

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie

Option : Chimie Physique des Matériaux Polymériques

**DESHYDROGENATION OXYDANTE DU CYCLOHEXANE SUR DES  
CATALYSEURES HETEROPOLYANIONQUES DE TYPE KEGGIN**

Par

**Mourad BIDAoui**

Devant le jury composé de :

R. Belal	Maître de conférences, U. de Blida	Président
C. Rabia	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examineur
O. Mohammedi	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
R. Issadi	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
A. Aouissi	Maître de conférences, U. de Laghouat	Rapporteur

Blida, juillet 2004

## RESUME

Les heteropolyanions (HPA), actuellement considérés comme étant une nouvelle génération de catalyseur bifonctionnels ont des propriétés acido- basique et redox ajustables par le choix du contre cation, de l'atome périphérique et de l'hétéroatome central. Ces solides sont préparés par polycondensation de l'action  $[\text{MO}_4]^{p-}$  en milieu acide .

Pour ce travail de recherche, nous avons préparé une série d'hétéropolyanions constituée d'hétéropolyacides et de leurs sels acides correspondants, et nous avons confirmé leur structure de Keggin par spectroscopie (IR) et par diffraction de rayons X (DRX).

Les tests catalytiques en réaction d'oxydation du cyclohexane, effectués à pression atmosphérique sur des catalyseur, donnent du cyclohexène, du cyclohexanone, du cyclohexanol et du benzène comme produits de réaction.

L'effet de la température sur le cours de la réaction montre que le cyclohexanone est un produit de basses températures, alors que le cyclohexène est produit de hautes températures. Quand la réaction est effectuée en présence de  $\text{CO}_2$  comme oxydant, la formation de cyclohexanol et du benzène augmente au détriment de la formation du cyclohexène et de la cyclohexanone.

## ABSTRACT

The heteropoly compounds, currently considered as a new generation of catalysts are prepared by polycondensation of the  $[\text{MO}_4]^{p-}$  in acidic aqueous solution. For these kind of bifunctional, the acid-base and redox properties can be adjusted by the choice of counter-cation peripheral atom, and the central heteroatom.

For this research work we have prepared a series of heteropoly compounds constituted of heteropolyacids and their corresponding salts and we have confirmed their keggin structure by means infrared spectroscopy (IR) and X-RAY Diffraction (XRD).

The catalytic tests for the cyclohexane oxidation reaction, carried out under atmospheric pressure lead to cyclohexene, cyclohexanol, cyclohexanone and benzene as areaction products.

The effect of the temperature on the behavior of the reaction shows that cyclohexene is a high temperature product. When the CO<sub>2</sub> is used as oxidant, an increasing of cyclohexanol and benzene yields to the detriment of cyclohexene and cyclohexanone yields is observed.

## المخلص

تعتبر المركبات المتعددة الأيونات غير المتجانسة جيلا جديدا من المواد الحافزة ثنائية الوظيفة. هذه المواد التي لها خواص حمض-قاعدة و أكسدة-اختزال يمكن ضبطها باختيار الكاتيون ، عنصر المعدن الخارجي أو عنصر المعدن المركزي يمكن تحضيرها بعملية تجمع الأيونات  $[MO_4]^{P-}$  في وسط حمضي. لتحقيق هذا البحث تم تحضير سلسلة من المركبات المتعددة الأيونات غير المتجانسة مكونة من أحماض و أملاحها و تم التحقق من أن بنيتها هي من نوع كيجن (Keggin) و ذلك بواسطة الأشعة ما تحت الحمراء (IR) و انكسار الأشعة السينية (DRX). بعد اختيار هذه المواد الحافزة في تفاعل أكسدة الهيكسان الحلقي تحت الضغط الجوي تم الحصول على الهيكسين الحلقي، الهيكسانون الحلقي، الهيكسانول الحلقي و البنزين كمواد ناتجة عن التفاعل. و لقد بينت دراسة تأثير درجة الحرارة على مسار التفاعل أن الهيكسانون الحلقي يتكون عند درجات الحرارة المنخفضة و أما الهيكسين الحلقي فإنه يتكون عند درجات الحرارة العالية. و عند استعمال CO<sub>2</sub> كمؤكسد بدلا عن O<sub>2</sub> لوحظ إزدياد في كمية تكون الهيكسانول الحلقي و البنزين على حساب كمية الهيكسين الحلقي و الهيكسانون الحلقي.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire à l'Université Saâd Dahlab de Blida, et au Laboratoire de Génie des Procédés à l'Université de Laghouat sous la direction de Monsieur Ahmed Aouissi. Je tiens à le remercier pour l'honneur qu'il m'a fait en m'accueillant au sein de son laboratoire, pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, d'efficacité et d'intérêt, pour les conseils qu'il m'a sans cesse prodigués et surtout pour m'avoir fait découvrir le domaine des catalyseurs hétéropolyanioniques et leur intérêt. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont particulièrement à Monsieur Rachid Belal, Maître de Conférence à l'Université de Blida, qui ma fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Ses conseils m'ont été d'un grand apport.

Je tiens également à remercier Monsieur Issadi Rachid Maître de Conférence à l'Université de Blida, Madame Chérifa Rabia, Professeur à l'USTHB et Ourida Mohammedi Maître de Conférence à l'Université de Blida pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements pour Monsieur Brahim Errahmani, chef du Département de Chimie et Saâd Moulay Maître de Conférence à l'Université de Blida, pour ses Conseils.

Je remercie vivement tous les membres de notre laboratoire pour l'ambiance conviviale et l'esprit d'équipe qui y régnait, en particulier mes amis et collègues.

Pour terminer, je remercie Mr Hadidi Nabil technicien, Belkacem et Halifa Bachir ingénieurs au laboratoire pour avoir effectué les différentes analyses et leur aide précieuse.

## TABLE DES MATIERS

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERS	4
Liste des illustrations graphiques et tableaux	8
INTRODUCTION	12
BIBLIOGRAPHIE	14
1.1. Etudes des hétéropolyanions	14
1.1.1. Généralités	14
1.1.2. Structure de Keggin	19
1.1.2.1. Historique	19
1.1.2.2. Description de l'anion de Keggin	19
1.1.3. Isomères de l'anion de Keggin	21
1.1.4. Structures dérivées de l'anion de Keggin	22
1.1.4.1. Composés lacunaires dérivés de la structure de Keggin	22
1.1.4.2. Composés mixtes dérivés de l'anion de Keggin	23
1.1.5. Propriétés générale des HPA	25
1.1.5.1. Propriétés acido-basiques	27
1.1.5.1.1. En solution	27
1.1.5.1.2. A l'état solide	27
1.1.5.2. Propriétés oxydo-réductrices	29
1.1.5.2.1. En solution	29
1.1.5.2.2. A l'état solide	29
1.1.6. Application des HPA	30

