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

Thèse de Doctorat

Spécialité : Chimie
Option : Catalyse

Présentée par

Mme HOCINE Née BENLOUNES Ouarda

Oxydation Ménagée du Méthane sur les Hétéropolycomposés

Devant le jury d'examen composé de :

M^me CHERIFI Ouiza	**Professeur, USTHB**	**Président**
M^r HOCINE Smain	**Professeur, UMMTO**	**Rapporteur**
M^r THOUVENOT René	**Directeur de Recherche, CNRS Paris 6^ème**	**Co-Directeur**
M^me RABIA Chérifa	**Professeur, USTHB**	**Examinatrice**
M^r CHATER Mohamed	**Professeur, USTHB**	**Examinateur**
M^r TEZKRATT SAID	**M C. classe A UMMTO**	**Examinateur**

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Appliqué et de Génie Chimique à l'université M. Mammeri de Tizi-Ouzou en collaboration avec l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire Université Pierre et Marie Curie, Equipe Polyoxométallates.

Je tiens à remercier Mr Said Tezkratt professeur à L'UMMTO et Directeur de Laboratoire LCAGC pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire qu'il dirige. Je remercie également Madame Anna Proust professeur à UPMC et responsable de l'équipe polyoxométallates (IPCM) de m'avoir accepté au sein de son équipe et d'avoir mit à ma disposition tous les moyens nécessaire au cours de mon séjours au laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à Mr Smain Hocine professeur à l'UMMTO pour m'avoir intégré au sein de l'équipe de Réactivité de Surface, avoir su orienter mes recherches quand le besoin s'en est fait sentir.

Mes remerciements vont également tout naturellement à Mr René Thouvenot directeur de recherches au CNRS pour m'avoir accueillie dans son groupe Polyoxométallates à l'institut Parisien de Chimie Moléculaire Université Pierre et Marie Curie, pendant deux ans et m'a permis de travailler sur certains des sujets étudiés dans son équipe. Je le remercie également pour sa gentillesse, sa compétence. Je lui suis très reconnaissante de la très grande liberté qu'elle m'a accordée et des encouragements qu'il a su me prodiguer

Madame Ouiza Cherifi, Professeur à l'U.S.T.H.B me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Un grand merci à Mme Rabia Chérifa professeur à l'U.S.T.H.B qui nous a été d'un grand soutien pour notre équipe, je la remercié également pour ces différentes contributions dans ce travail et d'avoir accepté d'être membre de jury.

Je suis également très honorée de la présence de Mr Chater Mohamed Professeur à l'USTHB. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Mr Tazkratt said professeur à l'UMMTO me fait l'honneur de bien vouloir juger les travaux présentés ici.

Un grand merci également à tous ceux qui ont contribué directement aux résultats présentés dans ce manuscrit et auprès desquels j'ai beaucoup appris : Hélène Rousoulière pour la diffraction de rayon X, Alexandrine Flambard pour la RMN solide du ^{31}P. Geoffry pour la RMN en solution.

Je suis redevable à Séverine pour m'avoir initié à la synthèse des polyoxométallates lacunaires et m'avoir formé à l'utilisation des différentes techniques de caractérisations.

Un grand merci à tous les membres du groupe polyoxométallates : Richard, Geoffroy, Guillaume, Benjamin, Elisabeth, Sébastien, Geoffry et Geoffroy, Hélène, Lise Marie,…. pour les bon moments que nous avons eu l'occasion de partager et qui ont rendu mon séjour au laboratoire agréable.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les chercheurs et étudiants que j'ai pu côtoyer pendant ces années de thèse et avec lesquels j'ai partagé de si bons moments notamment en Algérie qu'on France: Linda, Djamila, Widad, Salem, Aurélie Djamel, Christoph, …….

Et pour finir, je remercie ma famille et mes amis de m'avoir soutenue et supporter durant ces années de thèse et en particulier mes parents, mes frères et sœur et tous les autres qui se connaitront et qui ont su me soutenir pendant les moments difficiles que j'ai pu avoir et me faire profiter de leur bonne humeur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **9**

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE **14**

I.1 INTRODUCTION **14**

I.2 OXYDATION DIRECTE DU METHANE EN METHANOL ET/OU EN FORMOL **15**

I.3 GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES **21**

a) Introduction et objectifs **21**

b) Historique **22**

c) Structure des polyoxométallates **23**

d) Structure secondaire **31**

I.4 PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES HPA **32**

a) Acidité de Brönsted **32**

b) Acidité de Lewis **33**

I.5 PROPRIETES OXYDOREDUCTRICES DES HPA **33**

I.6 CARACTERISTIQUES DE LA SURFACE DES HETEROPOLYCOMPOSES **34**

a) Acidité superficielle **34**

b) Disponibilité superficielle d'espèces oxygène mobiles **34**

I.7 LES HETEROPOLYANIONS EN CATALYSE D'OXYDATION HETEROGENE **35**

I.8. MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE CATALYTIQUE ACTIVE **37**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **39**

Chapitre II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYOXOTUNGSTATES, PRECURSEURS D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE **44**

II-1 SYNTHESE DU POLYANION LACUNAIRE $K_7[A\text{-}PW_{11}O_{39}]$, 14 H_2O **44**

(NOTE $PW_{11}O_{39}$)

II.2 SYNTHESE DES POLYANIONS $[A\text{-}PW_{11}M(H_2O)\ O_{39}]^{n-}$ **45**

a) Synthèse de $CsPW_{11}Cu$ **45**

b) Synthèse de $CsPW_{11}Ni$ **45**

c) Synthèse de $CsPW_{11}Co$ **45**

d) Synthèse de $CsPW_{11}Fe$ **46**

e) Synthèse de $CsPW_{11}Mn$ **46**

II.3 CARACTERISATION DES POLYANIONS $CSPW_{11}M$

II.3.1 CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE **46**

a) Analyse élémentaire **46**

b) Caractérisation par spectroscopie infra rouge **49**

c) Caractérisation par DRX sur monocristal **51**

d) Caractérisation par Spectroscopie RMN ^{31} P **53**

e) Analyse thermogravimétrique **57**

f) Caractérisation des résidus après analyse thermogravimitrique par IFTR **62**

II.3. 2 CARACTERISATION EN SOLUTION

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible **63**

b) Caractérisation électrochimique des composés $CsPW_{11}M$ **64**

Conclusion **69**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **70**

Chapitre III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYOXOMOLYBDATES, PRECURSEURS D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE **75**

III.1 METHODES DE PREPARATION DES POLYOXOMOLYBDATES

a) Synthèse de l' hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $13H_2O$ **75**

b) Synthèse de $(NH_4)_4PMo_{11}(H_2O)FeO_{39}$, XH_2O **76**

c) Synthèse de $(NH_4)_4SiMo_{11}Fe(H_2O)O_{39}$, XH_2O **76**

f) Synthèse de l'acide $H_4PMo_{11-x}W_xVO_{40}$ **77**

III.2 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE DE POLYOXOMOLYBDATES **78**

III.2.1 CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE **78**

a) Analyse par spectroscopie Infra-rouge **78**

b) Analyse par DRX **81**

c) Analyse thermogravimétrique **84**

III.2. 2 CARACTERISATION EN SOLUTION

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible **86**

III.3 *CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE* $H_4PMo_{11-x}W_xVO_{40}$ **86**

a) Analyse par spectroscopie Infra-rouge **87**

b) Analyse par RMN ^{31}P en solution **88**

Conclusion **90**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **91**

Chapitre IV

RECTIVITEE DE CH_4 SUR LES POLYOXOMETALLATES **94**

IV.1 Introduction **94**

IV.2 REACTIVITE DES POLYOXOMETALLATES DE LA SERIE $PW_{11}M$ DANS L'OXYDATION PARTIEL DU METHANE **96**

IV.2.1 INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES RÉACTIONNELS **97**

IV.2.2 Mise en régime des catalyseurs **97**

a) Influence de l'oxygène sur le temps de réaction **97**

b) Influence de N_2O sur le temps de réaction **103**

IV.2.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'AGENT OXYDANT **108**

a) Influence de l'oxygène moléculaire sur l'activité catalytique. **108**

b) Effet de N_2O sur l'activité catalytique des catalyseurs. **109**

IV.3 REACTIVITE DES POLYOXOMETALLATES DE LA SERIE $PMo_{11}M$ DANS L'OXYDATION PARTIEL DU METHANE **111**

IV.3.1 Effet de l'atome de coordination (V et Fe) sur la réactivité du méthane **111**

a) Réaction avec l'oxygène moléculaire **111**

b) Réaction avec N_2O **115**

IV.3.2 Effet de l'hétéroatome (P et Si) sur la réactivité du méthane **116**

a) Influence de l'oxygène moléculaire sur l'activité catalytique **116**

b) Influence de N_2O sur l'activité catalytique **118**

IV.3.3 Comportement catalytique du catalyseur $H_4PMo_{10}WV$ dans la réaction d'oxydation ménagée du méthane **120**

IV.4 ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE **123**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **131**

CONCLUSIONGENERALE **134**

ANNEXE

I. TECHNIQUES D'ETUDE ET DE CARACTERISATION **137**

a) Analyse élémentaire **137**

b) Analyse par spectroscopie r (IRTF) **137**

c) Analyse par diffraction de rayons X **137**

d) Analyse thermique **138**

e) Analyse par spectroscopie ultraviolette –visible **138**

f) Techniques électrochimique **139**

g) Spectroscopie RMN **139**

II. TEST CATALYTIQUE DE L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE **140**

a) Montage **140**

b) Procedure experimentale **141**

*Activation des catalyseurs **141**

*Conditions de la réactivité **142**

*Étalonnage chromatographique **143**

*Calcul des facteurs de réponse K_f **143**

*Détermination des temps de rétention des produits de la réaction **143**

c) méthodes de calcul **144**

*Calcul des facteurs de réponse K_f **144**

*Taux de transformation en produit i (TTi) **144**

*Sélectivité **144**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Du point de vue économique, le méthanol est un produit important. La consommation en méthanol augmente d'un million de tonne par année, soit 3 % de la production mondiale annuelle. En 2008, la production mondiale en méthanol était estimée à environ 40 millions de tonnes, dont 15 millions de tonnes sont destinés à la production du formaldéhyde.

Le méthanol est un grand intermédiaire pour l'industrie chimique. Additionné à l'oxyde de carbone provenant du gaz de synthèse, il donne l'acide acétique (3 Mt par an) et ses dérivés (acétates de vinyle, de cellulose...) incorporés dans divers produits, des détergents aux plastiques en passant par les tissus infroissables, des résines synthétiques et l'ensilage. Par déshydrogénation, il donne du formaldéhyde ou « formol » (15 Mt par an). Par de multiples réactions, il est à la source de divers autres produits de chimie fine (formiate de méthyle, des chlorométhanes, des méthylamines, du méthacrylate de méthyle (pour polymères acryliques - PMMA), du téréphtalate de diméthyle (pour le polyéthylènetéréphtalate - PET). Il donne aussi des additifs pour l'essence sans plomb (6 Mt par an), dont le méthyle-tertiobutyl-éther (MTBE).

Les applications sont nombreuses, on peut citer son utilisation dans des piles à combustible pour lesquelles de nombreuses applications devraient se développer pour alimenter des téléphones portables ou des ordinateurs, pour les futurs scooters et voitures électriques.

Par le procédé MTO (Methanol To Olefins), le méthanol peut être transformé en éthylène ou polypropylène, deux composés de base de l’industrie des matériaux aujourd’hui issus du pétrole, ou encore en diesel de synthèse extrêmement pur.
Actuellement, le méthanol est principalement synthétisé à l'aide des procédés Lurgi et ICI (procédé à deux étapes) à partir du gaz naturel. Dans un premier temps, le gaz naturel

subit un reformage catalytique en présence de vapeur d'eau. Par la suite le gaz se synthèse obtenu est transformé sur une charge catalytique en méthanol (procédés indirects).
Pour parer aux inconvénients du procédé indirect (problèmes économique et environnementaux, gaz à effet de serre), l'oxydation directe du méthane en méthanol en une étape présenterait un avantage économique et écologique considérable.
Si l'application industrielle des procédés indirects est très avancée, la conversion directe du méthane en méthanol ou formaldéhyde demeure encore au niveau de la recherche fondamentale. Malgré de nombreuses recherches, l'oxydation partielle du méthane en méthanol ou en formol à été un échec. La faible réactivité du méthane à des températures inférieures à 600 °C et la rapidité de décomposition du méthanol ou du formol à des températures inférieures à 600°C, impliquent un temps de séjour très court, condition défavorable à une application industrielle.

L'oxydation directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde présente actuellement des rendements faibles car il est très difficile d'éviter, à haute conversion, l'oxydation totale du méthane en oxydes de carbone.

Les procédés directs de conversion du méthane correspondent à l'oxydation ménagée du méthane en méthanol ou formaldéhyde. La principale contrainte de cette oxydation vient de la grande différence entre la réactivité chimique et la stabilité thermique du méthane et de ses produits de transformation.
Du point de vue thermodynamique, l'oxydation directe du méthane en méthanol (1) ou formaldéhyde (2) en une étape est possible. Néanmoins, les oxydations plus profondes (3) et (4) sont des réactions beaucoup plus favorables thermodynamiquement.

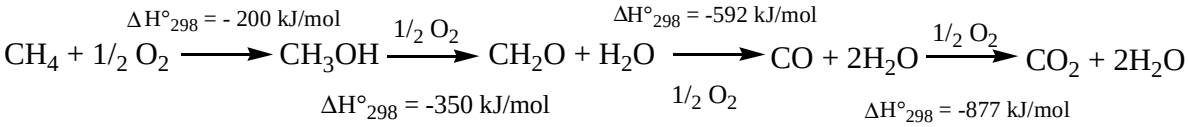
$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3OH \qquad (1)$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O \qquad (2)$$

$$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad (3)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

En consultant le profil d'enthalpie du méthane dans le milieu réactionnel ci-dessous, nous pouvons voir les difficultés à surmonter si nous voulons arrêter la réaction à l'étape souhaitée, à savoir la formation du méthanol ou du formaldéhyde. L'augmentation de la conversion du méthane conduit généralement à une baisse de la sélectivité des produits oxygénés au profit des produits d'oxydation totale. Il est donc primordial de toujours comparer les propriétés catalytiques des catalyseurs à iso-conversion.



L'oxydation ménagée du méthane ne pourra donc se faire que par un contrôle de la cinétique des réactions avec l'utilisation d'un catalyseur approprié et des conditions opératoires ne favorisant pas l'oxydation plus profonde. Les produits de réaction (méthanol ou formaldéhyde) étant instables, ils doivent être isolés du cycle réactionnel après un court temps de séjour dans le réacteur.

Le formaldéhyde est actuellement produit industriellement à partir du méthanol selon deux procédés. Le premier, utilisant un catalyseur à base d'argent à une température comprise entre 500 et 700°C, est une combinaison des réactions d'oxydation partielle à l'air (réaction 5) et de déshydrogénation (réaction 6). Le second, utilisant un catalyseur à base de molybdate de fer à une température comprise entre 300 et 400°C, est une réaction d'oxydation (réaction 5). Les rendements en formaldéhyde sont de l'ordre de 90%.

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightarrow HCHO + H_2O \quad (5)$$

$$CH_3OH \rightarrow HCHO + H_2 \quad (6)$$

La production du gaz de synthèse à partir du méthane est endothermique, a lieu à haute température et elle est très coûteuse. Il apparaît alors attractif de mettre au point un procédé de conversion directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde, sans étape de reformage. Cependant un tel procédé ne sera industriellement intéressant que s'il devient économiquement compétitif par rapport au procédé actuel de production du méthanol à partir du gaz de synthèse.

Cette thèse a pour objectif de développer de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs pour l'oxydation ménagée du méthane en produits oxygénés et d'évaluer les performances

de divers catalyseurs hétéropolyanioniques vis à vis l'oxydation du méthane qui reste une étape importante et critique. Dans un premier temps, l'étude de la réaction fonctionnalisation du méthane en produits oxygénés a été réalisée sur diverses polyoxométallates afin d'en déterminer les plus actifs. Dans un deuxième temps, Les catalyseurs seront caractérisés avant et après réaction par différentes techniques d’analyses.

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu bibliographique sur l'oxydation partielle du méthane en produits oxygénés. Ainsi, après une présentation générale des procédés industriels de synthèse du méthanol et du formaldéhyde, nous rappellerons les principales données de la littérature concernant l'utilisation des hétéropolycomposés en catalyse d'oxydation, acide et redox.

I.1 INTRODUCTION

Si le méthanol joue un rôle important dans l'industrie, il n'est presque pas utilisé comme vecteur d'énergie (sauf pour les piles à combustible). Classiquement, il est utilisé surtout dans l'industrie chimique, pétrochimique, alimentaire (corps gras insaturés) et dans la production de carburants à faible teneur en soufre.

Le modèle de production d'énergie alternative basé sur le méthanol semble viable au niveau technologique, économique et écologique. Bien qu'aucun procédé direct et efficace de conversion de méthane-méthanol n'ait été encore développé.

A l'exception de la synthèse du chlorométhane et celle de HCN, de CS_2 et de l'acétylène, la plupart des voies de transformation du méthane passent par sa conversion en gaz de synthèse ($CO + H_2$). Malheureusement aucune technologie de substitution n'est actuellement disponible, et toutes les tentatives se heurtent au problème de l'inertie chimique du méthane et aux limitations thermodynamiques peu favorables à sa transformation.

Le manque de réactivité du méthane est dû principalement à l'absence de doublets électroniques et d'orbitales vacantes disponibles sur les liaisons C-H. La forte énergie des liaisons C-H du méthane qui est de 103 kcal.mol-1, provient du faible niveau énergétique

des orbitales σ liantes (HOMO) et du niveau énergétique élevé des orbitales σ^* antiliantes (LUMO).

Pour réussir la conversion du méthane il faudrait donc d'une part trouver un moyen pour activer la liaison C-H et d'autre part opérer en présence d'un cosubstrat qui rend la transformation globale thermodynamiquement favorable. Le tableau I.1 donne les énergies libres de transformation (ramenées à une mole de CH_4) de quelques réactions caractéristiques.

Tableau I.1 Données thermodynamiques sur quelques exemples de transformation du méthane en présence d'oxygène moléculaire

Réactions	**ΔG° (kcal/mol CH_4)**			
$2\ CH_4 + O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + 2\ H_2O$	-34,6	-35,1	-35,8	-36,4
$2\ CH_4 + ½\ O_2 \leftrightarrow C_2H_6 + H_2O$	-18,4	-17,1	-15,8	-14,5
$CH_4 + ½\ O_2 \leftrightarrow CH_3OH$	-25,4	-23	-20,5	-18
$CH_4 + O_2 \leftrightarrow HCHO + H_2O$	-69	-70	-70,8	-71,2

Ce tableau montre que :

- La déshydrogénation du méthane en éthylène ou en éthane est fortement endothermique alors que le couplage oxydant est nettement favorisé.
- L'oxydation du méthane en méthanol ou en formol est très fortement exothermique mais très difficile à limiter à ce niveau, à cause des réactions consécutives qui transforment la majorité des produits en CO_2.

I.2 OXYDATION DIRECTE DU METHANE EN METHANOL ET/OU EN FORMOL

Plusieurs voies ont été explorées et développées pour la conversion du méthane en composants plus valorisables ou en carburants. Ces voies se classent en deux groupes décrits comme procédés indirects et directs [1, 2].

Les procédés indirects consistent à produire du gaz de synthèse (CO et H_2) à partir du méthane, ce mélange est ensuite converti en divers produits allant du méthanol jusqu'aux

essences. Le vaporeformage du méthane [3] est une technologie très développée au niveau industriel et largement utilisée pour la production du gaz de synthèse. C'est à partir de ce mélange H_2+CO qu'il est synthétisé actuellement le méthanol [4]. La production du gaz de synthèse à partir du méthane est endothermique, elle a lieu à haute température et elle est très coûteuse. Il apparaît alors attractif de mettre au point un procédé de conversion directe du méthane en méthanol et/ou en formaldéhyde, sans étape de reformage.

Cependant, un tel procédé ne sera industriellement intéressant que s'il devient économiquement compétitif par rapport au procédé actuel de production du formaldéhyde ou du méthanol à partir du gaz de synthèse. Il a été ainsi estimé que 60 à 70% du coût du procédé de conversion du gaz naturel en méthanol sont liés à la génération du gaz de synthèse par vaporeformage. C'est pourquoi les procédés directs de conversion du méthane en méthanol ou en formaldéhyde présenteraient, sinon une alternative, du moins un complément intéressant aux procédés indirects pour la valorisation du gaz naturel. Si l'application industrielle des procédés indirects est très avancée, la conversion directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde demeure encore au niveau de la recherche fondamentale. Si les premiers catalyseurs proposés pour l'oxydation partielle du méthane en méthanol/formaldéhyde étaient des catalyseurs métalliques [5,6], les études récentes [7-11] se sont rapidement orientées vers l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes. Les auteurs ont proposés un mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane en méthanol/ formaldéhyde basé sur une déshydrogénation suivie de l'insertion de l'oxygène. Ces deux étapes nécessitent des propriétés différentes et des sites actifs différents. Ils observent que pour la fonction de déshydrogénation, les oxydes de Fe et Cu sont les meilleurs tandis que les oxydes contenant V, Mo, Ti et Zn favorisent la fonction d'insertion d'oxygène.

O. Benlounes et all [12] ont examiné une série des composés hétéropolyanioniques, comme catalyseurs pour l'oxydation ménagée du méthane en méthanol et en formaldéhyde. Selon ces auteurs, une sélectivité élevée en méthanol et en formaldéhyde pourrait être obtenus sur les catalyseurs comme $PMo_{11}VO_{40}$, $PMo_{11}FeO_{39}$ ou $SiMo_{11}FeO_{40}$.

Une étude réalisée sur une série de zéolite Fe-HZSM-5 (Si/Fe = 45, 34 et 22) a montré une activité appréciable pour la formation du méthanol et du formaldéhyde [13]. Cette étude a mis en évidence l'effet du rapport Si/Fe. Les meilleures sélectivités en méthanol et en formaldéhyde (16.51% et 25.48% respectivement) sont obtenues pour un rapport Si/Fe = 45, et une conversion en méthane de l'ordre de 11,22% à 650°C.

Dans la littérature, plusieurs catalyseurs d'oxydation ménagée du méthane, à base d'oxydes, ont été décrits et étudiés. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs et les conditions dans lesquelles elles ont été déterminées sont regroupées dans le tableau.I.2 On constate que, dans la plupart des cas, le méthanol ou le formol représentent une fraction notable des produits d'oxydation. Les catalyseurs qui donnent les meilleurs rendements sont à base de phosphates de fer ainsi qu'à base d'oxyde de vanadium. D'ailleurs, ces systèmes (V-Mg-O et $FePO_4$) sont plus actifs et sélectifs dans les réactions d'oxydéshydrogénations des alcanes (ODH) et ont fait l'objet de plusieurs études pendant ces dernières années.

Il a été montré que les catalyseurs de type $FePO_4$, $FeAsO_4$ et $FeSbO_4$ [14] sont les plus appropriés pour la transformation du méthane en produits oxygénés (19% sélectivité méthanol et en 7% formaldéhyde pour une conversion de 15% en CH_4) par rapport au catalyseur Fe-Al-P-O. Caractérisés par la spectroscopie Mössbauer, une corrélation entre la structure et l'activité a montré que le fer dans un environnement tétraédrique ($FePO_4$) et plus actif et plus sélectif en méthanol par rapport à sa forme oxyde (Fe_2O_3, Al_2O_3 et P_2O_5 dans la structure Fe-Al-P-O). Plus le solide est acide, plus l'activité catalytique est grande, lorsque le fer est entouré par les groupements PO_4, AsO_4 ou SbO_4, la force d'acidité du catalyseur augmente et le nombre de sites acides influent considérablement sur la sélectivité en fonctionnalisation du méthane en produits oxygénés.

Plusieurs études et essais de réalisation de la réaction d'oxydation du méthane en méthanol et en formaldéhyde en une seule étape en phase hétérogène ont été rapportés et concernent surtout des catalyseurs oxydes de molybdène ou de vanadium déposé sur des supports acides ou basiques. Bien que les sélectivités en méthanol atteignent 70 % dans

certains cas (O_2 : 3-7%); les faibles conversions obtenues présentent des inconvénients majeurs [15,16].

Tableau.I.2. Principaux catalyseurs testés dans la fonctionnalisation du méthane et leurs propriétés catalytiques

Catalyseur	**Agents oxydants**	**Temp (°C)**	**Conv (%)**	**Sélectivités**		**Réf**
				CH_3OH	**HCHO**	
FeO_x/siO_2	O_2	650	37	-	33	17
$FePO_4$/MCM-41	N_2O	450 (P=34 kPa)	3,38	15,8	34,4	18
V_2O_5-SiO_2	O_2	625	1,87	8.2	25.8	19
Bi-Cs-Mg-Cu-Mo	O_2	480 (P=46 bar)	4,00	22	-	20
Mo-V-Cr-Bi-Si	O_2	490 (P=5 bar)	9,8	14	14	21
Cu–ZnO/Al_2O_3	O_2-NO	550	5,5	21.4	10.1	22
MoO_3	O_2-NO_2	600	10	05	40	23
SiO_2	O_2	625 (P=33 kPa)	6,00	-	18	24
P–Mo–V/SiO_2	O_2	620	4,40	-	55	25
V_2O_5 (homogène)	H_2SO_4 SO_3	180	54,5	83.5	-	26
$H_3PW_{12}O_{40}$(homogène)	CH_3COOH H_2SO_4	280	26,61	97,26	-	27
Au_2O_3+H_2SeO_4 (homogène)	D_2SO_4	180 (P=27 bar)	8,00	77	-	28

Parmi tous les types de catalyseur décrits dans la littérature en catalyse hétérogène, aucun catalyseur n'affiche les performances requises pour une application industrielle, car au moins 10% de conversion pour une sélectivité de 90% pour que le procédé sera rentable. Une voie directe d'oxydation qui produirait du méthanol, a été mise au point par des chercheurs de la société américaine Catalytica. Avec leur procédé, le méthane est transformé en un dérivé méthylé, lui-même ensuite converti en méthanol. Pour réussir cette cascade de réactions, les chercheurs utilisent de l'acide sulfurique pur et du mercure. Ces produits participent à la réaction mais ensuite recyclés. Une partie du méthane est perdue sous forme de gaz carbonique.

Le rendement élevé (43 %) et la température de réaction assez faible (180 °C) sont les grands atouts de cette méthode. L'utilisation de mercure est en revanche un handicap. Même recyclé dans le procédé, ce métal lourd reste une menace permanente pour l'environnement.

La catalyse homogène est maintenant reconnue pour l'oxydation catalytique du méthane en méthanol avec des rendements élevés. Par contre, il n'y a actuellement pas encore de procédés émergents fonctionnant avec des catalyseurs et des agents oxydants non polluants. Tous les catalyseurs revendiqués sont à base de mercure ou du palladium et les oxydants utilisés sont de type H_2SO_4 ou SO_3.

Les changements climatiques, ont engagé de nombreux pays, dans le cadre du protocole de Kyoto à réduire l'ensemble des émissions. Ces engagements se sont traduits par la mise en place de nouvelles directives imposant les limites d'émissions autorisées pour de nombreux polluants et le durcissement des normes déjà existantes. Ces normes imposent l'amélioration des procédés déjà existants ou, si ces dernières ont atteint leurs limites économiques ou technologiques, le développement de nouveaux procédés chimiques propres.

La catalyse hétérogène apparaisse comme une réponse avantageuse à cette problématique. Cependant la principale difficulté en catalyse hétérogène est de trouver un système catalytique performant, fonctionnant dans une gamme étroite de température, afin de limiter une oxydation plus profonde des produits de réaction.

Il s'agit d'un catalyseur de type oxyde de molybdène supporté sur silice $MoOx/SiO_2$ [29], préparé à partir d'acide silicomolybdique déposé sur silice, développé et breveté par le groupe Ueno et al. [30,31]. Néanmoins, ces performances (20% de conversion et 90 % de sélectivité en formaldéhyde) sont attribuées à la stabilisation de l'espèce active sur la silice dans des conditions opératoires particulières qui n'ont jamais pu être reproduites par d'autres équipes malgré de nombreuses tentatives.

Il a été montré que les semi-conducteurs de type p (AgO, Cu_2O, CO, MoO_3, V_2O_5, ….etc.) favorisent l'oxydation sélective du méthane en produits oxygénés tandis que ceux de type n (SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, ZnO, TiO_2, Sb_2O_4, etc.) favorisent l'oxydation totale.

Les différentes espèces d'oxygène adsorbées sur un catalyseur partiellement réduit sont [32]:

$$O_{2(gas)} \rightarrow O_{2(ads)} \rightarrow O_2^- \rightarrow 2O^- \rightarrow 2O^{2-}$$
$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$
$$O_2^- + e^- \rightarrow 2O^-$$
$$O^- + e^- \rightarrow O^{2-}$$

L'élévation en température favorise la formation des espèces O^{2-} par rapport aux O_2^- qui sont responsables de l'oxydation du méthane en CO et CO_2, tandis que les espèces O_2^- favorisent la formation du méthanol ou du formaldéhyde.

C'est en 1987 que les hétéropolyoxométallates [33] ont été utilisés pour la première fois comme catalyseurs d'oxydation du méthane. Lors de cette étude les hétéropolyacides sont supportés sur la silice afin d'augmenter la surface spécifique du catalyseur, O_2 et N_2O on été utilisés comme agent oxydants. Les résultats obtenus ont montrés que les hétéropolyoxométallates ayant la structure de Keggin sont efficace pour l'oxydation partielle du méthane et leurs activités catalytiques dépendent à la fois de la nature de l'atome centrale et de la nature du métal périphérique de l'anion.

Avec le tungstène comme atome périphérique (atome de coordination), la conversion ne dépasse pas 0,5%, le méthanol et le formaldéhyde ont été observés. L'effet de l'atome central dans l'acide tungstophosphorique a été examiné, cependant des différences mineures ont été observées (Tableau I-3). Contrairement à l'acide phosphomolybdique, la conversion est multipliée par 10 lorsque le tungstène est remplacé par le molybdène comme atome de coordination.

Tableau.I.3. Comparaison des Hétéropolyoxometalates dans la réaction d'oxydation du méthane[33].

		Sélectivités (%)			
Catalyseurs[a]	**Conversion (%)**	**CO**	**CO_2**	**CH_2O**	**CH_3OH**
HPW (26,2)	0,40	56,0	44,0	tr	-
HSiW (26,2)	0,35	44,0	56,0	tr	-
HPMo (20,0)	5,1	65,0	22,5	12,0	0,5
HSiMo (19,9)	2,5	56,6	32,3	8,7	0,4

Conditions réactionnelles : T_R 843 K, m.0.35 g, d.30 ml min^{-1}, CH_4 (67%), N_2O (33%).
[a] Le pourcentage de l'acide supporté sur SiO_2. *$P(CH4) = P(N2O)$ = 33.8 kPa

I.3 GENERALITES SUR LES POLYOXOMETALLATES

a) Introduction et objectifs

Les polyoxométallates (POM) sont utilisés en catalyse hétérogène pour leurs propriétés acides et oxydo-réductrices. Parmi ces composés, les hétéropolyanions (HPA) $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$ de structure Keggin sont particulièrement intéressants car actifs dans l'oxydation sélective des alcanes et alcènes. Par ailleurs, les propriétés des HPA peuvent être modulées dans une large gamme en procédant par substitution (atomes addenda, contre-ions) et fonctionnalisation (greffage, cappage) de la structure de Keggin initiale.

L'utilisation d'HPA substitués $PMo_{11}VO_{40}$ ou contenant du vanadium en contre-ions a permis d'obtenir des catalyseurs plus actifs pour l'oxydation de l'isobutane en méthacroléine et acide méthacrylique. La modulation du degré de réduction des POM semble avoir un impact important sur les propriétés catalytiques. Cependant, la nature des sites actifs fait toujours débat, et seule une démarche systématique permettra de rationaliser cet aspect.

Malgré une faible stabilité thermique et une faible surface spécifique, les HPA de type Keggin, en particulier les polyphosphotungstates (HPW), connus pour leur forte acidité, leur activité catalytique d'oxydo-réduction, et leur capacité à adsorber des molécules polaires, méritent d'être testés comme catalyseurs pour la réduction des NO_x et d'oxydation ménagée du méthane.

Les polyoxométallates peuvent être qualifiés d'oxydes métalliques solubles car ils sont de petits fragments d'oxyde chargés négativement. Parmi leurs propriétés intéressantes, citons leur solubilité dans la plupart des solvants courants, leur résistance à l'oxydation, leur capacité à stocker des électrons et les propriétés électrochromes qui en résultent. Ils ont ainsi trouvé des applications multiples en chimie analytique, en catalyse, en médecine et en sciences des matériaux (conducteurs électroniques, protoniques, capteurs).

c) Historique

C’est en 1826 que le premier hétéropolycomposé apparait dans la littérature attribué aux travaux de Berzelius [34], qui a préparé le 12-molybdophosphate d’ammonium à partir des molybdates d’ammonium et d’acide phosphorique.

Les sels d’hétéropolymolybdates de fer et de chrome ont été signalés en 1854 par Struve [35]. L’acide 12-tungstosilicique a été isolé par Marignac en 1862 [36], depuis, des centaines de polyoxométallates ont été synthétisés.

En 1908 Miolati a tenté de donner une interprétation structurale de ces matériaux par l'application de la théorie de la coordination ionique [37]. Cette théorie a été développée par Rosenheim [38,39] dont les contributions ont continués durant le quart de siècle suivant.

En 1929, la théorie Miolati-Rosenheim a été critiquée par Pauling qui a suggéré une structure de cage d'octaèdres MoO_6 rejoint par des sommets dans une coquille enveloppant l’ion PO_4^{3-} [40]. Bien que la proposition de Pauling ait été un pas dans la bonne direction, Hoard [41], employant la technique de diffraction des rayons X, a été incapable de fournir un appui à cette théorie. Les premières informations sur la structure des hétéropolycomposés ont été fournies par Keggin en 1933 [42], en montrant par diffraction des rayons X que les unités octaédriques WO_6 dans $H_3PW_{12}O_{40}$, $5H_2O$ étaient reliés entre eux en partageant des arrêtes et des sommets, depuis cette structure porte le nom d’ion de Keggin, de formule générale $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$. Son travail a été confirmé par Bradley et Illingworth en 1936 [43]. Bien que ces résultats été obtenues par diffraction des rayons X sur poudre, ils ont été largement soutenues par les expériences sur monocristal de Brown et ses collègues dont les résultats ont été signalés en 1977 [44]. Depuis, des structures innombrables ont été synthétisées et caractérisées et par la suite, beaucoup d’autres ions de cette famille ont été découverts, comme l’ion d’Anderson $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$ ou l’ion de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{2-}$ [45].

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 et en particulier, la chimie des polyoxométallates (POMs) [46].

Aujourd'hui, les POMs constituent une immense classe de clusters polynucléaires métal-oxygène **[**47, 48**]** habituellement constitué de Mo, W ou V et des mélanges de ces éléments et d'autres métaux de transition.

Ils ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines comprenant la médecine, la catalyse, la biochimie, les matériaux multifonctionnels, l'analyse chimique… etc [49] .

c) Structure des polyoxométallates

Les polyoxométallates forment un ensemble de composés remarquables par la diversité de leurs structures et propriétés. Ces clusters, de nucléarité variable, sont constitués de métaux (M) des groupes 5 et 6, dans leurs degrés d'oxydation les plus élevés (V(V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI)). On distingue les isopolyanions de formule générale $[M_mO_y]^{p-}$, qui ne renferment aucun autre élément que M et O, des hétéropolyanions $[X_xM_mO_y]^{q-}$ qui renferment un ou plusieurs hétéroatomes X (X = Si, Ge, P, As, Sb, Bi, S, V(V), Co(II), Cu(II), Fe(III), ……etc).

La formule générale des hétéropolyoxométallates est $[X_xM_mO_y]^{p-}$ où M est l'élément constitutif (ou addenda) généralement le Molybdène (Mo^{VI}), Tungstène(W^{VI}) ou le Vanadium (V^{V}) et X l'hétéroatome appelé également atome central.

