzoic acid. This suggests that iron in this cationic site increases the acidity and accelerates more the redox process. This has been explained by the presence of Fe_2O_3 or Fe_3O_4 species which could increase the Lewis acidity and redox proprieties. Among the factors determining the catalytic properties of iron HPA-based catalysts, the redox behavior of iron is known to play a key role in oxidative dehydrogenation and oxidation of hydrocarbons in accordance with Mars-van-Krevelen mechanism.[30] Consequently, it can be proposed that facile redox cycle between fully oxidized and reduced iron species yields a catalyst which is more effective.

The variation of ethylbenzene conversion was studied as a function of the reaction time. Figure 8a shows that the catalytic activity is initially low, then it increases in about 1 h to a steady-state for all heteropolycompounds using nitrous oxide as the oxidizing agent. The steady-state conversion of 40% was readily obtained for $KFePMo_{11}W$. Whereas, with carbon dioxide (Figure 8b), the steady-state was reached only after several hours (more than 3 h). The conversion increases from an initial low value to the steady-state value of 30% for the same catalyst. These results revealed that the presence of K-Fe as counter-ions display an improved effect on the activity and stability of the catalyst in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene reaction.

4. Conclusions

Heteropolycompound catalysts were observed to react at a relatively low temperature (300–400 °C) compared to oxide catalysts, which work at 550–650 °C. Coupling the N_2O decomposition with the ethylbenzene dehydrogenation seems to be a very effective and selective process for styrene production. The novel catalyst $KFePMo_{11}W$ exhibited high catalytic performance as solid acids particularly for reactions in the gas phase. The use of CO_2 gas as oxidant for the oxidative dehydrogenation (ODH) ethylbenzene results in the formation of styrene as the highly selective product.

Supplementary Information (SI)

Experimental set up and Spectra (Figures S1–S9) and Tables S1–S3 are available as Supplementary Information at www.ias.ac.in/chemsci.