1.2. Oxydation du cyclohexane	34
1.2.1. Généralités	34
1.2.2. Oxydation du cyclohexane	34
PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	40
2.1. Préparation des hpa	40
2.1.1. Préparation d'hétéropoly-molybdates ( $\text{MPMo}_{12}\text{O}_{40}$ )	40
2.1.1.1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$	40
2.1.1.2. $\text{MPM O}_{12}\text{O}_{40}$	41
2.1.2. Préparation d'hétérophosphovanadomolybdates	41
2.1.2.1. $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$	42
2.1.2.2. $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	42
2.1.2.3. $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	42
2.1.3. Préparation d'hétéropolyphosphotungstate	43
2.1.3.1. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$	43
2.1.3.2. $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	43
2.2. Caractérisation	44
2.2.1. Spectroscopie infrarouge	44
2.2.2. Diffraction des rayons X	49
2.3. Préparation et caractérisation des oxydes précurseurs	53
2.3.1. Préparation des oxydes	53
2.3.2. Caractérisation des oxydes	53
MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE	58
3.1. Montage experimental	58
3.1.1. Perfuseur	58
3.1.2. Dispositif expérimental	58
3.2. Méthodes d'analyse	58
3.2.1. Analyse chromatographique	58
3.2.2. Etalonnage	60
3.2.3. Méthodes de calcul	62

REACTIVITE DES HPA DE TYPE KEGGIN	63
Resultats et discussion	64
4-1. Effet du contre -ion	64
4-1-1. Etude de $H_{3-x}M_xPMo_{12}O_{40}$	64
4-1-1-1. Etude de $H_3PMo_{12}O_{40}$	64
4-1-1-2. Etude de $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	65
4-1-1-3. Etude de $Fe_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	67
4-1-1-4. Etude de $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	68
4-1-1-5. Etude comparative	69
4-1-2. Etude de $H_{4-x}M_xPMo_{11}VO_{40}$	70
4-2.Effet de l'atome périphérique	75
4.3. Effet de la calcination	76
4-3-1. Sels 12-molybdophosphate	76
4-3-2. Sels 1-vanado 11-molybdophosphate	80
4-3-3. Sel 12-tungstophosphate	83
4-3-4. Etude comparative des catalyseurs calcinés.	84
4-4. Effet de la température	86
4-4-1. Evolution des conversions et des sélectivités au cours du temps	86
4-4-2. Variation des conversions et des sélectivités en fonction de la température	89
4-5.Effet de $CO_2$	95
4-5.1. Etude comparative entre l'oxydation par $O_2$ et par l'oxydation par $CO_2$	98
CONCLUSION	101
REFERENCES	104

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1:	Structure de Keggin de $\alpha$ - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$	16
Figure 1.2:	Structure de Dawson de $\alpha$ - $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$	16
Figure 1.3:	Structure de l'hydrate $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18
Figure 1.4 :	Groupement trimétallique $\text{M}_3\text{O}_{13}$ . Les octaèdres sont formés par des atomes oxygène occupant les sommets et par les atomes métalliques occupant les sites octaédriques	20
Figure 1.5:	Structure de Keggin $\alpha$ - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$	20
Figure 1.6 :	Les différents isomères de Keggin $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$	22
Figure 1.7 :	Formation des polyanions lacunaires	23
Figure 1.8:	Formation de composés mixtes purs par hydrolyse et condensation.	24
Figure 1.9:	Schéma de synthèse des complexes mixtes $\alpha$ - $[\text{SiW}_9\text{M}_{(3-x)}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{4-x}$	25
Figure 1.10 :	Positionnement du proton dans les hétéropolyacides (a) en solution ; (b) PW solide hexahydraté ; (c) PW solide déshydraté	28
Figure 2.2.1:	Spectre IR de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	45
Figure 2.2.2:	Spectre IR de $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	45
Figure 2.2.3:	Spectre IR de $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	46
Figure 2.2.4:	Spectre IR de $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	46
Figure 2.2.5:	Spectre IR de $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	47
Figure 2.2.6:	Spectre IR de $\text{HN}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	47
Figure 2.2.7:	Spectre IR de $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	48
Figure 2.2.8:	Spectre IR de $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	48
Figure 2.2.9:	Les spectres RX de (a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (b) $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (c) $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ; (d) $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	51
Figure 2.2.10:	Les spectres RX de (a) $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ; (b) $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ; (c) $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	52
Figure 2.3.1:	Spectre RX de $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné	54
Figure 2.3.2:	Spectre RX de $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné	55
Figure 2.3.3:	Spectre RX de $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné	55
Figure 2.3.4:	Spectre RX de $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ calciné	56



Figure 2.3.5:	Spectre RX de $\text{Ni}_{1.5} \text{HPMo}_{11} \text{VO}_{40}$ calciné	56
Figure 2.3.6:	Spectre RX de $\text{Ni}_{1.5} \text{PW}_{12} \text{O}_{40}$ calciné.	57
Figure 3.1:	Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction déshydrogénation oxydante du cyclohexane	59
Figure 3.2:	Chromatogramme de la solution étalon	61
Figure 4.1 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	65
Figure 4.2 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	65
Figure 4.3 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	66
Figure 4.4 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	66
Figure 4.5 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	67
Figure 4.6 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	67
Figure 4.7 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	68
Figure 4.8 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C.	68
Figure 4.9 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C.	70
Figure 4.10 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C .	71
Figure 4.11:	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C.	71
Figure 4.12 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C.	72
Figure 4.13 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C.	72
Figure 4.14 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C.	73
Figure 4.15 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le	

	catalyseur $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$	77
Figure 4.16 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	77
Figure 4.17 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	78
Figure 4.18 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	79
Figure 4.19 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	79
Figure 4.20 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	80
Figure 4.21 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	81
Figure 4.22 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	81
Figure 4.23 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	82
Figure 4.24 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	82
Figure 4.25 :	Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	83
Figure 4.26 :	Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ calciné à $400^\circ\text{C}$ .	84
Figure 4.27 :	Evolution du TTG au cours du temps, à différentes températures pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	86
Figure 4.28 :	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ testé à $240^\circ\text{C}$ .	87
Figure 4.29 :	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ testé à $260^\circ\text{C}$ .	87
Figure 4.30:	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ testé à $280^\circ\text{C}$ .	88
Figure 4.31:	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ testé à $300^\circ\text{C}$ .	88
Figure 4.32 :	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur	

	$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ testé à 320°C.	89
Figure 4.33:	Variation du TTG en fonction de la température pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	89
Figure 4.34 :	Variation de la sélectivité du cyclohexène en fonction de la température pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	90
Figure 4.35 :	Variation de la sélectivité du cyclohexanone en fonction de la température pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	90
Figure 4.36 :	Variation de la sélectivité du cyclohexanol en fonction de la température pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	91
Figure 4.37:	Variation de la sélectivité du benzène en fonction de la température pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .	91
Figure 4.38 :	Spectre infrarouge du catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (a) T° ambiante. (b) après test catalytique à 300°C . (c) après test à 320°C. (d) après calcination à 400°C..	94
Figure 4.39:	Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C. Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	95
Figure 4.40:	Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C. Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	96
Figure 4.41 :	Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C. Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	96
Figure 4.42 :	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C . Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	97
Figure 4.43 :	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ à 300°C. Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	97
Figure 4.44:	Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ à 300°C. Rapport cyclohexane / $\text{CO}_2 = 2$	98
Tableau 1.1:	Longueurs de liaisons dans les structures de Keggin.	21
Tableau 1.2 :	Réactions effectuées par catalyse acide.	32