Les hétéroatomes les plus utilisées sont : le phosphore (P^{V}), l'arsenic (As^{V}), le silicium (Si^{IV}), le germanium (Ge^{IV}) et parfois des métaux de transition voire des lanthanides. L'hétéroatome peut adopter la coordination tétraédrique ou octaédrique. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais il est souvent de 6, 9, 11 ou 12. Les atomes d'oxygène sont organisés autour de l'atome addenda en formant des octaèdres MO_6 (Figure I.1), ces derniers sont reliés entre eux par des sommets, arêtes ou des faces (Figure I. 2).

Figure I.1 : Représentation de la structure octaédrique de l'unité MO_6

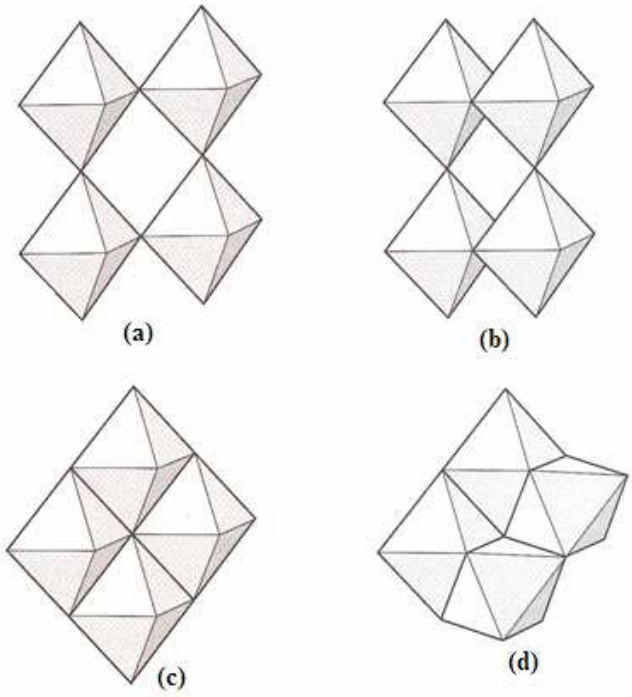


Figure I. 2 Octaèdres reliés par : (**a**) les sommets ;(**b,c**) les arêtes ;(**d**) les faces.

Formule générale des polyoxometallates : $[X_xM_mO_y]^{(-q)}$
X = hétéroatome, B, Al, Si, Ge et P, As (ou) Fe, Mn, Co, Cu et Zn
M = atomes addenda attachés à hétéroatomes par oxygène atomique
Mo, W, V, Ta, Nb, Os
-q = charge varies entre -3 à -28

Critère de l'atome addenda

- Charge élevée (+5 ou +6)
- Rayon biunique : 0.53 Å < r < 0.70 Å
- Nombre de coordination de 4 à 6

- Habilité à former une double liaison avec l'atome d'oxygène.

Un grand nombre de structures différentes peuvent être obtenues en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure ; dont les plus connues sont regroupés dans le tableau I.3.

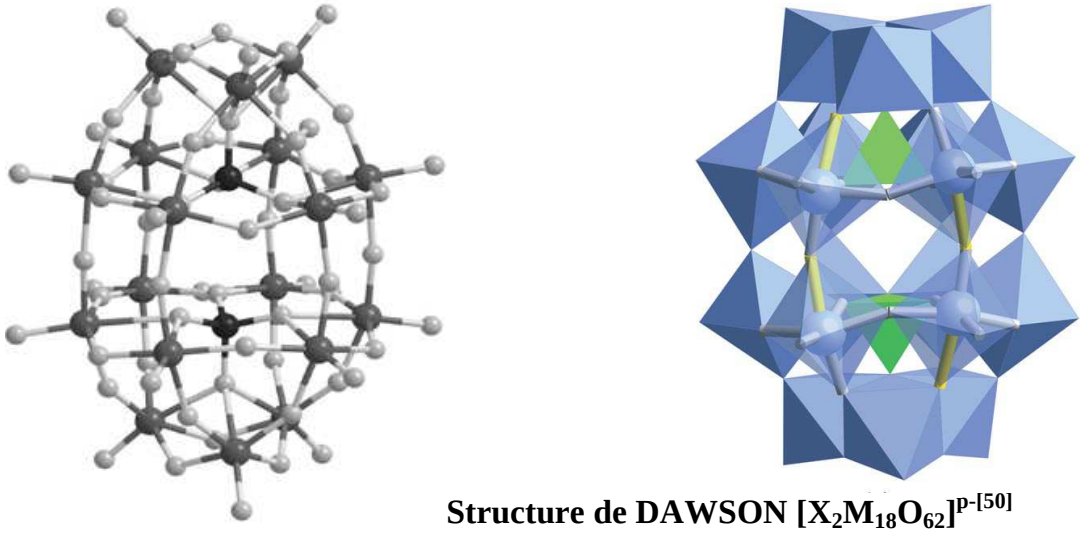
Tableau I.3 : Les différentes familles d'hétéropolyanions

Types	Formule moléculaire	Units	Type de liaisons	Groupe central
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_4
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	M_2O_{10}	Arête	XO_6
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	M_3O_{13}	Arête	XO_6
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	M_2O_9	Face	XO_{12}
Lindqvist	$M_6O_{19}^{r-}$			

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

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

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



Structure de DAWSON $[X_2M_{18}O_{62}]^{p-}$[50]

Figure I. 3 Représentations Polyédrique de certaines structures des POMs

Les hétéropolyanions les plus utilisés en catalyse hétérogène sont ceux ayant la structure de Keggin avec le phosphore comme atome central et les atomes périphériques sont des atomes de molybdène, du tungstène et du vanadium ou des combinaisons de ces derniers.

$PMo_{12}O_{40}^{3-}$
$PW_{12}O_{40}^{3-}$
$PW_{12-x}Mo_xO_{40}^{3-}$
$PW_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$
$PMo_{12-x}V_xO_{40}^{(3+x)-}$
$[XW_{11}M^{m+}(H_2O)O_{39}]^{(n+4-m)}$; $XMo_{11}M^{m+}(H_2O)O_{39}]^{(n+4-m)-}$ M : Cr(III), Fe(III), Co(II), et Ni(II)

La littérature rapporte de nombreuses formulations de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de type Keggin. Les plus actifs sont des composés du types $A_yPMo_{12-x}M_xO_{40}$ (Figure I.4-I.7), A est un cation de type NH_4^+, Cs^+et M= Cu^{II}, Ni^{II}, Fe^{III}. Toutefois, ces composés ne présentent pas un rendement élevé pour une application industrielle.

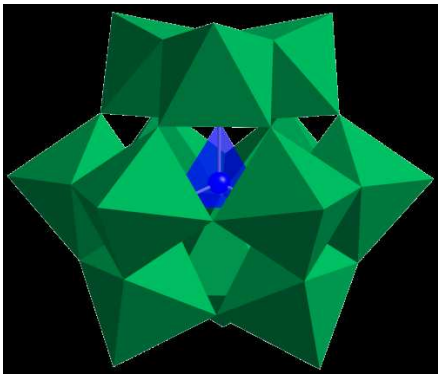


Figure I. 4 : Représentation polyédrique de $A_yPMo_{12}O_{40}$

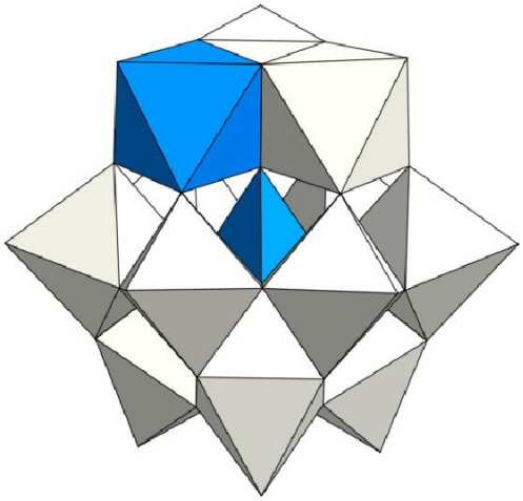


Figure I. 5 : Représentation polyédrique de $A_yPMo_{11}MO_{40}$
(avec M = V^V, Ni^{II}, Co^{III}, Co^{II} , Fe^{III} , Fe^{II} , Cu^{II} ...)

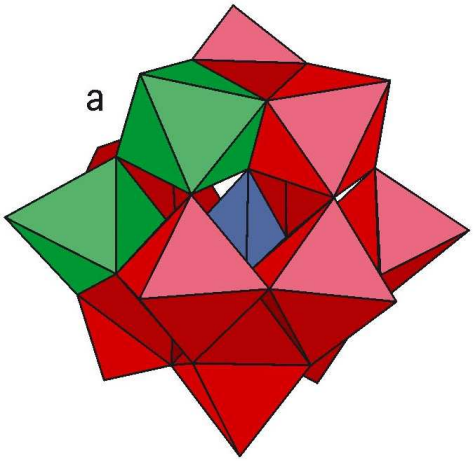


Figure I. 6 Représentation polyédrique de $A_yPMo_{10}M_2O_{40}$
(avec M = V^V, Ni^{II}, Co^{III}, Co^{II} , Fe^{III} , Fe^{II} , Cu^{II} ...)

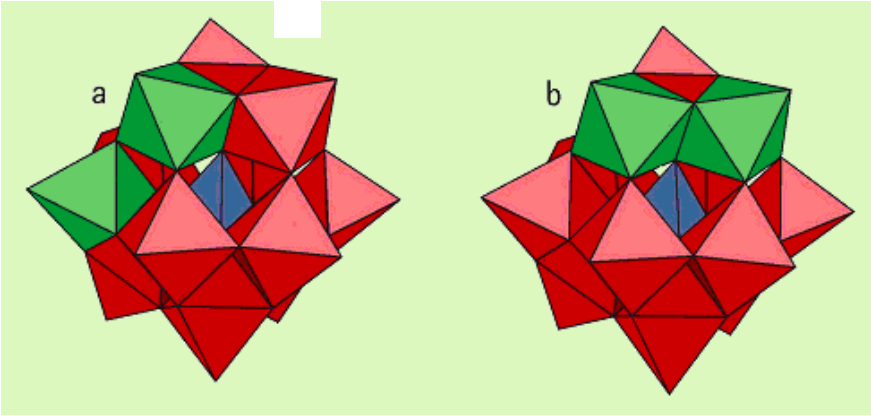


Figure I. 7 Représentation polyédrique des isomères (a et b) de $PW_{10}Cu_2O_{40}$.

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. 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 constituant respectivement **[15]**. Seul 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 sur la figure I. 8.

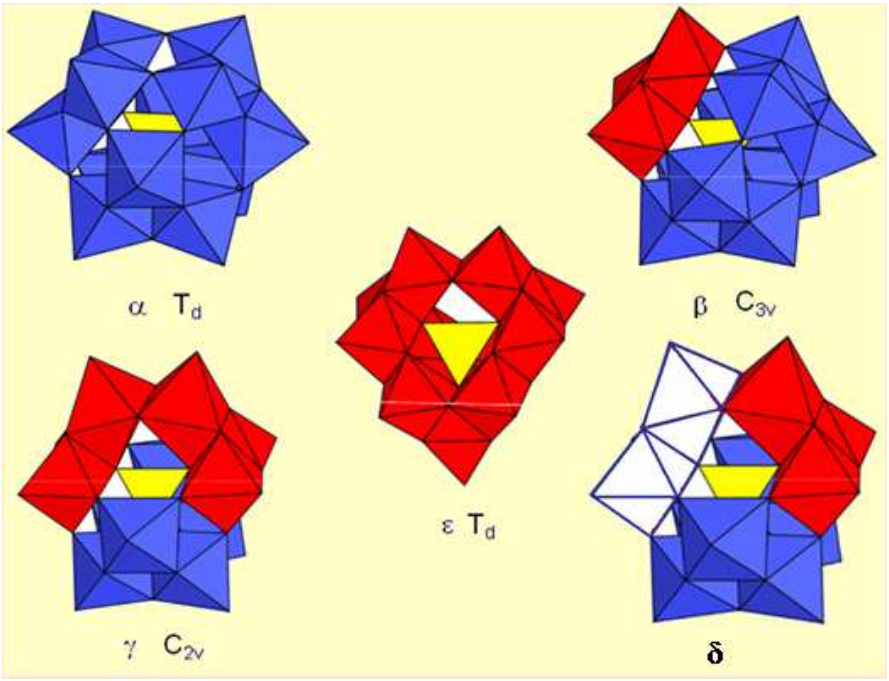


Figure I. 8 Les différents isomères de l'anion $(XM_{12}O_{40})^{n-}$

Dans la structure de Keggin les positions des atomes métalliques sont généralement équivalentes alors que celles des atomes d'oxygène ne le sont pas (Figure I.9).

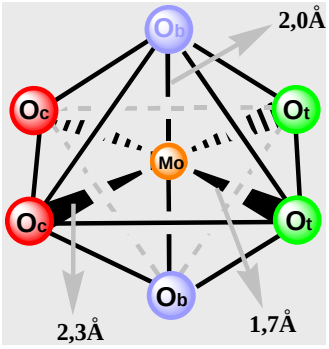


Figure I.9 Distance des liaisons d'oxygène dans l'octaèdre MO_6

La structure de l'anion de Keggin peut être décrite à partir d'un tétraèdre central $(XO_4)^{n-}$ entouré de douze octaèdres MO_6 en quatre groupes de trois octaèdres MO_6. Trois octaèdres MO_6 forment par mise en commun d'arrêtes un groupement M_3O_{13}, ces derniers (M_3O_{13}) sont assemblés par mise en commun de sommets (Figure I.10).

Dans cette structure, on distingue 4 types d'oxygène:

- 4 oxygènes O_a communs au tétraèdre central XO_4 et à 3 octaèdres MO_6 partageant les arrêtes. Ils assurent la liaison entre l'hétéroatome X et 3 atomes métalliques d'un groupement M_3O_{13}.
- 12 oxygènes O_b communs à 2 octaèdres partageant un sommet assurant la liaison M-O-M entre deux groupements M_3O_{13}.
- 12 oxygènes O_c communs à 2 octaèdres partageant une arrête assurant la liaison M-O-M à l'intérieur d'un groupement M_3O_{13}.
- 12 oxygènes O_t chacun est lié par une double liaison à un atome métallique.

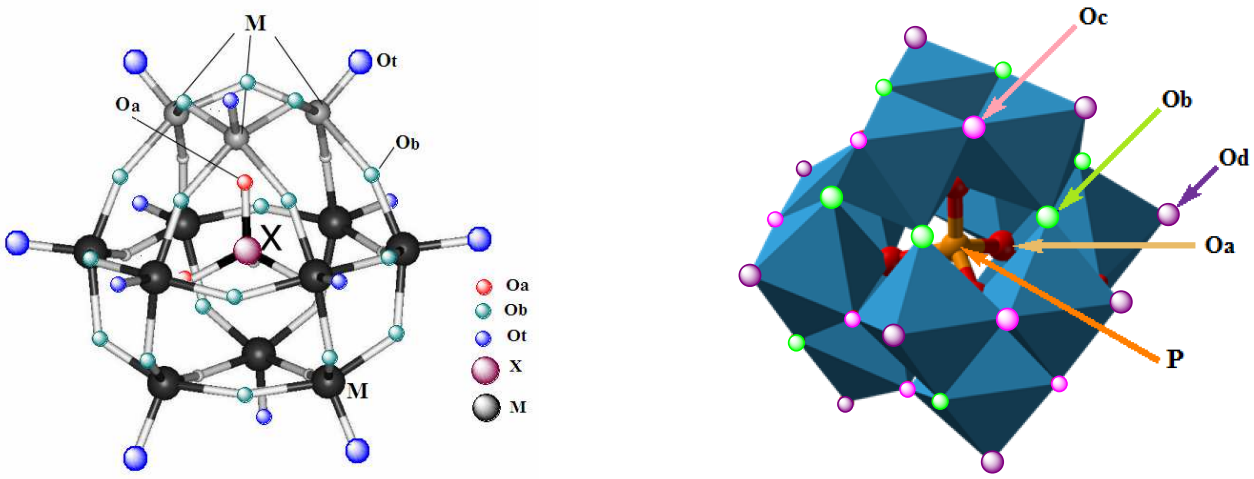


Figure I.10 Les différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

d) Structure secondaire

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.

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 ou à quatre d'eau pour former des pont dihydroxonium $H_5O_2^+$ ou tétrahydroxonium $H_9O_4^+$ entre les différentes unités de Keggin (Figure I.11). 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.

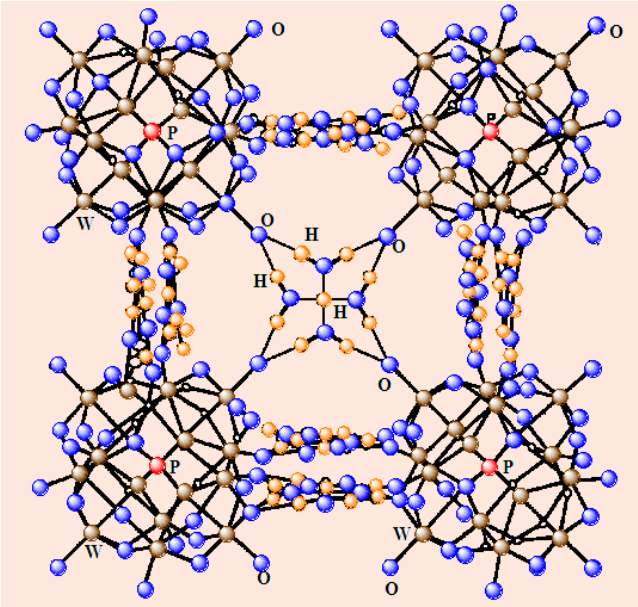


Figure I. 11 Structure secondaire des hétéropolyacides.

I.4 PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DES HPA

a) Acidité de Brönsted

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion (Figure I.12).

Les protons peuvent être directement les contre-ions ; c'est le cas des hétéropolyacides ou des sels acides mixtes. Ils peuvent se former durant la dissociation de l'eau coordonée ou lors de la réduction des ions métalliques par le dihydrogène. L'évaluation de l'acidité des HPA à l'état solide à l'aide de la fonction de Hammett

indique une valeur de l'ordre de -13,2 pour $H_3PW_{12}O_{40}$, indiquant le caractère superacide de certains composés.

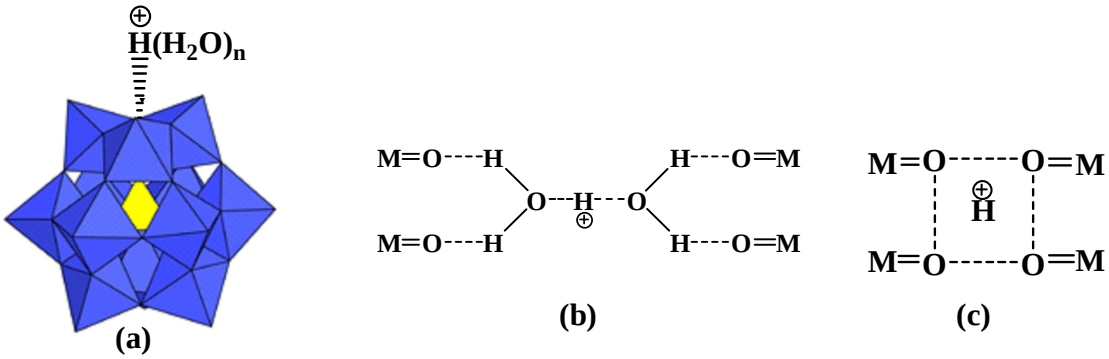


Figure I. 12 Les protons acides des hétéropolyacides : (a) HPA en solution ; (b)-HPA à l'état solide hexahydraté ; (c)-HPA à l'état solide bihydraté[51]

b) Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation ; plus le cation est électropositif, plus l'acide est fort et dur.

I.5 PROPRIETES OXYDOREDUCTRICES DES HPA

En solution, les polyoxométallates sont des espèces capables d'échanger des électrons en plusieurs étapes multiélectroniques réversibles. Le mécanisme de réduction de la structure Keggin peut faire intervenir jusqu'à 6 électrons sans modification notable de la structure primaire. Les propriétés oxydoréductrices ont été très étudiées par des méthodes polarographiques. A l'aide des courbes d'intensité-potentiel, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation.

La réduction augmente la charge négative de l'anion et par conséquence sa basicité, et s'accompagne d'une protonation comme le montre le schéma ci-dessous :

$$(PMo_{12}O_{40})^{3-} + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow (H_2PMo_2{}^{V}Mo_{10}{}^{VI}O_{40})^{3-}$$

Les propriétés redox sont fonction, en autres de la nature de l'addenda et de l'hétéroatome. Le potentiel d'oxydoréduction de la première étape de réduction diminue dans l'ordre suivant : V > Mo > W.

Les composés de structure de type Keggin réduits sont en général des ions à valence mixte, présentant le même atome métallique à deux degrés d'oxydation différents. Cet état de valence mixte s'accompagne d'une forte mobilité électronique conduisant à l'apparition dans le spectre électronique de transitions de faibles énergies entre 650 et 1200 nm. Des réductions par des agents chimiques ont été étudiées sur $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ comme avec des cations tels que Sn(II), Ti(III) ou Cr(II). Le remplacement d'un ou plusieurs atomes de molybdène par le cation métallique est alors observé [52]. Des réductions à partir de métaux comme le cuivre, le fer ou l'aluminium sont possibles car ces métaux présentent des couples redox de potentiels électrochimiques très inférieures aux potentiels d'oxydoréduction des HPA.

I.6 CARACTERISTIQUES DE LA SURFACE DES HPA

a) Acidité superficielle

La surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide des produits formés pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits. Les hétéropolycomposés présentent une acidité de Brönsted qui est fonction des ions métalliques en position anionique et cationique, du degré de neutralisation (salification) et du degré de réduction. Ceci peut favoriser la désorption des produits. Ils peuvent également présenter, après formation d'une lacune oxo, une acidité de type Lewis.

b) Disponibilité superficielle d'espèces oxygènes mobiles

La disponibilité d'espèces oxygène mobiles à la surface des catalyseurs permet l'insertion nucléophile dans l'hydrocarbure activé. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une

réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation ou une décomposition structurale, le catalyseur doit se réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer de surface perdu. Le solide doit donc avoir aussi pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces O^{2-}. Le catalyseur doit donc posséder des éléments susceptibles d'une telle activation. Les hétéropolycomposés phosphomolybdique (PMo_{12}) sont très étudiés dans la littérature, en raison de la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés phosphotungstique (PW_{12}) ou ceux de la série $SiMo_{12}$ et SiW_{12}. Pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation de vanadium et de cuivre pour modifier le comportement catalytique de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$. Le cuivre et le vanadium, tous deux, sont connus pour influencer fortement les propriétés redox du composé de départ et ainsi modifier les intéractions avec l'hydrocarbure qui implique un changement de l'état d'oxydation.

Par ailleurs, une forte mobilité d'espèces O^{2-} en provenance de l'hétéropolycomposés peut entraîner son évolution irréversible vers des espèces polyoxo, soit inactives, soit trop oxydantes. Dans toutes les réactions d'oxydation ménagée, le degré d'oxydation de la surface du catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une rapide oxydation de tous les intermédiaires, mais il doit être aussi bas pour éviter la combustion totale. C'est pourquoi il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène.

I.7 LES HETEROPOLYANIONS EN CATALYSE D'OXYDATION HETEROGENE

De par leurs propriétés, les polyoxométallates sont d'excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène.

Les réactions en phase hétérogène nécessitant des sites acides font généralement intervenir des hétéropolyacides à base de tungstène. En effet, leur forte acidité confère aux hétéropolycomposés une aptitude particulière pour la catalyse de déshydratation,

d'alkylation, d'isomérisation et d'acylation. Un des grands domaines de recherche des polyoxométallates en catalyse hétérogène et celui de l'activation des alcanes légers. De nombreuses réactions d'oxydation sont également catalysées par les hétéropolycomposés, notamment les réactions de déshydrogénation et d'oxydéshydrogénation. Les quelques réactions, qui ont été étudiées en catalyse hétérogène, sont les suivantes :

- ammoxydation de l'isobutène en méthacrylonitrile
- oxydation du butène et du n-butane en anhydride maléique
- oxydation de l'acroléine en acide acrylique
- oxydation du crotonaldéhyde en furanne
- oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique
- oxydation du propane en acide acrylique
- oxydation de l'isobutane en acide méthacrylique

Les procédés industrialisés, utilisant les hétéropolycomposés comme catalyseurs sont regroupés dans le tableau I.4.

Tableau I.45 Les différents procédés industriels catalysés par les hétéropolyacides[53]

Réaction	Catalyseur	Type	Année
$H_2C{=}CH{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow H_3C{-}\underset{\displaystyle OH}{CH}{-}CH_3$	$H_4SiW_{12}O_{40}$	Homogène	1972
$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CHO + O_2 \longrightarrow H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}COOH$	Mo-V-P-HPA	Hétérogène	1982
$H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow (H_3C)_3C{-}OH$	$H_3PMo_{12}O_{40}$	Homogène	1984
$H_3C{-}HC{=}CH{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow H_3C{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$	$H_3PMo_{12}O_{40}$	Homogène	1989
$\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle R}{}}C{=}O + NH_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle R}{}}C{=}NH$	HPA supporté	Hétérogène	1996
$H_2C{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow H_3C{-}COOH$	$Pd\text{-}H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	Hétérogène	1997
$H_2C{=}CH_2 \quad H_3C{-}COOH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}OOC\text{-}CH_3$	$H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$	Hétérogène	2001

I.8. MISE EN EVIDENCE DE LA PHASE CATALYTIQUE ACTIVE

Différents types de site sur les catalyseurs à base de molybdène supporté sur silice ont été décrits dans la littérature comme actifs pour l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Le rôle joué par ces diverses espèces reste un sujet d'interprétations divergentes.

De nombreuses publications [54-59] proposent que le site actif pour la formation du formaldéhyde est l'espèce monomérique fortement dispersée pentaédrique $(SiO)_4M=O$ ou tétraédrique $(SiO)_2M(=O)_2$, et en particulier ses groupements terminaux Mo=O. A haute teneur en molybdène, les espèces polymolybdate et les clusters de MoO_3 sont identifiés comme les sites d'oxydation profonde. Smith et al [60] suggèrent également le rôle fondamental joué par le site Mo=O dans son étude sur MoO_3. Deux catalyseurs ont été préparés de manière à exposer préférentiellement soit le plan basal (010) soit le plan latéral (001), et leurs performances catalytiques comparées. Les auteurs proposent alors que les sites Mo=O, résidant préférentiellement sur le plan latéral, sont actifs et sélectifs, alors que le site Mo-O-Mo, principalement sur le plan basal, contribue à l'oxydation totale du méthane.

Certains auteurs, après étude de la nature des espèces présentent en surface de catalyseurs MoO_3/SiO_2 et après identification de l'acide silicomolybdique pour certains d'entre eux, ont pu corréler le rendement et la sélectivité en formaldéhyde avec la présence d'acide silicomolybdique sur ces catalyseurs. Ainsi, il est proposé que l'espèce active et sélective est l'acide silicomolybdique [61-63]. Ueno et al. suggèrent également l'importance de l'acide silicomolybdique dans l'oxydation partielle du méthane. Les sites acides des molécules d'acide silicomolybdique permettraient l'activation du méthane pour la production du méthanol. La conversion du méthanol en formaldéhyde se ferait sur les particules de β-MoO_3, formées à partir d'anions polymolybdates issus de la décomposition de l'acide silicomolybdique. Les deux espèces acide silicomolybdique et β-MoO_3 coexisteraient en équilibre grâce aux conditions particulières de réaction (montée en température rapide et pression partielle en vapeur d'eau élevée). Ainsi, il est proposé

que les vitesses de chauffage élevées favoriseraient la formation et la stabilisation, à partir de l'acide, de cristallites dispersées de β-MoO_3 sur le support silicique. Les cristallites d'oxyde de molybdène, en présence d'un excès de vapeur d'eau généreraient de nouveau l'acide silicomolybdique. Les vitesses de chauffage lentes engendreraient la formation de gros cristaux de α-MoO_3 sur lesquels ont lieu la dégradation des composés oxygénés et probablement l'oxydation du méthane en COx [64].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIES

[1] J. M. Fox; Catal. Rev. Sci. Eng. , 35, (1993) 169.

[2] J. Zaman; Fuel Proceeding Technology, 58, (1999) 61.

[3] J. W. M. H. Geerts, J. H. B. J. Hoebink, K. Vander Wiele; "Methanol from Natural Gas: Proven and New Technologies"; Catal. Today. 6 (1990) 613.

[4] M. J. Brown, N. D. Parkyns; Catal. Today. 8 (1991) 305.

[5] C.F.Cullis, D.E.Keene, D.L.Trimm; Journal of Catalysis 19 (1970) 378.

[6] R.S.Mann, M.K.Dosi, J. Chem. Technol. Biotechnol., 29, (1979) 467.

[7]: Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyma, T. Kobayashi; Appl. Catal. A254 (2003) 45.

[8] R. G. Herman, Q. Sun, C. Shi, K. Klier, C. B. Wang, H. Hu, I. E. Wachs, M. M. Bhasin; Catal. Today. 37 (1997) 1.

[9] K. Kaluchi, B. Michalkiewicz; Pol. J. Chem. Technol 2 (2000) 17.

[10] H. Kudo, T. Ono; Appl. Surf. Sci. 121/122 (1997) 413.

[11] A. deLucas, J. L. Valverde, L. Rodriguez, P. Sanchez, M. T. Garcia; Appl. Catal. 203 (2000) 81.

[12] O. Benlounes, S. Mansouri, C. Rabia, S.Hocine, Journal of Natural Gas Chemistry 17 (2008) 309-312

[13] Beata Michalkiewicz; Applied Catalysis A: General 277 (2004) 147-153

[14] Ye Wang, Kiyoshi Otsuka; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 111 (1996) 341-356

[15] Liu, H. F., R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, and J. H. Lungsford; J Am Chem Soc 106 (1984) 4121.

[16] Zhen, K. J., M. M. Khan, C. H. Mak, K. B. Lewis, and G. A. Somorjai, J. Catal., 94 (1985) 501.

[17] F. Arena, T. Torre, A. Venuto , F. Frusteri, A. Mezzapica and A. Parmaliana, Catalysis Letters Vol. 80, N° 1-2 (2002) 69-72

[18] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang, H. Wan; Journal of Catalysis 217 (2003) 457-467

[19] C.B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J. E. Roberts; Applied Catalysis A: General 247 (2003) 321–333

[20] H. S. Hahm, E. S. Park, H. J. Cheon, Y. K. Kim, Y. S. Lim, M. S. Kim and H. S. Park; Journal of Chemical Engineering of Japan 37 (2) (2004) 152-157.

[21] Q. Zhang, D. He, Z. Han, X. Zhang, Q. Zhu; Fuel 81 (2002) 1599-1603.

[22] T. Takemoto, D. He, Y. Teng, A. Nakayama, K. Tabata and E. Suzuki; Journal of Catalysis 198 (2001) 109-115.

[23] T. Takemoto, K. Tabata, Y. Teng, L. Dai, E. Suzuki; Catalysis. Today 71 (2001) 47-53.

[24] L. R. McCormick, M. B. Al-Sahali, G. O. Alptekin; Applied Catalysis A: General 226 (2002) 129-138.

[25] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, S. Xie, H. He; Applied Catalysis A: General 329 (2007) 148–155.

[26] L. Chen, B. Yang, X. Zhang, W. Dong, K. Cao, X. Zhang; Energy and Fuels.20 (2006) 915-918.

[27] X. Zhang, L. Chen, X. Zhang, W. Dong; Chemical Engineering Tianranqi Huagong 31(2) (2006) 44-48.

[28] C. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov ; Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 4626-4629

[29] A.Kido, H.Iwamoto, N.Azuma, A.Ueno; Catalysis Surveys from Japan, 6 (1/2) (2002) 45.

[30] K.Aoki, N.Azuma,T.Sugino, A.Ueno; EP1038578 (2000) attribué à l'Université De Shizuoka.

[31] K.Aoki, N.Azuma,T.Sugino, A.Ueno; EP1138380 (2001) attribué à l'Université De Shizuoka.

[32] A. Soares, M. Farinha Portela, A. Kiennemann, L. Hilaire, J.M. Millet; Applied Catalysis A: General 206 (2001) 221-229.

[33] S. Kasztelan and J. B. Moffat; J. Catal. 106 (1987) 512.

[34] J. Berzelius, Pogg; Ann. Phys. Chem. 6 (1826).369- 380.

[35] H. Struve; J. Prakt. Chem. 55 (1854) 888.

[36] C. Marignac; J. Prakt. Chem. 77 (1862) 417

[37] A. Miolati and R. Pizzighelli, J. Prakt. Chem. 77, (1908) 417.

[38] A. Rosenheim, J. Jaenicke, Z. Anorg; Allg. Chem. 100 (1917) 304.

[39] Rosenheim, A. Handbuch der Anorganischen Chemie. Vol. IV, Part 1. Abegg, R.; Auerbach, F. Eds. Hirzel Verlag, Leipzig, (1921) 977-1064.

[40] Rosenheim A. Z Anorg Chem 4 (1893)352.

[41] J. L. Hoard; Z. Kristillogr. 84 (1933) 217.

[42] J. F. Keggin, Nature 131, 968 (1933); 132, (1933)351; Proc. R. Soc. London Ser. A 144 (1934) 75.

[43] A. J. Bradley and J. W. Illingworth; Proc. R. London Ser. A 157 (1936) 113.

[44] G. M. Brown, M. R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H. A. Levy; Acta Crystallogr. B 33 (1977) 1038.

[45] M. Pope, Springer-Verlag, New-York, (1983).

[46] a) P. Souchay; Masson (1945); b) P. Souchay; Ann. Chim. 19 (1943) 102;
c) P. Souchay; Talanta 12 (1965) 1187; d) P. Souchay, R. Massart, G. H ervé, Rev. Polarogr; 14 (1967) 270**.**

[47] M. T. Pope; Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer-Verlag, Berlin. (1983).

[48] M. T. Pope, A. Müller; A. Angew. Chem. Int. Ed. Eng. (1991) 30- 34.

[49] D. B. Dubovik ; Journal of Analytical Chemistry. 58 (9) (2003) 802-819.

[50] B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, and R. Thouvenot; Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 5001-5013.

[51] Ivan V. Kozhevnikov; Catal. Rev. Sci. Eng. 37(2) (1995) 311.

[52] R. Massart, M. Fournier, P. Souchay, C. R. Acad.Sc. Paris, Vol. 267, 1805, (1968)

[53] Kozhevnikov IV. Catalysts for fine Chemicals Vol.2, Catalysis by Polyoxometalates. Wiley Chichester, England, 2002.

[54] A.Erdohelyi, K.Fodor, R.Nemeth, A.Hancz, A.Osko, J. Catal., 199 (2001) 328.

[55] A. de Lucas, J.L. Valverde, L. Rodriguez, P. Sánchez, M.T. Garcia; Appl. Catal. A : General 203 (2000) 81.

[56] S. Miao, L. Liu, Y. Lian, X. Zhu, S. Zhou, Y. Wang, X. Bao; Catal. Lett. 97 (2004) 209.

[25] A. Parmaliana, F. Arena, V. Sokolovskii, F. Frusteri, N. Giordano; Catal. Today, 28 (1996) 363.

[57] L.-X. Dai, Y.-H. Teng, K. Tabata, E. Suzuki, T. Tatsumi, Micro, Meso. Mater., 44-45 (2001) 573.

[58] A. Antinolo, P. Canizares, F. Carrello-Hermosilla, J. Fernandez-Baeza, F.J. Funez, A.de. Lucas, A. Otero, L. Rodriguez, J.L.Valverde; Appl. Catal. A : General, 193 (2000) 139.

[59] I.E.Wachs; Catal. Today, 27 (1996) 437.

[60] M.R. Smith, U.S. Ozkan; J. Catal. 142 (1993) 226.

[61] S. Kasztelan, J.B. Moffat; J. Catal. 112 (1988) 54.

[62] S. Kasztelan, J.B. Moffat; J. Catal. 106 (1987) 512.

[63] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat; J. Catal., 112 (1988) 320.

[64] T. Sugino, A. Kido, N. Azuma, A. Ueno, Y. Udagawa; J. Catal., 190 (2000) 118.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYOXOTUNGSTATES, PRECURSEURS D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

II POLYOXOMETALLATES DE TYPE PHOSPHOTUNGSTATES

II. 1 SYNTHESE DU POLYANION LACUNAIRE $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$, 14 H_2O (Noté KPW_{11})

Le polyanion **[**$\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]^{7-}$ présenté sur la figure II.1 et préparé selon le mode décrit dans la littérature [1], il dérive formellement de l'espèce complète **[**$\alpha\text{-}PW_{12}O_{39}]^{3-}$ par perte d'un fragment $(W{=}O)^{4+}$. Il possède la symétrie Cs, et le plan de symétrie σ_d bissecte de la lacune.