References

1. Dimitratos N and Védrine J C 2003 Role of acid and redox properties on propane oxidative dehydrogenation over polyoxometalates *Appl. Catal*. **81** 561
2. Nowinska K, Wacław A, Sopa M and Klak M 2002 Heteropoly compounds as precursors of catalysts for oxydehydrogenation of ethane *Catal. Lett*. **78** 347
3. Mizuno N, Tateishi M and Iwamoto M Pronounced Catalytic Activity of $Fe_{0.08}Cs_{2.5}H_{1.26}PMo_{11}VO_{40}$ for Direct Oxidation of Propane into Acrylic Acid 1995 *Appl*. *Catal. A: Gen*. **128** 165
4. Langpape M, Millet J-M M, Ozkan U S and Delichère P 1999 Study of Cesium or Cesium Transition Metal-Substituted Keggin-Type Phosphomolybdic Acid as Isobutane Oxidation Catalysts: II. Redox and Catalytic Properties *J. Catal*. **182** 148
5. Min J-S and Mizuno N 2001 Effects of additives on catalytic performance of heteropoly compounds for selective oxidation of light alkanes *Catal. Today* **71** 89
6. Shilov A E and Shulpin G B 1997 Activation of C-H Bonds by Metal Complexes *Chem. Rev.* **97** 2879
7. Liu S, Chen L, Wang G, Liu J, Gao Y, Li C and Shan H 2016 Effects of Cs-substitution and partial reduction on catalytic performance of Keggin-type phosphomolybdic polyoxometalates for selective oxidation of isobutene *J. Energy Chem*. **25** 85
8. Ma B, Zhang Z, Song W, Xue X, Yu Y, Zhao Z and Ding Y 2013 Solvent-free selective oxidation of C H bonds of toluene and substituted toluene to aldehydes by vanadium-substituted polyoxometalate catalyst *J. Mol. Catal. A: Chem.* **368** 152
9. Zhang J, Sun M, Cao C, Zhang Q, Wang Y and Wan H 2010 Effects of acidity and microstructure on the catalytic behavior of cesium salts of 12-tungstophosphoric acid for oxidative dehydrogenation of propane *Appl. Catal. A: Gen.* **380** 87
10. Sri Hari Kumar A, Upendar K, Qiao A, Rao P S N, Lingaiah N, Kalevaru V N, Martin A, Sailu C and Sai Prasad P S 2013 Selective oxidative dehydrogenation of ethane over MoO_3/V_2O_5–Al_2O_3 catalysts: Heteropolymolybdate as a precursor for MoO_3 *Catal. Commun.* **33** 76
11. Woodle G B 2005 Ethylbenzene In *Encyclopedia of Chemical Processing* Vol. 1 Sunggyu Lee (Ed.) (New York, USA: CRC Press)
12. Cavani F and Trifiro F 1995 Alternative processes for the production of styrene *Appl. Catal. A Gen.* **133** 219
13. Oganowski W, Hanuza J, Drulis H, Migta W and Macalik L 1996 Promotional effect of molybdenum, chromium and cobalt on a V-Mg-O catalyst in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene *Appl. Catal. A: Gen.* **136** 143
14. Zhang Z, Zhao Z and Xu C 2005 Research advances in the catalysts for the selective oxidation of ethane to aldehydes *Chin. Sci. Bull*. **50** 833
15. Bulánek R and Novoveská K 2003 Oxidative dehydrogenation of propane by nitrous oxide and/or oxygen over Co beta zeolite *React. Kinet. Catal. Lett*. **80** 337
16. Nakagawa K, Okumura K, Shimamura T, Ikenaga N, Suzuki T, Kobayashi T, Nishitani-Gamo M and Ando T 2003 Novel selective oxidation of light alkanes using carbon dioxide, Oxidized diamond as a novel catalytic medium *Chem. Lett.* **32** 866
17. Ramudu P, Anand N, Mohan V, Murali D G, Sai Pasad P S, David R B and Seetha R R K 2015 Studies on ethylbenzene dehydrogenation with CO_2 as soft oxidant over Co_3O_4/COK-12 catalysts *J. Chem. Sci.* **127** 701
18. Rocchiccioli-Deltcheff C, Fournier M, Franck R and Thouvenot R 1983 Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure *Inorg. Chem*. **22** 207
19. Misono M, Mizuno N, Katamura K, Kasai A, Konishi Y, Sakata K and Yoneda Y 1982 Catalysis by Heteropoly Compounds. III. The Structure and Properties of 12-Heteropolyacids of Molybdenum and Tungsten ($H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$) and Their Salts Pertinent to Heterogeneous Catalysis *B. Chem. Soc. Jpn.* **55** 400
20. Jing F, Katryniok B, Bordes-Richard E and Paul S 2013 Improvement of the catalytic performance of supported $(NH_4)_3HPMo_{11}VO_{40}$ catalysts in isobutane selective oxidation *Catal. Today* **203** 32
21. Mizuno N, Tateishi M and Iwamoto M 1994 Enhancement of Catalytic Activity of $Cs_{2.5}Ni_{0.08}H_{0.34}PMo_{12}O_{40}$ by V^{5+} Substitution for Oxidation of Isobutane into Methacrylic Acid *Appl. Catal. A Gen*. **118** 1
22. Essayem N, Coudurier G, Fournier M and Védrine J 1995 Acidic and catalytic properties of $Cs_xH_{3-x}PW_{l2}O_{40}$ heteropolyacid compounds *Catal. Lett*. **34** 223
23. Gayraud P Y, Stewart I H, Derouane-Abd Hamid S B, Essayem N, Derouane E G and Védrine J C 2000 Performance of potassium 12-tungstophosphoric salts as catalysts for isobutane/butene alkylation in subcritical and supercritical phases *Catal. Today* **63** 223
24. Okuhara T 1996 Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds *Adv. Catal.* **41** 113
25. Youn M H, Kim H, Jung J C, Song I K, Barteau K P. Barteau M A 2005 UV–vis spectroscopy studies of $H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$ heteropolyacid (HPA) catalysts in the solid state: Effects of water content and polyatom substitution *J. Mol. Catal. A: Chem.* **241** 227
26. Goubin F, Guénée L, Deniard P, Koo H J, Whangbo M H, Montardi Y and Jobic S 2004 Synthesis, optical proprieties and electronic structures of polyoxometalates $K_3PMo_{12-x}W_x$ *J. Solid State Chem*. **177** 4528
27. Tadaharu U, Takashi T and Masashi H 2004 ^{31}P NMR and Raman spectroscopic and voltammetric studies on the formation and conversion processes of Keggin-type molybdotungstophosphate(V) and arsenate(V) complexes in aqueous-organic solvents *Inorg. Chim. Acta* **357** 59
28. Gervasini, A Fenyvesi J and Auroux A 1997 Study ofthe acidic character ofmodified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition *Catal. Lett*. **43** 219
29. Ai M and Suzuki S 1973 Oxidation Activity and Acidity of MoO_3-P_2O_5Catalysts *J. Catal*. **30** 362
30. Mars P and van Krevelen D W 1954 Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts *Chem. Eng. Sci.* **3** 41