Tableau 1.3 :	Réactions effectuées par catalyse redox	33
Tableau 2.1:	Fréquences de vibration infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) des hétéropolyanions de type Keggin.	44
Tableau 2.2 :	Distance réticulaires et Intensités des raies des polyoxométallates phosphomolybdiques.	50
Tableau 2.3 :	Paramètres de maille des différents précurseurs	54
Tableau 3.1 :	Les temps de rétention et les surfaces de la solution étalon.	60
Tableau 4.1 :	Valeurs des TTG, des TTi et des sélectivités obtenues avec les 12-molybdo-phosphates de type Keggin à 300°C après 3 heures de travail.	69
Tableau 4.2 :	Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 2 heures de travail pour la série des 12-vanado-1, molybdo-11 phosphates de type Keggin à 300°C.	74
Tableau 4.3 :	Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 3 heures de travail pour la série d'hétéropolyanions de type Keggin à 300°C.	75
Tableau 4.4 :	Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 2 heures de travail pour la série d'hétéropolyanions de type Keggin calcinés à 400 °C et testés à 300°C.	85
Tableau 4.5 :	Variation des TTG, des TTi et des Si en fonction de la température. Tests effectués avec le catalyseur $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ après 2 heures de travail. Rapport molaire cyclohexane / oxygène = 2	92
Tableau 4.6 :	Valeurs des TTG, et des TTi et des sélectivités obtenues après 3 heures de travail dans la réaction d'oxydation par $\text{O}_2$ et par $\text{CO}_2$ .	100

## REFERENCES

1. Kepert, D.L. prog. Inorg. Chem. (1962), 4 199.
2. Evans, H.T. Jr. Perspectives Struct. Chem. (1971), 4, 1-59.
3. Pope, M.T. "hetero and Isopolyoxometalates", Springer, Berlin (1983).
4. Brown C.M., M.R.Neo-Spirlet, W.R.Busing, H.A.Levy, Acta.Cryst, B, 33, (1977), 1038-1046.
5. P.Souchay, "Ions Minéraux Condensés", Masson, Ed. Paris (1969).
6. Tsigdinos G.A., "Topics In Current Chemistry ", Springer-Verlag, Berlin , (1978)
7. Weakly T.J.R., "structure and bonding", Springer-Verlag, Berlin, (1974). 18, 131.
8. Evans T.T., "Hétéropoly and isopoly Complex of transition Element Groupe V and VI ", Jr, Struct, Chem, (1971), 4, 1.
9. Misono, M., Catal, Rev, Sci, Eng, 29(2&3), (1987), 269-321.
10. Kozhevnikov I.V., Russ.Chem.Rev.Trans.Uspekhi, Khim. (1987).56, 811-825.
11. Mizuno. N. and Misono.M. "Jornal of Molecular Catalysis", 86, (1994), 319-342.546, (1987), 1417-1443.
12. D'Amour, H., Allmann, R., Krist, (1972), 136, 23; 138, 5, (1973).
13. Fuchs.J, Thiele.A, Palm.R. Z.Naturforsch, (1981), 36b, 161
14. Strandberg, R, Acta Cryst, (1977), 33b, 3090.
15. Tézé.A, Hervé.G, "Inorg synthesis", (1990), V. 27, Chap3.
16. Canny.J, Tézé.A, Thouvenot.R, Hervé.G, Inorg.Chem, V. 25 n° 13, (1986), 2115 p.
17. A.Tézé, G.Hervé, Inorg.Nucl.Chem, V.19, (1977) 2152 p.
18. P.Courtin, Bull.Soc. Chem. France, (1968), 4799, Rev.Chem.Minéral, (1971), 8, 75.
19. Tsigolinos.G.A, Hallada.C.J, Inorg. Chem, (1968), 7, 437.
20. Smith.D.P, Pope.M.T, Inorg. Chem., (1973), 12, 331.
21. Hervé.G, Tézé.A, Inorg .Chem. (1977), 16, 2115.
22. Hervé.G, Tézé.A, Inorg. Chem. (1977), 39, 2151.
23. Mossoba.M, O'Connor.C, Pope.M.T, Sinn.E, Hervé.G, Tézé.A.J, Am.Chem. Soc. (1980), 102, 6864.
24. Cadot.E, Thèse de doctorat,Univ , ParisVI, France,(1993).
25. Kozhevnikov. I.V., Russ.Chem.Rev, 56, (1987) ,811p.

26. Iizumi, Y. Matsuo and, K. I. Urabe, *J. mol. Catal*, 18,(1983),299p.
27. T. Wada, *C.R. Acad. Sci*, 259, (1964) ,553-556.
28. G.M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W.R. Busing and, H.A. Levy, *Acta. Cryst*, B33, (1977)., 1038- 1046.
29. O. Naka mura, I. Ogino, *Mat-Rus. Bull*, 17,231-234,(1982).
30. L.p. Kanzmiskii, M.A. Fedotov, V.I. Spitysn, *doki. Acad. Nank. USSR*, 233, 152, (1977), 234,1376(1977).
31. I.V. Koshevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. Van. bekkam, *Mendeleev. Commun*, 1994, P .92, *catal. LeH*, 27, 187, (1994).
32. I.V. Kozhevnikov, K.I. Urabe, *Jor. Mol. Catal*, 18, (1983) ,299.
33. S.L. Altenau, M.t. Pope, R.A. Prados, H. So, *inorgo. Chem*, 2 (1975), 417.
34. D. Ekastlis, M. Tpope, *Jor. Ame. chem. Soc*, 106, (1984), 2737.
35. M. Misono, N. Mizuno, T. Koyama, 8th. inter. Congr. Catal, (1984), V.5, 487-494.
36. Mizuno N., Katayama. K, Yodeda. Y. and Misono. M., *J. Catal*, 83, (1983).384-392
37. Suneki, H, Niiyama. T. H. and Echigoya. E., *Chem. LeH*. (1978).645-648.
38. .Eguchi K, Yamzoe. N and Seiyama. T, *J. catal*, 83, (1981), 32-40.
39. Eguchi, .K, Yamzoe. N and Seiyama .T, *J. Catal.*, 83, (1983), 32-40
40. Akimoto. M and Echigoya. E., B33, *Chem. LeH*. (1981).1759-1762.
41. Katamura. K, .Sakata. K, Misono, M and Yoneda. Y, *Chem. LeH*. (1981), 89-92.
42. H. Niiyama. H. Tsueki and E. Echigoya , *Nippon Kagaku Kagaku Kaishi*, (1979), 996-1002
43. T. Okurhara, N. Mizuno and M. Misono “Catalytic Chemistry of heteropoly compounds” *Advances in catalysis* V.41,(1996).
44. *Procedes chimique* j5530
45. Kung. M.C. and Kung. H.H. *J. Catal*. (1990), 128, 287.
46. Coughlan, B., and Keane, H.A., *Catal. LeH*. 4.223. (1990).
47. Ben Taarit. Y, “Catalysis by zeolites” *Studies in Surface Science and Catalysis*, V.5. Elsevier, Amsterdam, (1980) 167p.
48. Minachev. Kh. M, Kharlamov. V.V, Tagityev. D.P, Zulfugarov. Z.G, In “Processings. 5<sup>th</sup> International Conference On Zeolite”(L.V.C. rees. Ed), Heyden, London, (1980), 625p.
49. Mochida. I, Jisumatsu. T, Kato. A, Seiyama. T, (1975). *Catal*. 36, 361.
50. Hashida. T, Uchijima. T, Yoneda. Y, *catal*, (1968), 11, 71 (1970). 17, 287.
51. Sonnesmans. j, Mars. p, *Jor. Catal*, 31, (1973). 209