Figure II.1 Représentation polyédrique de l'anion $[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]^{7-}$

Préparation

A une solution de $Na_2WO_4.2H_2O$ (181,1g, 550 mmol, 11éq) dans 300 ml d'eau distillée, 50 mL d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 1 $mol.L^{-1}$ (50 mmol, 1éq) et 88 mL d'acide acétique glacial sont progressivement ajoutés. La solution est alors portée à reflux pendant 1h. Après ajout de 60 g de KCl (805 mmol, 16 éq), un fin précipité blanc de $K_{7-x}Na_x$**[**$\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$, $14H_2O$ se dépose lors du retour à la température ambiante. Le précipité est filtré puis lavé à l'éthanol froid et à l'éther diéthylique. La poudre est alors redissoute dans un minimum d'eau et reprécipitée par ajout de 28 g de KCl. Le solide obtenu est filtré sur frité et lavé à l'éthanol froid et séché à l'éther diéthylique et identifié comme étant $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$ (139 g, n=87%) RMN $^{31}P(D_2O)$: δ=-10, 35 ppm ; IR (KBr, cm^{-1}) : ν= 1084 (m), 1041 (m), 950 (f), 899 (m), 860 (f), 808 (f) ; 755 (ép), 736 (f), 628 (ép) 592 (f), 510 (f), 409 (f), 352 (m), 327 (ép), 302 (f)

II.2 SYNTHESE DES POLYOXOTUNGSTATES $Cs_n[\alpha\text{-}PW_{11}M(H_2O)\ O_{39}].\ X\ H_2O$

La méthode de préparation des polyoxotungstates $Cs_n[\alpha\text{-}PW_{11}M(H_2O)\ O_{39}]$,X H_2O est celle décrite dans la littérature [2, 3, 4,5].

Dans tous ce chapitre on notera les polyanions: $Cs_5PW_{11}Cu(H_2O)O_{39}$, XH_2O $Cs_5PW_{11}Ni(H_2O)O_{39}$, XH_2O; $Cs_5PW_{11}Co(H_2O)O_{39}$, XH_2O; $Cs_4PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}$. XH_2O; $Cs_5PW_{11}Mn(H_2O)O_{39}$, XH_2O; par leur abréviations respectives : $CsPW_{11}Cu$, $CsPW_{11}Ni$, $CsPW_{11}Co$, $CsPW_{11}Fe$, $CsPW_{11}Mn$.

a) Synthèse de $CsPW_{11}Cu$:

A une solution de $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$. 14 H_2O **(**3 g, 0,937 mmol) dans l'eau distillé on ajoute $Cu(NO_3)_2$, $4H_2O$ (0.24g, 1,03 mmol). La couleur de la solution tourne instantanément vers le vert, une solution de CsCl (1,7g, 10,1 mmol) dans un minimum d'eau est ajouté, un précipité se forme immédiatement qui est filtré sur frité et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1).

b) Synthèse de $CsPW_{11}Ni$:

A une solution de $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$. 14 H_2O **(**3 g, 0.937mmole) dans l'eau distillé on ajoute (0,29g, 1,03 mmol) de $Ni(NO_3)_2$. $6H_2O$. La couleur de la solution tourne instantanément vers le vert, une solution de CsCl (1,7 g, 10,1 mmol) dans un minimum d'eau est ajoutée, un précipité se forme immédiatement qui est filtré sur frité et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1).

c) Synthèse de $CsPW_{11}Co$:

A une solution de $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$. $14H_2O$ **(**3 g, 0,937mmol) dans l'eau distillée on ajoute $Co(NO_3)_2$. $4H_2O$ (0,29 g, 1 mmol) la couleur de la solution tourne instantanément vers le violet, une solution de CsCl (1,7 g, 10,1 mmol) dans un minimum d'eau est ajoutée, un précipité se forme immédiatement qui est filtré sur frité et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1)

d) Synthèse de $CsPW_{11}Fe$:

A une solution de $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$. $14H_2O$ **(**3 g, 0,937 mmol) dans l'eau distillé on ajoute $Fe(NO_3)_3$. $4H_2O$ (0,204 g, 1,03 mmol) la couleur de la solution tourne instantanément vers le jaune, une solution de CsCl (1,7g, 10,1 mmol) dissoute dans un minimum d'eau est ajoutée, un précipité se forme immédiatement qui est filtré sur frité et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1)**.**

e) Synthèse de $CsPW_{11}Mn$:

A une solution de $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$. H_2O (3 g, 0,937 mmol) dans l'eau distillé on ajoute $MnCl_2$. $4H_2O$ (0.204 g, 1,03 mmol). La couleur de la solution tourne instantanément vers orange, une solution de CsCl (1,7g, 10,1 mmol) dans un minimum d'eau est ajoutée, un précipité se forme immédiatement qui est filtré sur frité et lavé à l'aide d'un mélange eau /éthanol (1/1).

II.3 CARACTERISATION DES POLYANIONS $CsPW_{11}M$:

II.3.1 Caractérisation à l'état solide

a) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service d'analyse central du CNRS (Vairnaison, France). La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques montrent qu'il ya un excès de phosphore et tungstène ce qui est plus tard expliqué par RMN de ^{31}P par un excès de polyanion lacunaire non saturé par l'introduction d'un ion métallique.

$CsPW_{11}Cu$

Elément	% théorique	% expérimental
H	0,058	0,1
Cs	19,41	18,22
Cu	1,85	1,74
P	0,90	1,15
W	59,07	56,48
O	18,69	19,23

$CsPW_{11}Ni$

Elément	% théorique	% expérimental
H	0,11	0,33
Cs	19,33	17,60
Ni	1,7	1.67
P	0,90	1.12
W	58,84	53,20
O	19,1	14,87

$CsPW_{11}Co$

Elément	% théorique	% expérimental
H	0,17	0,26
Cs	19,23	18,55
Co	1,70	1,57
P	0,89	1,11
W	58,53	57,31
O	21,90	20,89

$CsPW_{11}Mn$

Elément	% théorique	% expérimental
H	0,23	0,35
Cs	19,15	18,65
Ni	1.58	1.70
P	0.89	1,15
W	58,30	56,66
O	19, 83	20, 05

$CsPW_{11}Fe$

Elément	% théorique	% expérimental
H	0,18	0.38
Cs	16,01	15.43
Fe	1.68	1.62
P	0,93	1,18
W	60,93	58.70
O	20,24	21,56

b) Caractérisation par spectroscopie infra rouge

Les polyoxotungstates présentent des bandes caractéristiques dans la région 1000-700 cm^{-1}, ces bandes sont liées aux vibrations de liaisons W=O et W-O-W **[6,7] ;** Les spectres infrarouges sont représentés sur la figure II.1 et les fréquences de ces bandes sont attribuées dans le tableau II à partir des donnés de la littérature.

La position de la bande $\nu_s W{=}O_d$ est déplacées vers les basses fréquences par rapport à celle de l'acide dodécaphosphotungstates $H_3PW_{12}O_{40}$ saturé ce qui est due à l'augumentation de la charge négative du polyanion qui passe de -3 à -7 et -5 ou -4 respectivement pour, $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_7PW_{11}O_{39}$ et $Cs_5PW_{11}M(H_2O)O_{39}$ (M= Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II} et Mn^{II}) ou $Cs_4PW_{11}Fe(H_2O)O_{39}$ (Fe^{III}).

la bande liée aux vibration phosphore-oxygène ν_{as}(P-O) est la plus informative dans un spectre d'un tungustophosphate**.** Dans le cas de l'anion de Keggin saturé $[PW_{12}0_{40}]^{-3}$, la vibration de la liaison P-O_a du tétraèdre central PO_4 donne une seule bande vers 1080 cm^{-1}, cette bande est éclatée dans le cas du lacunaire $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et quelque anions de la série $[PW_{11}M(H_20)0_{39}]^{(7-m)-}$ (m= degré d'oxydation de M). Généralement la valeur d'éclatement $\Delta\nu$ (la différence des deux bandes de vibration des deux modes de vibration ν_1 ν_2 du tétraèdre PO_4) et plus faible dans le cas d'anions substitués par des métaux de transition. Ce qui est interprété par la baisse de symétrie qui passe de la symétrie T_d dans le cas $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ à C_s dans le cas de l'anion $PW_{11}O_{39}^{7-}$ [6,7], le même phénomène a été observé pour les composés $CsPW_{11}Co$, $CsPW_{11}Mn$ et $CsPW_{11}Cu$ [8], par contre on retrouve une seule bande pour les composés [9,10] $CsPW_{11}Fe$, $CsPW_{11}Ni$ ce qui est due probablement à la reprise de la symétrie T_d dans le cas de ces derniers composés

La valeur de $\Delta\nu_{as}$P-O_a des polyanions $[PW_{11}M(H_20)0_{39}]^{5-}$ (M=Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{II}) et plus élevée par rapport à celle du lacunaire $PW_{11}O_{39}$ à cause de la distorsion de l'octaèdre MO_6 (effet de Jahn-Teller) [6].

De plus, la comparaison des spectres infrarouges des espèces $CsPW_{11}M$ par rapport au lacunaire $PW_{11}O_{39}$ montrent un déplacement des fréquences vers le plus grand nombre d'onde (tableau II.1) lorsqu'on introduit un ion métallique dans la lacune ce qui est en accord avec la saturation partielle du polyanion lacunaire.

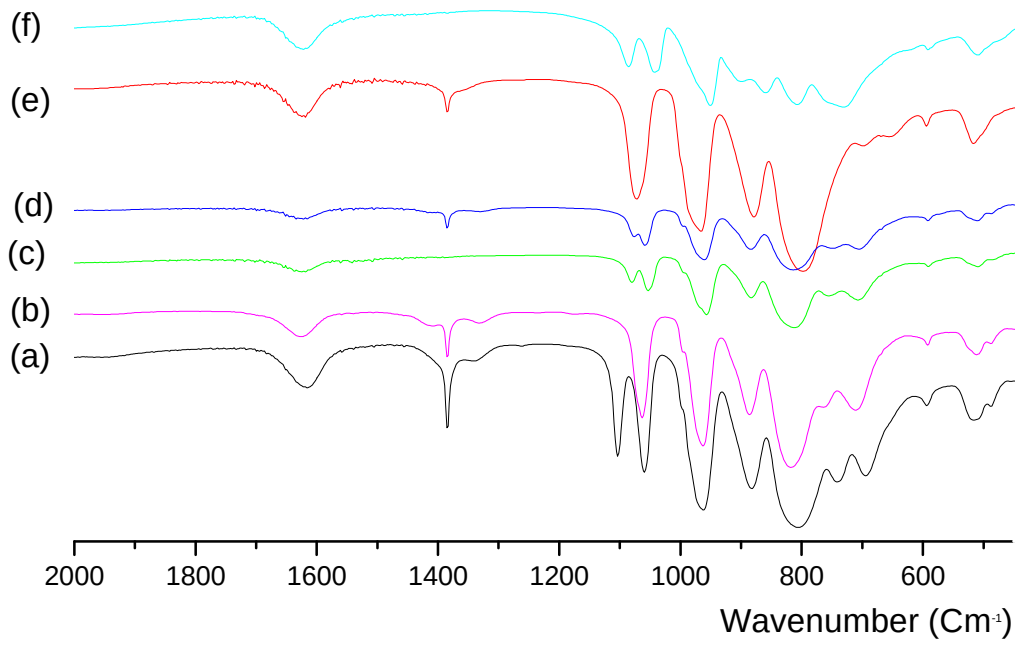


Figure II.2 Spectres infrarouge de (a) $CsPW_{11}Cu$, (b) $CsPW_{11}Ni$, (c) $CsPW_{11}Mn$, (d) $CsPW_{11}Co$, (e) $CsPW_{11}Fe$, (f) KPW_{11}.

Tableau II.1 Données infra rouge des composés $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_7PW_{11}O_{39}$ et $CsPW_{11}M$

Polyanions	Bandes caractéristiques (cm^{-1})				
	ν_{as} P-O_a	$\Delta\nu$	ν_sW=O_d	ν_{as}W-O_b-W	ν_{as}W-O_c-W
$H_3PW_{12}O_{40}$	1080		993	895	810
$K_7PW_{11}O_{39}$	**1085** **1040**	45	950 963	900 886	808 764
$CsPW_{11}Cu$	**1103** **1059**	44	962	882	805
$CsPW_{11}Ni$	1063		963	886	817
$CsPW_{11}Co$	**1075** **1058**	17	960	884	813
$CsPW_{11}Fe$	1071		966	878	798
$CsPW_{11}Mn$	**1079** **1053**	26	957	883	811

b) Caractérisation par DRX sur monocristal

Pour une détermination structurelle par DRX, les composés précédemment synthétisés sont dissout dans l'eau pour cristalliser, des cristaux de bon qualités susceptible d'être analysés par DRX sur monocristal apparaissent au bout de quelques jours de cristallisation dans le cas des composés $CsPW_{11}Ni$ et $CsPW_{11}Co$.

Les polyanions obtenus cristallisent sous forme de sels de césium, dans le groupe P4/m l'unité asymétrique contient un anion, cinq cations césium et 3 molécules d'eau dans le cas du polyanion qui contient du nickel (figure II.2) et quatre molécules d'eau dans le cas du polyanion contenant du cobalt [11,12].

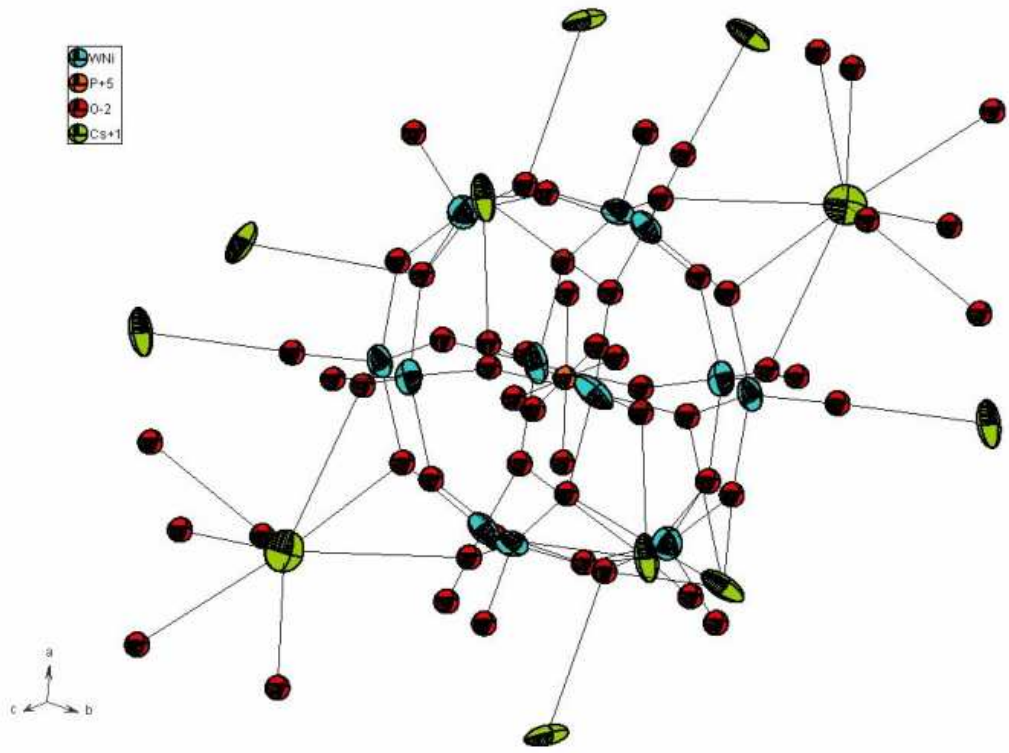


Figure II.2 Représentation DIAMOND de l'anion $Cs_5PNi(H_2O)W_{11}O_{39}$ $(H_2O)_2$

Les paramètres de maille sont donnés dans le tableau I.2, ces composés se cristallisent dans une maille tétragonl ($a=b\neq c$ et $\alpha= \beta=\gamma=90°$)

Tableau I.2 Paramètres de maille des hétéropolyanions

Hétéropolycomposé	**Paramètres de maille (A°)**
$Cs_5PW_{11}Ni(H_2O)O_{40}$, $2H_2O$	a = 20,99 $\alpha = 90°$ b = 20 , 99 $\beta = 90°$ tétragonal c = 10, 43 $\gamma = 90°$ V=4596
$Cs_5PW_{11}Co(H_2O)O_{40}$, $3H_2O$	a = 21,06 $\alpha = 90°$ b = 21 , 06 $\beta = 90°$ tétragonal c = 10, 46 $\gamma = 90°$ V=4642

c) Caractérisation par Spectroscopie RMN ^{31} P

Dans le tableau II.3 sont rassemblés les configurations électroniques, les états de spin et le spin résultant de différents cations métallique qui interviennent dans les dérivés: $CsPW_{11}M$ (M= Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{III}, Mn^{II}).

Tableau II.3 Configuration électronique, état de spin et spin résultant pour les différents cations métalliques

Cation métallique	Configuration électronique	Etat de spin	Spin résultant	Propriété magnétique
Cu^{II}	[Ar] $4S^0\,3d^9$	Bas spin	s=1/2	Diamagnétique
Ni^{II}	[Ar] $4S^0\,3d^8$	Bas spin	s=1	Diamagnétique
Co^{II}	[Ar] $4S^0\,3d^7$	Haut spin	s=3/2	Paramagnétique
Fe^{III}	[Ar] $4S^0\,3d^5$	Haut spin	s=5/2	Paramagnétique
Mn^{II}	[Ar] $4S^0\,3d^5$	Haut spin	s=5/2	Paramagnétique

L'hétéropolyanion KPW_{11} présente un signal ^{31}P MAS vers 10,35 ppm (figure II.3) en tournant à 20 kHz et en utilisant une sonde de 2,5 mm, ce déplacement chimique est caractéristique de l'espèce lacunaire $K_7[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}]$ [13, 14].

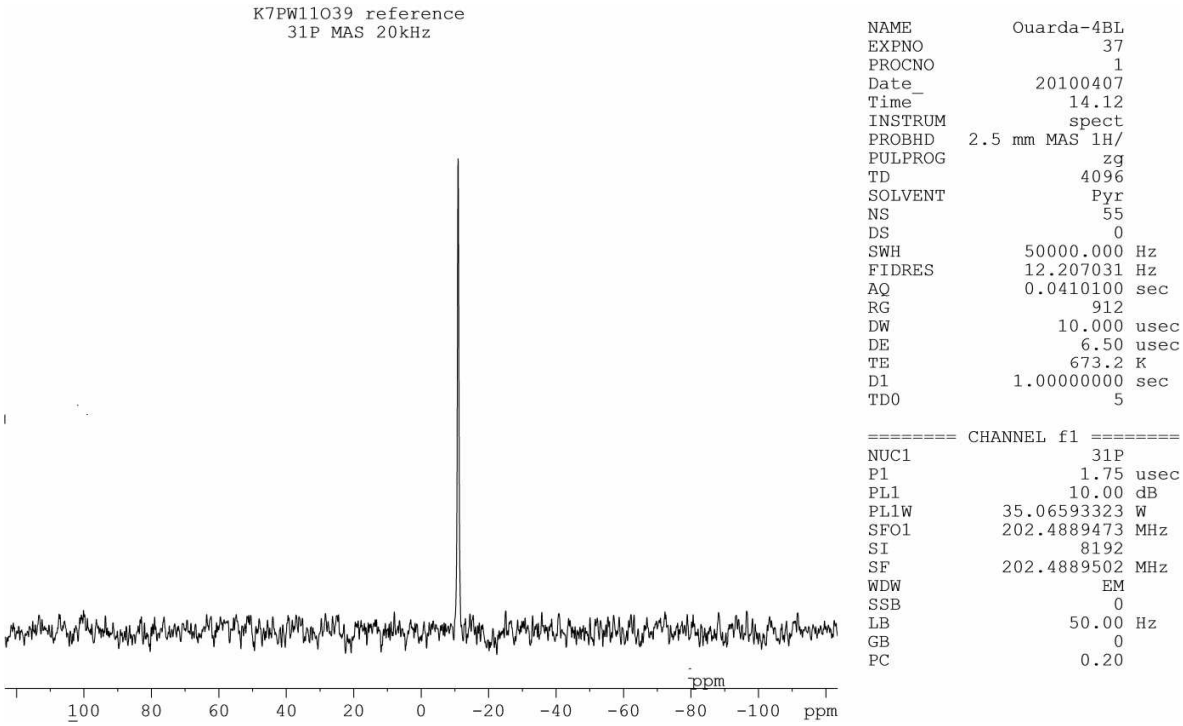


Figure II.3 Spectres masse RMN ^{31}P de KPW_{11}

Tableau II.4 Propriété magnétique et données RMN ^{31}P des espèces étudiées

Anion	Propriété magnétique	signal	Déplacement chimique (ppm)
$KPW_{11}O_{39}$	Diamagnétique	Fin	10,35
$PW_{11}Cu$	Diamagnétique	Fin	33,4
$PW_{11}Ni$	Diamagnétique	Fin	408
$PW_{11}Co$	Paramagnétique	Large	Pas observé
$PW_{11}Fe$	Paramagnétique	Large	Pas observé
$PW_{11}Mn$	Paramagnétique	Large	Pas observé

L'introduction d'un ion métallique dans la lacune a pour effet de déplacer et d'élargir le signal de déplacement chimique de l'hétéropolyanion résultant [15, 16].

En effet l'espèce $CsPW_{11}Cu$ présente un signal ^{31}P MAS en tournant à une vitesse de 14 kHz vers 33,4 ppm (figure II.4) caractéristique de l'espèce $CsPW_{11}Cu$, ce déplacement chimique est un peu déplacé avec élargissement du signal par rapport au lacunaire KPW_{11} de départ, et ce par effet de l'introduction d'un ion Cu^{II} diamagnétique s= 1/2. On observe aussi des signaux espacés de 14 kHz par rapport au signal isotrope qui correspondent à des bandes de rotations due à l'anisotropie du système.

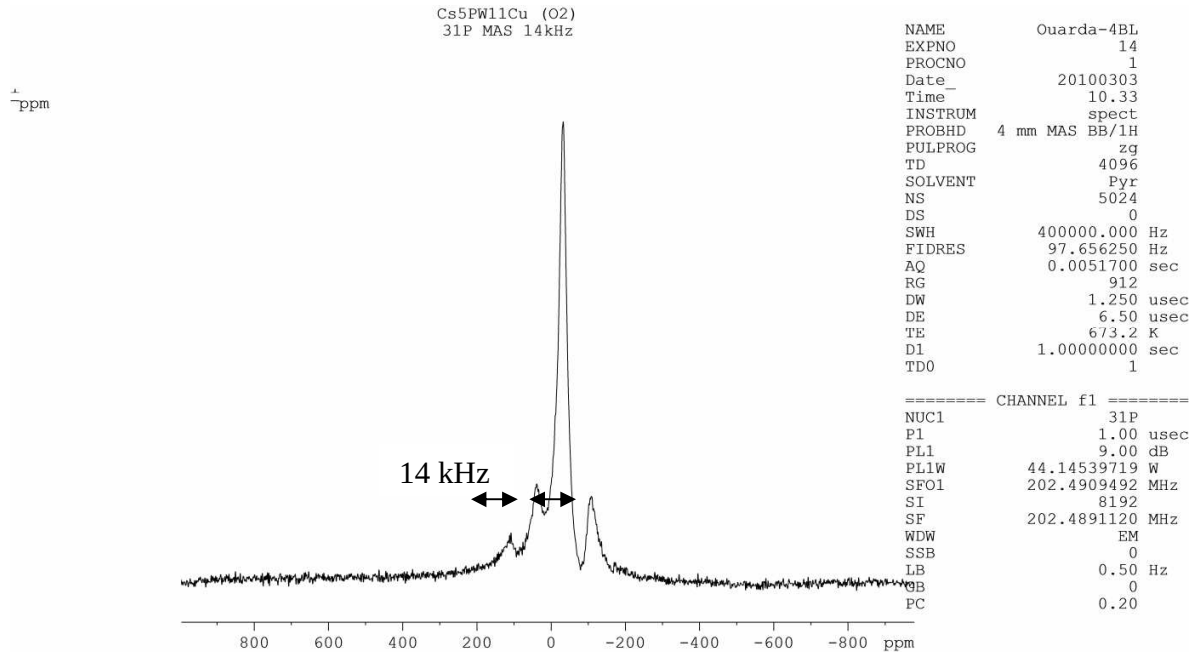


Figure II.4 Spectres MAS-RMN ^{31}P $KPW_{11}Cu$ à 20 kHz, sonde 4 mm

En ce qui concerne le composé $CsPW_{11}Ni$, nous nous attendions a observer au mieux un signal plus large [17,18,19] que celui du composé $CsPW_{11}Cu$ à cause de l'état de spin de Ni^{II} s=1 qui est deux fois plus supérieur que celui de Cu^{II}, en effet à 14 KHz ca nous a été impossible de distinguer le Signal isotrope de ceux dus à l'anisotropie du

système c'est-à-dire aux bandes de rotations, et il nous a fallut de tourner plus rapidement à 30 kHz pour pouvoir observer le signal isotrope vers –389 ppm, les signaux espacés de 30 kHz par rapport au signal isotrope sont des bandes de rotation.

Pour cet échantillon on note aussi un pic à -10,35 ppm qui correspond au polyanion lacunaire $PW_{11}O_{39}^{-7}$ qui n'a pas réagit.

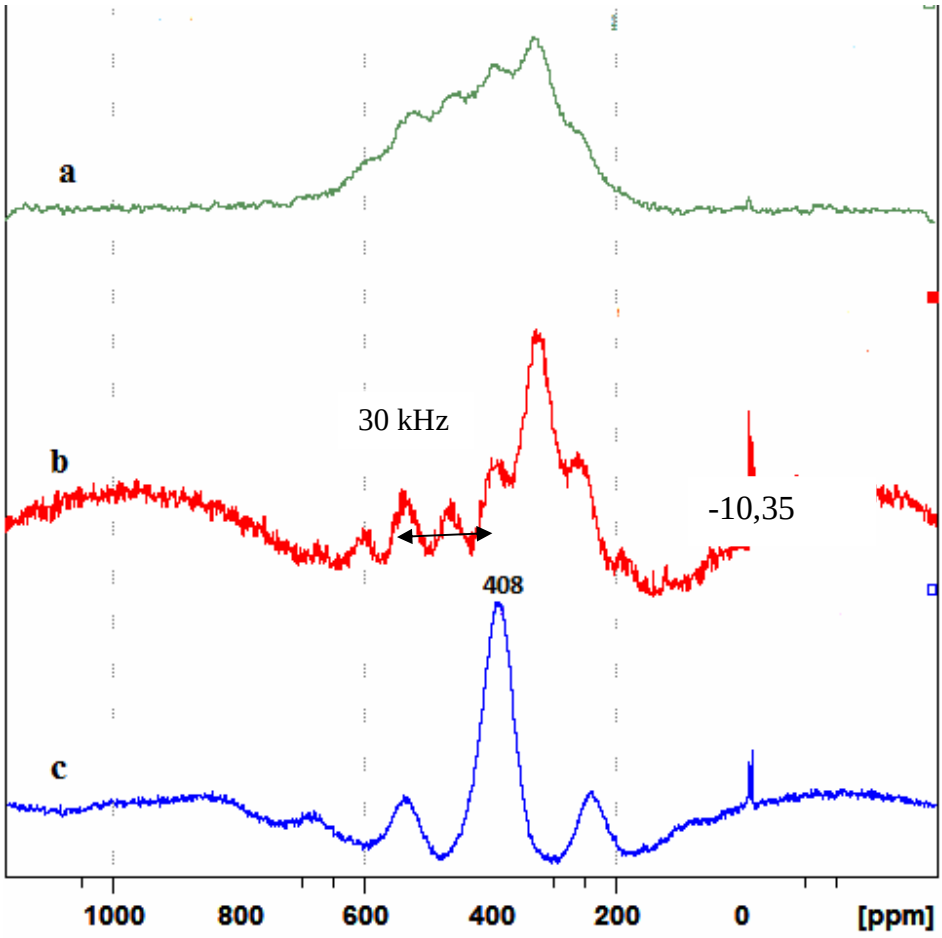


Figure II.6 Spectres MAS RMN ^{31}P de $CsPW_{11}Ni$: **(a)**:en séquence écho **(b):** à 14 kHz ; **(c)** 30 kHz, sonde 2,5 mm.

Dans le polyanion $CsPW_{11}Co$, le cobalt d^7 avec un spin 3/2 (tableau II. 3) est paramagnétique, d'où l'élargissement du signal ^{31}P, en effet en utilisant un rotor de 2,5 mm pour pouvoir tourner plus vite en espérant d'observer le signal RMN ^{31}P est sans succès, le signal en question est dans une gamme de déplacement chimique très large entre 100-1000 ppm. Le signal vers -10, 35 ppm correspond à la fraction de KPW_{11} qui n'as pas réagit.

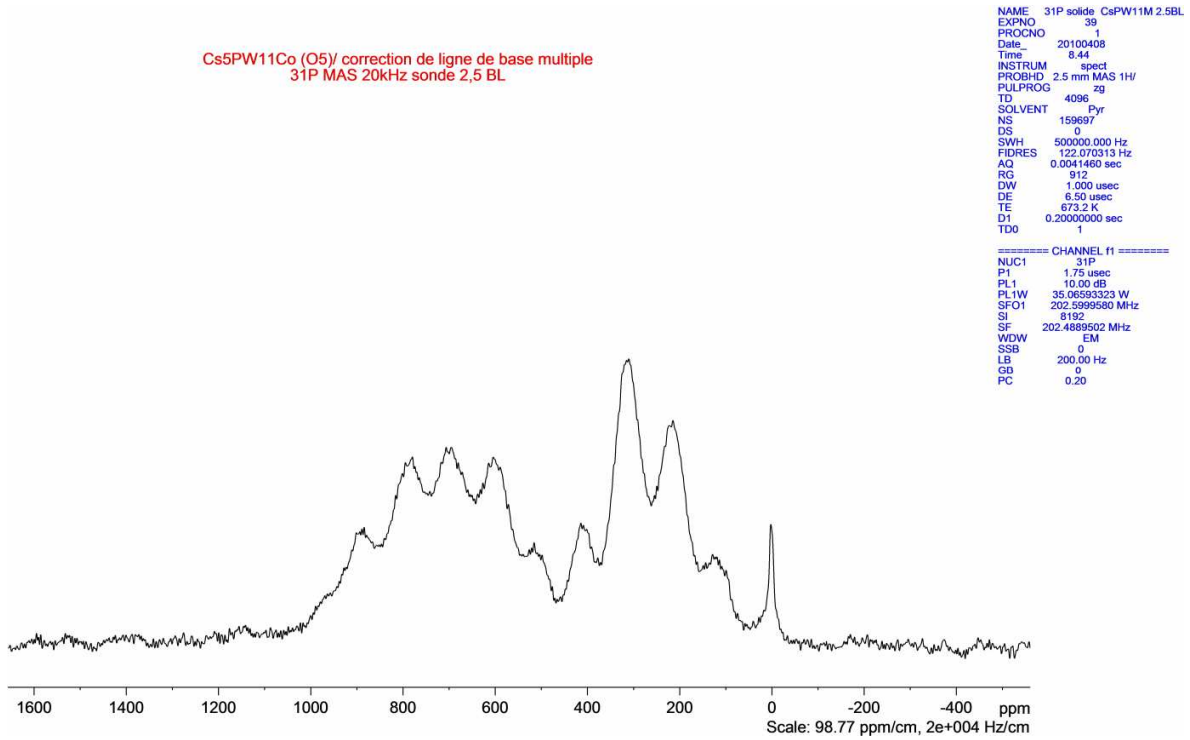


Figure II.4 Spectres MAS-RMN ^{31}P de : PW_{11} Co (a) à 20 kHz

La RMN du phosphore ^{31}P nous a également permis de montrer que les composes $PW_{11}Fe$ et $PW_{11}Mn$ sont inobservables ce résultat est en accord avec les travaux de E. Evitt, R. G. Finke,W.K. Miller [20,21, 22, 23] cet effet est dû au paramagnétisme de Fe^{III} et Mn^{II} qui ont un spin de 5/2.

d) Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous azote entre la température ambiante et 600°C à une vitesse de chauffage de 10 °C surune thermo balance TA SDT Q 600.

La teneur en eau (eau d'hydratation) a été déterminée à partir de la perte de poids entre 30-170°C. La perte de poids total a été déterminée par

TG en chauffant l'échantillon jusqu' à 600 °C, en supposant la formation d'un résidu de la formule $11WO_3$, $1/2P_2O_5$ et $MO_{x/2}$.
La stabilité thermique de tous les composés a été étudiée par ATD et les produits sont analysés par infrarouge.

Le thermogramme du composés KPW_{11} (figure II.5) montre une perte de poids de 8 % attribuée à la perte de l'eau d'hydratation à des températures entre 30 – 200°C et qui correspondent à quatorze molécules d'eau d'hydratation. Une autre perte de (0,2 %) est observée entre 370°C et 380°C, en raison de la cristallisation d'oxydes à partir du polyoxotungstate [23, 24].

En agrément avec les analyses ATG, la courbe ATD du composé KPW_{11} présente deux pics endothermiques qui sont d û au départ de l'eau d'hydratation. Le pic exothermique observé vers 375°C est attribué à la cristallisation des oxydes à partir du polyoxotungstates.

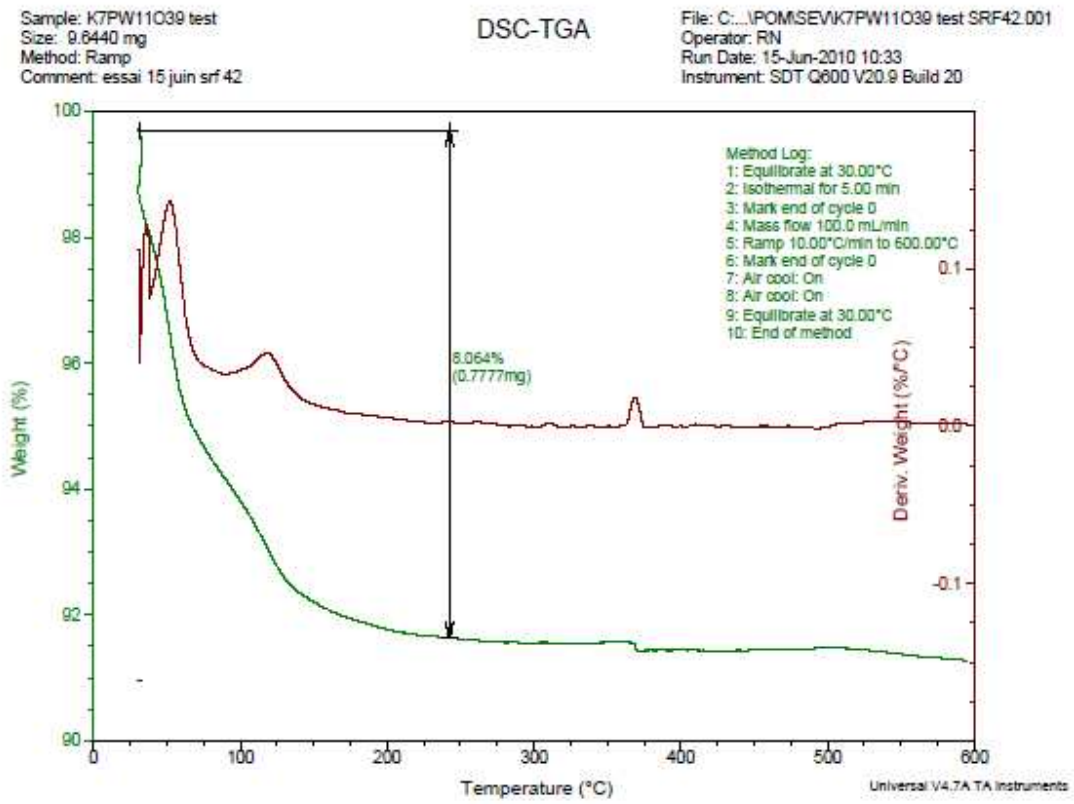


Figure II.5 Diagrammes ATG-ATD du composé KPW_{11}

L'hétéropolycomposé $CsPW_{11}Cu$ (figure II.6) présente une perte de poids continue de 7% entre 30 et 400°C due à la perte de l'eau d'hydratation et qui correspond à 13 molécules d'eau par unité de Keggin, des phénomènes endothermiques sont observés dans le même domaine de température. Sur la courbe ATD. Le pic exothermique observé vers 480°C et attribué à la recristallisation d'oxyde ce même pic a été observé vers 375 °C dans le cas de KPW_{11}. Ce qui confirme que l'introduction d'un ion métallique Cu^{2+} fait accroitre le domaine de stabilité [25].