Résumé

Les hétéropolyacides de type Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{11}WO_{40}$ et les sels $K_3PMo_{11}WO_{40}$, $K_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo_{11}WO_{40}$ et $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ ont été synthétisés puis caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-visible, infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), adsorption d'azote à basse température et spectroscopie RMN ^{31}P. Les propriétés acide-base ont été testées dans la décomposition de l'isopropanol.
La première étude portait sur l'utilisation du CO_2 comme source d'oxygène ou oxydant, car il peut être considéré comme un oxydant doux et un agent de transfert d'oxygène.
Dans cette partie, le CO_2 a été utilisé comme oxydant pour l'oxydéshydrogénation du propane en propène, du cyclohexène en benzène et de l'éthylbenzène en styrène. Les résultats montrent que le meilleur compromis entre conversion et sélectivité est obtenu sur le sel mixte K / Fe de $PMo_{11}WO_{40}$ à une température relativement basse.
Dans la deuxième partie, le dioxyde de carbone a été utilisé comme source de carbone pour la méthanation du CO_2 en utilisant l'hydrogène (H_2) sur $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$. Il a été montré que $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ a une activité et une stabilité élevées pour la méthanation du CO_2. De plus, la condition optimale pour la méthanation du CO_2 a été atteinte en étudiant l'effet de la température de réaction, le débit et le rapport molaire H_2 : CO_2 sur le catalyseur $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$.

Mots clés : Polyoxométallates, CO_2, oxydéshydrogénation, méthanation, propane, éthylbenzène.

Abstract

Heteropolyacids of Keggin structure, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{11}WO_{40}$ and the salts $K_3PMo_{11}WO_{40}$, $K_{2.5}Fe_{0.08}H_{0.26}PMo_{11}WO_{40}$ and $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ were synthetized and then characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), low-temperature nitrogen adsorption and ^{31}P MAS NMR spectroscopy. The acid-base properties were evaluated using the isopropanol decomposition.
The first study was utilization of CO_2 as an oxygen source or oxidant, because it can be considered to be a nontraditional (mild) oxidant and oxygen transfer agent.
In this part, CO_2 was utilized as an oxidant for oxidative dehydrogenation of propane to propene, cyclohexene to benzene, and ethylbenzene to styrene. The results show that the best compromise between conversion and selectivity is obtained for the mixed K/Fe salt of $PMo_{11}WO_{40}$ at a relatively low temperature.
In the second part, carbon dioxide was utilized as sources of carbon for CO_2 methanation using hydrogen (H_2) over $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$. It was shown that $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ has high activity and stability for CO_2 methanation. Moreover, the optimal condition for CO_2 methanation was achieved by investigating the effect of reaction temperature, flow rate and H_2:CO_2 molar ratio over $Cs_5[SiW_{11}O_{39}Ru^{III}(H_2O)]$ catalyst.

Keywords : Polyoxometalates, CO_2, oxidative dehydrogenation, methanation, propane, ethylbenzene.