52. Maggior.R, Giordano.N, Cristafulli.C, Castelli.F, Solarino.L,Bart.j.C, Jor.Catal,60, (1979),193.
53. Lunsford.J.H, Ward.M.B, Yang.T.J, In Proceeding, 3rd International Conference on chemistry and use of Molybdenum (H.F.Barry and P.C.H.Mitchell.Eds), (1979), 166p Climax Molybdum Co, Ann Arbor, MI.
54. Ono.T, Nakagawa.Y, Miyata.H, Kkubokawa.K, Bull.chem.Soc.Japan, 57, (1984), 1025.
55. Giordano.N, Meazzo.M, Castellan.A, Bart.J.C, Ragaini.V, Jor.Catal, 50, (1977), 342.
56. Ono.T, Anpo.M, Kubokawa.Y, Jor phys.chem, 90, (1986), 4780.
57. Baares.0M.A, Hu.H, Wachs.I.E, Catal, 150, (1994), 407.
58. Ferneth.W.E, Ohuchi.F, Staley.R.H, jor.Catal, 150, (1994), 407.
59. Elmer.C, Aleyea and Mark, A. Keane, Jor.Catal, 164, (1996), 28-35.
60. Kung .M.C. andKung. H.H, Jor.catal, 128, (1991), 287-291.
61. Concepcion. P, Corma, A, Lopez Nieto. J.M, Perez-pariente. J, Applied catal A, general, 143, (1996) 17-28.
62. M.C.Guerreiro, U.Schuchardt, G.B.Shul pin, Russian Chemical Bultin, V.46, n°4, (April-1997).
63. Youichi.matsumoto, Masayuki.Asami, Masato.hashimoto, Makoto.Misono, Jor of Mol.Catal A: Chemical114, (1996), 161-168.
64. Besson. M, Blackburn. A, Gallezot, P, Kozynchenko, Pigamox, A,.Tennison. S, topics in Catal 13, (2000), 253-257.
65. Ki-Won Jun and Kyu-Wan Lee, Applied Catal A: general, 96 (1996), 269-278.
66. A.Aouissi. Thèse de Doctorat Paris VI. France, (1993).
67. Courtin. P.Rev. de chim.miné.8, 75, (1975).

## INTRODUCTION

Parmi les réactions de valorisation des hydrocarbures, la réaction d'oxydation ménagée constitue l'une des plus importantes. Elle est à l'origine de la préparation de nombreux produits oxygénés saturés et insaturés. Ces produits sont eux mêmes à la base pour de nombreuses synthèses industrielles dans le domaine de la pétrochimie. Ceci montre l'importance de la recherche sur l'élaboration de catalyseurs sélectifs d'oxydation ménagée et explique qu'elle soit devenue un domaine très actif, tant en recherche fondamentale qu'industrielle, en particulier en raison des enjeux économiques. En effet, au cours de ces dernières années, des recherches intensives sur l'élaboration de matériaux catalytiques à base d'oxydes pour activer les hydrocarbures paraffiniques se sont multipliées. Beaucoup de catalyseurs ont été mis au point, certains même ont été brevetés.

L'oxofonctionnalisation des hydrocarbures paraffiniques à l'aide de catalyseurs à base d'oxydes a conduit à la réalisation de nombreux procédés industriels. Parmi les réactions les plus étudiées, citons celle de l'oxydation du propane en acide acrylique, du l'isobutane en métacrolène et en acide métacrylique, du pentane en anhydride maléique.

Parmi les catalyseurs utilisés, les hétéropolyanions ont fait une percée remarquable au cours de ces dernières années et de nombreuses tentatives sont faites pour leur substitution aux oxydes utilisés jusqu'à présent. Sur le plan application en catalyse, ces solides se sont révélés être de bons catalyseurs pour de nombreuses réactions d'oxydation sélective et sont considérés maintenant comme étant la nouvelle génération de catalyseurs. Sur le plan recherche fondamentale, ces hétéropolyanions constitués d'un assemblage d'oxydes représentent un model avantageux pour la description et l'étude des propriétés de ce type de composé. En effet, la chimie des hétéropolyanions se rattache à la chimie du solide et aussi à la chimie en solution, à cause de leur solubilité, de sorte que l'étude de leurs propriétés nécessite des techniques associées à ce type de chimie.



Dans cette étude, nous nous sommes proposés d'examiner les propriétés catalytiques d'une série d'hétéropolyanions de type Keggin en les testant dans la réaction de déshydrogénation oxydante du cyclohexane. Pour ce faire, nous avons examiné l'effet du contre-ion, l'effet de l'atome périphérique, l'effet de la calcination, l'effet de la température et l'effet de la nature de l'oxydant sur les performances catalytiques des HPA dans la déshydrogénation oxydante du cyclohexane.

Le plan d'exposé de ce travail est le suivant :

Le premier chapitre est consacré à une large revue bibliographique concernant l'étude des propriétés des hétéropolyanions ainsi que l'étude de la réaction d'oxydation ménagée du cyclohexane.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les méthodes de préparation de nos catalyseurs hétéropolyanioniques ainsi que la méthode de caractérisation.

Le montage expérimental du test catalytique ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour l'exploitation des résultats sont exposés dans le troisième chapitre.

Dans le chapitre quatre, nous avons rapporté les résultats obtenus lors des tests catalytiques ainsi que leur interprétation.

Enfin une conclusion générale, mettant en évidence les principaux résultats obtenus, est présentée.

# CHAPITRE.1

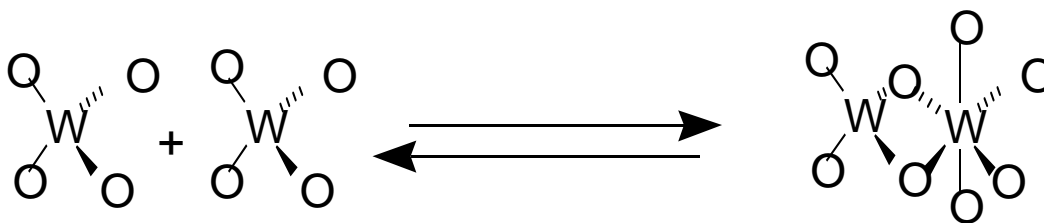
## BIBLIOGRAPHIE

### 1.1. Etude des hétéropolyanions

#### 1.1.1. Généralités

Les hétéropolyanions résultent de l'association de quelques dizaines d'octaèdres métalliques  $[MO_6]$  par suite de mise en commun d'atomes d'oxygène. Cette association d'octaèdres s'effectue par polycondensation en milieu acide d'anions  $[MO_4]^{p-}$  ( $M = W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}$ ). La synthèse des hétéropolyanions est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction. Toutefois, la synthèse bien définie d'une espèce hétéropolyanionique est souvent une opération délicate faisant appel à des règles largement empiriques et des connaissances limitées sur des mécanismes de condensation reposant sur des modèles purement spéculatifs.

La polycondensation conduisant aux polyanions, résulte généralement de l'acidification d'ions métallates basiques  $[MO_4]^{p-}$ . L'élément M est de degré d'oxydation élevé, et de configuration électronique  $d^0$ . Dans le cas des tungstates, la première étape suggérée par Kepert résulterait de la dimérisation très rapide d'ions  $[WO_4]^{2-}$ , l'un agissant comme ligands bidentates vis-à-vis de l'autre[1].



La protonation des espèces est indispensable à la poursuite du processus d'addition nécessaire à la condensation des atomes métalliques. La majorité des polyoxométallates est constituée d'octaèdres  $MO_6$ .