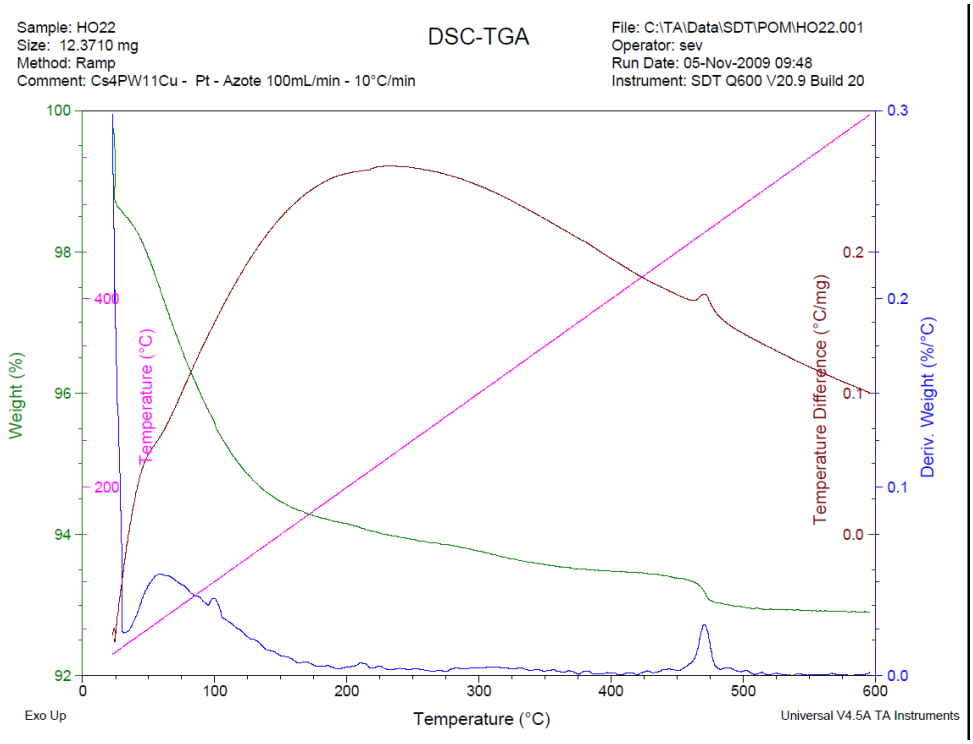


Figure II.6 Diagrammes ATG-ATD de $CsPW_{11}Cu$

Les hétéropolytungstates $CsPW_{11}Ni$, $CsPW_{11}Co$, présentent une première perte de poids de 5%, 4,5% respectivement cette perte de poids est due a l'évacuation de l'eau d'hydratation et de l'eau physisorbé, ce qui suggère que ce composés sont moins hydratés par rapport au $CsPW_{11}Cu$ et au lacunaire correspondant [26], en effet ces composes comportent respectivement 10 et 9 molécules d'eau d'hydratation. Une seconde perte de

2%, 1% respectivement pour les polytungstates $CsPW_{11}Ni$, $CsPW_{11}Co$, sont observées entre 480 et 520°C.

Les courbes ATD de $CsPW_{11}Ni$, $CsPW_{11}Co$ (figure II.7, II.8) présentent un pic endothermique entre 30 et 120°C due au départ de l'eau d'hydratation et un autre pic exothermique vers 520°C due à la recristallisation d'oxyde à partir du polyoxotungstates. Ce résultat montre que ces deux composés sont plus stable par rapport au lacunaire et $CsPW_{11}Cu$.

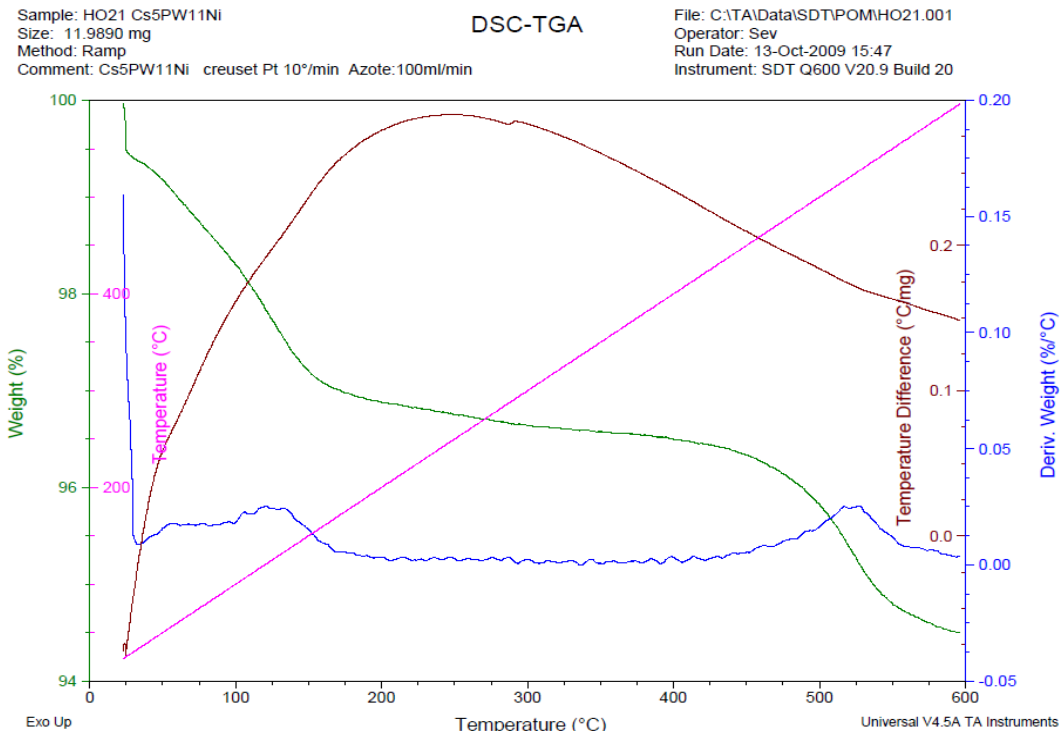


Figure II.7 Diagrammes ATG-ATD de $CsPW_{11}Ni$

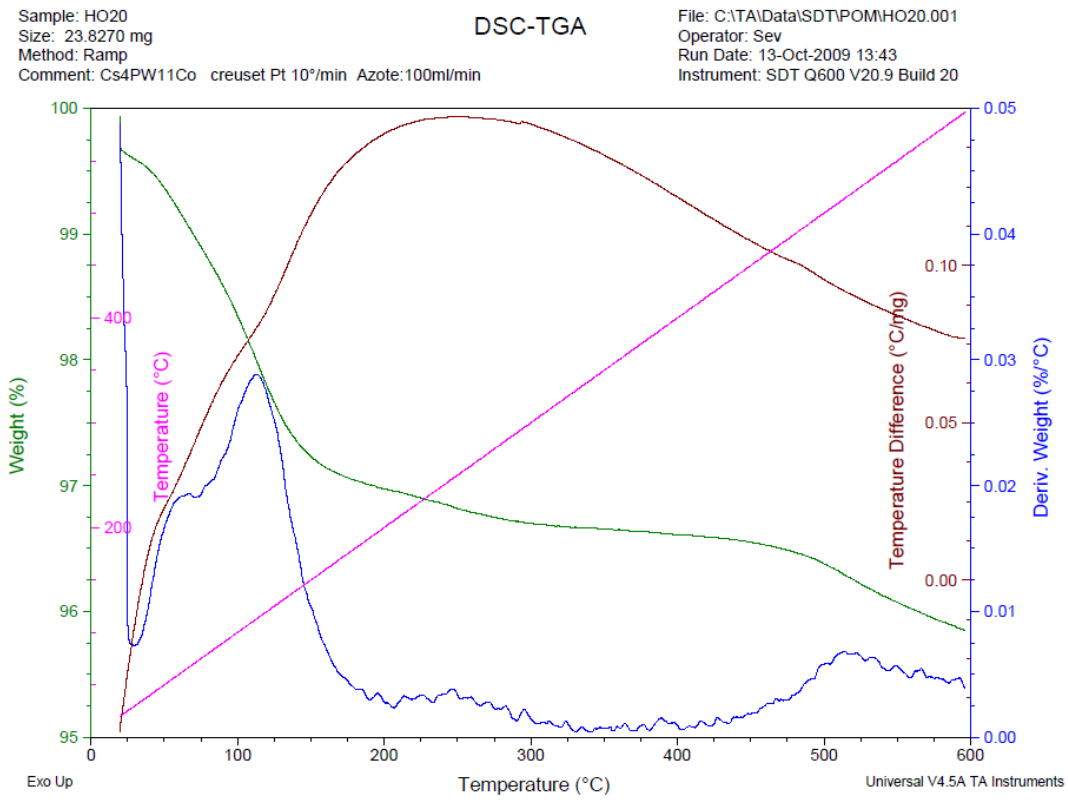


Figure II.8 Diagrammes ATG-ATD de $CsPW_{11}Co$

La courbe ATG du polyoxotungstate $CsPW_{11}Fe$ (figure II.9) présente deux pertes de masse distinctes. La première de 7,8% et qui correspond à 14 molécules d'eau d'hydratation. Une deuxième perte d'environ 0,5% due à la recristallisation d'oxydes à partir du polyoxotungstates.

La courbe ATD du même composé présente un pic endothermique entre 30 et 60°C due au départ d'eau d'hydratation. Le pic exothermique observé au alentour de 480°C-520°C est légèrement observé dans ce composé.

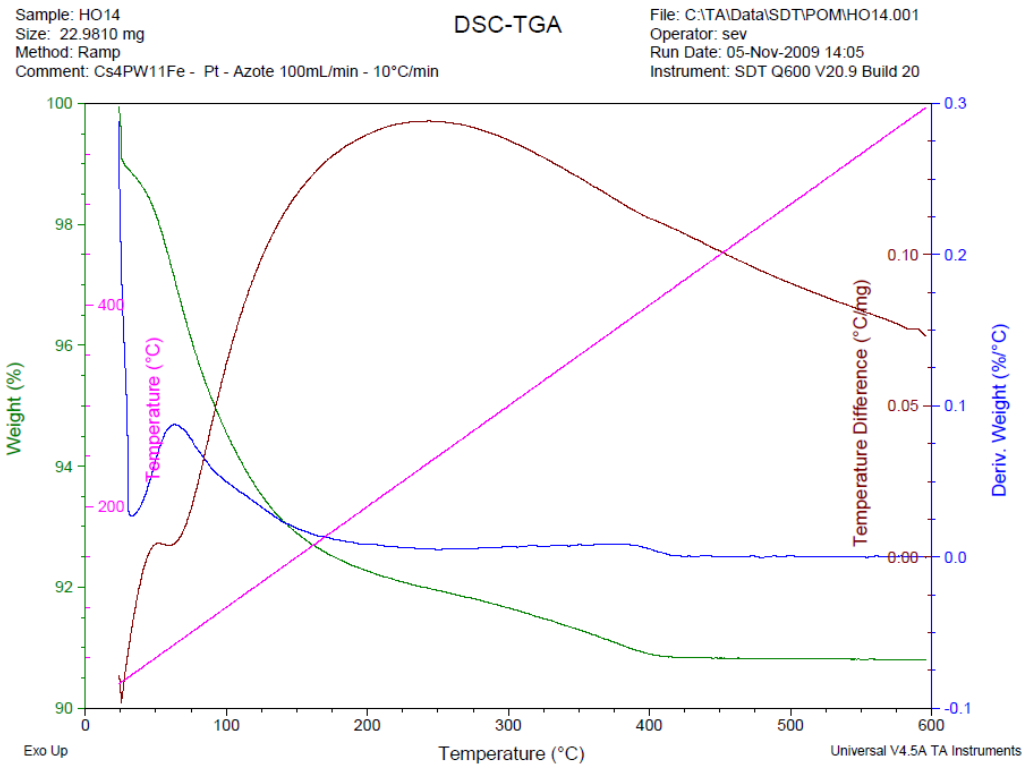


Figure II.9 Diagrammes ATG-ATD de $CsPW_{11}Fe$

c) Caractérisation des résidus après analyse thermogravimitrique par IFTR

Une analyse systématique des échantillons soumis à une monté de température jusqu'à 600°C a été effectuée dans le but d'identifier la nature du mélange de décomposition. Un exemple de spectre obtenu pour le composé $CsPW_{11}Ni$ montre l'existence d'une bande large vers 620 cm^{-1} caractéristique de l'existance de WO_3 [26] dans le résidu final du traitement thermique.

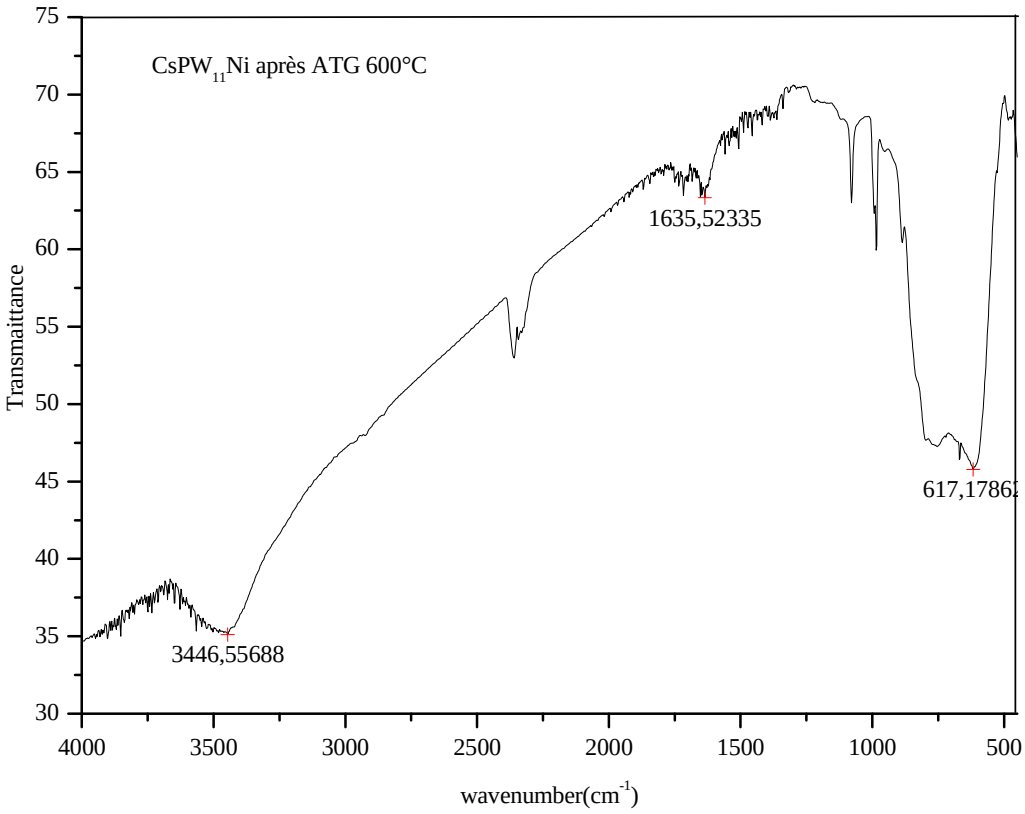


Figure II.10 Spectres infrarouge de $CsPW_{11}Ni$ après analyse thermique à 600°C

II.3. 2 Caractérisation en solution

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Dans le proche UV (figure II.10), une très forte bande d'adsorption attribuée au transfert de charge (LMCT) oxygène métal ($O \rightarrow W$) [28, 29] est observée à 260 nm pour le lacunaire $PW_{11}O_{39}$. Dans le cas des sels de type $CsPW_{11}M$. La transition est observée au alentour de 266 nm pour $M=Fe^{III}$, et λ=252 nm dans le cas ou $M=Ni^{II}$ ou Co^{II}

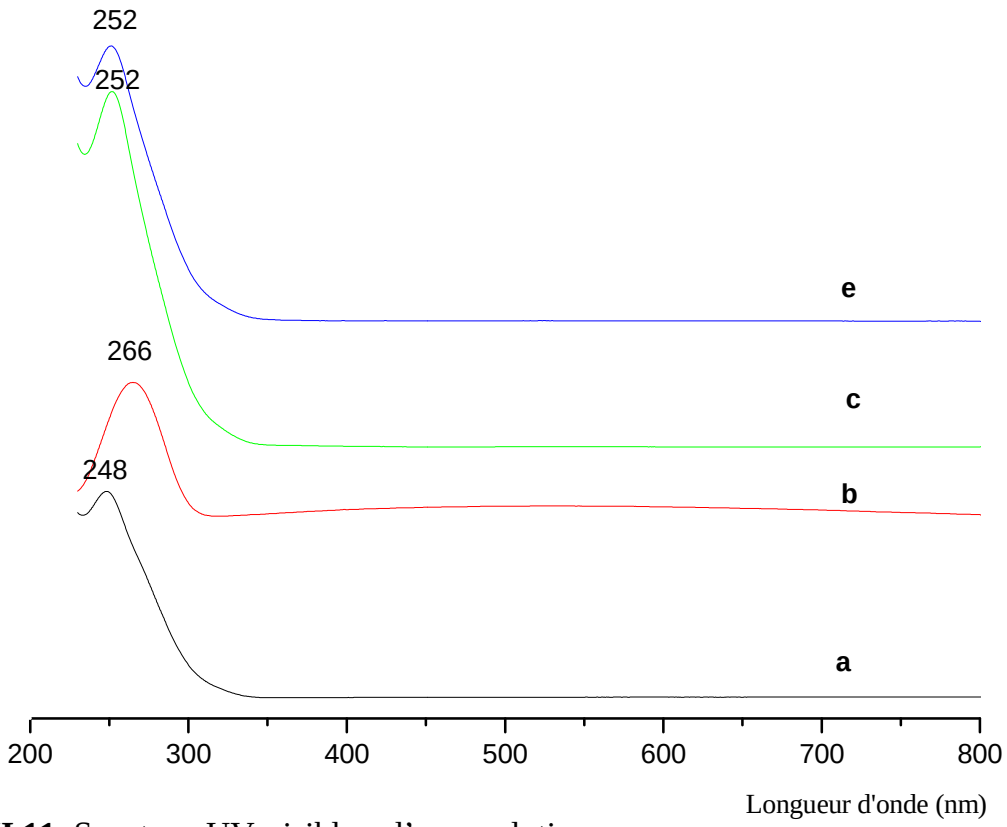


Figure II.11 Spectres UV-visibles d'une solution aqueuse 10^{4-}M de : (a) KPW_{11} (b) $CsPW_{11}Fe$ (c) $CsPW_{11}Co$ (d) $CsPW_{11}Ni$

b) Caractérisation électrochimique des composés $CsPW_{11}M$

Pour faire l'électrochimie les sels de césium sont peu solubles dans l'eau donc la difficulté d'observer les vagues d'oxydation ou de réduction des sels. Alors au lieu de précipiter avec CsCl on a précipité des sels de tétrabutyl amonium et on a fait l'électrochimie dans l'acétonirile en utilisant le fluorure de tétrabutylamonium $TBABF_4$ comme électrolyte support (sel de fond) nous avons utilisés les références suivante pour l'attribution des vagues observées [30, 31, 32, 34].

Sur la figure II.11 nous observons trois vagues monoélectroniques et quasi réversible dont les potentiels sont reportés dans le tableau II.5 et qui sont attribués à la réduction successive des centres tungstène (VI) en tungstène (V).

Tableau II.5 Données électrochimiques de l'espèce $H_3(TBA)_4PW_{11}O_{39}$

Epa (V/E.C.S)	Epc(V/E.C.S)	½(Epa+Epc)	Epa-Epc (V/E.C.S)
-0.70	-0.80	-0,75	0.1
-1.29	-1.43	-1,36	0,14
-1.52	-1.59	-1,54	0,07

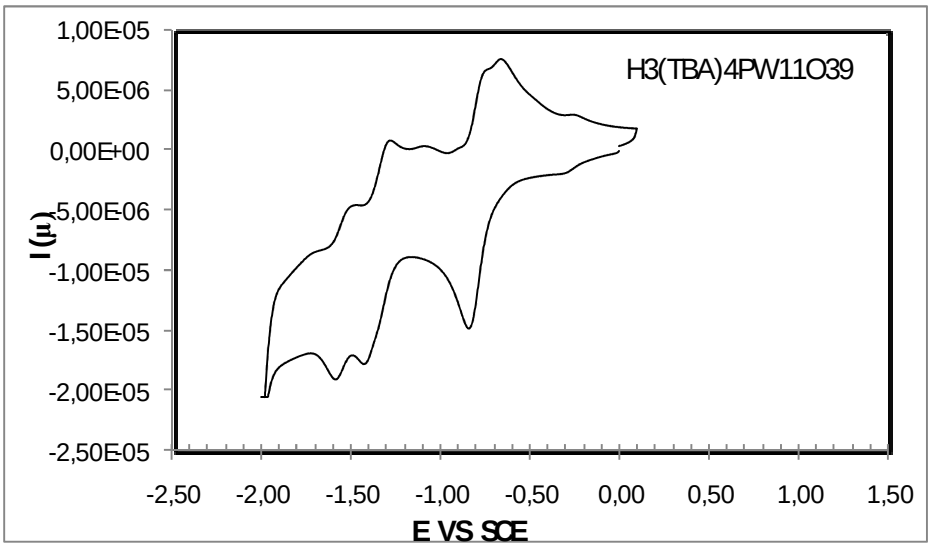


Figure II.12 Voltamogramme du composé $H_3(TBA)_4PW_{11}O_{39}$ (1mM dans l'acétonitrile, 100 $mV.S^{-1}$)

Le cyclovoltammogramme de PW11Cu enregistré dans l'acétonitrile (figure II.15) présente quatre vagues de réduction. Une première vague irréversible et trois vagues de réduction quasi réversibles. La première vague peuvent être attribuées à la réduction des ions métalliques Cu^{II}/ Cu^{I}. La réduction du squelette du polyoxotungstates est à l'origine des vagues à plus bas potentiel, avec une contribution éventuelle du centre cuivre.

Tableau II.9 données électrochimiques de l'espèce $(TBA)_4HPW_{11}CuO_{39}$

Epa (V/E.C.S)	Epc(V/E.C.S)	½(Epa+Epc)	Epa-Epc (V/E.C.S)
-0.3	-0.6	-0.45	0.3
-0. 9	-1.05	-0.97	0.1
-1.3	-1.4	-1.35	0.1
-1.5	-1.59	-1.55	0.09

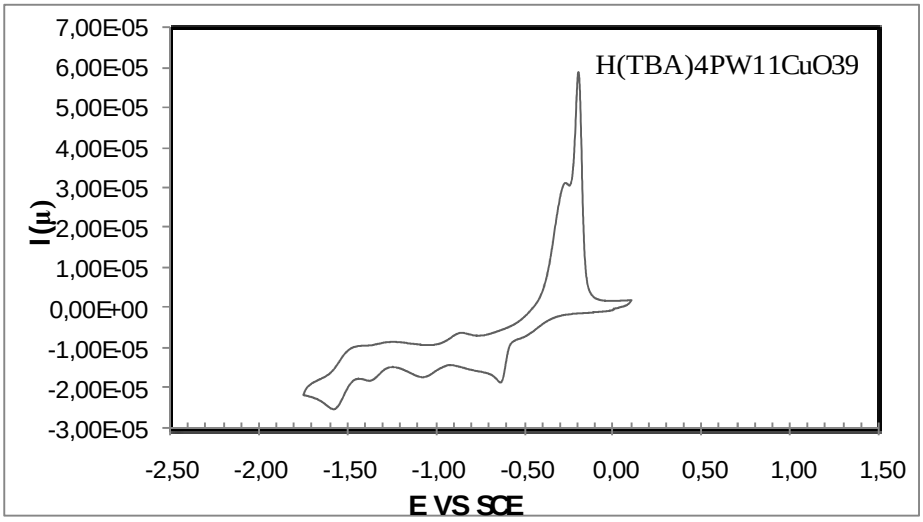


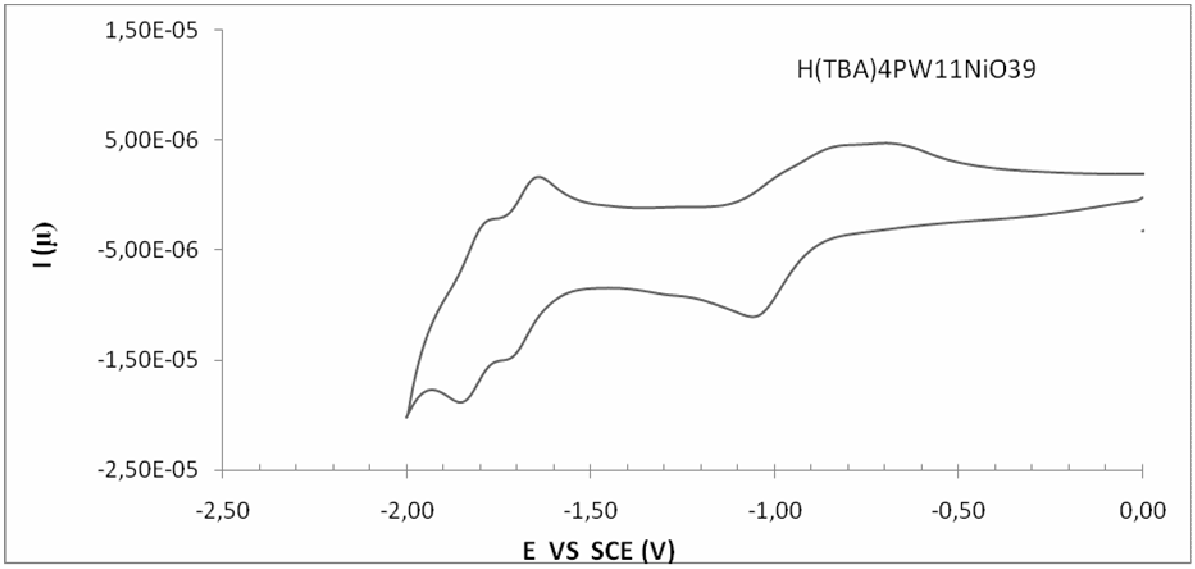
Figure II.13 Voltamogramme du composé $(TBA)_4HPW_{11}CuO_{39}$ (1mM dans l'acétonitrile, 100 $mV.S^{-1}$)

Sur la figure II.13 nous obsérvons trois vagues de réduction : La première vague irrevérssible et les deux suivante quasi réverssibles au plus bas potentiel. Les potentiels sont regroupés dans le tableau II.7 nous attribuon la première vague à la réduction des ions métalliques Ni^{II}/Ni^{I}. Les deux dérnière vagues concernent la réduction du squelette polyoxotungstique.

Nous observons également que, plus le potentiel augumente plus les vagues de réduction sont couchées, ce qui pourrait expliquer que nous pouvons pas obsérver toutes le vagues de réduction du tungstène (VI) en tungstène (V) alors meme que nous travaillons sur une large fenetre de potentiel (jusqu'à -2.5 v/E.C.S).

Tableau II.7 Données électrochimiques de l'espèce $(TBA)_4H\ PW_{11}Ni$

Epa (V/E.C.S)	Epc(V/E.C.S)	½(Epa+Epc)	Epa-Epc (V/E.C.S)
-0.8	-1.1	-0.72	0.38
-1.65	-1.7	-1.68	0.05
-1.8	-1.85	-1.82	0.05



FigureII.14 Voltamogramme du composé $(TBA)_4HPW_{11}NiO39$(1mM dans l'acétonitrile, 100 $mV.S^{-1}$)

Sur la figure II.12 est représenté le voltamogramme du composé $CsPW_{11}Co$ sur le quel on observe quatre vagues monoélectroniques ; deux premières irréversibles et deux suivantes quasi réversibles dont les potentiels sont reportés dans le tableau II.6. La première vague est attribuée à la réduction du cobalt (II) au degré d'oxydation (I). Les vagues suivantes concernent des réductions successives des centres tungstènes (VI) en tungstènes (V). Constatons que les trois vagues de réduction des centres tungstènes ont eu lieu à des potentiels plus bas que ceux du lacunaire correspondant. Le polyanion $CsPW_{11}Co$ est plus facile à réduire que le lacunaire K_7PW_{11}

Tableau II.6 Données électrochimiques de l'espèce $(TBA)_4H\ PW_{11}Co$

Epa (V/E.C.S)	Epc(V/E.C.S)	½(Epa+Epc)	Epa-Epc (V/E.C.S)
-0.6	-0.8	-0.7	0.2
-0.8	-1.06	-0.85	0.26
-1.64	-1.71	-1.67	0.05
-1.77	-1.84	-1.8	0.07

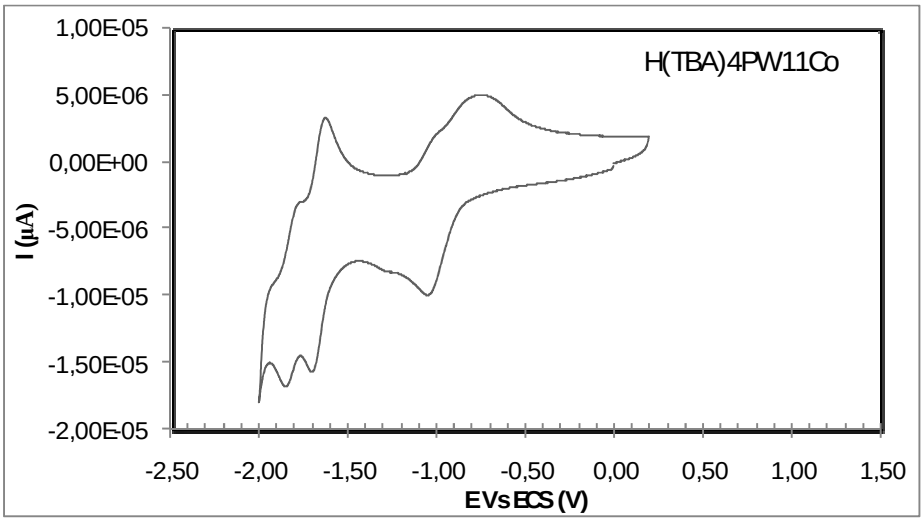


Figure II.15 Voltamogramme du composé $(TBA)_4HPW_{11}CoO_{39}$ (1mM dans l'acétonitrile, 100 $mV.S^{-1}$)

Sur la figure II.14 nous observons deux vagues irréversibles de réduction, deux vagues quasi réversibles de réduction aux plus bas potentiels. Les potentiels de toutes ces vagues sont regroupés dans le tableau II.8.

Nous suivons l'attribution des vagues qui a été donnée par Maria salete Balula et al. Les deux premières vagues qui correspondent à des processus monoélectroniques attribuées respectivement aux couples Fe^{III}/Fe^{II}, Fe^{II}/Fe^{I}. Les deux dernières vagues sont multiélectronique elles concernent la réduction du squelette polyoxotungstique.

Tableau II.8 Données électrochimiques de l'espèce $(TBA)_4PW_{11}FeO_{39}$

Epa (V/E.C.S)	Epc(V/E.C.S)	½(Epa+Epc)	Epa-Epc (V/E.C.S)
0.08	-0.17	-0.12	0.25
-0.8	-1.04	-0.92	0.24
-1.6	-1.7	-1.65	0.1
-1.7	-1.8	-1.75	0.1

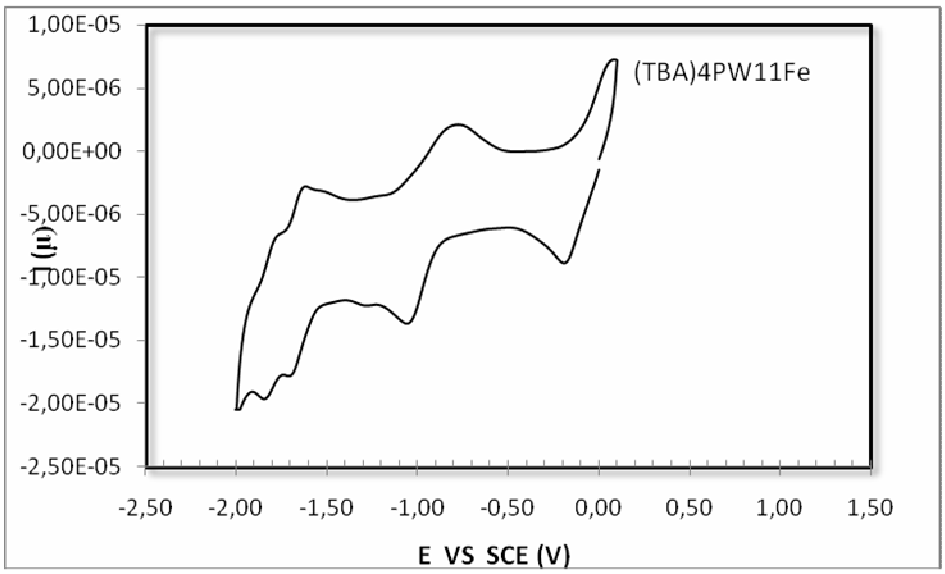


Figure II.16 Voltamogramme du composé $(TBA)_4PW_{11}FeO_{39}$ (1mM dans l'acétonitrile, 100 $mV.S^{-1}$)

Conclusion

Les polyoxotungstates à base de phosphore, tungstène et autre métaux de transition (M= Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II} , Mn^{II}, Fe^{III}) préparés suivant les modes de synthèse décrit dans la partie II.1 et II.2 sont bien identifiés comme étant des composés à structure de Keggin. Les composés $CsPW_{11}M$ cristallisent dans une maille tétragonal comme a été décrit dans la littérature.

La RMN du ^{31}P montre l'effet diamagnétique des ions métalliques Cu^{II} et Ni^{II}, et paramagnétique de Co^{II}, Mn^{II} et Fe^{III} dans les composés $CsPW_{11}M$ ce qui en accord avec le degré d'oxydation supposé.

L'analyse thermique montre que l'introduction d'un ion métallique dans la structure lacunaire du KPW_{11} augmente la stabilité thermique de ce dernier, en affect avec le Co^{II} et le Ni^{II} donnent lieu à des composés stables jusqu'à 500°C.et que le résidu de décomposition est composé d'oxyde de tungstène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Takara, T Nishioka., I. Kinoshita, K. Isobe; Chem. Comm. (1997) 891

[2] F**.** Zonnevijlle, C.M. Touné. G.F, Tourné; Inorg. Chem. 21 (1982) 2742- 2751.

[3] P. Souchay, Ann. Chim; 20 (1945) 96

[4] A. Tézé, G. Hervé; lnorg. Synth. 27 (1990) 85.

[5] C. M. Tourné, G. F. Tourné, **S.**A. Malik, T. J. R. Weakley; J. Znorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3875

[6] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot; Inorg**.** Chem. 22 (1983) 207

[7] J. S. Vaughan, C. T. O'Connor and C. Q. Fletcher; J. Catal. 147 (1994) 441.

[8] R. D. Peacock and T. J. R. Weakley; J. Chem. SOC. (A) (1971) 1836

[9] G. S. Chorgade and M. T. Pope; J. Am. Chem. SOC. 109 (1987) 5134.

[10] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier; Inorg. Chem. 16 (1977) 2916

[11] T.J.R. Weakley; Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research. 17 (1987) 383-391.

[12] Klevtsova, R.F.;Yurchenko, E.N.;Glinskaya, L.A.;Kuznetsova; L.I.;Detusheva, L.G.;Lazarenko; Zhurnal. Strukturnoi. Khimii; 32(4) (1991) 102-109.

[13] T. J**.** R Weakley, S. A. Malik; J. lnorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2935.

[14] R. Ripan, M. Z. Puscasu; Anorg. Allg. Chem. 83 (1968) 358.

[15] Tourne, C. M; C. R. Seances Acad. Sci, Ser. C 266 (1968) 702.

[16] C. M Tourné, G. F. Tourné; C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C 266 (1968) 1363

[17] C. M. Tourne, G. F. Tourne; Bull. Sot. Chim. Fr (1969) 1124.