Lorsqu'une autre espèce différente est introduite, telle que  $[(\text{SiO}_2 (\text{OH})_2)^{2-}]$  ou  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ , celle-ci oriente le processus d'addition vers une polycondensation des polyèdres métalliques autour d'elle-même. C'est de cette façon que se forment ces complexes, appelés hétéropolyanions (HPA), ayant pour formule générale :

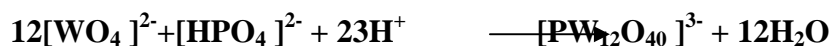


Où

-M est un élément de transition, généralement le molybdène ou le tungstène, à l'état d'oxydation +VI.

-X est un élément étranger, souvent en position centrale appelé hétéroatome, parmi les hétéroatomes souvent utilisés, nous citons le phosphore ( $\text{P}^{\text{V}}$ ), l'arsenic ( $\text{As}^{\text{V}}$ ), le silicium ( $\text{Si}^{\text{IV}}$ ), le germanium ( $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ) et le bore ( $\text{B}^{\text{III}}$ ).

Ces espèces associant hétéroatomes et atomes métalliques sont définies sous le terme générique polyoxométallates. Cette famille de composés regroupe des complexes de formulation et de structure extrêmement variées. L'obtention d'une espèce donnée dépend de la nature des réactifs et des conditions opératoires (concentration, pH, température...). Par exemple, l'acidification de tungstate en présence de phosphate conduit, suivant les conditions précédemment énoncées, à des complexes de structure très différente[2].



Marignac et Rosenheim[3] ont synthétisé vers la fin du dix-neuvième siècle plusieurs composés ( $[\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  $[\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ ,  $[\text{Na}_6\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]$ ) connus respectivement sous le nom HPA de structure de Keggin, HPA de structure de Dawson et HPA de structure d'Anderson.

Les structures les plus étudiées sont celles de Keggin et de Dawson ( figure 1.1 et 1.2 ).

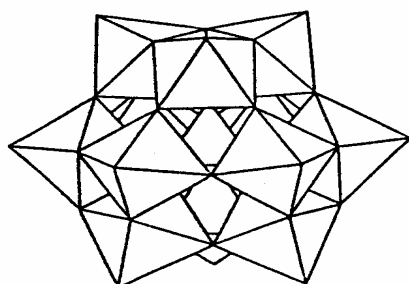


Figure 1.1: Structure de Keggin de  $\alpha$ - $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

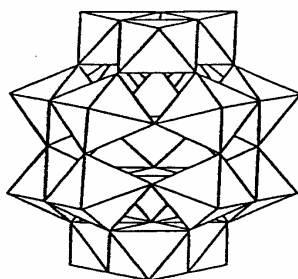


Figure 1.2: Structure de Dawson de  $\alpha$ - $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

A l'état solide les polyoxométallates sont constitués d'hétéropolyanions, de contre-ions (protons, cations métalliques, cations organiques) et généralement de molécules d'eau dites de cristallisation. La structure de polyoxométallate dépend de la nature de l'hétéroatome, de la nature du contre ion et du nombre de molécules d'eau de cristallisation. Pour tenir compte de cette complexité, certains auteurs ont proposé de distinguer deux structures :

- La structure de l'hétéropolyanion ( Dawson, Keggin, ets...) représente l'arrangement des octaèdres  $MO_6$  autour du tétraèdre  $XO_4$ .
- La structure de polyoxométallate représente la structure globale, résultant de l'arrangement de l'hétéropolyanion, du contre-ion et de l'eau de cristallisation.

L'analyse effectuée par diffraction des rayons X et des neutrons sur l'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}, 6H_2O[4]$  a montré que les protons ne sont pas directement liés aux polyanions. Les molécules d'eau de cristallisation se regroupent par quatre autour du proton. Ce dernier est fortement hydraté, il est sous forme de  $H_5O_2^+([H_2O-H-OH_2]^+)$ . Les unités du polyanion sont liées entre elles, par liaisons hydrogène, par des chaînes de molécules d'eau ( figure 1.3 ).

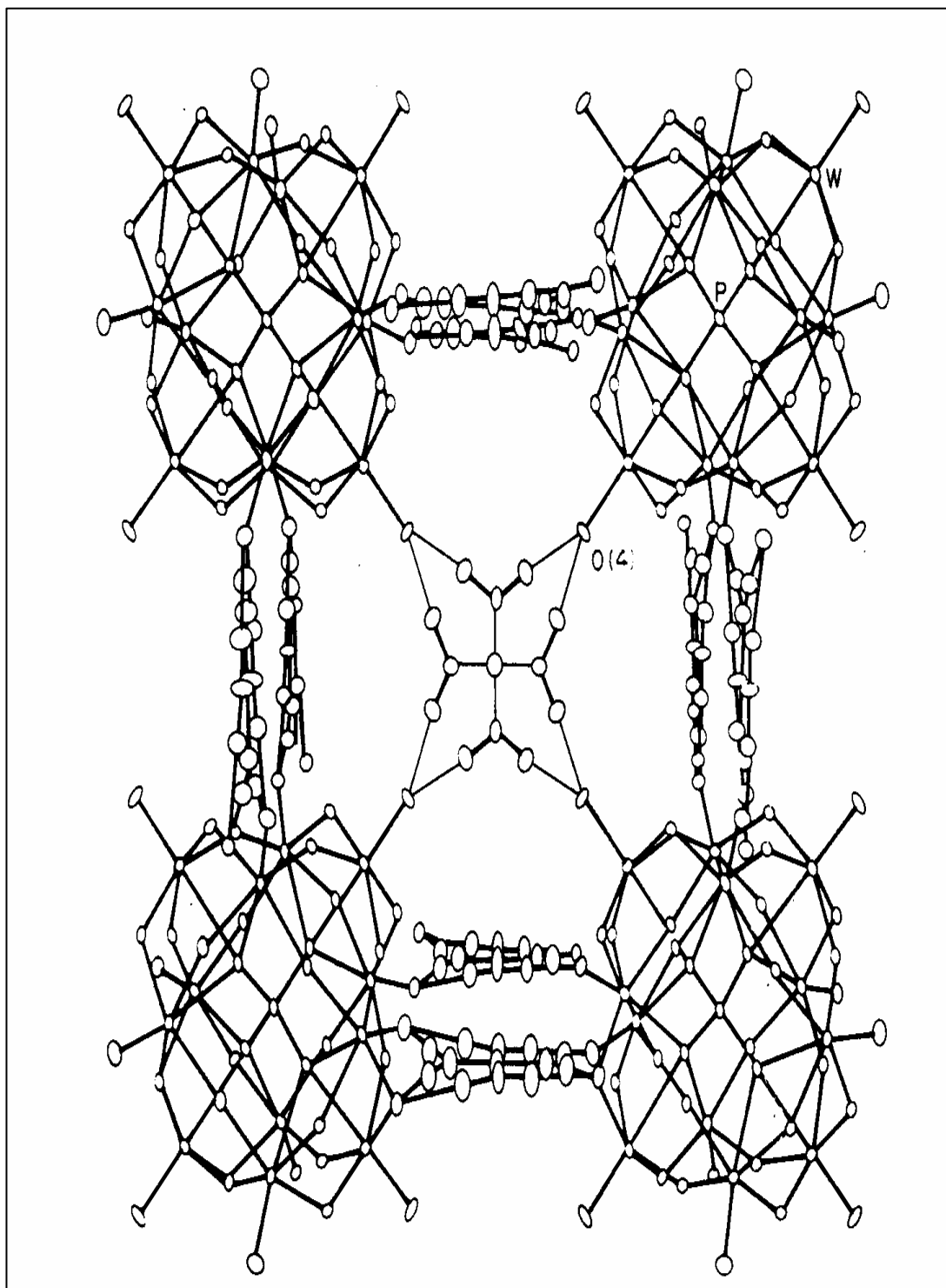


Figure 1.3 : Structure de l'hydrate  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ .

## 1.1.2. Structures de Keggin

### 1.1.2.1. Historique

Les hétéropolyanions de type Keggin de formule  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  où  $X = B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V \dots$  et où  $M = Mo, W$  constituent la plus importante famille d'hétéropolyanions. Ce type de composé a été préparé pour la première fois par Berzelius au début du dix-neuvième siècle. En effet, en 1826, Berzelius décrivait pour la première fois un précipité jaune pâle produit par l'addition de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique ; il s'agissait du 12- molybdophosphate d'ammonium  $(NH_3)_4PMo_{12}O_{40}$ . Depuis, la synthèse des hétéropolyanions s'est développée de façon remarquable grâce aux travaux de Marignac et Rosenheim. Ces travaux, longtemps limités à leur aspect analytique ont été repris par d'autres équipes, notamment P.Souchay (France), W.Baker (USA), Sillen (Suède) et Spitsyn (URSS) essentiellement pour leurs propriétés électrochimiques. Plusieurs ouvrages [4-8] et articles généraux [9-11] décrivent ces composés et résument les propriétés physico-chimiques.

### 1.1.2.2. Description de l'anion de Keggin

L'étude structurale de ces composés a commencé après les prévisions théoriques de Pauling en 1929. En effet, Pauling, en se basant sur des considérations géométriques, montra qu'en raison de son faible rayon ( $0,34 \text{ \AA}$ ), le cation central  $P^V$  ne peut qu'adopter une coordinence tétraédrique alors que les atomes métalliques de transition peuvent présenter une coordinence octaédrique. Mais c'est en 1934, que Keggin établit la première structure de l'anion  $\alpha - [PW_{12}O_{40}]^{3-}$  à l'aide de la diffraction aux rayons X, confirmant ainsi l'hypothèse de Pauling émise cinq années auparavant.

L'anion de Keggin de formule  $\alpha - [XM_{12}O_{40}]^{n-}$  est constitué d'un assemblage de quatre groupements trimétalliques,  $M_3O_{13}$ , autour d'un tétraèdre  $XO_4$ . Les groupements trimétalliques résultent de l'association des trois octaèdres  $MO_6$  par mise en commun d'arêtes (figure 1.4). L'assemblage de la structure ainsi obtenue présente une symétrie tétraédrique (Td), notée isomère  $\alpha$ . Dans ce genre de structure (figure 1.5), on distingue quatre types d'oxygène:

- quatre atomes d'oxygène  $O_a$  communs au tétraèdre  $XO_4$  et aux trois octaèdres  $MO_6$  d'un même groupement trimétallique.
- douze atomes d'oxygène  $O_b$  communs à deux groupements trimétalliques.
- douze atomes d'oxygène  $O_c$  communs à deux octaèdres d'un même groupement trimétallique.
- douze atomes d'oxygène  $O_d$  terminaux, liés à un seul atome de métal M.

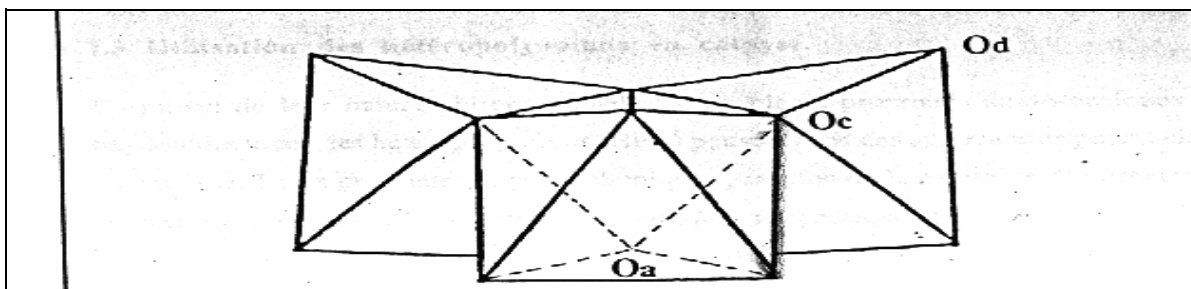


Figure 1.4 : Groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ . Les octaèdres sont formés par des atomes oxygène occupant les sommets et par les atomes métalliques occupant les sites octaédriques

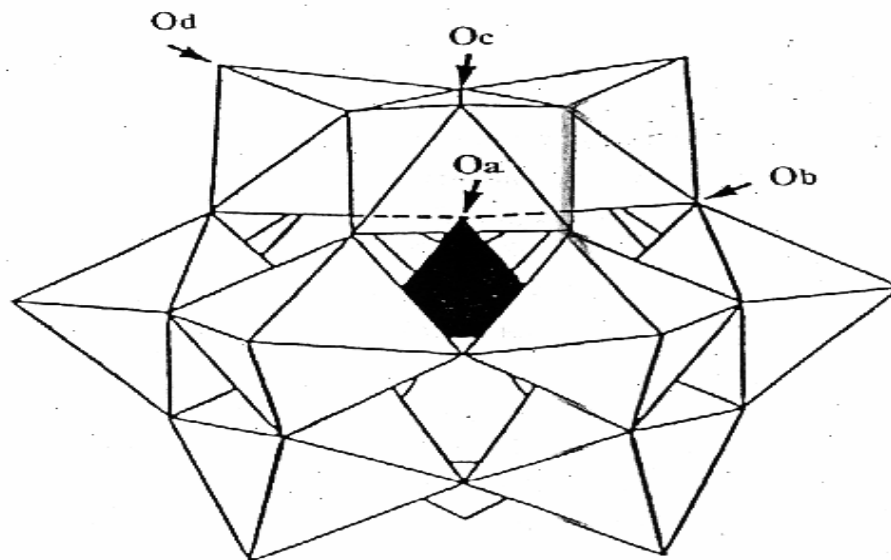


Figure 1.5: Structure de Keggin  $\alpha$   $-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$



Il est à remarquer que cet assemblage considéré comme un empilement compact d'ions oxo et ayant une symétrie tétraédrique, n'est pas un arrangement idéal, puisque les atomes métalliques n'occupent pas le centre de leur cavité, ils sont déplacés vers les atomes d'oxygène  $O_d$ . Il a été observé que la liaison  $M-O_a$  présente une distance particulièrement longue par rapport à la distance  $M-O_d$ , cette dernière dénote un caractère de double liaison entre ces atomes dont l'une des conséquences est de limiter le processus de polycondensation à l'entité discrète  $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ . Les longueurs des liaisons concernant les anions de Keggin  $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  sont rassemblées dans le tableau 1.1 [12-14].

Tableau 1.1: Longueurs de liaisons dans les structures de Keggin.

<b>X</b>	<b>M</b>	<b>X-O<sub>a</sub></b>	<b>M-O<sub>a</sub></b>	<b>M-O<sub>d</sub></b>	<b>Réf</b>
<b>P</b>	<b>Mo</b>	1,53	2,44	1,70	12
<b>Si</b>	<b>Mo</b>	1,62	2,35	1,67	13
<b>Ge</b>	<b>Mo</b>	1,73	2,29	1,69	14

### 1.1.3. Isomères de l'anion de Keggin

La série de 12-hétéropolyanions peut présenter cinq isomères, générés chacun par la rotation successive de  $\Pi/3$  d'un groupe trimétallique. Ces isomères, nommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\varepsilon$  ont été proposés par Baker et Figis (figure 1.6). Dans la série des 12-hétéropolytungstates, trois isomères sont connus; il s'agit des isomères  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [15]. Quant à la série des 12-hétéropoly-molybdates, seuls les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  ont pu être isolés [16].