[18] F. Zonnevijlle, C. M. Tourne, G. F. Tourne; Inorg. Chem. 21 (1982) 2742 21(1982)**,** 2751; 22 (1983) 1198.

[19] Thomas L. Jorris, Mariusz Kozik, Nieves Casan-Pastor, Peter J. Domaille, Richard G. Finke, Warren K. Miller, Louis C. W. Baker; J . Am. Chem. SOC 109 No 24 (1987) 7403.

[20] R. G. Finke; Abstracts of Papers; International Chemical Conference of Pacific Basin Societies, Honolulu, HI (1989); INORG 73 I .

[21] D.Mansuy, D. K.Lyon, W. K. Miller, R. **G.** Finke, Abstracts of Papers, 197th National Meeting of the American. Chemical Society, Dallas, TX; American Chemical Society: Washington,DC. INORG 96 (1989).

[22] R. G.Finke, Conference **on** Oxidation Chemistry, California Institute of Technology, February (1986) 25-27.

[23] R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M.Fournier; Inorg. Chem. 16 (1977) 2916.

[24] J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, C.J. Gomez-Garcia, E. Coronado, L. Ouahab; Angew. Chem. Int. Engl.Ed. 34 (1995) 1460.

[25] C. Tourné, G. Tourné; Compt. Rend. Acad. Sci, Sect. C 266 (1968) 1363.

[26] M.B. Varfolomeev, V.V. Burljaev, T.A. Toporenskaja, H.J.Lunk, W. Wilde, W. Hilmer; Z. Anorg. Allg. Chem. 472 (1981) 185.

[27] Powder Diffraction File, Swarthmore, JCPDS (1995) cards number [a] 41-369; [b] 20-1324.

[28] G. Izzet, E. Ishow, J. Delaire, C. Afonso, J.-C. Tabet, A. Proust; Inorg. Chem. 48 (2009) 11865–11870.

[29] A. M. Khenkin,.; D. Kumar, S. Shaik, ,R. Neumann; J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15451–15460.

[30] E. Cadot, V. Béreau, F. Secheresse; lnorganica Chimica Acta 239 (1995) 39.

[31] J.E. Toth, F.C. Anson; J. Electroanal. Chem 256 (1988) 361.

[32] J.J. Altenau, M.T. Pope, R.A. Prados, H. So; lnorg. Chem. 14 (1975) 417.

[33] R. Contant, J.M. Fmchart, G. Hervé, A. Tézé; C.R. Acad Sci. Paris C 278 (1974) 199.

[34] A. Teze. G. Herve; J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 2151.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYOXOMOLYBDATES, PRECURSEURS D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

III. REPARATION ET CARACTERISATION DES OLYOXOMOLYBDATES

III.1 METHODES DE PREPARATION DES POLYOXOMOLYBDATES

a) Synthèse de l' hétéropolyacide $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $13H_2O$

La synthèse de $H_4PMo_{11}VO_{40}$ nécessite trois étapes [1 ,2 ,3]

Première étape: Préparation de l'hétéropolyanion en solution acide

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

Troisième étape: Cristallisation à froid.

Principe

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

La réaction globale s'écrit :

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

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

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

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

$$MoO_2^{2+} + PMo_{11}VO_{40}^{4-} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PMo_{12}O_{40}^{3-} + VO_2^{+}$$

L'extraction d'un éthérate permet d'enrichir le mélange en espèce $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$.

Le mode opératoire consiste à préparer trois solutions en parallèle.

Solution 1: 12,2 g de métavanadate de sodium $NaVO_3$ (0,1mole) sont dissous dans 500 ml d'eau distillée bouillante, puis 17,8g de monohydrogénophosphate de sodium bihydraté Na_2HPO_4, $2H_2O$ sont ajoutés. La solution, ainsi obtenue, est refroidie jusqu'à la température ambiante.

Solution 2: 266 g de molybdate de sodium dihydraté $Na_2HPO_4.2H_2O$ (1,1mole) sont dissous dans 500 ml d'eau distillée à température ambiante.

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

La solution (1) est acidifiée rapidement par 10 ml d'HCl (solution 3), l'ajout goutte à goutte de la solution (2) et le reliquat de la solution (3) conduit à l'obtention d'une solution rouge orangée. On laisse la solution refroidir à température ambiante. L'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ est extrait à l'éther, on lui ajoute une quantité d'eau équivalente à la moitié de son volume, le mélange est mis sous agitation afin d'évaporer l'éther et permettre son démixage, puis on laisse cristalliser la solution à froid (4°C). L'acide recueilli est sous forme de cristaux rouges.

b) Synthèse de $(NH_4)_4PMo_{11}Fe(H_2O)O_{39}, XH_2O$

Le sel d'ammonium, $(NH_4)_5H_2PMo_{11}FeO_{40}$ noté $PMo_{11}Fe$ a été préparé en accord avec les données de la littérature [2]. La synthèse est réalisée à 0°C afin d'éviter la formation du 6-molybdometalate (compose de type Andersson).48,75g de para molybdate d'ammonium sont dissous dans 250 mL d'eau distillée, sous agitation à 50°C. Un mélange constitue de 25,2 mL de H_3PO_4 (1 M), 50 mL de H_2SO_4 (0,5 M), 25 mL de $Fe(NO_3)_3$ (1 M) et 25 mL de H_2O est ajoute lentement à la solution aqueuse de paramolybdate d'ammonium, préparée précédemment et maintenue à 0°C. A cette solution colorée, on ajoute du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 jusqu'a précipitation des sels $(NH4)_5H_2PMo_{11}FeO_{40}$ de couleur jaune. Le précipité séché à l'air libre se conserve à 4-5°C a l'abri de l'humidité.

c) Synthèse de $(NH_4)_4SiMo_{11}FeO_{39}, XH_2O$

Le sel d'ammonium, $(NH4)_4SiMo_{11}FeO_{40}$ noté $SiMo_{11}Fe$ a été préparé en accord avec les données de la littérature [2]. La synthèse est réalisée à 0°C afin d'éviter la formation du 6- molybdometalate (compose de type Anderson).48,75g de paramolybdate d'ammonium sont dissous dans 250 mL d'eau distillée, sous agitation a 50°C. Un mélange constitue de 25,2 mL de $Si(OH)_4$, (1 M), 50 mL de H_2SO_4 (0,5 M), 25 mL du $Fe(NO_3)_3$ (1 M) et 25 mL de H_2O est ajouté lentement à la solution aqueuse de para

molybdates d'ammonium, préparée précédemment et qui est maintenue à 0°C. A cette solution colorée, on ajoute du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 jusqu'a précipitation du sel $(NH_4)_4SiMo_{11}FeO_{40}$ de couleur jaune. Le précipité séché à l'air libre se conserve à 4-5°C a l'abri de l'humidité.

d) Synthèse de l'acide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$

L'acide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$ a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [4], la procédure consiste à préparer deux solutions A et B

Solution A : obtenue par mélange de

100 ml d'une solution (1M) de $NaVO_3.2H_2O$

100 ml d'une solution (1M) de $Na_2WO_4.2H_2O$

1100 ml d'une solution (1M) de $Na_2MoO_4.2H_2O$

Solution B : obtenue par mélange de

100 ml d'une solution (1M) H_3PO_4.

800 ml d'une solution (5M) de HCl

La solution A est versée sous agitation dans la solution B; après 1 heure d'agitation à température ambiante, on ajoute par fraction environ 600 ml d'éther diéthylique. A l'aide d'une ampoule à décanter, on sépare la phase inférieure à la quelle on ajoute 100 ml d'eau distillée et on laisse sous agitation à température ambiante pour éliminer l'éther. La cristallisation du composé $H_4PMo_{11}VWO_{40}$ se fait à 2°C. sous quelques jours de cristaux orange apparaissent.

III.2 *CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES POLYOXOMOLYBDATES* $XMo_{11}M$ ($X= P^V, Si^V$) ET ($M= V^V, Fe^{III}$)

III.2.1 CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE

a) Analyse par spectroscopie Infra-rouge

Les hétéropolyanions de type Keggin présentent des bandes de vibration caractéristiques qui apparaissent dans le domaine spectrale 1200 – 400 cm^{-1}.

Selon la littérature [7, 8, 9, 10] les bandes caractéristiques les plus importantes attribuées au polyanion de Keggin sont :

* des vibrations sont observées en dessous de 500 cm^- attribuées à des déformations complexes du squelette et essentiellement caractéristiques de la symétrie de la structure de Keggin.

* des vibrations métal-oxygène :

- ν P-O_a à 1080-1600 cm^{-1}.
- ν Mo=O_d à 960-990 cm^{-1}.
- ν Mo-O_b-Mo à 870-900 cm^{-1}.
- ν Mo-O_c-Mo à 760-810 cm^{-1}.

De plus, des bandes caractéristiques attribuées à l'eau d'hydratation ou de cristallisation sont observées ; une bande très large aux environs de 3300 à 3500 cm^{-1} et une autre plus fine aux alentours de1600 à 1650 cm^{-1}.

Les spectres IR des sels mixtes $PMo_{11}V$, $PMo_{11}Fe$ et $PMo_{11}Fe$ ont une allure identique.

Les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin dans le cas où on a remplacé les ions hydroxonium dans la maille cristalline par l'ion ammonium ou un atome de molybdène par un fer ou un vanadium ne changent pas.

La bande à 1057 cm^{-1} correspond au mode de vibration pur de νP-O, la bande à 590 Cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation du tétraèdre PO_4.

Les bandes vers 965, 866 et 781 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations métal-oxygène respectivement ν Mo=O_t , ν Mo-O_b-Mo et ν Mo-O_c-Mo [11].

La fréquence de vibration de Mo-O_b-Mo est plus élevée que celle de Mo-O_c-Mo, car elle est plus tendu (l'angle de la liaison Mo-O_b-Mo est de 150° alors que celui de Mo-O_c-Mo est de 120°) [12].

La substitution du molybdène par le vanadium baisse formellement la symétrie T_d du polyanion homométallique, ce qui explique la levée de dégénérescence partielle du vibrateur PO_4 [13].

On observe toutefois, pour l'ion $PMo_{11}VO_{40}^{4-}$ un épaulement sur les bandes P-O_a (1057 cm^{-1}) et Mo=O_t (960 cm^{-1}) [14], cet épaulements étant absents dans le spectre de l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$.

Dans le cas où Fe^{III} est introduit comme un atome de coordination dans le polyanion $PMo_{11}O_{39}^{7-}$; certaines modifications sont observées :

* ν P-O de 1060 à 1050 cm^{-1}.
* ν O-P-O de 595 à 721 cm^{-1}.

Cela est dû à la diminution de l'interaction anion-anion [15] et à l'augmentation de la charge négative totale de l'anion répartie sur les oxygènes terminaux [16].

Le tableau III.1 représente les principales bandes IR qui caractérisent nos catalyseurs. Leurs spectres IR sont représentés sur les figures III.1 (spectres 1, 2, 3)

Selon la littérature [17], les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$ sont les suivantes :

- ν Si-O_a à 938 cm^{-1}.
- ν Mo=O_t à 892 cm^{-1}.
- ν Mo-O_b-Mo à 793 cm^{-1}.
- ν Mo-O_c-Mo à 735 cm^{-1}.

Dans le cas du sel $(NH_4)_6HSiMo_{11}FeO_{40}$, la bande Si-$O_a$ est observée à 938 cm^{-1}, celles des bandes métal-oxygène Mo=O_t, Mo-O_b-Mo et Mo-O_c-Mo à 892, 793 et 735 cm^{-1} respectivement. Le changement d'ordre des bandes par rapport aux composés contenant du phosphore est expliqué par l'effet de l'hétéroatome, tandis que le déplacement des fréquences est justifié par l'augmentation de la charge négative de l'ion de Keggin par l'introduction des ions Fe^{III}.

Tableau III. 1 Les principales bandes IR des HPA

catalyseur	ν P-O_a	ν M-O_t	ν M-O_b-M	ν M-O_c-M
$PMo_{11}V$	1057+ ep	965	866	781
$PMo_{11}Fe$	1050	951	885	801
$SiMo_{11}Fe$	938	892	793	735

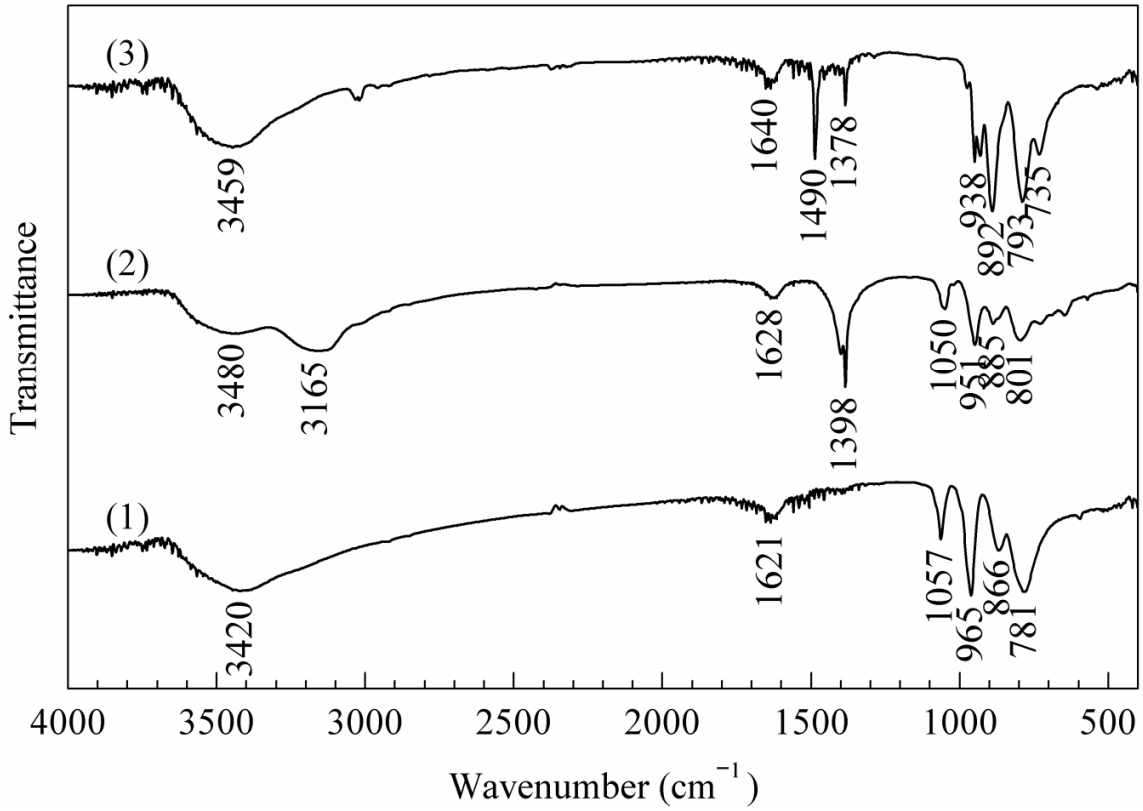


Figure III.1 Specter infrarouge de : (1) $PMo_{11}V$, (2) $PMo_{11}Fe$, (3) $SiMo_{11}Fe$

b) Analyse par DRX

Les hétéropolyanions $XMo_{11}MO_{39}^{n-}$ dont la structure est représenté sur la fugure III. 2 dérivent formellement de l'anion $XMo_{12}O_{40}^{3-}$ dans le quel un tétraèdre MoO_6 est substitué par un autre MO_6 (ou M≠Mo)

Les diffractogrammes RX de l'acide $PMo_{11}V$ et hétéropolysels PMo_{11} Fe, $SiMo_{11}$ Fe (Figure III.3) sont indexés selon la littérature :

L'acide $PMo_{11}V$ cristallise dans un système triclinique avec les paramètres de maille (a= 14,04, b= 10,006 et c= 13,55) (α= 112,1, β= 109,58 et γ= 60,72) cette indexation est en accord avec les résultats de la littérature [18, 19, 20]

L'hétéropolysel $PMo_{11}Fe$ présente des raie plus fines, il est indexé dans un système monoclinique avec des paramètres de maille de (a= 21,12322A°, b=7,19688A c= 17,00056 A) (β= 97,653).

Le composé $SiMo_{11}Fe$ est isotope de $PMo_{11}Fe$, il est indexé dans un système monoclinique avec des paramètres de maille de (a= 21,12322A°, b=7,19688A c= 17,00056 A) (β= 97,653).

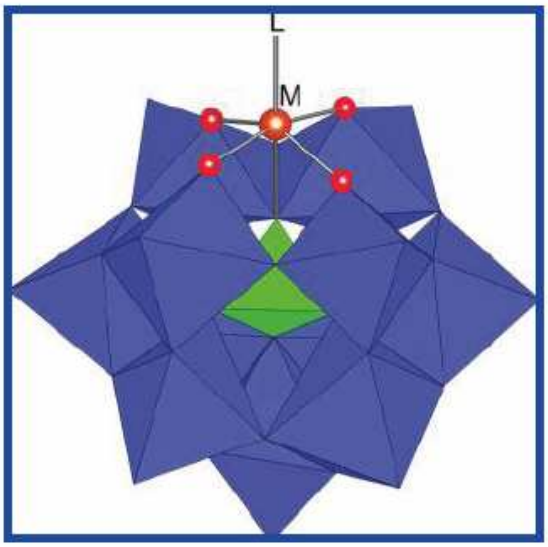


Figure III. 2 représentation polyhydrique de l'anion $[XMo_{11}O_{39}M\ (L)]^{n-}$:(L=$H_2O$) (X= Si^V,P^V) et (M= V^V, Fe^{III})

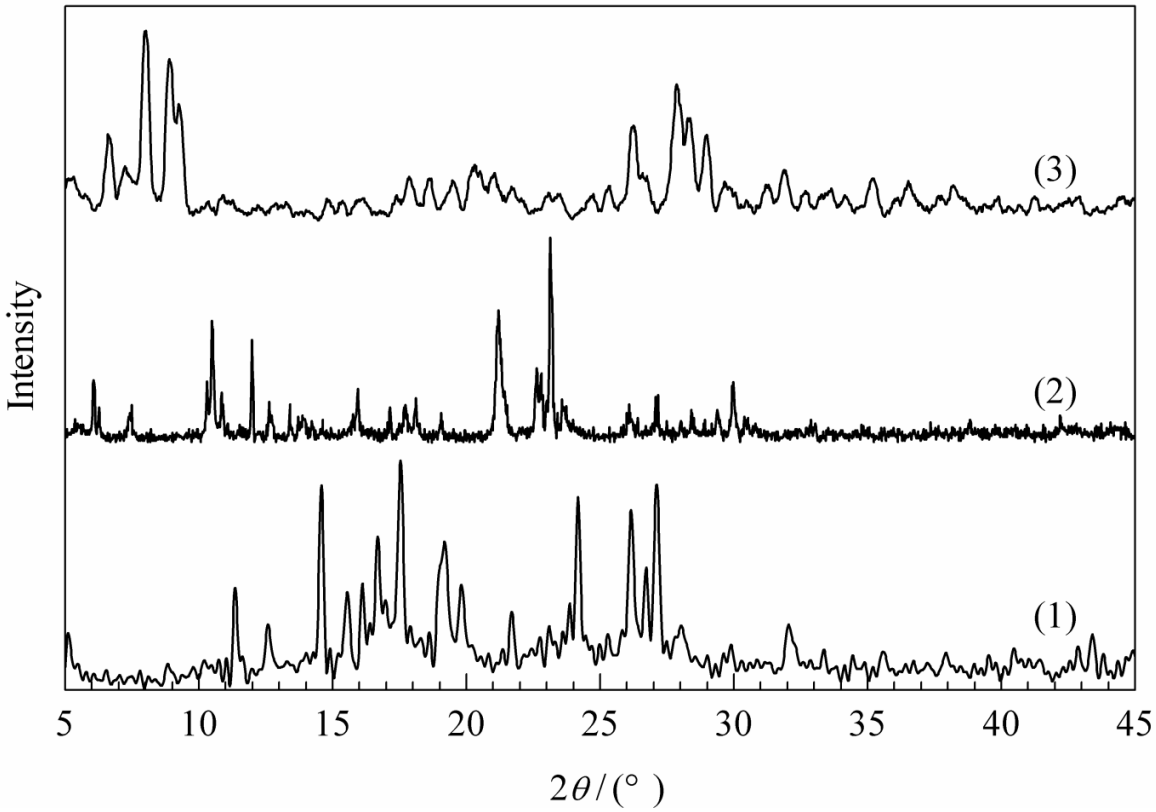


Figure. III. 2 Spectres DRX de : (1) PMo11V, (2) PMo11Fe, (3) SiMo11Fe

Tableau III. 2 paramètres de maille des hétéropolycomposés.

Hétéropolycomposés	Paramètres de maille (A°)
$PMo_{11}V$	a= 14,04 α= 112,1° b= 10,006 β= 109,58° triclinique c= 13,55 γ= 60,72°
$PMo_{11}Fe$	a= 21,12322 b=7,19688 monoclinique c= 17,00056 β= 97,653°
SiMo11Fe	a= 21,12322 b=7,19688 monoclinique c= 17,00056 β= 97,653°

c) Analyse thermogravimétrique

Le comportement thermique des précurseurs $PMo_{11}V$, $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$, a été étudié par analyse thermogravimétrique différentielle. Les phénomènes associés an ATD sont représentés dans la figure III.3.

L'acide $PMo_{11}V$ présente deux pertes de masse : la première perte de masse observée entre 20 et 160°C correspondant au départ de l'eau d'hydratation. La deuxième perte de masse entre 300 et 430°C correspondant au départ de molécules d'eau formées à partir des protons et de l'oxygène de l'hétéropolyacide, appelée eau de constitution et conduit à une structure anhydride selon la réaction.

$$H_4PMo_{11}VO_{40}, xH_2 \xrightarrow{20\text{-}170°C} Mo_{11}VO \xrightarrow{300\text{-}430°C} Mo_{11}VO_{38} + 2H_2O$$

Sur la courbe ATD de l'acide $PMo_{11}V$ on observe un pic exothermique vers 440°C, attribué à la décomposition du composé anhydride en un mélange d'oxyde (91% MoO_3, 5% V_2O_5, 4% P_2O_5).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du sel $PMo_{11}Fe$ montre, Une première perte de masse entre 50 et 160°C, elle est interprétée comme un départ de l'eau physisorbée. Les phénomènes associés à ces pertes de masses sont endothermiques. Un deuxième départ s'effectue aux alentours de 240 et 300°C, il s'agirait de molécules d'eau de constitution ou de molécules d'eau liées au fer. Enfin une perte de masse est observée entre 300 et 480°C, correspond à un départ de l'ammoniac, l'effet thermique associé à cette perte de masse est exothermique.

Pour le composé $SiMo_{11}Fe$ le départ de l'eau de cristallisation s'effectue en dessous de 190°C, un palier correspondant au composé anhydre est observé entre 190 et 400°C, avant la formation d'oxydes cristallisés. Sur la courbe ATD on observe l'existence de plusieurs pics larges endothermiques entre 92°C et 184°C. Tout comme en ATG cette température correspond la formation d'un hydrate intermédiaire.

Le pic exothermique au dessus de 400°C vers 434°C est attribué dans la littérature à un phénomène complexe de formation des oxydes [22, 23, 24].

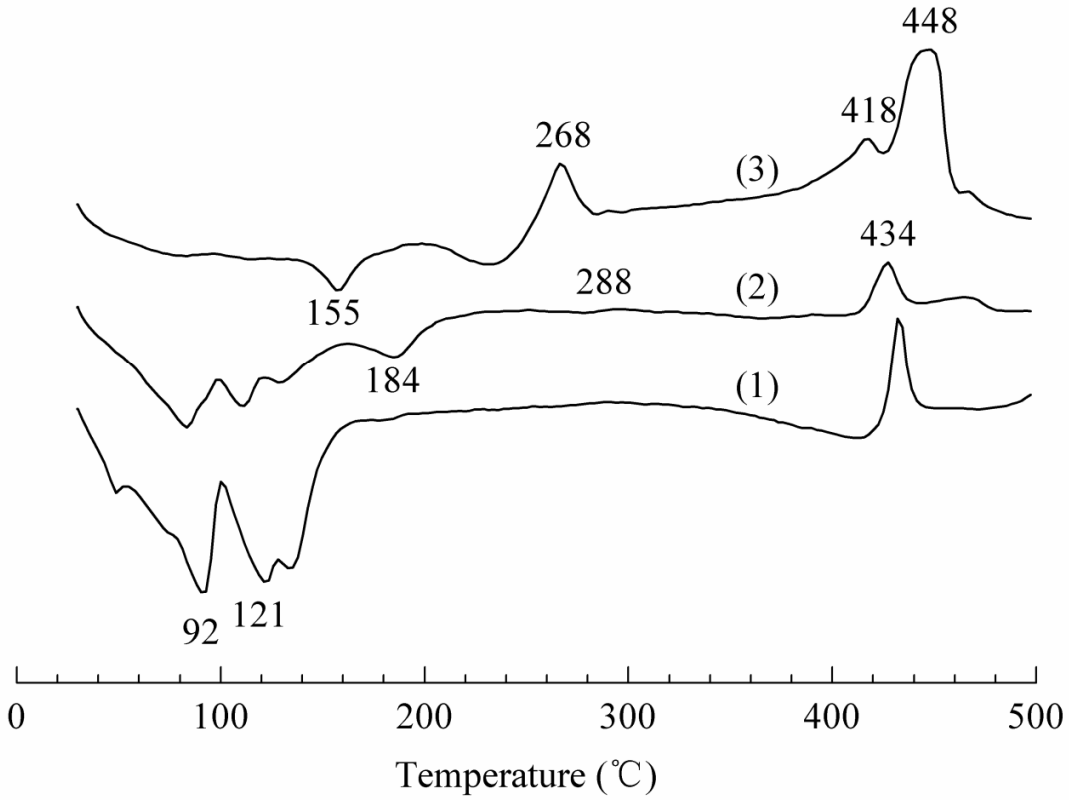


Figure III.3 Diagrammes ATD de : (1) $PMo_{11}V$, (2) $SiMo_{11}Fe$, (3) $PMo_{11}Fe$

III.2. 2 CARACTERISATION EN SOLUTION

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Dans le proche UV, les hétéropolyanions de type Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques, une aux environs de 200 nm et une autre aux alentours de 280 nm. Selon la littérature [20], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons 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 [25].

Les principales bandes UV des catalyseurs étudiés sont regroupées dans le tableau III.2 et sur figures III.3.

Tableau III. 3 les principales bandes UV des HPA étudiés

catalyseur	**λ max (nm)**
$PMo_{11}V$	236 ; 304
$PMo_{11}Fe$	237; 311
$SiMo_{11}Fe$	237; 312

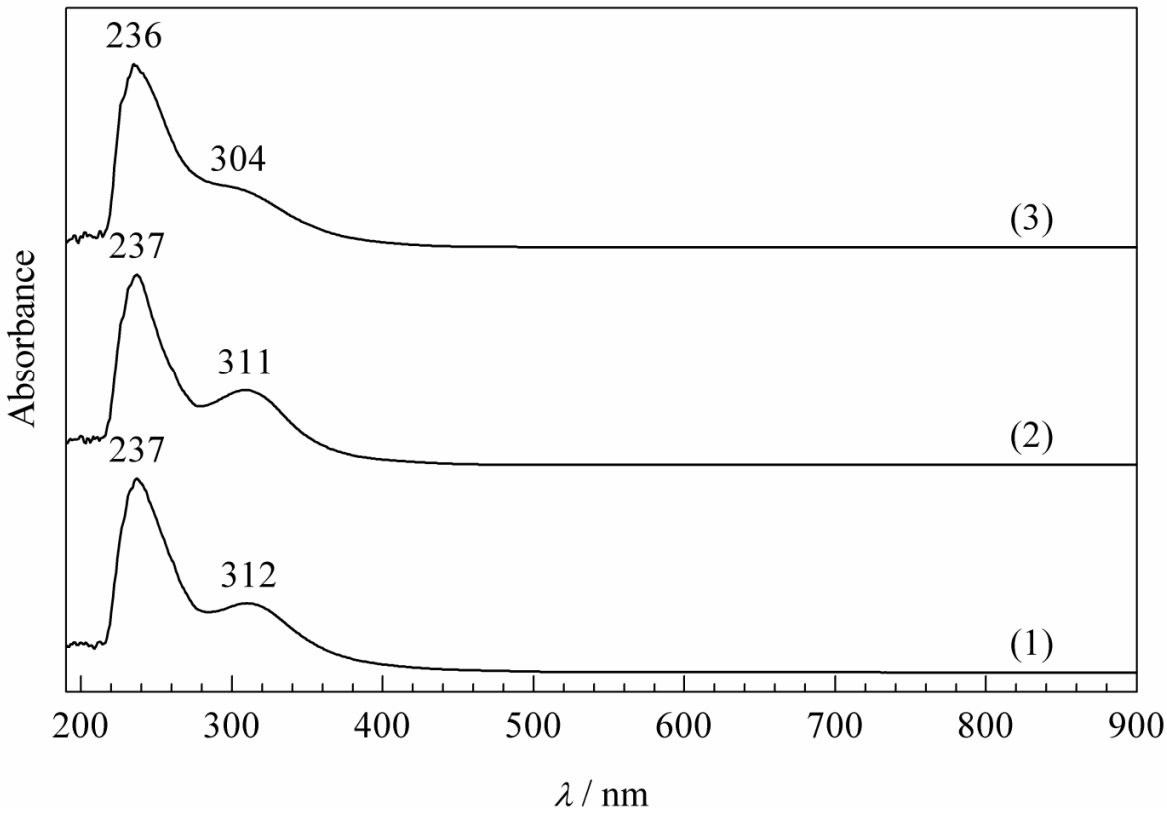


Figure III.4 Spectres UV-visibles des composés : (1) $PMo_{11}V$, (2) $PMo_{11}Fe$, (3) $SiMo_{11}Fe$

III.3 *CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ACIDE* $H_4PMo_{10}WVO_{40}$

e) Analyse par spectroscopie Infra-rouge

Le spectre IR de $H_4PMo_{10}WVO_{40}$ est donné sur la Figure III.5. Les bandes caractéristiques de l'anion de Keggin sont répertoriées dans la région 1200-500 cm^{-1} du spectre (tableau III.4).

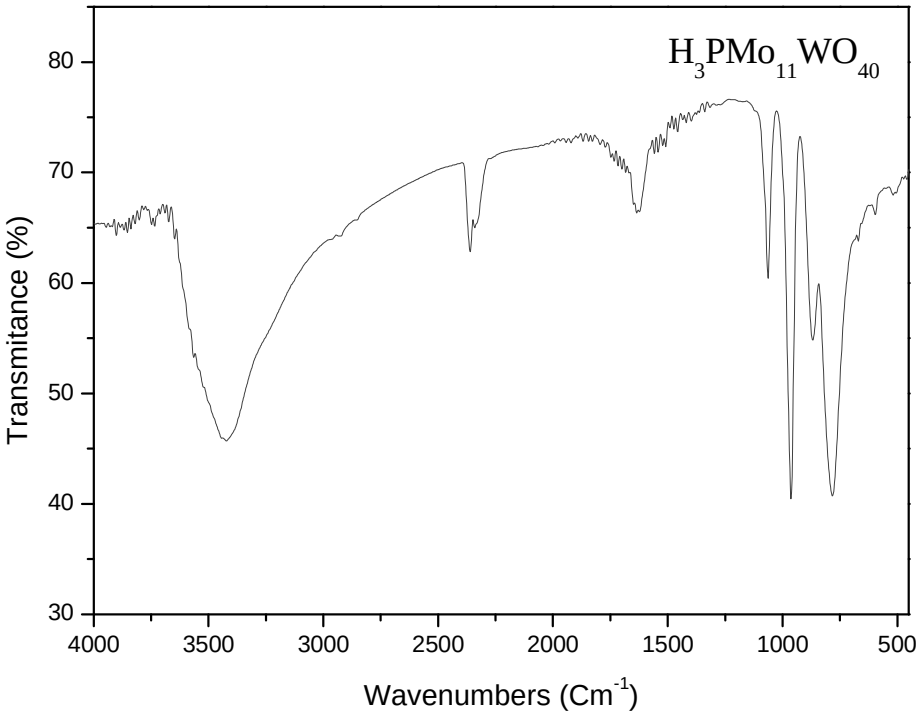


Figure. III.5 : Spectre IR de l'hétéropolyacide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$

Tableau III.4 Fréquences des principales bandes infrarouge de $H_4PMo_{10}WVO_{40}$

ν(P-Oa) (cm^{-1})	ν(Mo=O_d) (cm^{-1})	ν(Mo-O_bMo) (cm^{-1})	ν(Mo-O_c-Mo) (cm^{-1})	γ(P-O) (cm^{-1})
1063	962	867	782	594

f) Analyse par RMN ^{31}P

Le spectre ^{31}P RMN en solution de l'acide $H_4PMo_{11}WVO_{40}$ présente plusieurs pics (Figure III.6), suggérant que ce composé est un mélange de plusieurs espèces à base de phosphore dont la position du tungstène et vanadium diffère d'une espèce à une autre d'où la différence du déplacement chimique. Le signal vers -3,64 ppm est attribué à $PMo_{11}VO_{40}^{-4}$. Le groupe de signaux observés vers -4,6 ppm est attribué à l'espèce $PMo_{10}WVO_{40}^{-3}$. Cette multitude de configurations est due aux différentes positions que peuvent occuper les atomes de W, Mo et V dans la structure.

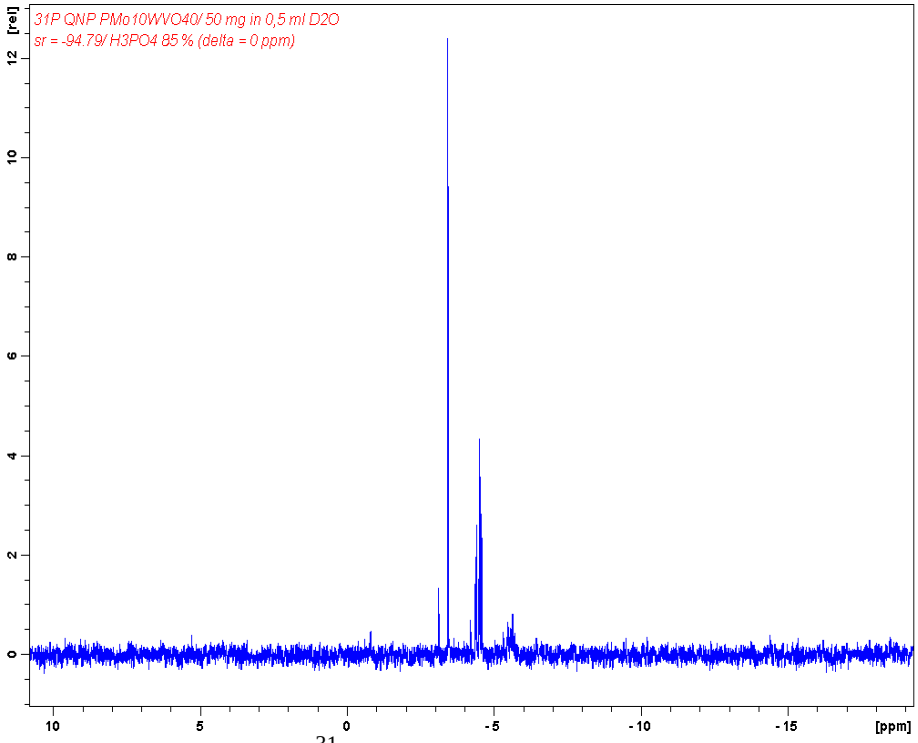


Figure III.6. Spectre RMN ^{31}P en solution (H_2O/D_2O) de l'hétéropolyacide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$

Conclusion

La synthèse des composés $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $H_4PMo_{10}WVO_{40}$ $(NH_4)_4PMo_{11}Fe(H_2O)O_{39}$ et $(NH_4)_4SiMo_{11}Fe(H_2O)O_{39}$ et a été effectuée en solution.

La caractérisation physico-chimique systématique de ces composés a été entreprise. La présence de l'entité de Keggin PMo_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge.

L'analyse des spectres de rayons X des hétéropolyacides montre qu'ils se cristallisent dans un système triclinique et les sels dans un système monoclinique.

Tous les composés ont une stabilité proche, il se décomposent à partir de 430°C, et ils sont moins stable par rapport à leur homologue polyoxotungstates

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] E. Blouet, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologie de Lille (1994).