Il est à noter que les isomères  $\beta$  et  $\gamma$  sont moins stables que l'isomère  $\alpha$  de Keggin car, la rotation du groupement trimétallique en créant de nouvelles fonctions par sommet, engendre des interactions coulombiennes défavorables.

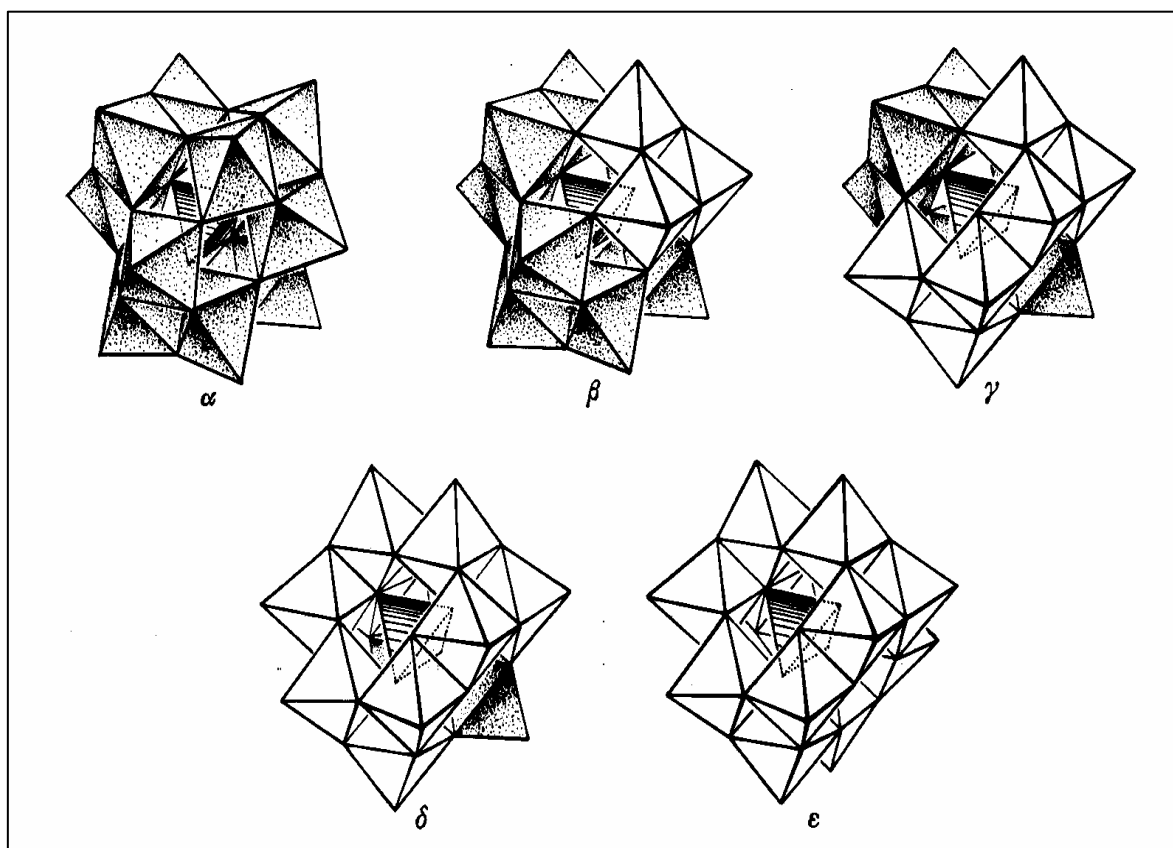
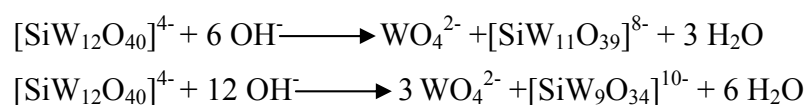


Figure 1.6 : Les différents isomères de Keggin  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$

#### 1.1.4. Structures dérivées de l'anion de Keggin

##### 1.1.4.1. Composés lacunaires dérivés de la structure de Keggin

Par hydrolyse alcaline partielle sous l'action d'une base, les espèces hétéropolyanioniques conduisent à des lacunaires mono ou plurivacants par enlèvement d'un ou de plusieurs atomes M (Mo, W). Dans le cas des 12-hétéropolytungstates, Hervé et Tézé [16], [17], ont montré que les hydrolyses et les acidifications successives conduisent à une grande variété de polyanions mono et plurivacants. Ainsi, l'hydrolyse ménagée de l'anion  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  conduit à la formation des dérivés lacunaires mono ou trivacant (figure I.7) selon les réactions suivantes :



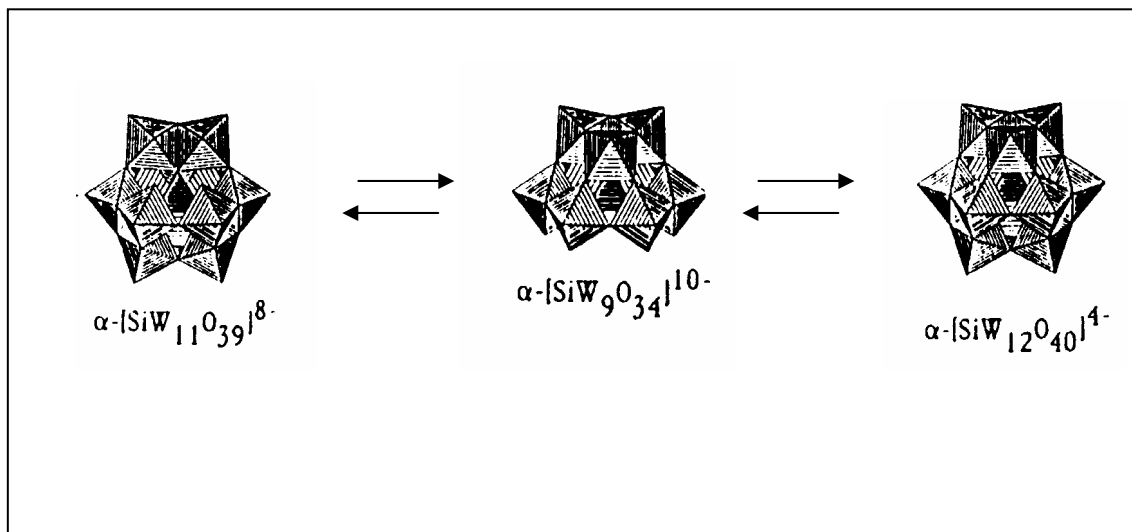


Figure 1.7 : Formation des polyanions lacunaires

#### 1.1.4.2. Composés mixtes dérivés de l'anion de Keggin

La combinaison d'un ou de plusieurs atomes périphériques (Mo, W..) dans la structure de Keggin, ou leur substitution partielle par d'autres éléments pour former des anions de Keggin mixtes a été largement étudiée [18-20]. Ces complexes sont généralement constitués majoritairement d'atomes de Mo ou de W formant une ossature métallique stable complétée à 12 atomes métalliques par quelques atomes pouvant être  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  pour ne citer que les plus courants. Pour obtenir de tels complexes, deux voies de synthèse sont possibles :

- la synthèse directe en acidifiant un mélange stœchiométrique constitué des espèces monomères
- Addition stéréospécifique d'atomes métalliques sur un précurseur hétéropolyanionique mono ou plurivacant.