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

[3] P. Courtin, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris (1969).

[4] C. Marchal, A. DavidsonJ, R. Thouvenot, G. HerveJ; Chem. Soc. Faraday Trans 89(17) (1993) 3301-3306

[5] C. Feumi-Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6. (1989).

[6] G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada; Inorg. Chem. 7 (1968) 437

[7] N. Dimitratos, J. C. Védrine; Journal of Molecular Catalysis A: Chem 255, (2006). 184-192

[8] C. Rabia, M. M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, Chim. Phys, 92 (1995) 1442-1451

[9] M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart; C. R. Acad. Sc. Paris (1971) 273.

[10] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Frank; spectroschim. Acta, Part A, 32 (1976) 587

[11] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Frank and R. Thouvenot, Inorg. Chem. 22 (1983) 207.

[12] G. B. Mc. Garvey, N. J. Taylor, J. B. Moffat, J. Moffat, Mol. Catal; 80 (1993) 59-73

[13] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier; J. Chim. Soc. Faraday. Trans. 87 (1981) 3913-3920

[14] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff; J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 87 (2) (1991) 349-356

[15] M. Akimoto, K. Shima and E. Echigoya, J. Chem. Soc; Faraday. Trans. 79 (1983) 2467.

[16] R. Thouvenot, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences Physiques, Paris VI (1983).

[17] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. R.-Deltcheff; Inorg. Chem. 1983, 22, 207-216

[18] C. Rabia, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB Alger (1992).

[19] R. C. T. Slade, J. Barker, H. A. Pressmann, Solid. State. Ionics; 28 (1988) 594

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

[21] International Centre for Diffraction Data; JCPDS 9-408.

[22] M. Martin Lanpage, Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard- LyonI (1992).

[23] M. Fournier, C. Feumi –Jantou, C. Rabia, G.Hervé, S. Launay; J. Mater. Chem. 2(9) (1992) 971-978

[24] M.Yu Kutyrev, I.N.Staroverova, 4th International Symposium Scientific Bases for the preparation of heterogeneous catalysts, Louvain La Neuve (1986)

[25] C. Feumi- Jantou, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1989

[26] Wu Q Y, Zhai YC. Rare Met. 15 (1996) 25

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES

HETEROPOLYCOMPOSES

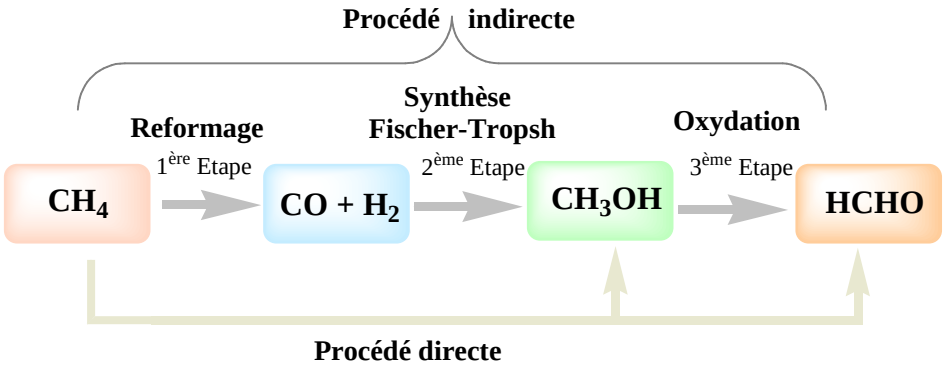
IV. REACTIVITEE DE CH_4 SUR LES POLYOXOMETALLATES

IV.1 Introduction

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Il est majoritairement constitué de méthane dont la conversion directe nécessite une très grande énergie du fait de la valeur élevée de l'énergie de la liaison C-H (104 kcal.mol^{-1}). La plupart des études de conversion directe du méthane sont donc restées au stade expérimental.

L'oxydation sélective du méthane en composés oxygénés tel que le méthanol ou le formaldéhyde est une alternative intéressante pour la valorisation du gaz naturel vers des produits de haute valeur ajoutée.

Actuellement le procédé de synthèse du méthanol est un procédé à deux étapes et le formaldéhyde comporte trois étapes : dans un premier temps le méthane est réformé en gaz de synthèse (CO/H_2) puis converti en méthanol qui est ensuite partiellement oxydé en formaldéhyde.



Procédé directe et indirecte de synthèse du méthanol et du formaldéhyde

La transformation indirecte du méthane en méthanol en passant par la formation de gaz de synthèse (mélange : $CO + H_2$) est quant à elle beaucoup plus intéressante et viable économiquement (réaction 1). Le vaporéformage est aujourd'hui le procédé le plus

répandu dans la production de gaz de synthèse. Cependant, cette réaction est coûteuse à mettre en œuvre car elle est fortement endothermique.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[P = 20\ atm; T = 800°C]{Ni/Al_2O_3} CO + H_2 \quad (1)$$

Le gaz de synthèse obtenu est utilisé pour les réactions de Fischer-Tropsh (réaction 2).

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[P = 50\ atm;\ T = 250°C]{Cu/ZnO/Al_2O_3} CH_3OH \quad (2)$$

Le formaldéhyde est actuellement produit industriellement à partir du méthanol en utilisant un catalyseur à base de molybdate de fer à une température comprise entre 300 et 400 °C (réaction 3).

$$CH_3OH + 1/_2\ O_2 \xrightarrow[T= 300\text{-}400°C]{FeMoO_4} HCHO + H_2O \quad (3)$$

L'oxydation catalytique directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde permettrait d'éviter l'étape de vapeur reformage du méthane, très coûteuse en énergie, qui représente environ 60% du coût total du procédé actuel de synthèse du formaldéhyde. Le développement d'un procédé mono étape présente donc une grande attractivité économique pour la synthèse de ce produit chimique de base.

Les catalyseurs généralement utilisés pour la conversion du méthane en formaldéhyde sont à base d'oxydes de métaux de haut degré d'oxydation tels que l'oxyde de molybdène, l'oxyde de tungstène ou l'oxyde de vanadium, supportés sur silice, alumine ou zircone. Les sélectivités obtenues sur ces systèmes sont faibles lorsque les conversions en méthane dépassent les dix pour cent. Cela est dû sans doute à la présence de quantité importante en oxygène de surface sur les oxydes métalliques proposés et de leur caractère redox trop prononcé. C'est pourquoi ce travail s'est axé sur l'utilisation de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition d'une catégorie spécialement dite des polyoxométallates ou polyanions. L'objectif de ce travail est d'évalué les performances de divers catalyseurs hétéropolyanioniques vis à vis l'oxydation du méthane. Ainsi, l'activation du méthane reste l'étape la plus importante et la plus critique. Dans un premier temps, l'étude de la réaction fonctionnalisation du méthane en produits oxygénés a été

réalisée sur diverses polyoxométallates afin d'en déterminer les plus actifs. Dans un deuxième temps, l'étude de l'influence de la nature de l'agent oxydant sur la conversion et les sélectivités en produits de réaction. Ces résultats permettent également de comprendre le rôle de l'agent oxydant utilisé dans le mécanisme d'oxydation du méthane et par conséquence, de les optimiser dans l'objectif d'une oxydation douce du méthane en méthanol et/ou en formaldéhyde

L'objectif final de cette étude est d'élucider le mécanisme de l'oxydation partielle du méthane (OPM) en présence des hétéropolyanions comme catalyseur car la connaissance du mécanisme réactionnel est primordiale pour l'optimisation des performances catalytiques de ces systèmes.

IV.2 REACTIVITE DES POLYOXOMETALLATES DE LA SERIE $PW_{11}M$ DANS LA REACTION D'OXYDATION PARTIEL DU METHANE

Les catalyseurs préparés ont été testés en synthèse du méthanol à partir de CH_4/O_2 et CH_4/N_2O. Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont :

- Le temps de mise en régime de ces catalyseurs
- L'activité
- La sélectivité

Les réactions ont été effectuées dans un réacteur dynamique différentiel. Nous rappelons que dans toutes nos expériences, les tests catalytiques ont été menés à pression atmosphérique, à deux températures 700 et 750 °C, sur une masse catalytique de 200 mg, placée dans un réacteur en quartz dans les conditions de flux suivantes : rapport CH_4/O_2 = CH_4/N_2O = 2,5 à un dédit total de 1l/h. Les produits de la réaction sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Les performances catalytiques ont été évaluées sur deux séries de catalyseurs hétéropolyanioniques à deux températures avec une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1}. Tous les catalyseurs ont subis un prétraitement pendant une heure sous courant d'air à la température de réaction. Lors de cette réaction, les produits formés sont essentiellement : CH_3OH, HCHO, CO et CO_2.

IV.2.1 INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES RÉACTIONNELS

IV.2.2 Mise en régime des catalyseurs

Nous avons suivi l'évolution de la réaction au cours du temps sous courant d'oxygène et d'monoxyde d'azote à deux températures 700 et 750 °C. Il est important de signaler que pour des températures inférieures à 700 °C une faible conversion en méthane est observée, le méthanol ainsi que le formol sont obtenus à l'état de trace. Sur toutes les figures nous avons représenté la variation du taux de conversion en méthane et les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde en fonction du temps pour tous les échantillons de catalyseurs, préparés.

a) Influence de l'oxygène sur le temps de réaction

La figure IV.1 et IV.2 montrent la stabilité dans le temps des performances catalytiques de $CsPW_{11}Co$ sur une période de 8 heures sous flux d'oxygène, à 700 °C. On observe que la conversion du méthane ainsi que la sélectivité en produits d'oxydation (méthanol et formaldéhyde) sont stables au bout de 4 heures de travail.

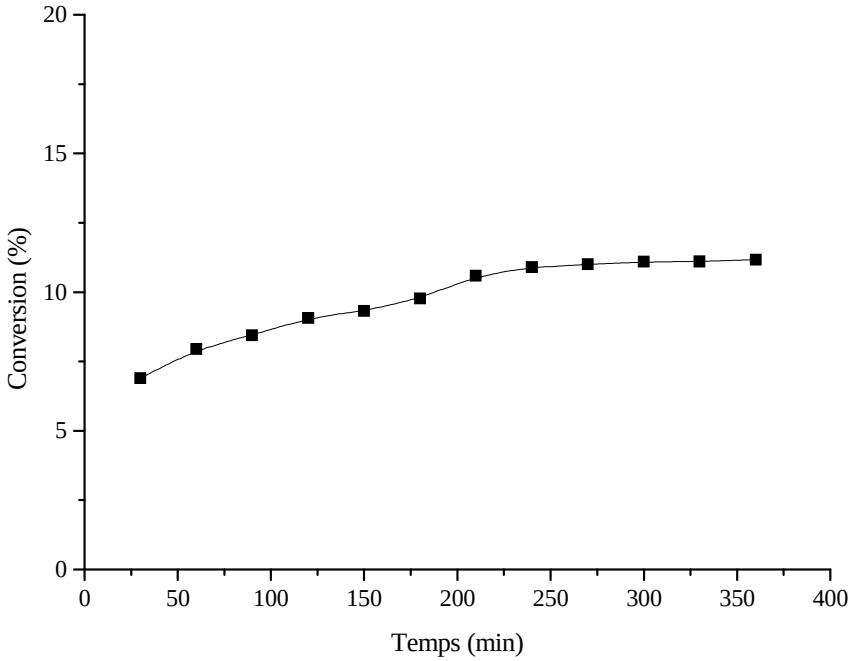


Figure IV.1 Evolution de la conversion en CH_4 en fonction du temps à 700°C sous atmosphère d'oxygène sur $CsPW_{11}Co$

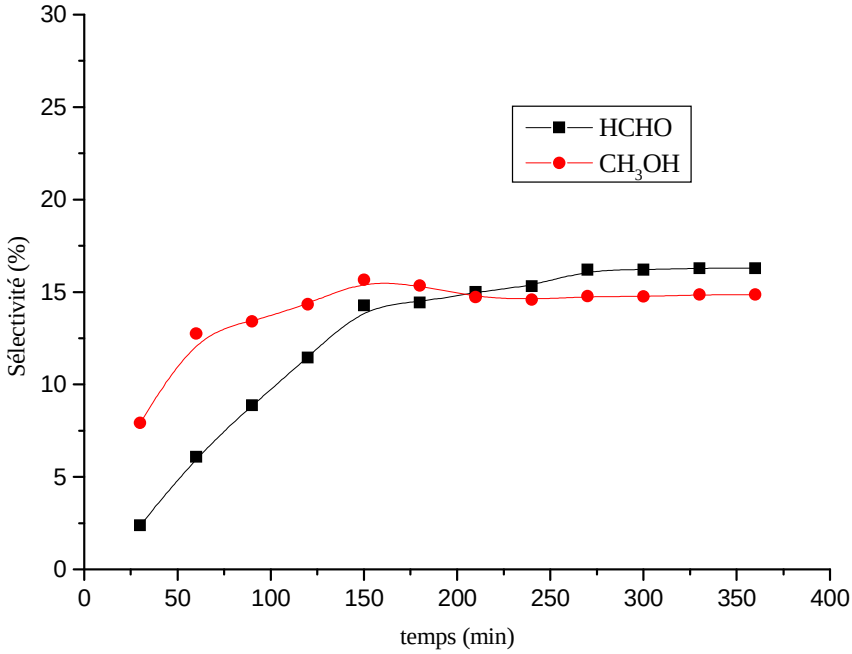


Figure IV.2 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol en fonction du temps à 700°C sous atmosphère d'oxygène sur $CsPW_{11}Co$

Les figures IV.3 et IV.4 montrent la stabilité dans le temps des performances catalytiques de $CsPW_{11}Co$ sur une période de 8 heures sous flux réactionnel, à 750 °C. On observe que la conversion du méthane atteint le régime stationnaire au bout de deux heures de travail, les sélectivités en produits d'oxydation (méthanol et formaldéhyde) sont stables dès le début des mesures et le restent pendant les 8 heures.

A la température de 750 °C l'état stationnaire est atteint dès la première heure de réaction, alors qu'à 700 °C la stabilité de la conversion est obtenue à partir de trois heures de travail.

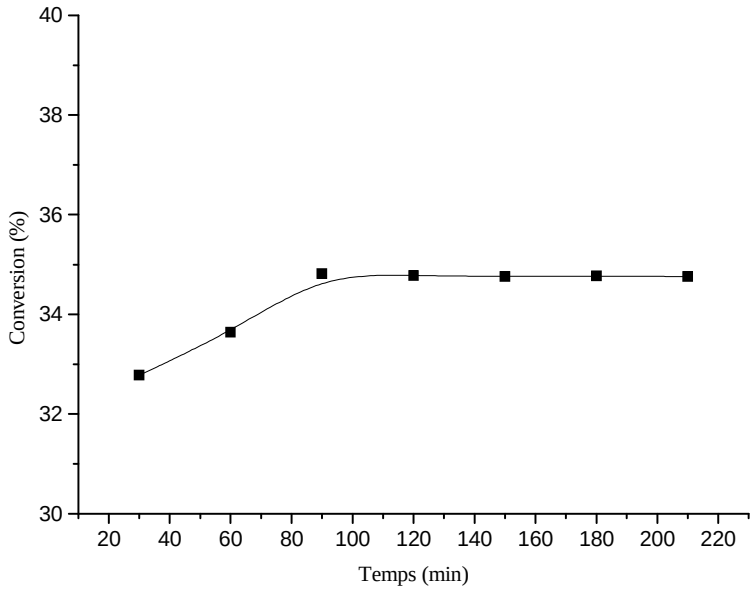


Figure IV.3 Evolution de la conversion en CH_4 en fonction du temps à 750°C sous atmosphère d'oxygène sur $CsPW_{11}Co$

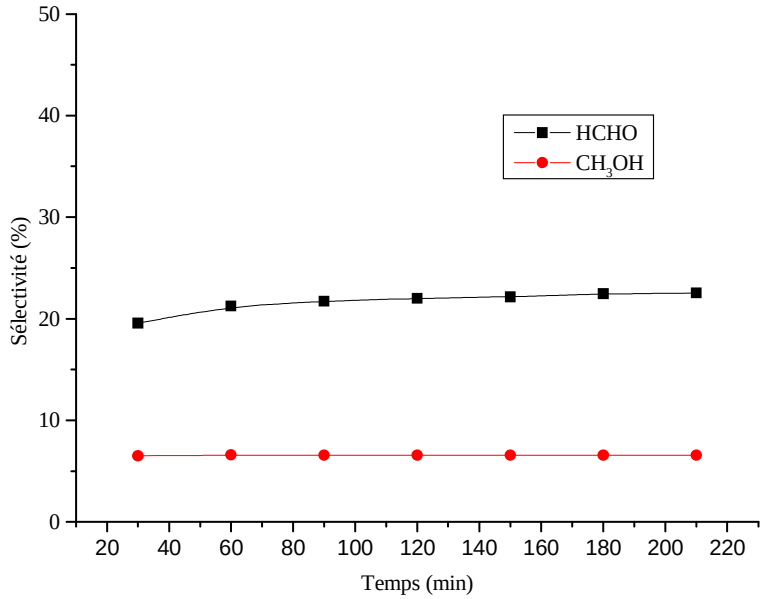


Figure IV.4. Evolution des sélectivités en méthanol et en formol en fonction du temps à 750°C sous atmosphère d'oxygène sur $CsPW_{11}Co$

A 700°C et sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ le régime stationnaire est atteint au bout de 3 heures de réaction **(**figure IV.5), les sélectivités correspondantes en produits oxygénés est croissante pour le méthanol et décroissante pour le formaldéhyde (figure IV.6), toute les deux stable à partir de 3 heures de réaction.

A 750°C et sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ la conversion est stable au bout de 4 heures de réaction **(**figure IV.7). Les sélectivités en produits oxygénés croient et se stabilisent au bout du même temps (4heures) **(**figure IV.8).

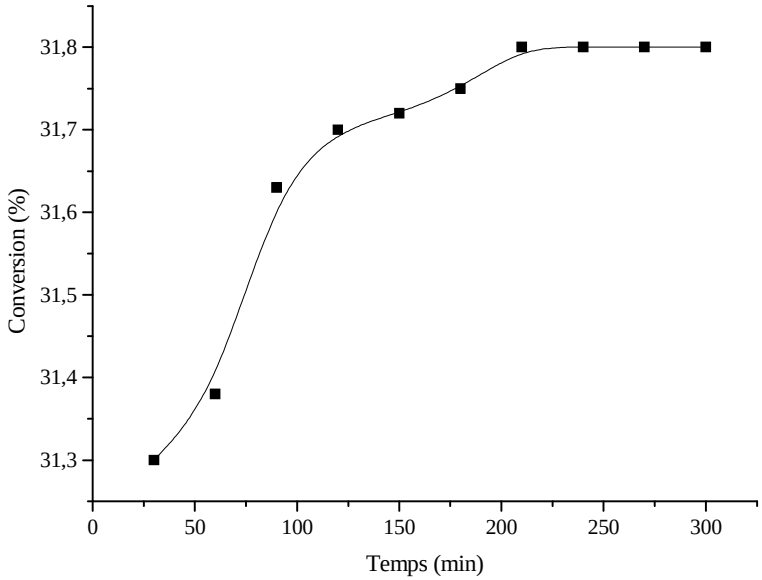


Figure IV.5 Evolution de la conversion en CH_4 sur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 700°C sous atmosphère d'oxygène

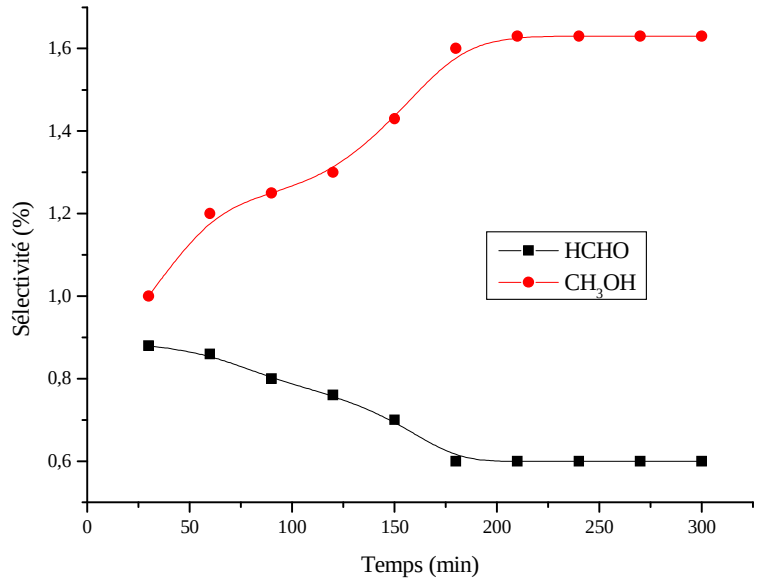


Figure IV.6 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 700°C sous atmosphère d'oxygène

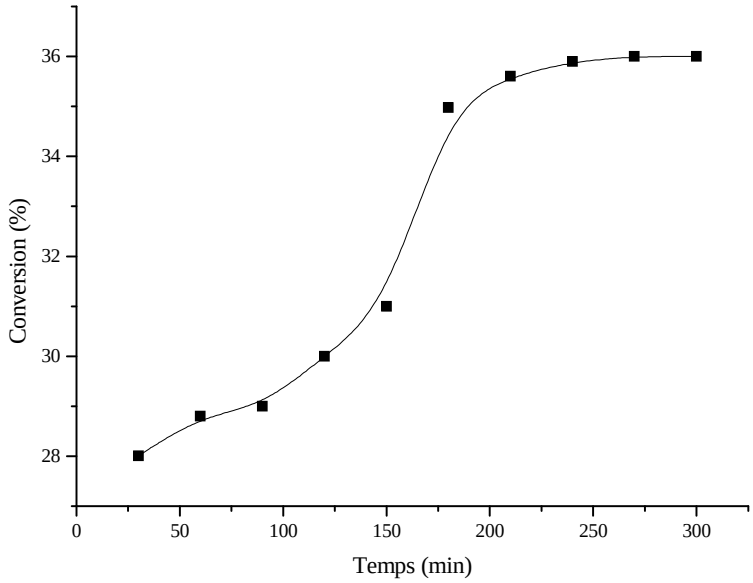


Figure IV.7 Evolution de la conversion en CH_4 en fonction du temps à 750 °C sur $CsPW_{11}Fe$ sous atmosphère d'oxygène

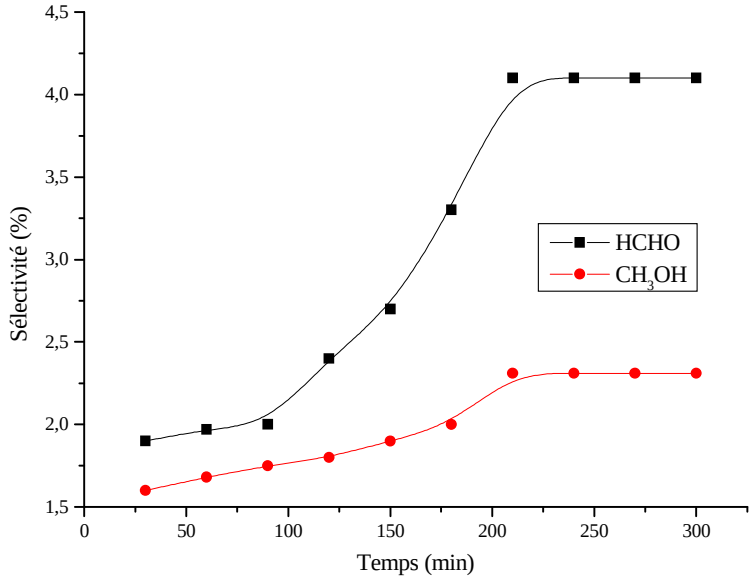


Figure IV.8 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 750 °C sous atmosphère d'oxygène

b**) Influence de N_2O sur le temps de réaction**

L'influence de N_2O sur le temps de la réaction a été étudiée sur les catalyseurs $CsPW_{11}M$ à deux températures (700, 750°C) :

Il ressort de cette étude que sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ et à la température de 700°C, le régime stationnaire est atteint au bout de trois heures de travail (figure IV.9), par contre les sélectivités en oxygénés sont stables dés le début de réaction (figure IV.10). A 750°C et sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ le régime stationnaire est atteint au bout de 6 heures réaction (figure IV.11) et la sélectivité en produits oxygénés est stable au bout de 2 heures de réaction (figure IV.12).

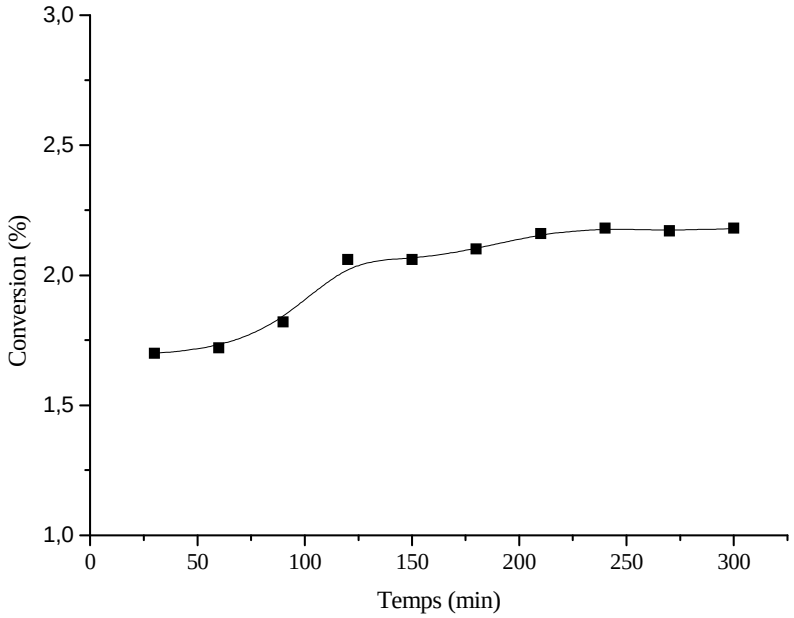


Figure IV.9 Evolution de la conversion en CH_4 sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ en fonction du temps à 700°C sous atmosphère N_2O

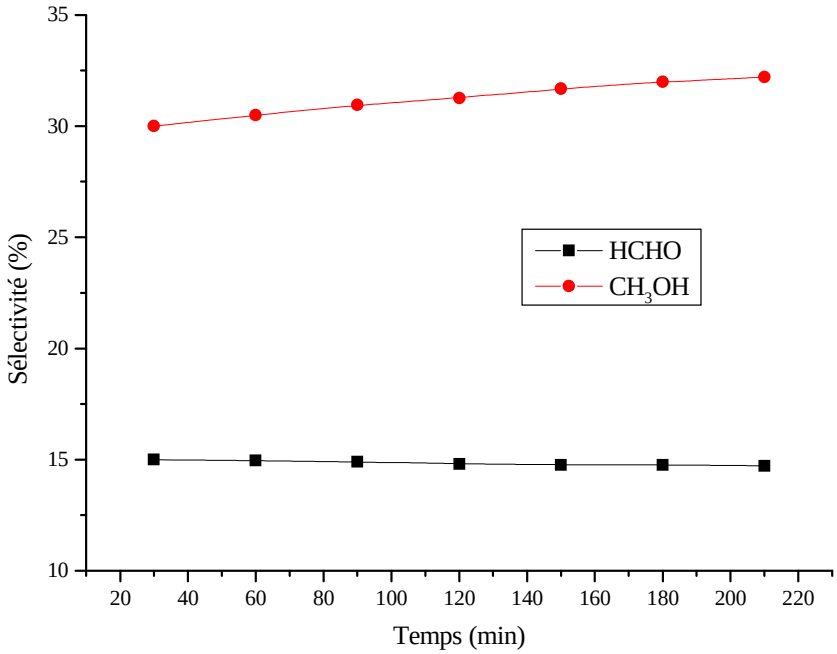


Figure IV.10 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ en fonction du temps à 700°C sous atmosphère d'N_2O

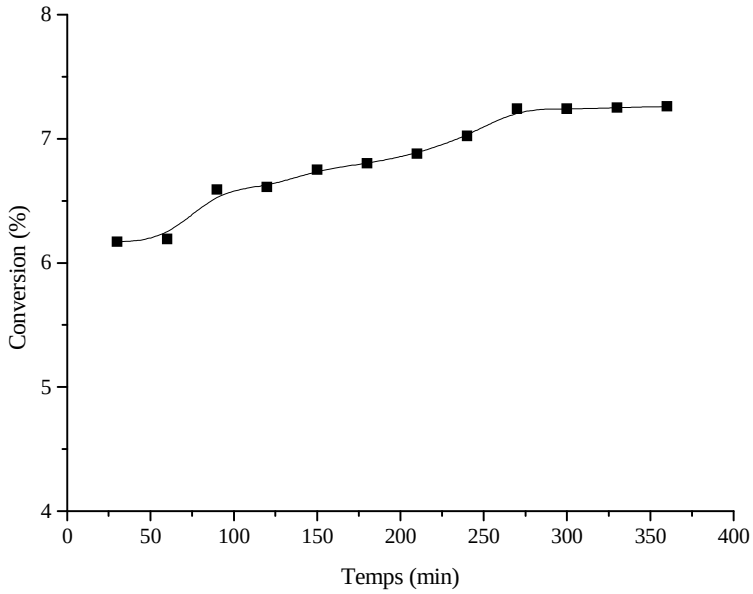


Figure IV.11 Evolution de la conversion en CH_4 sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ en fonction du temps à 750°C sous atmosphère d'N_2O

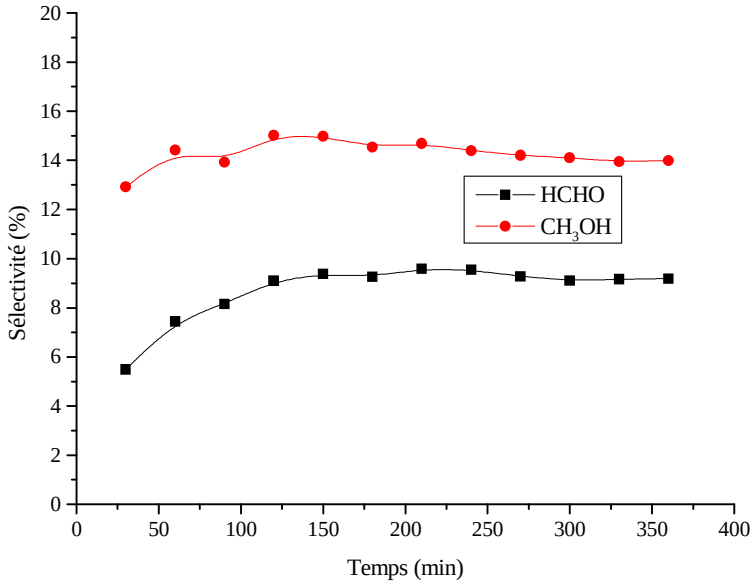


Figure IV.12 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$ en fonction du temps à 750°C sous atmosphère N_2O

A 700°C et sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ l'activité est stable au bout de 4 heures de réaction (figure IV.13) et les sélectivités en produits oxygénés représentées sur la figure IV .14 sont stables à partir du même temps (4 heures)

A 750°C on assiste à une croissance de l'activité catalytique puis une stabilisation au bout de 4 heures de réaction (figure IV.15). Les sélectivités correspondantes en produits oxygénés sont stables dés le début de réaction (figure IV.16).

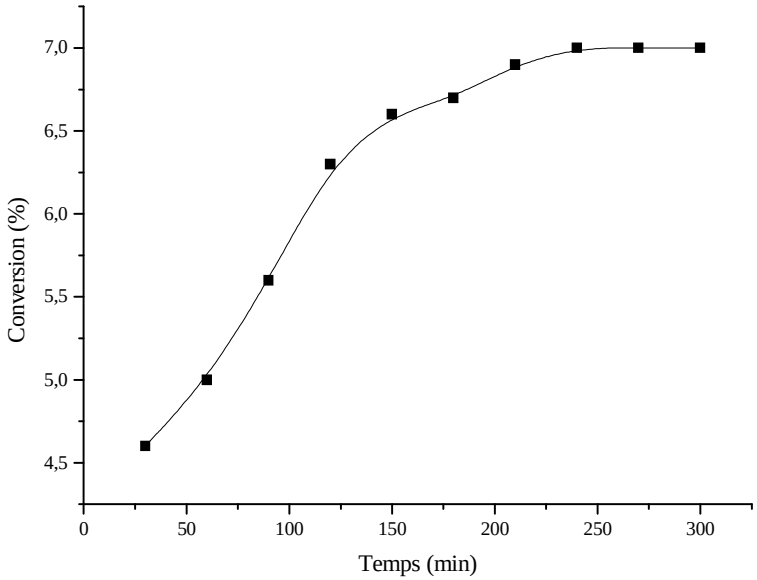


Figure IV.13 Evolution de la conversion en CH_4 sur le catalyseurs $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 700 °C sous atmosphère N_2O

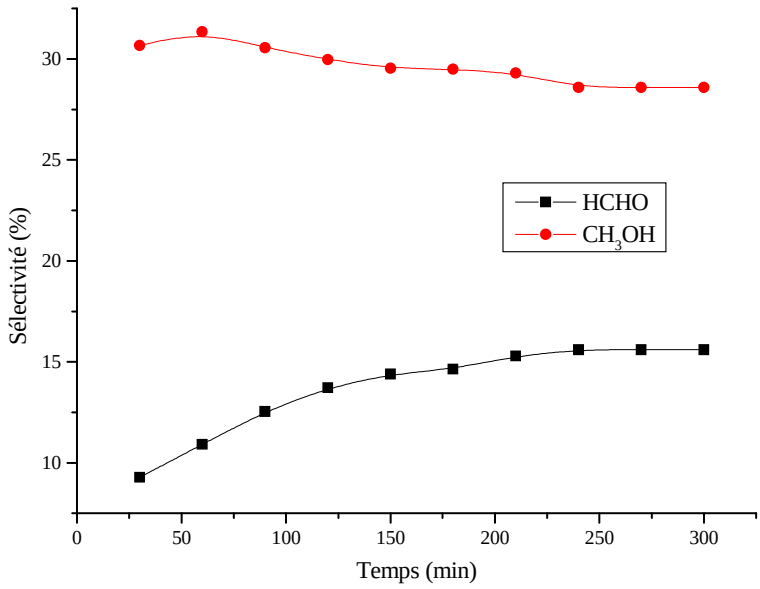


Figure IV.14 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 700 °C sous atmosphère N_2O

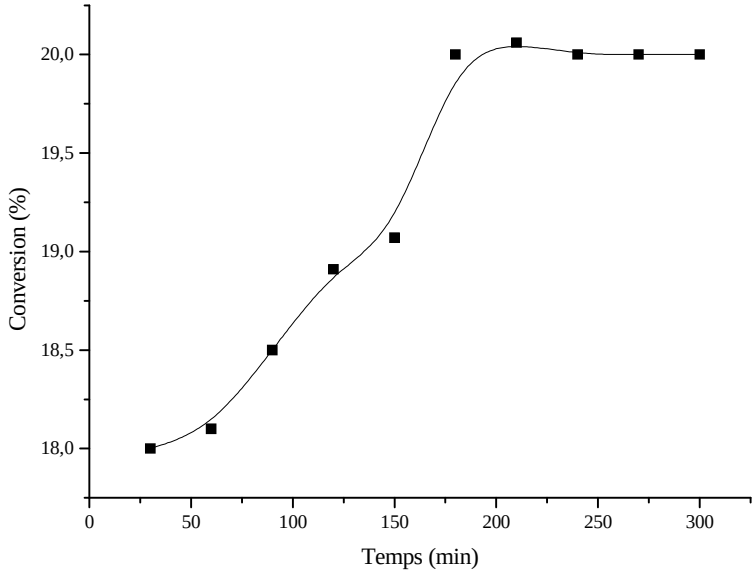


Figure IV.15 Evolution de la conversion en CH_4 sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 750 °C sous atmosphère N_2O

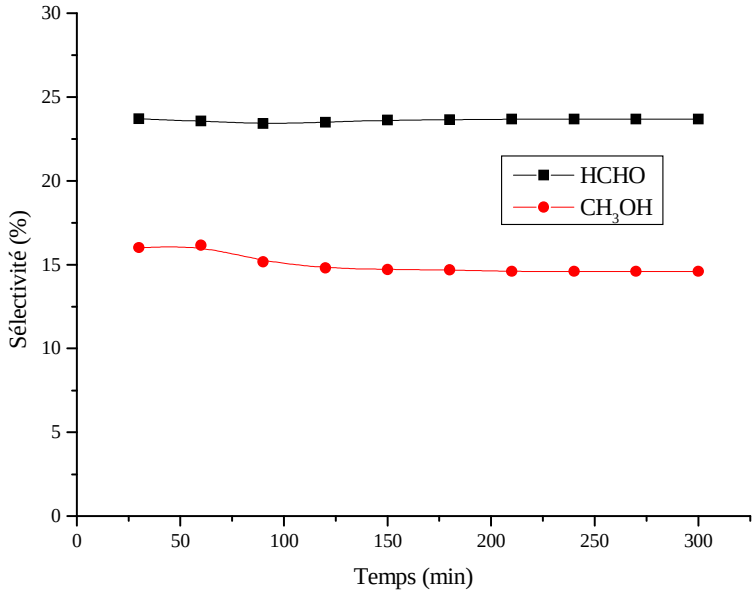


Figure IV.16 Evolution des sélectivités en méthanol et en formol sur le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ en fonction du temps à 750 °C sous atmosphère N_2O

Conclusion

L'allure des courbes de conversion en fonction du temps dépend de la nature de l'hétéropolyanion, de la nature de l'agent oxydant et de la température de réaction.

IV.2.2 INFLUENCE DE LA NATURE DE L'AGENT OXYDANT

a) Influence de l'oxygène moléculaire sur l'activité catalytique

Les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'oxydation du méthane dans les conditions décrites dans l'annexe. Les performances catalytiques obtenues au régime stationnaire sous atmosphère d'oxygène sont reportées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère d'oxygène

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2	CH_3OH+ HCHO
$CsPW_{11}Ni$	700	9	17,84	16,47	26,80	38,89	34,31
	750	35	7,32	23,13	13,46	56,07	30,45
$CsPW_{11}Co$	700	11	14,85	16,29	11,25	57,60	31,14
	750	35	6,56	22,54	20,96	49,98	29,10
$CsPW_{11}Fe$	700	32	1,55	0,69	4,55	93,21	2,24
	750	36	2,26	3,79	9,78	84,17	6,05

On constate que les catalyseurs $CsPW_{11}Ni$ et $CsPW_{11}Co$ présentent des propriétés catalytiques très semblables. A la température de réaction de 700 °C, les deux catalyseurs sont très peu actifs et conduit majoritairement aux produits oxygénés, lorsque la température est de 750 °C la conversion passe à 35 % sur les deux catalyseurs, les sélectivités en produits oxygénés sont légèrement modifiées. On constate que les sélectivités en méthanol diminuent, tan disque les sélectivités on formaldéhyde augment.

Le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ présente l'activité la plus élevée à 700 °C mais, conduit majoritairement à la formation de CO_2. Il est intéressant de constater que dans le cas du catalyseur $CsPW_{11}Fe$, les sélectivités en méthanol et en formol augmentent lorsque la température augmente.

Le plus sélectif de ces polyoxométallates est le polyoxométallate de nickel, avec une sélectivité en méthanol de 17,84 % pour une conversion de 9 % à 700 °C.

Avec l'oxygène moléculaire, on n'arrive pas à oxyder le méthane en douceur pour s'arrêter aux produits oxygénés. Plus de 65 % du méthane se transforme en COx et ce quelque soit la température de réaction.

b) Effet du protoxyde d'azote (N_2O) sur l'activité catalytique des catalyseurs.

Les résultats obtenus sous atmosphère de N_2O (Tableau IV.2), montrent que les propriétés catalytiques dépendent de la température de réaction et de la nature de l'agent oxydant.

A 700°C, sur le catalyseur $CsPW_{11}Ni$, la conversion de CH_4 et de 5% le monoxyde de carbone est le produit majoritaire (S_{CO} = 49,87 %), le méthanol est obtenu majoritairement par rapport au formaldéhyde 25.74 % contre 16,08 %. A 750 °C, la conversion passe de 5 à 17 %, la sélectivité en CO augmente légèrement (49,87 % à 57.91 %) et la sélectivité en méthanol diminue de 25,74 à 13,02 %, cependant la sélectivité en formaldéhyde passe de 16,08 à 21,64 %.

Sur le catalyseur $CsPW_{11}Co$, la conversion en méthane ne dépasse pas les 7 % et ce quelque soit la température de réaction. La chute des performances catalytiques de ce composé est due à la difficulté de réduction de N_2O sur ce système qui est une source principale d'oxygène pour l'oxydation de CH_4. A 750 °C seule 20 % de N_2O sont décomposés sur ce catalyseur, alors que sur les autres solides ($CsPW_{11}Fe$ et $CsPW_{11}Ni$) la décomposition de N_2O est presque totale.

Enfin, le catalyseur $CsPW_{11}Fe$ présente l'activité la plus élevée, ainsi qu'une sélectivité élevée en produits oxygénés, avec notamment la formation du méthanol en quantité

importante. Avec une conversion, à 750 °C, de 20 % et une sélectivité en méthanol et formaldéhyde de 38 %, il se rapproche des catalyseurs MoO_x/SiO_2 connus pour être très performants [1]. Il est intéressant de signaler que dans le cas du catalyseur $CsPW_{11}Fe$, les quantités formées en produits oxygénés (méthanol + formol) sous atmosphère N_2O sont élevées par rapport à celles obtenues sous atmosphère d'oxygène et qui ne dépassent pas les 6 % aux deux températures étudiées.

Ostuka et al [2] ont revendiqué que la présence des ions Fe^{3+} dans un catalyseur favorise la formation des espèces O^- à la surface du catalyseur, conduisant à des sélectivités élevée en méthanol. Les espèces O^- sont très actives pour l'oxydation sélective du méthane en méthanol, cependant, une grande concentration d'espèces O^- à la surface du catalyseur conduit à une combustion totale du méthane.

Tableau IV.2 Performances catalytiques des polyoxométallates sous atmosphère de N_2O

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2	CH_3OH+ HCHO
$CsPW_{11}Ni$	700	5	25,74	16,08	49,87	18,31	31,82
	750	17	13,02	21,64	57,91	7,43	34,66
$CsPW_{11}Co$	700	2	19,28	-	-	80,72	19,28
	750	7	14,02	9,15	-	76.83	23,17
$CsPW_{11}Fe$	700	7	28,6	15,6	-	55.8	43,2
	750	20	14,6	24	-	61,4	38,6

De manière générale, une plus grande sélectivité en CH_3OH et un rendement élevé pourrait être obtenu lors de l'utilisation de N_2O comme oxydant au lieu d'O_2. Il a été signalé, que les espèces O^- produite facilement à partir de N_2O sont des espèces les plus réactives et responsables de la formation de composés oxygénés que les espèces d'oxygène O^{2-}[3,4].

En comparant les résultats de la réactivité de CH_4 avec N_2O à ceux obtenus avec O_2, jusqu'à 700 °C les résultats catalytiques sont identiques. Une diminution remarquable de

la conversion est observée à 750 °C avec N_2O, accompagnée de la diminution des sélectivités en produits oxygénés. La chute des performances catalytique avec l'agent oxydant N_2O, est interprétée par l'appauvrissement de l'oxygène à la surface du catalyseur.

Il a été montré lors de l'étude de la réaction d'ODH du propane, qu'une forte acidité de surface conduit à l'oxydation totale du propane en CO_x [5]. La substitution des ions Mo^{VI} par des ions W^{VI} dans l'anion de Keggin, augmente l'acidité du catalyseur favorisant l'oxydation totale au détriment de la réaction de fonctionnalisation [6].

Conclusion

La substitution du tungstène par le fer comme atome addenda conduit à un catalyseur très acide et catalyse la réaction d'oxydation totale. Des sélectivités élevées en CO_x ont été observées sous atmosphère de N_2O, cela est dû probablement à la disponibilité d'oxygène de surface provenue lors de la dissociation de N_2O.

IV.3 REACTIVITE DES POLYOXOMETALLATES DE LA SERIE $PMo_{11}M$ DANS L'OXYDATION PARTIEL DU METHANE

IV.3.1 Effet de l'atome de coordination (V et Fe) sur la réactivité du méthane

a) Réaction avec l'oxygène moléculaire (O_2).

Les deux solides sont activés sous courant d'oxygène durant 2 heures à la température de la réaction. Les résultats catalytiques suivants sont obtenus après 5 heures sous flux réactionnel (CH_4/O_2) (tableau IV. 2 et tableau IV. 3).

Tableau IV.3 Performances catalytiques des polyoxométallates de type $PMo_{11}M$ sous atmosphère d'oxygène

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)			
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2
$PMo_{11}Fe$	700	4,19	23,15	15,04	38,42	23,39
	750	23,52	10,67	25,89	46,35	17,09
$PMo_{11}V$	700	3,57	19,34	7	33,33	40,33
	750	13,31	11,42	14,50	27,72	46,36

L'effet de l'atome de coordination sur l'activité catalytique a été examiné sur deux catalyseurs $PMo_{11}V$ et $PMo_{11}Fe$ sous atmosphère d'oxygène. La conversion semble dépendre d'une façon significative de la nature de l'atome de coordination et de la température de réaction. Lorsque le vanadium est introduit comme atome de coordination, le produit principal est l'oxyde de carbone ($S_{COx} \approx 86$ %). Les même résultats ont été obtenus sur une série de catalyseurs (1,3-14,1) $PMo_{11}V$–$mesoSiO_2$ [7], les auteurs n'observent que le CO_x et le formol (12 %) pour une conversion de 7,9 %. Nos résultats sont comparables à ceux obtenus sur les oxydes de vanadium et de molybdène dans les conditions similaires [8,9]. Tous ces auteurs s'accordent à dire que le vanadium même est introduit en faible quantité, il favorise la combustion de CH_4.

L'effet du pourcentage en vanadium dans le système V_2O_5-SiO_2 sur les propriétés catalytiques de la réaction d'oxydation partielle du méthane a été minutieusement étudié par Chuan-Bao Wang et al. [10]. Les meilleurs conversions en CH_4 (10 % de conversion) et les meilleures sélectivités en produits oxygénés (S_{CH3OH} = 0,7 % et S_{HCHO} = 4,9 %) ont été obtenues sur les catalyseurs contenant entre 1 à 10 % de V_2O_5. La conversion et les sélectivités en produits dépendent fortement de la composition du catalyseur, au-delà de 10 % en V_2O_5, la conversion chute au voisinage de 2 % et la réaction de combustion est prédominante (S_{CO2} = 93 %). Selon l'auteur la chute des performances catalytiques du système V_2O_5-SiO_2 est liée à diminution des espèces V^V en site tétraédrique (site actif) à la surface du catalyseur lorsque la teneur en vanadium augmente.

Le catalyseur $PMo_{11}VO_{40}$ est peu actif dans la réaction d'oxydation partielle du méthane et n'est pas capable de convertir sélectivement le méthane en produits oxygénés, cependant il catalyse sa transformation directement en oxydes de carbones. L'oxyde de vanadium est connu pour les réactions d'oxydations totales à haute température, comme il a été reporté dans les travaux de Supeng Pei et al.

Les faibles sélectivités en produits oxygénés obtenues sur le catalyseur $PMo_{11}V$ sont attribuées à l'oxyde vanadique V_2O_5 issu lors de la décomposition de l'hétéropolyanions, qui a un caractère oxydant. Il favorise ainsi l'oxydation au détriment de la fonctionnalisation. Ceci explique que le méthane soit alors principalement dégradé en CO_x. De plus, pour l'oxydation ménagée du méthane en méthanol et/ou en formaldéhyde le catalyseur devrait disposer des deux fonctions, une fonction de déshydrogénation et une autre d'insertion. Les oxydes de Fe et Cu sont connus pour leur fonction déshydrogénante, tandis que les oxydes contenant V, Mo, favorisent la fonction d'insertion d'oxygène [11]. Ceci explique pourquoi le catalyseur $PMo_{11}Fe$ possède les meilleures conversions en méthanol et en formaldéhyde, alors que le solide $PMo_{11}V$ favorise la réaction de combustion.

Le catalyseur $PMo_{11}Fe$ quant à lui affiche un comportement différent de celui de $PMo_{11}V$, la substitution des ions V^V par Fe^{III} entraîne une augmentation remarquable des sélectivités en méthanol et en formaldéhyde. A 700 °C, 38,19 % de sélectivité en produits oxygénés (méthanol + formaldéhyde) ont été obtenus sur l'hétéropolysel $PMo_{11}Fe$ contre 23,39 % de sélectivité en COx. A 750 °C sur le même catalyseur la sélectivité en produits oxygénés (CH_3OH + HCHO) diminue à peine de 1,6 % alors que celle de CO_x diminue de 6,3 %, tandis que le solide $PMo_{11}V$ n'est pas capable de fonctionnaliser le méthane, et catalyse seulement la combustion directe de CH_4 en oxydes de carbone.

Les résultats obtenus sur le catalyseur $PMo_{11}Fe$ sont comparables aux travaux de Wang et Otsuka [12,13] qui ont montré que le système $FePO_4$ est très efficace pour l'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde par l'oxygène moléculaire et en produits oxygénés incluant le méthanol en présence du mélange O_2 + H_2 ou de N_2O.

Les meilleures sélectivités en produits oxygénés obtenues sur le solide $PMo_{11}Fe$ semblent être liées à la présence du couple redox Fe^{III}/Fe^{II} et/ou à l'acidité de Lewis (polyoxo) de l'ion Fe^{III} après sa décomposition en mélange d'oxydes Fe_2O_3, P_2O_5 et MoO_3. Pour la catalyse d'oxydation, une certaine acidité est nécessaire, pour activer le méthane et désorber le méthanol et ou le formol, celle-ci ne doit pas être trop importante afin d'éviter les réactions secondaires qui contribuent à diminuer les sélectivités en produits oxygénés. La réduction des solides, en diminuant leur acidité, contribuerait ainsi à l'augmentation de ces sélectivités. Cette conclusion est similaire à celle de Kobayashi et al. [14,15] qui ont tenté de fonctionnaliser le méthane par l'oxygène sur la silice dopée au fer, ils ont signalé que la présence des ions Fe^{3+} même en faible quantité peut catalyser la réaction d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde. Ils attribuent les performances catalytiques de la silice dopée au fer aux ions Fe^{III} mononucléaire probablement incorporés dans la matrice de la silice qui sont responsables de la formation du formaldéhyde, alors que pour Arena et Parmaliana [16,17] c'est les sites FeO_x qui sont à l'origine des performances catalytiques du catalyseur FeO_x/SiO_2.

Conclusion

Les performances catalytiques des solides étudiés dépendent de la température et de la composition des hétéropolyanions. L'introduction de l'ion métallique Fe^{III} comme atome de coordination dans la structure de Keggin, conduit à un catalyseur le plus actif et le plus sélectif en produits oxygénés par rapport au catalyseur $PMo_{11}V$. Ce dernier favorise la combustion totale de CH_4.

b) Réaction avec le protoxyde d'azote (N_2O).

Les résultats catalytiques obtenus sous atmosphère d'N_2O sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 Performances catalytiques des polyoxométallates de type $PMo_{11}M$ sous atmosphère d'N_2O.

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2	CH_3OH+HCHO
$PMo_{11}Fe$	700	2	31,34	traces	15,94	52,54	31,34
	750	8	21,91	13,65	43,72	20,72	35,56
$PMo_{11}V$	700	2	22,73	traces	traces	77,27	22,73
	750	6	16,67	5,61	15,42	62,30	22,28

En comparant les résultats de la réactivité de CH_4 avec N_2O à ceux obtenus avec O_2, à 700 °C les résultats catalytiques sont identiques. Une diminution remarquable de la conversion est observée à 750 °C avec N_2O, accompagnée de la diminution des sélectivités en produits oxygénés. La chute des performances catalytique avec l'agent oxydant N_2O, est interprétée par l'appauvrissement de l'oxygène à la surface du catalyseur.

Les résultats obtenus sur $PMo_{11}Fe$ montrent d'une part la diminution de la conversion puisqu'elle passe de 23 % avec l'oxygène à 8 % avec N_2O à 750 °C. D'autre part, il y aurait une chute des sélectivités en produits oxygénés comme le montre le tableau IV.4

Concernant les sélectivités en méthanol, celles-ci sont fortement influencées par la présence de N_2O, à 700 °C seul le méthanol est observé avec une sélectivité de 31,34%. Lorsque la température augment de 50 °C les deux produits oxygénés sont formés et le méthanol reste toujours majoritaire 21,91 % contre 13,91 % de sélectivité en formaldéhyde, alors qu'avec l'oxygène les deux produit sont obtenus, et ce quelque soit la température de la réaction, la sélectivité en formol croit et se stabilise vers 25,89% à

750 °C contre 10,67 % pour le méthanol. Avec l'oxygène moléculaire la réaction d'oxydation partielle du méthane ne s'arrête pas au niveau de la formation du méthanol, étant donné que la surface du catalyseur est riche en oxygène, le méthanol subit à tour une oxydation vers la formation du formol ou de CO_x.

Comparativement à l'acide $HPMo_{11}V$, le catalyseur $PMo_{11}Fe$ est plus sélectif en produits oxygénés. Les sélectivités élevées obtenues sur ce dernier semblent être liées à la fonction déshydrogénante du fer par le couple rédox Fe^{III}/Fe^{II}. Il a été signalé que la réduction du Fe^{3+} au Fe^{2+} est nécessaire pour la formation du méthanol [18]

IV.3.2 Effet de l'hétéroatome (P et Si) dans la structure de keggin sur la réactivité du méthane

a) Influence de l'oxygène moléculaire sur l'activité catalytique

Une charge catalytique de 200 mg est déposée sur un fritté en inox, après un prétraitement thermique sous un flux d'oxygène à la température de réaction pendant une heure, les catalyseurs $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$ sont mis sous flux dans les conditions opératoires, ou la composition et le débit du mélange réactionnel sont respectivement $CH_4/O_2 = 2,5$ et d = 1l/h

Tableau IV.5 Performances catalytiques de $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$ sous atmosphère d'oxygène

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2	CH_3OH+ HCHO
$PMo_{11}Fe$	700	4,19	23,15	15,04	38,42	23,39	38,19
	750	23,52	10,67	25,89	46,35	17,09	36,56
$SiMo_{11}Fe$	700	4,01	21,69	8,97	25,19	44,14	30,66
	750	32,5	7,49	20,52	27,01	44,98	28,01
	790	64,14	5,46	23,60	22,15	48,79	29,06

A la température de réaction de 700 °C les catalyseurs $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$ affichent des conversions similaires à celle obtenus avec l'acide $HPMo_{11}V$ (tableau IV.3). L'activation de CH_4 ne se fait qu'au-delà de 700 °C ce qui ne représente pas les conditions idéales pour obtenir les bonnes sélectivités en produits oxygénés. A cette température les sélectivités en produits réactionnels obtenues sur le sel $SiMo_{11}Fe$ et l'acide $PMo_{11}V$ sont identiques, le produit majoritaire est le CO_2. Le catalyseur $PMo_{11}Fe$ se distingue de $SiMo_{11}Fe$ par une sélectivité élevée en produits oxygénés (38,19 %) contre (23,39 %) en CO_2. A 750 °C l'hétéropolysel $SiMo_{11}FeO_{40}$ est plus actif par rapport au solide $PMo_{11}Fe$ (TTG = 32 % contre 23 %). L'introduction du silicium comme hétéroatome de dans la structure de Keggin a un effet positif sur la conversion du méthane, mais défavorable pour les sélectivités en produits oxygénés.

A cette température, tous les catalyseurs se trouvent sous forme de mélange d'oxyde : $PMo_{11}Fe$ se décompose en P_2O_5, MoO_3 et Fe_2O_3 ; la décomposition de $SiMo_{11}Fe$ conduit au mélange SiO_2, MoO_3 et Fe_2O_3. Lorsque la température de réaction passe de 750 °C à 790 °C, la conversion en CH_4 passe de 32,5 % à 64,14 % ; à cette température la sélectivité en méthanol diminue et celle du formole croit ainsi que celle de CO_2. Il semble que la conversion en CH_4 et les sélectivités en produits dépendent fortement de la composition du mélange d'oxydes. Les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde obtenues sur le solide $SiMo_{11}Fe$ restent faibles comparativement à celles observées sur le catalyseur $PMo_{11}Fe$. Il est très probable que le méthanol et le formol conduisent à des réactions de dégradation par oxydation consécutives dans les pores du catalyseur (SiO_2), avant qu'ils ne puissent contre-diffuser dans la phase gaz. Ces phénomènes de dégradation peuvent être favorisés par la présence de limitation diffusionnelles, avec des temps de contact supérieurs à celui mesuré favorisant ainsi les réactions consécutives de combustion et de dégradation oxydantes des produits oxygénés. Par ailleurs Ueno et al. [19] suggèrent l'importance de l'acide silicomolybdique dans l'oxydation partielle du méthane. Les sites acides des molécules d'acide silicomolybdique permettraient l'activation du méthane pour la production du méthanol. La conversion du méthanol en

formaldéhyde se ferait sur les particules de β-MoO_3, formées à partir d'anions polymolybdates issus de la décomposition de l'acide silicomolybdique. Ainsi, il est proposé que les vitesses de chauffage élevées favorisent la formation et la stabilisation, à partir de l'acide, de cristallites dispersées de β-MoO_3 sur le support silicique. Les vitesses de chauffage lentes engendreraient la formation de gros cristaux de α-MoO_3 sur lesquels ont lieu la dégradation des composés oxygénés et probablement l'oxydation du méthane en CO_x [20].

Conclusion

Les meilleures sélectivités en méthanol et en formaldéhyde obtenues sur le catalyseur $PMo_{11}Fe$. Les performances catalytiques semble être liée à la fois à la fonction déshydrogénante , d'insertion et à l'électronégativité la plus élevée de l'atome de phosphore. Les conversions en méthane obtenues avec nos catalyseurs $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$ sont supérieures à celles décrites dans la littérature (5-10 %). Toutefois les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde sur ces catalyseurs restent faibles.

b) Influence de protoxyde d'azote N_2O sur l'activité catalytique.

Les résultats catalytiques obtenus sur $PMo_{11}Fe$ sous atmosphère d'N_2O montrent d'une part la diminution de la conversion puisqu'elle passe de 23 % avec l'oxygène à 8 % avec N_2O à 750 °C. D'autre part, il y aurait une chute des sélectivités en produits oxygénés comme le montre le tableau IV.6

Tableau IV.6 Performances catalytiques de $PMo_{11}Fe$ et $SiMo_{11}Fe$ sous atmosphère d'N_2O

Catalyseur	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CH_3OH	HCHO	CO	CO_2	CH_3OH+ HCHO
$PMo_{11}Fe$	700	2,01	31,34	-	52,73	15,93	31,34
	750	8,67	21,91	13,61	20,76	43,72	36,52
$SiMo_{11}Fe$	700	6,02	22,66	10,24	23,60	43,50	32,90
	750	13,42	15,88	21,08	16,75	46,29	36,96

Concernant les sélectivités en méthanol, celles-ci sont fortement influencées par la présence de N_2O, à 700 °C seul le méthanol est observé avec une sélectivité de 31,34%. Lorsque la température augment de 50 °C les deux produits oxygénés sont formés et le méthanol reste toujours majoritaire 21,91 % contre 13,91 % de sélectivité en formaldéhyde, alors qu'avec l'oxygène les deux produit sont obtenus, et ce quelque soit la température de la réaction, la sélectivité en formol croit et se stabilise vers 25,89% à 750 °C contre 10,67 % pour le méthanol. Avec l'oxygène moléculaire la réaction d'oxydation partielle du méthane ne s'arrête pas au niveau de la formation du méthanol, étant donné que la surface du catalyseur est riche en oxygène, le méthanol subit à son tour une oxydation vers la formation du formol ou de CO_x.

Une conversion de 6 % et une sélectivité de 32,9 % en produits oxygénés ont été obtenues à 700 °C sur le catalyseur $SiMo_{11}Fe$ (tableau IV.6). Ces performances sont les meilleures réalisées jusqu'à maintenant au cours de notre étude à la température de réaction de 700 °C. Ce catalyseur se distingue par une augmentation des sélectivités en produits oxygénés lorsque la température de réaction passe de 700°C à 750 °C (32,9 % à 36,93 %) que celles observées sur les catalyseurs testés précédemment, traduisant une désorption rapide des produits oxygénés avant qu'ils se dégradent en CO_x. Avec l'agent oxydant N_2O, le catalyseur $SiMo_{11}Fe$ réduit de moitié la production de CO_x, la sélectivité de ce dernier diminue lorsque la température de la réaction augmente.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la mise en régime des catalyseurs ainsi que leurs performances catalytiques dépendent à la fois de la température de réaction et de leur composition. En effet, l'élévation de la température conduit à une augmentation de la conversion du méthane. La substitution de l'hétéroatome P par Si, des protons de l'acide par les ions NH_4^+ et l'introduction du fer en position d'atome de coordination améliore l'activité catalytique des HPA dans l'activation du méthane.

Une diminution de la conversion du méthane est observée aux deux températures étudiées lorsque l'oxygène moléculaire est remplacé par N_2O. Pour les deux réactions étudiées l'hétéropolysel $SiMo_{11}Fe$ est le plus actif.

IV.3.3 Comportement catalytique du catalyseur $H_4PMo_{10}WV$ dans la réaction d'oxydation ménagée du méthane

La substitution d'un molybdène par un tungstène comme atome addenda dans l'acide $H_4PMo_{11}V$ conduit à un catalyseur très actif et très sélectif (Tableau IV.7). Des sélectivités élevées en produits oxygénés ont été observées sous atmosphère d'oxygène, cela est dû probablement à la présence d'une acidité de surface du catalyseur, qui sert à désorber les produits oxygénés rapidement du milieu réactionnel dès leurs formation.

Tableau IV.7 Performances catalytiques des hétéropolyacides $HPMo_{11}V$ et $HPMo_{10}WV$ sous atmosphère d'oxygène

Catalyseurs	T (°C)	Conv (%)	Sélectivité en produits (%)				
			CO	CO_2	HCHO	CH_3OH	HCHO + CH_3OH
$HPMo_{11}V$	700	3,57	33,33	40,33	7	19,34	26,34
	750	13,31	27,72	46,36	14,50	11,42	25,92
$HPMo_{10}WV$	700	8	15	21,10	35,80	28,10	63,90
	750	14	21	30,50	24,70	23,80	48,50

L'hétéropolyacide $H_4PMo_{10}WV$ se distingue de l'acide $H_4PMo_{11}V$ par une grande séléctivité en produits oxygénés, 63,90 % contre 26,34 % sont obtenues à 700 °C et 48,50 % contre 25,92 % sont observées à 750 °C.

Le catalyseur $HPMo_{10}WV$, actif pour la fonctionnalisation du méthane en produits oxygénés. La modification de l'hétéropolyacide $HPMo_{11}V$ par la substitution d'un atome de molybdène par un atome de tungstène dans l'unité de Keggin est bénéfique, puisque ce nouveau catalyseur présente alors une meilleure activité catalytique. Les performances catalytiques de ce catalyseur sont probablement liées à l'augmentation de l'acidité de surface par la présence des sites acides de Lewis W^{6+}.

Certains chercheurs insistent sur la présence et la participation des sites acides de Lewis dans les réactions de fonctionnalisation des alcanes [14,15]. Un site acide de Lewis est susceptible d'accepter un ou plusieurs électron(s) ; soit les sites acides de Lewis M^{n+} et les bases de Lewis (-O-)(oxygène du catalyseur). Cette paire acide-base est considérée comme le site actif.

Hino et Arata [21, 22] ont utilisé un oxyde de tungstène supporté sur zircone, calciné à des températures d'environ 800°C, pour des réactions catalysées par des solides acides. Ces auteurs ont postulé que ce solide acide WO_3-ZrO_2 présente une superacidité.

Iglesia et al. [23] ont étudié l'isomérisation du *n*-heptane sur les catalyseurs Pt/SOx-ZrO_2 et Pt/WOx-ZrO_2. Ils considèrent que, sur ce premier catalyseur, la désorption des carbocations est une étape lente, qui mène alors à des temps de résidence à la surface longs et à du craquage extensif. Par contre, avec le second catalyseur, la désorption du carbocation est rapide et l'isomérisation à la surface est l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Le mélange d'oxyde obtenu lors de la décomposition de l'acide $PMo_{10}WV$ (P_2O_5, MoO_3, WO_3 et V_2O_5) possède une acidité oxo de type Lewis car le tungstène possède une acidité intrinsèque.

Les propriétés catalytiques dépendent de la composition du mélange d'oxydes obtenus, l'oxyde de molybdène favorise la formation du méthanol [24], tandis que la présence de

V_2O_5 même à l'état de traces (1 atome de vanadium pour 11 atomes de molybdène) favorise celle du formaldéhyde [25]. Il a été montré que les sites isolés V^{5+} (tétraédrique) de surface sont responsables de l'amélioration de la sélectivité en composés oxygénés. Un traitement oxydant de plus longue durée développe des microdomaines V^V dans une structure amorphe, causant la chute des performances catalytiques [26].

Il a été reporté que la surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide du méthanol ou du formaldéhyde formé pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits [27].

Il est claire que lors de la décomposition de l'acide $PMo_{11}V$ conduit en un mélange d'oxydes P_2O_5, MoO_3 et V_2O_5 qui ne peut générer une acidité oxo de type Lewis. Par conséquent le nombre et la force des sites acides à la surface sont très faibles, la désorption du méthanol ou du formaldéhyde devienne très lente et sous l'effet de la chaleur et du milieu oxydant ces produits se transforment en CO_2. Par ailleurs les espèces polymolybdate et les clusters de MoO_3 sont identifiés comme les sites d'oxydation profonde, Smith et al [28] suggèrent que les sites Mo=O sont actifs et sélectifs en formaldéhyde, alors que le site Mo-O-Mo, contribue à l'oxydation totale du méthane.

Conclusion

La substitution d'un ion Mo^{VI} par un ion W^{VI} dans l'anion de Keggin $H_4PMo_{11}V$, modifie complètement le comportement catalytique du catalyseur favorisant ainsi la réaction de fonctionnalisation du méthane.

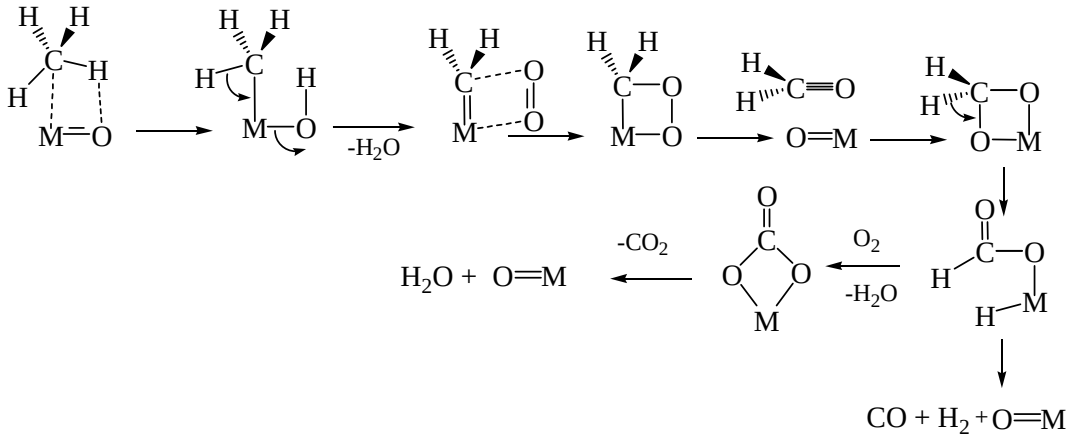
IV.4 ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

Au cours des dernières années 1'étude de la réaction d'oxydation ménagée du méthane en produits oxygénés a fait l'objet de nombreuses publications.

L'oxydation directe du méthane en méthanol ou en formaldéhyde, dépend non seulement des conditions opératoires mais aussi de la nature et la composition du catalyseur. Bien que le mécanisme réactionnel ait déjà été discuté par plusieurs auteurs [1-5], le mécanisme d'insertion d'un atome d'oxygène dans la liaison C-H conduisant au méthanol n'a pas été élucidé quant à savoir s'il se fait par abstraction d'un proton , puis formation d'un groupement méthoxy à la surface du catalyseur. En vue d'élucider ce point nous avons étudié l'oxydation du méthane par un mélange d'oxydes ayant la même composition que les hétéropolyanions ($11MoO_3$, ½ P_2O_5 et ½ Fe_2O_3). Les conditions opératoires utilisées sont similaires à ceux utilisés lors de l'oxydation de CH_4 sur les ployoxométallates (T = 700-750 °C, P = 1 atm, agent oxydant O_2 et N_2O).

Aux deux températures étudiées, la conversion en méthane ne dépasse pas les 8 %, les produits observés sont le dioxyde de carbone et le formaldéhyde, le méthanol n'est pas observé lors de cette étude.

Le fait que les seuls produits observés soient le CO_2 et le HCHO à l'exclusion du méthanol, d'une part indique la nécessité de faire appel au méthylidène ($M=CH_2$) comme intermédiaire pour la formation du formaldéhyde sous atmosphère oxydante, donc une nouvelle preuve de son existence et, d'autre part, est en accord avec un mécanisme faisant intervenir la participation du groupe hydroxyle des intermédiaires organométallique pour la formation du méthylidène comme le montre le mécanisme ci-dessous :



Le mécanisme global d'oxydation du méthane sur les oxydes métalliques peut être représenté comme suit :

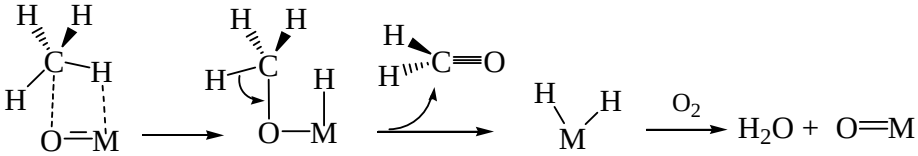
$$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2{=}O + H_2O$$

$$CH_2{=}O \rightarrow CO + H_2$$

$$CH_2{=}O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

L'absence du méthanol dans les produits de réaction exclue la formation d'un intermédiaire de type méthoxy.

L'absence d'alcoolate de surface est justifiée par la formation de CO_2 qui est issue par oxydation du formole. En présence d'oxygène moléculaire ou de N_2O le groupement méthoxy se transforme sélectivement en formol et à l'hydrure métallique qui à son tour conduit sous atmosphère oxydante à la formation de H_2O et la réoxydation du catalyseur, comme le montre le chemin réactionnel suivant :



La spectroscopie Raman utilisée en conditions operando permet l'étude du catalyseur en conditions réelles de réaction, avec une évaluation simultanée de l'activité/sélectivité et de la structure moléculaire du catalyseur. Avec la spectroscopie Raman, il est également possible de caractériser la structure des espèces intermédiaires de la réaction adsorbées en

surface du catalyseur, si leur réponse, leur concentration ou leur durée de vie est suffisante.

Un catalyseur oxyde de vanadium supporté sur silice V_2O_5/SiO_2 a été étudié in situ par Wachs et al.[29-32] en oxydation sélective du méthanol en formaldéhyde, entre 100 et 400°C sous un mélange $CH_3OH/O_2/He$ (4/20/76), et par Sun et al.[33,34] en oxydation sélective du méthane en formaldéhyde, à 500 °C sous un mélange CH_4/O_2 (10/1).

En oxydation du méthanol en formaldéhyde, il est observé dans les conditions de réaction une diminution de l'intensité de la bande de vibration ν(V=O) et un déplacement de 1035 à 1025 cm^{-1} de la position de cette bande par rapport au spectre réalisé en conditions déshydratées sous oxygène. La diminution de l'intensité pourrait être expliquée par un changement de l'environnement d'une partie du vanadium V(V) par coordination avec une espèce méthoxy chimisorbée. Il est proposé la formation d'une espèce méthoxy O=V-(OCH_3) [35,36], ce qui induirait un allongement de la liaison V=O et donc un déplacement de la position de sa bande de vibration ν(V=O) vers les plus petits nombres d'onde, ce qui est en effet observé avec un déplacement vers 1025 cm^{-1}. De plus, la présence d'espèces adsorbées $VOCH_3$ a pu être mise en évidence, avec la présence de bandes à 2930 et 2830 cm^{-1} (vibration ν(CH_3)), 665 cm^{-1} (vibration ν(V-OCH_3)), 1065 cm-1 (vibration ν(O-C)). Il a également été observé une réaction des groupements silanols du support avec la formation de groupements méthoxy $SiOCH_3$ (vibration ν(CH_3) à 2960 et 2860 cm^{-1}). Ces espèces se décomposant moins rapidement que $VOCH_3$ à température élevée sous oxygène, il est suggéré qu'elles sont spectatrices et que les $VOCH_3$ sont de réels intermédiaires réactionnels.

En oxydation du méthane en formaldéhyde, Sun et al. [33,34] observent dans les conditions de réaction des spectres correspondant à ceux du catalyseur déshydraté sous oxygène. La bande vers 1035 cm^{-1} attribuée au groupement terminal V=O n'a pas diminué d'intensité, ni changé de position. D'autre part, aucune espèce méthoxy intermédiaire n'a été détectée. Les auteurs soulignent cependant que ces groupements méthoxy pourraient exister en conditions réactionnelles, mais en nombre insuffisant pour être détectés. L'absence de diminution significative de l'intensité permet aux auteurs de

proposer que le vanadium de surface subit bien un cycle d'oxydo-réduction, mais que le degré d'oxydation dynamique de V_2O_5/SiO_2 est déplacé vers V(V), et que, en raison de la stabilité de la liaison V=O dans les conditions de réaction, le groupement V=O n'est pas le centre d'activation de la molécule de méthane. Par comparaison avec des catalyseurs moins performants V_2O_5 supporté sur d'autres types de support (TiO_2, SnO_2), pour lesquels une réduction du V(V) en conditions réactionnelles est observée, les auteurs suggèrent que la stabilité du vanadium pentavalent, favorisée sur un support SiO_2, est un facteur clé contrôlant la sélectivité.

L'absence d'espèces méthoxy pourrait s'expliquer par des performances trop faibles en oxydation ménagée du méthane, les groupements méthoxy se trouveraient alors en concentration insuffisante pour être détectés ou bien ils auraient une durée de vie trop courte. Il est également possible qu'il n'y ait pas eu formation de ces groupements au cours de la réaction. Une étude ex-situ réalisée par Nguyen [37] en spectroscopie infrarouge avait montré la présence de ces groupes suite à un traitement sous mélange $CH_4/O_2/H_2O$ à 550 °C. On peut penser que ces derniers se sont formés lors de la trempe précédant l'acquisition des spectres infrarouge.

L'activation d'un alcane nécessite dans un premier temps une catalyse acide [38]. D'autre part l'insertion d'oxygène dans la molécule nécessite un catalyseur ayant des propriétés oxydo-réductrices. Les hétéropolyanions ont la capacité de réaliser ces étapes grâces à leurs propriétés multiples. Les propriétés acides et oxydo-réductrices doivent être convenablement ajustées afin de réussir à activer l'alcane sans le dégrader en oxydes de carbone. Il apparaît donc que les hétéropolycomposés, et plus particulièrement ceux ayant la structure de Keggin, sont les systèmes les plus attractifs pour ce type de catalyse.

Comme la plupart des réactions d'oxydation catalytiques sur des oxydes mixtes, l'oxydation du méthane s'effectue suivant un cycle de réduction-réoxydation de la masse du catalyseur. Ce mécanisme redox est appelé mécanisme Mars Van Krevelen. Les équations bilan sont :

$$\text{Catalyseur oxydé} + \text{Réactif} \rightarrow \text{Catalyseur réduit} + \text{Produits}$$

$$\text{Catalyseur réduit} + n/2O_2 \rightarrow \text{Catalyseur oxydé}$$

La réaction d'oxydation du méthane sur les polyoxométallates procède par plusieurs étapes. Dans un premier temps le méthane s'adsorbe sur le catalyseur, puis abstraction d'un hydrogène sur le carbone par l'oxygène adsorbé (O_{ad} sous forme d'espèce O^-) qui a un caractère nucléophile adjacent au site métallique, il se forme ainsi un groupement hydroxyle (-OH) basique (séquence a), qui va arracher à son tour un hydrogène sur le groupement $–CH_3$ (la séquence b) pour ferme le méthylidène et de l'eau comme le montre les deux séquences réactionnelles ci-dessous figure IV.17. En présence de l'oxygène moléculaire ou N_2O, le méthylène ($M=CH_2$), se désorbe vers la phase gaze sous forme de formol ou il se transforme en formiate (séquence c) ou en carbonate (séquence d) adsorbé qui se décompose en CO et/ou en CO_2 respectivement.

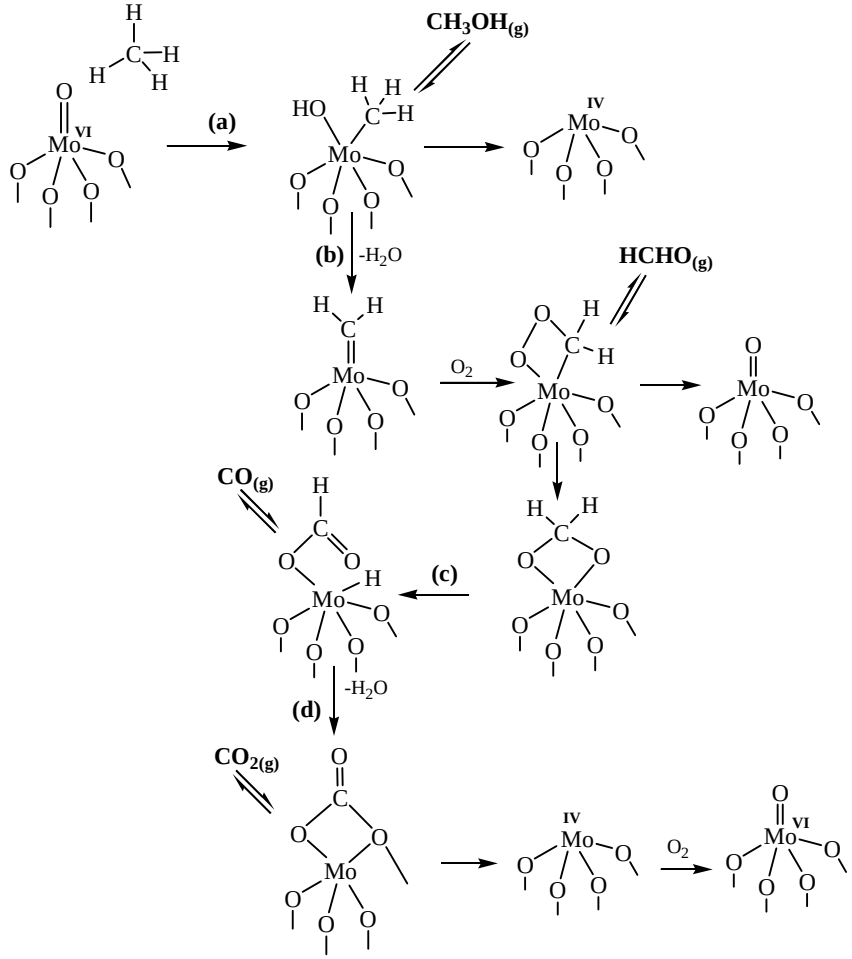


Figure IV.17 Chemin réactionnel de l'oxydation du méthane.

Le molybdène réduit peut être réoxydé par N_2O ou par O_2.

$$Mo^{5+} + N_2O \rightarrow Mo^{6+}\text{-}O^- + N_2$$

$$2Mo^{5+} + O_2 \rightarrow 2Mo^{6+}\text{-}O^-$$

L'interaction entre le méthane et l'oxygène terminal peut former le radical méthyl par abstraction du proton.

$$O^- + CH_4 \rightarrow H_3C^{\cdot} + OH^-$$

Le radical méthyl se réarrange à la surface du catalyseur pour former l'espèce méthoxy.

$$H_3C^{\cdot} + O^- \rightarrow H_3C\text{-}O^-$$

Le méthanol est formé entre l'interaction du groupement méthoxy et le proton du groupe hydroxy.

Dans notre cas, le méthanol est formé dès la première étape par diffusion à la surface des groupements –OH et $–CH_3$. Le formol et les COx quand à eux sont obtenus par une suite de réaction via le méthanol comme le montre le chemin réactionnel ci-dessous :

$$CH_4 \longrightarrow CH_3\text{-}OH \longrightarrow CH_2O \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2$$

L'examen des sélectivités à l'isoconversion confirme ce résultat, la figure IV.18 montre qu'à faible conversion le méthanol est majoritaire, lorsque la conversion augmente les sélectivités en méthanol diminuent tandisque les sélectivités en formol augmentent.

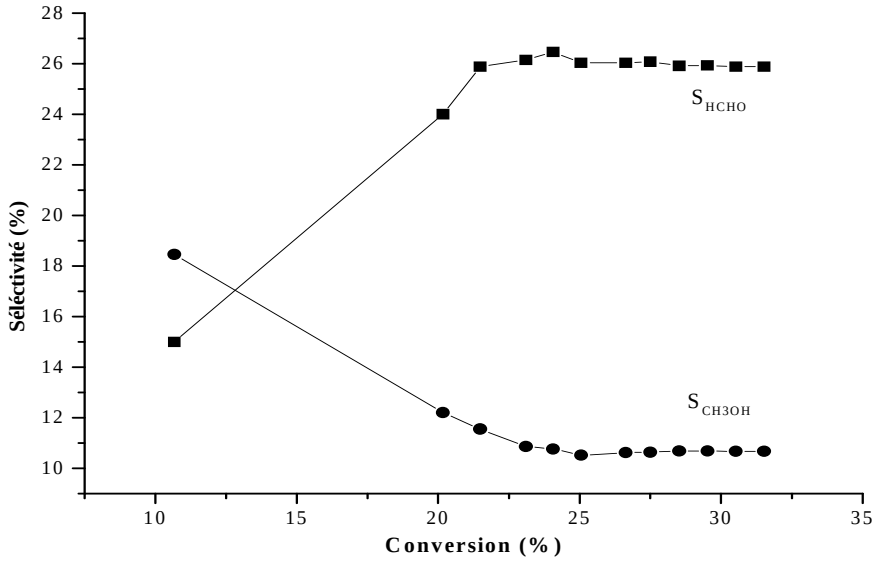


Figure IV.18 Sélectivités à l'isoconversion

La nature exacte des sites actifs de l'oxyde métallique est mal connue et encore moins sur les hétéropolycomposés. Différentes études suggèrent que les ions O^{2-} sont susceptibles d'être les sites actifs ou d'être les précurseurs des espèces oxygénées pour l'activation du méthane [39,40] et ont proposé l'idée que les ions O^{-} sont les espèces responsables de la forte production de radicaux méthyles tandis que les ions O_2^{2-} sont responsables de la formation de radicaux $CH_2^{\cdot}$. S. Lacombe et al. [41] ont identifié différents sites actifs. D'abord, les sites basiques associés à des lacunes d'oxygène qui engendreraient la dissociation de l'oxygène gazeux en atomes d'oxygène adsorbés à la surface du catalyseur. Ces atomes seraient ensuite capables d'activer les molécules de méthane. Ensuite, les atomes peu coordonnés sur lesquels les radicaux méthyles réagiraient pour donner des composés oxydés, tels que CO_2. La conclusion de ces différents auteurs est qu'il existe au moins deux types de sites actifs ou deux espèces actives pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

C'est ainsi que dans le mécanisme hétérogène proposé, deux sites ont été considérés. Ces sites sont notés s et O(s). Le premier fait référence à un site non identifié précisément, ce pourrait être par exemple un atome de lanthane. Tandis que le second, O(s), fait référence à l'oxydation du site s.

Dans notre mécanisme, l'oxygène gazeux se dissocie en deux atomes d'oxygène adsorbés actifs, en accord avec de précédentes études sur la chimisorption de l'oxygène [42]. L'interaction entre l'oxygène gazeux et les atomes de la structure cristallographique du catalyseur est supposée rapide [43]. Le mécanisme est ensuite écrit de manière systématique en considérant les différentes réactions possibles entre les produits formés ou les radicaux les plus importants et les sites s et O(s). Les réactions sont écrites selon le formalisme de Eley-Rideal dans lequel une molécule en phase gazeuse réagit avec un site actif (Figure IV.19). Il est intéressant de remarquer que ces deux réactions produisent des radicaux méthyles ainsi que les espèces de surface OH(s) et H(s). De la même façon, la réaction de CH_4 avec les sites s et O(s) forme le radical CH_3 dans la phase gazeuse, ainsi que OH(s) et H(s). Les réactions entre H(s) et OH(s) sont à l'origine de la formation d'hydrogène et d'eau à la surface du catalyseur.

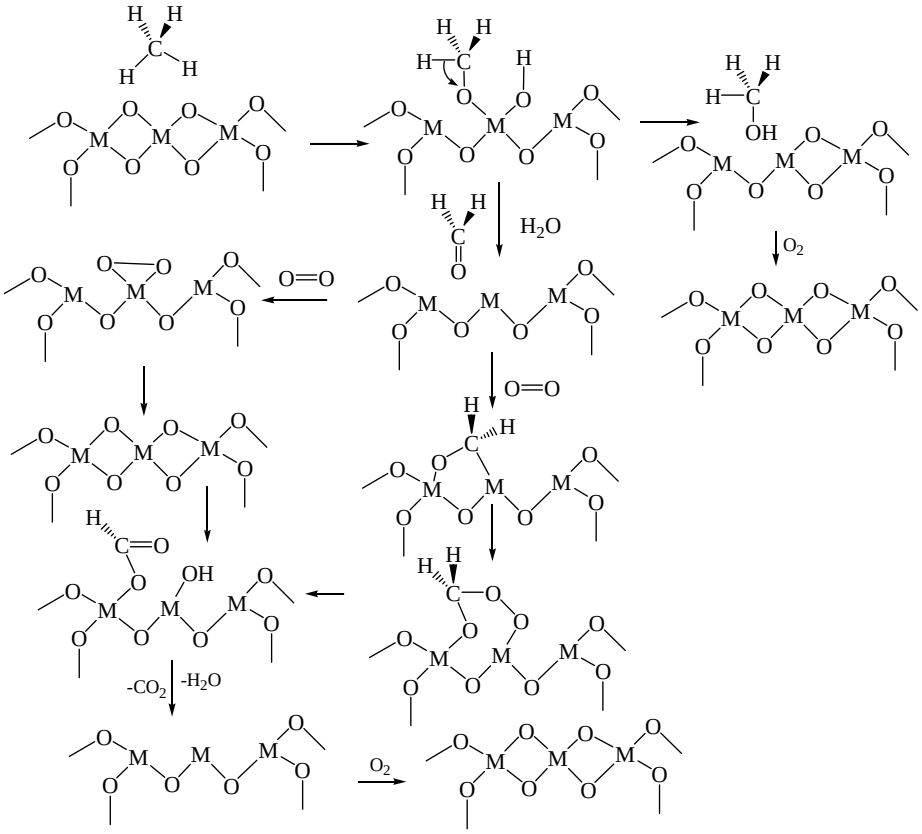


Figure IV.19 Chemin réactionnel de l'oxydation du méthane

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] A.Kido, H.Iwamoto, N.Azuma, A.Ueno; Catalysis Surveys from Japan. 6 (1/2) (2002) 45.

[2] G. Mestl, T. K. K. Srinivasan; Catal. Rev-Sci. Eng**.**, 40 (4) **(**1998) 451.

[3] X. Zhang, De Hua He, Q-J. Zhang, B- Q. XU, Q-M. Zhu; Chinese Chemical Letters. 14 (10) (2003) 1066-1069.

[4] K. Tabata, Y. Teng, T. Takemoto; Catal. Rev. 44 (1) (2002) 1.

[5] J.C. Védrine; Topics Catal. 21 (2002) 97.

[6] E.K. Novakova, J.C. Védrine, E.G. Derouane ; J. Catal. 211 (2002) 226.

[7] S. Pei, B. Yue, L. Qian, S. Yan, J. Cheng, Y. Zhou, Songhai, Xie, H. He; Applied Catalysis A: General 329 (2007) 148–155.

[8] W. Yang, X.X. Wang, Q. Guo, Q.H. Zhang, Y. Wang; New J. Chem. 27 (2003) 1301-1303.

[9] K. Otsuka, Y. Wang; Appl. Catal. A: Gen. 222 (2001) 145–161.

[10] C. B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J. E. Roberts Applied Catalysis A: General 247 (2003) 321–333.

[11] D.A.Dowden, K.R.Schnell, J.T.Walker; The Catalysis Society, Houston, (1988) 1120.

[12] Y. Wang, K. Otsuka, J. Catal; 155 (1995) 256

[13] K. Otsuka, Y. Wang; Appl. Catal. A 222 (2001) 145.

[14]T. Kobayashi, N.Guilhaume, J. Miki, N. Kitamura, M. Haruta; Catal.Today 32 (1996) 171.

[15] T. Kobayashi; Catal. Today 71(2001) 69.

[16] F. Arena, A. Parmaliana; Acc. Chem. Res. 36 (2003) 867.

[17] F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P.Famulari, A. Parmaliana; J. Catal. 231 (2005) 365.

[18] G.I. Panov, V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, A.E. Parmon, N.S. Ovanyesan, A.E. Shilov, A.A. Shteinman; React. Kinet. Catal. Lett. 61 (1997) 251.

[19] K.Aoki, N.Azuma,T.Sugino, A.Ueno, EP1138380, attribué à l'Université

de Shizuoka (2001).

[20] T.Sugino, A.Kido, N.Azuma, A.Ueno, Y.Udagawa; J. Catal. 190 (2000).118.

[21] M.A.Banares, I.E.Wachs ; J. Raman Spectrosc., 33 (2002) 359.L.J.Burchman, G.Deo,X.Gao, I.E.Wachs; Top. Catal., 11/12 (2000) 85.

[22] I.E.Wachs; Top. Catal., 8 (1999) 57.

[23] L.J.Burchman, G.Deo, X.Gao, I.E.Wachs; Top. Catal. 11/12 (2000) 85.

[24] J.-M.Jehng, H.Hu, X.Gao, I.E.Wachs; Catal. Today 28 (1996) 335.

[25] R.G.Herman, Q.Sun, C.Shi, K.Klier, C.-B.Wang, H.Hu, I.E.Wachs, M.M.Bhasin; Catal.Today, 37 (1997) 1.

[26] Q.Sun, J.-M.Jehng, H.Hu, R.G.Herman, I.E.Wachs, K.Klier; J. Cata, 165 (1997) 91.

[27] X.Gao, S.R.Bare, B.M.Weckhuysen, I.E.Wachs; J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10842.

[28] G.T.Went, S.T.Oyama, A.T.Bell; J. Phys. Chem., 94 (1990) 4240.

[29] L.Nguyen, Thèse, Chimie, Lyon I (2003).

[30] F. Cavani; Catalysis Today 41 (1998) 73

[31] T. Yang, L.Feng, S. Shen; J. Cat. 145 (1994) 384-389.

[22] G.J.Hutchings, J.R.Woodhouse, M.S. Scurrell; J. Chem. Soc Farad. Trans. 85 (1989) 2507-2523.

[33] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos; J. Catal. 151 (1994) 439-452.

[34] S.J. Huang, A.B. Walters, Vannice, M.A; J. Catal. 192 (2000) 29-47.

[35] S. Lacombe, H. Zanthoff, C. Mirodatos; J. Catal. 155 (1995) 106-116.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail de thèse était l'étude de l'influence des propriétés structurales et texturales sur les performances catalytiques des catalyseurs à bases de polyoxotungstates et de polyoxomolybdates incorporé de métaux de transitions, dans la réaction d'oxydation ménagée du méthane en produits oxygénés.

Nous avons préparé et caractérisé deux types de polyoxometalates (noté POMs) incorporés de métaux de transitions ($Cu^{II,}$ Ni^{II}, Co^{II}, Fe^{III}, Mn^{II} , V^{V}) des polyxophosphotungstates dont le squelette est connu par sa rigidité et des polyxophosphomolybdates dont le pouvoir oxydant et plus prononcer que leurs homologues polyoxophosphotungstates.

Les analyses spectroscopiques (IR, UV, RMN ^{31}P) ont montré que les POMs obtenus sont des solides purs de structure de Keggin.

La diffraction des RX a montré que les hétéropolyacides $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $H_3PMo_{11}WO_{40}$ cristallisent dans une structure triclinique. Les hétéropolyoxométallates $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$ et $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ quant à eux cristallisent respectivement dans des systèmes monoclinique et tétragonal.

L'analyse par spectroscopie UV-Visible a montré que les hétéropolyoxométallates présentent deux bandes d'absorption à 216 et 265 nm caractéristiques de la structure Keggin.

Les vagues de réduction obtenues par la voltampérométrie cyclique dépendent de la composition de l'hétéropolyoxométallate.

Les analyses thermiques (TG et ATD) ont montré que les sels sont stables jusqu'à 500°C.

Les spectres IR après test (750°C) montrent que les HPA sont décomposés en mélange d'oxydes.

Les produits de la réaction d'oxydation ménagée du méthane sont le méthanol, le formaldéhyde et les CO_x.

Les POMs de la série $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ (M = Fe^{III}, Ni^{II} et Co^{II}) sont plus actifs mais moins sélectifs que ceux de la série $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$.

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

L'étude mécanistique a montré que le méthanol est issu directement du méthane:

$CH_4 \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow H_2C{=}O \longrightarrow HCO_2H \longrightarrow COx$

Le méthane s'oxyde d'abord en méthanol ; le méthanol étant plus réactif que le méthane, il s'oxyde à son tour en formaldéhyde qui s'oxyde en acide formique puis en COx, produits ultimes de l'oxydation.

Dans la réaction d'oxydation du méthane, la nature des produits formés et l'activité catalytique dépendent de la composition du solide, de la nature de l'agent oxydant et des conditions opératoires.

L'utilisation comme agent oxydant de N_2O, gaz à effet de serre, conduit sélectivement à la formation du méthanol, alors qu'avec l'oxygène moléculaire, les COx sont majoritaires.

La réduction de N_2O par le méthane se produit à basse température (< 400 °C) sur les catalyseurs hétéropolyanioniques, tandis qu'avec les catalyseurs classiques elle intervient à des températures beaucoup plus élevées (> 700°C).

ANNEXE

TECHNIQUES D'ETUDE ET DE CARACTERISATION

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

a) Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central d'analyse du service centrale du CNRS (Vernaison, France).

b) Analyse par spectroscopie infra –rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse de nos échantillons par spectroscopie infra-rouge a été effectuée a l'aide des spectromètres à transformée de Fourier IRTF-8400 – SHIMADZU et Bio rad Win – IR FTS 165 entre 4000 et 250 cm^{-1}. La résolution digitale est de 4 cm^{-1}. Les échantillons à analysés sont broyés dans du KBr puis pastillés

c) Analyse par diffraction de rayons X

1- Analyse DRX sur poudre

L'analyse cristallographique des différents échantillons a été effectuée en réflexion à l'aide d'un diffractomètre D8-ADVANCE - SIMENS dont le rôle consiste à irradier l'échantillon sous forme de poudre placé sur la surface plane d'un porte échantillon.

Le mécanisme de fonctionnement comprend

*Un générateur fonctionne sous 40 kw, alimente une anticathode en cuivre produisant des rayons X.

*Un monochromateur localisé avant l'échantillon sélectionne la radiation $K_{\alpha\ Cu}$ strictement monochromatique avec λ=1,506.A°.

L'échantillon plan se place au centre d'un goniomètre.

Le diffractomètre est associe à un ensemble informatisé. Les atomes du matériau, subissent une réflexion, qui n'a pas lieu comme dans un miroir. Seule certaines valeurs de λ (longueur d'onde du rayon X) sont connues et sont reliées au plan et à la distance réticulaire par la relation de BRAG **$\lambda = 2\ d \sin\theta$**

λ: longueur d'onde du rayon X

θ: l'angle de diffraction

d: distance entre deux atomes

2-Diffraction de rayons X sur monocristal

Les études cristallographiques ont été réalisées sur un monocristal collé à l'extrémité d'une baguette de verre. Les intensités ont été collectées à température ambiante sur un diffractomètre 4 cercles Bruker Nonious, Kappa CCD à détection bidimentionnelle et équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide de 90° à 300°K.

d) Analyse thermique

Les mesures d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique ont été effectuées sur un appareil TA SDT Q 600. L'echantillon (environ 15 mg) a été placé dans un creusé en platine, un deuxième creuset en platine vide servant de référence. Le système à été mis sous balayage d'argon (100 mL/min). L'échantillon à été chauffé jusqu'à 650°C avec une vitesse de chauffe de 10°/min.

c) Analyse par spectroscopie ultraviolet –visible

L'analyse UV-Visible de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1601PC-SHIMADZU sur des solutions très diluées (10^{-4} mol/l). Le principe de la méthode est basé sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique dont l'énergie correspondant se situe entre 555 – 35 Kcal, cette énergie est capable de provoquer des transitions des électrons les moins liés des atomes.

Par passage d'un rayonnement UV ou visible au travers d'une substance, on peut obtenir une courbe d'intensité résiduelle (d'absorption) en fonction de la longueur d'onde.

On a réalisé ainsi un spectre d'absorption électronique. L'absorption est exprimée par la loi de Beer-Lambert qui est exprimée le plus souvent en tenant compte de la concentration C en mol/l.

ε :coefficient d'extinction molaire

l :épaisseur de la substance (en solution) $\mathbf{l=l_0\ 10^{-\varepsilon cl}}$

c) Analyse électrochimique

Les voltamogrammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil EGG PAR 273, en utilisant un montage classique à trois électrodes : électrode de travail (carbone vitreux), contre électrode en platine et électrode de référence au calomel saturé. Les solutions ont été dégazées par barbotage d'argon.les enregistrements ont été réalisés à la vitesse de 100 mv $.s^{-1}$ Les concentrations des solutions étudiées étaient de l'ordre de 10^{-4}mol.L^{-1}, les solutions ont été préparés dans l'acétonitril et le sel de font utilisé est le tétrafluoroborate de tétrabutylamonium (concetration 0,1mol $.L^{-1}$) .

d) Spectroscopie RMN

L'analyse des échantillons en phase solide a été réalisée sur un spectromètre Avance DSX 400, Bruker, en utilisant un porte échantillon (rotor) de 4mm de diamètre et une vitesse de 6000 tours/sec. $Al(PO_3)_3$ est pris comme référence.

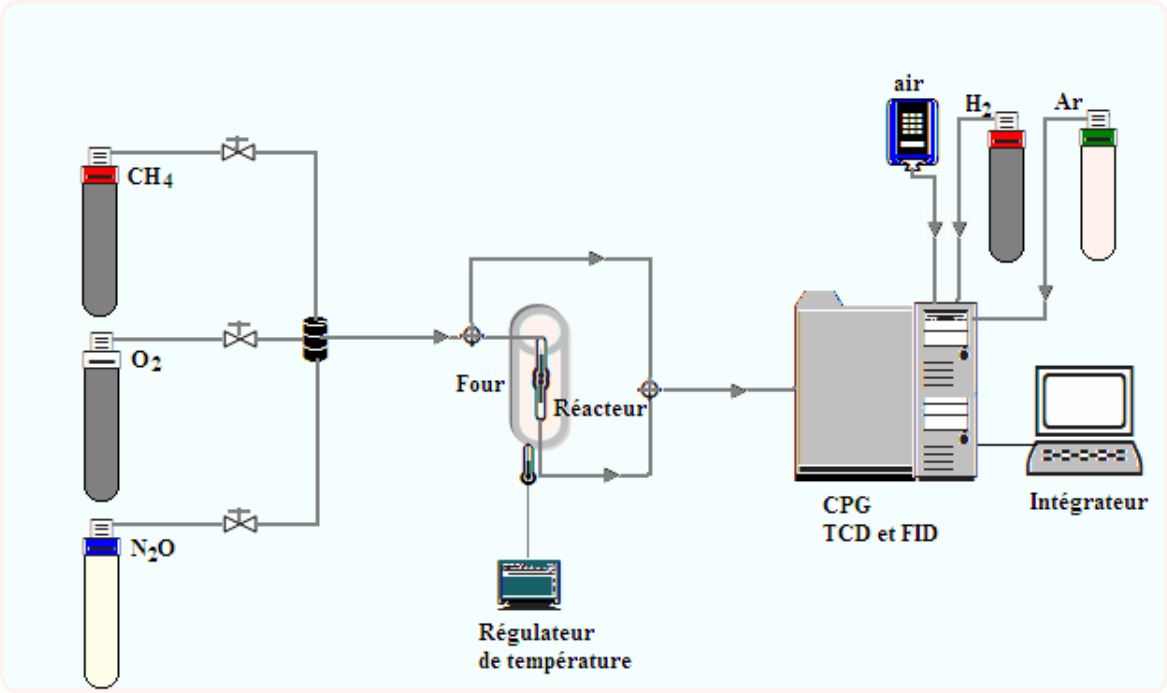
Les spectres R.M.N. ^{31}P ont été enregistrés en solution sur un spectromètre Bruker AC300 à la fréquence de 121,5 MHz. Les déplacements chimiques sont donnée par rapport à l'acide orthophosphorique à 85%. Certains spectres ont été obtenus en découplant les protons à l'aide de technique de découplage large bande.

II. TEST CATALYTIQUE DE L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE

a) montage

Le test catalytique des différents solides étudiés a été réalisé en utilisant un montage expérimental conçu au Laboratoire de Chimie Appliqué et de Génie Chimique (LCAGC). Le schéma général du montage est présenté sur la figure II.1.

La réaction d'oxydation partielle du méthane sur les hétéropolyanions a été réalisée dans un réacteur de forme U en inox muni d'un fritté. Une masse d'environ 0,3g de catalyseur placée sur le fritté est chauffée préalablement sous courant d'oxygène ou d'hydrogène (selon l'agent oxydant qu'on utilise dans la réaction) jusqu'à la température de réaction (600, 650, 700, et 750°C). Le réacteur est placé verticalement à l'intérieur d'un four cylindrique relié directement à un régulateur lecteur de température qui permet de connaitre la température à l'intérieur du four. Le débit du mélange réactionnel (CH_4 + agent oxydant) est de 1 l/h. Le réactif restant et les produits formés sont analysés à l'aide d'un chromatographe de type GC-14 B de marque SHIMADZU (FID, TCD). Les chromatogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un intégrateur C- R8 A. Chromatopac de marque SHIMADZU. Le tableau II.1 présente les produits détectés avec leurs temps de rétention.



Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'oxydation partielle du méthane.

b) Procédure expérimentale

*Activation des catalyseurs

Avant chaque réaction une nouvelle charge catalytique de 0,3g est chauffée sous un courant d'oxygène dans le cas de la réaction $CH_4 + O_2$ et sous un courant d'hydrogène dans le cas de la réaction $CH_4 + N_2O$ jusqu'à atteindre la température de réaction, avec une montée en température de 10°C par minute.

***Conditions de la réactivité**

Après prétraitement, le gaz prétraitant est remplacé par le mélange réactionnel avec un débit total de 1 l/h et une pression partielle du méthane et de l'agent oxydant de 1,1 bar.

A la sortie du réacteur, les produits et le réactif restant sont séparés et analysés par chromatographie en phase gazeuse (FID, TCD). Le chromatogramme obtenu est reproduit sur la figure II.2 avec les conditions d'analyse suivantes :

Phase stationnaire : PORAPAK Q 80 / 100.
Colonne: en acier inoxydable
Longueur: 6m.
Diamètre: 2mm.
Température de l'injecteur : 180°C
Température du détecteur : 180°C
Température de la colonne : 70°C
Débit du mélange réactionnel : 1 l/h
Débit du gaz vecteur (Ar) : l/h

Temps de rétention des produits de l'oxydation partielle du méthane

	TCD				**FID**		
Composé	H_2	O_2	CH_4	CO_2	CH_4	H_2CO	CH_3OH
t_R (min)	1,7	1, 9	2,4	3,5	3,3	6,5	7,9

***étalonnage chromatographique**

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

***Calcul des facteurs de réponse K_f**

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

On le définit par :

$$K_f = (Xi / Si) * 10^6$$

Avec :

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

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

***Détermination des temps de rétention des produits de la réaction d'oxydation partielle du méthane**

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

Facteur de réponse K_f (i) du méthane et des produits de réaction d'oxydation partielle du méthane

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

c) méthodes de calcul

*** Taux de transformation global de la réaction (Conversion)(TTG)(%)**

C'est le nombre de mole du n-hexane ayant réagi rapporté au nombre de moles de n-hexane initial. Il est exprimé en pourcentage.

$$TTG(\%) = \frac{\text{Nombre de moles du méthane transformé}}{\text{Nombre de moles du méthane introduit}} 100$$

***Taux de transformation en produit i (TTi)**

C'est la fraction de n-hexane transformée en produit i.

$$TTi(\%) = \frac{\text{Nombre de moles du produit i formé}}{\text{Nombre de moles du méthane introduit}} 100$$

***Sélectivité**

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

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

Résumé

L'oxydation partielle du méthane a été étudiée sur des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin. Les polyoxométallates (POMs) de formule : $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ (M = Fe^{+3}, Ni^{+2} et Co^{+2}), $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$ (M = Fe^{3+} et V^{5+}), $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $H_4PMo_{10}WVO_{40}$, $(NH_4)_4PMo_{11}FeO_{39}$ et $(NH_4)_4SiMo_{11}FeO_{39}$ ont été préparés et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques IR, UV, DRX, ATG/ATD, voltampérométrie cyclique et par spectroscopie RMN ^{31}P. Leurs propriétés catalytiques ont été évaluées dans la réaction d'oxydation ménagée du méthane en méthanol sous atmosphère d'oxygène et de N_2O entre 700 et 750 °C. Dans la réaction d'oxydation du méthane, la nature des produits formés et l'activité catalytique dépendent de la composition du solide, de la nature de l'agent oxydant et des conditions opératoires. Les polyoxométallates de la série $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ sont plus actifs mais moins sélectifs que ceux de la série $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$. Les meilleures sélectivités en méthanol sont obtenues sous atmosphère de N_2O tandis que les meilleures conversions sont obtenues avec l'oxygène moléculaire. L'acide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$, présente le meilleur rendement en produit oxygénés, les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde atteignent 63,90% pour une conversion de 8% à la température de réaction de 700 °C et 48,50% pour une conversion de 14% à 750°C respectivement.
L'étude mécanistique a montré que le méthanol est issu directement du méthane:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow H_2C{=}O \longrightarrow HCO_2H \longrightarrow COx$$

Le méthane s'oxyde d'abord en méthanol ; le méthanol étant plus réactif que le méthane, il s'oxyde à son tour en formaldéhyde qui est un intermédiaire de formation des COx.

MOTS-CLES: Méthane, Méthanol, Formaldéhyde, Oxydation Sélective, hétéropolyoxométallates,

ABSTRACT

Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol was studied at atmospheric pressure in the temperature range 700-750°C using heteropolycompounds catalysts $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ (M = Fe^{+3}, Ni^{+2} et Co^{+2}), $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$ (M = Fe^{3+} et V^{5+}), $(NH_4)_4PMo_{11}FeO_{39}$ et $(NH_4)_4SiMo_{11}FeO_{39}$, $H_4PMo_{11}VO_{40}$ and $H_4PMo_{10}WVO_{40}$ which were prepared and characterized by various analysis techniques such as infrared, visible UV, XRD, TGA/DTA, cyclic voltamperometry and ^{31}P NMR spectroscopy. O_2 or N_2O as oxidising agent, and the principal products of the reaction were CH_3OH, CH_2O, CO, CO_2 and water. The conversion and the selectivity of products depend strongly on the reaction temperature, the nature of oxidising agent and the composition of catalyst.
For a series of the polyoxometalates, $Cs_xPW_{11}MO_{40}$ were the most actives but less selective than those of $Cs_xPMo_{11}MO_{40}$. The higher methanol selectivity and yield could be obtained when using N_2O as oxidant, so the best's conversions of methane were observed using molecular oxygen as oxidant.
L'acide $H_4PMo_{10}WVO_{40}$, présente le meilleur rendement en produit oxygénés, les sélectivités en méthanol et en formaldéhyde atteignent 63,90% pour une conversion de 8% à la température de réaction de 700 °C et 48,50% pour une conversion de 14% à 750°C respectivement. The acidic $H_4PMo_{10}WVO_{40}$ showed the best yield to the oxygenates products. Methanol and formaldehyde selectivity's reached 63,90% for 8% of methane conversion at reaction temperature of 700 °C and 48,50% for 14% of conversion at 750°C respectively.
A kinetic study of methane oxidation showed that methanol is produced directly from methane:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow H_2C{=}O \longrightarrow HCO_2H \longrightarrow COx$$

Formaldehyde appeared as the reaction intermediate in COx formation.

Keywords: Methane, Methanol, Formaldehyde, Selective Oxidation, heteropolyoxométallates.