La première voie (synthèse directe) conduit généralement à un mélange d'espèces où chaque formulation  $[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$  et  $[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]^{5-}$  peut présenter plusieurs isomères de position. C'est la deuxième voie, utilisant la stratégie d'hydrolyse et de condensation par acidification qui conduit à des complexes mixtes purs (figure 1.8).

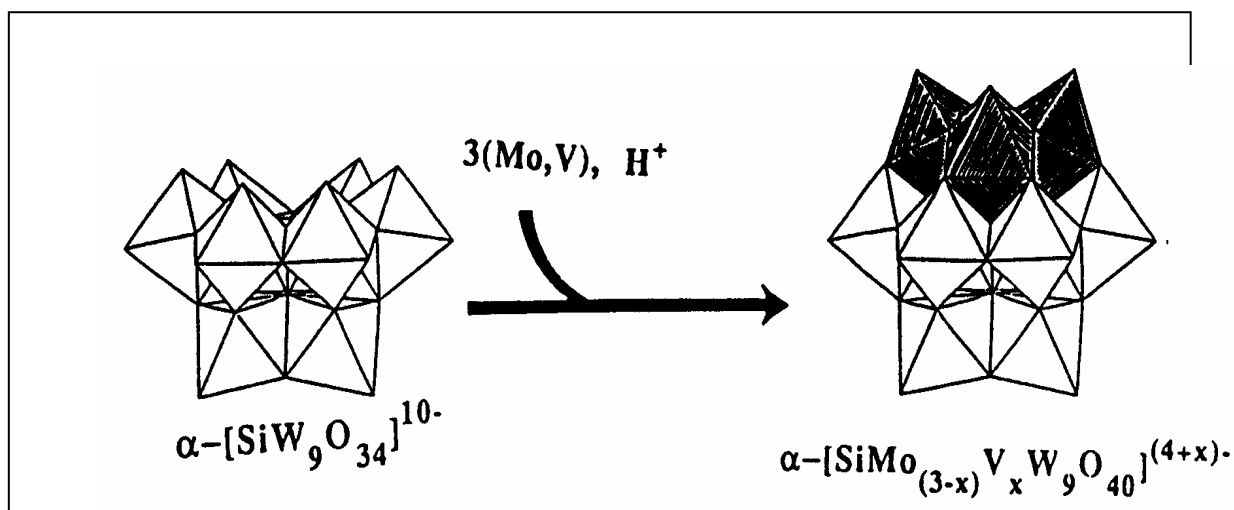
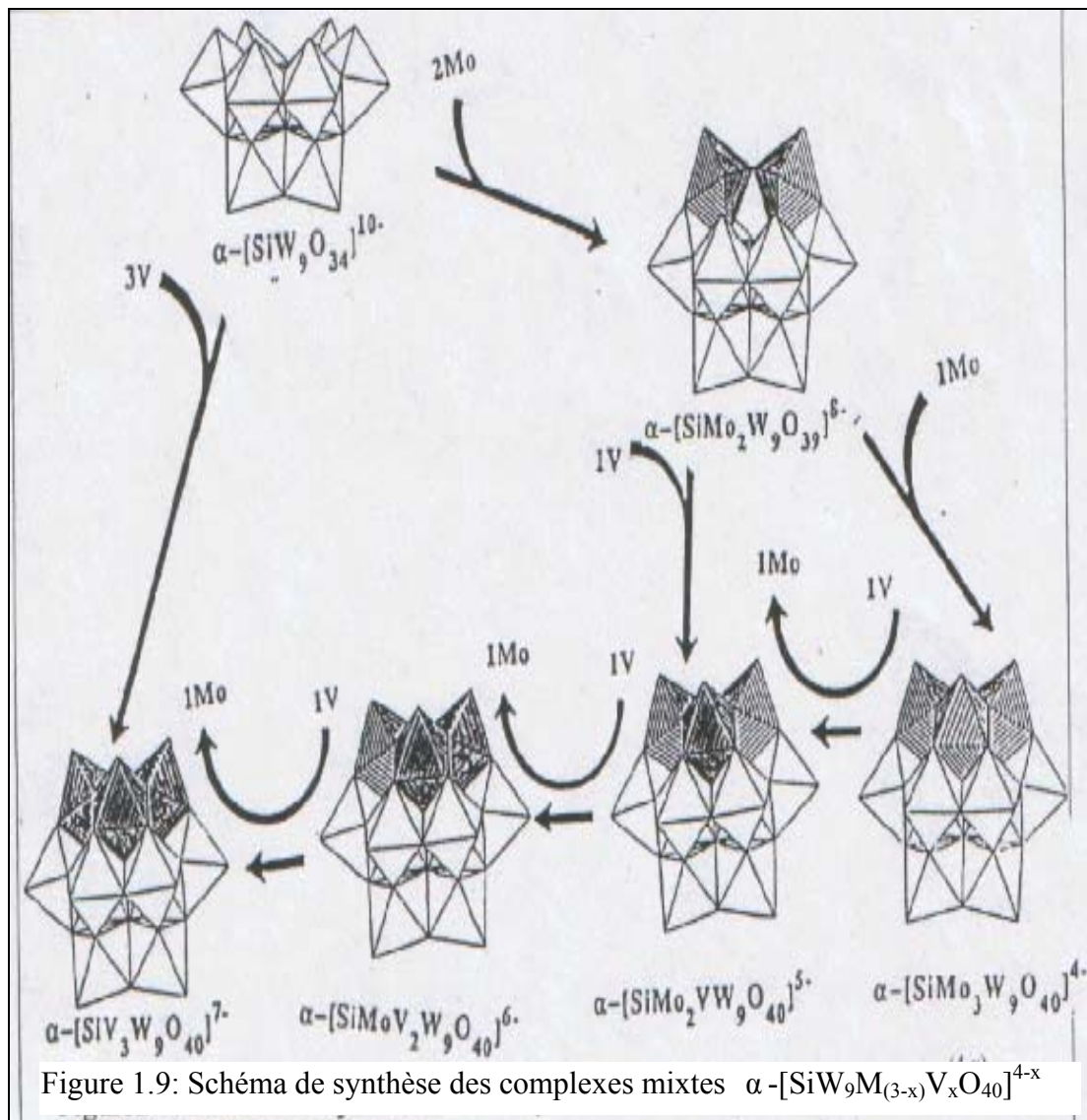


Figure 1.8: Formation de composés mixtes purs par hydrolyse et condensation.

En effet, la réactivité des composés trivacants  $\alpha$ -9 tungstohétéropolyanioniques, notés  $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{40}]^{n-}$  avec  $X=\text{Si}^{\text{IV}}$  et  $\text{P}^{\text{V}}$  vis-à-vis de l'ion  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , est bien connue et parfaitement maîtrisée [21]. Vers pH 5-6, ils conduisent à l'espèce monovacante  $\alpha\text{XW}_{11}$ , laquelle en milieu acide donne l'anion de Keggin  $\alpha\text{XW}_{12}$ . Les réactions d'hydrolyse et de condensation entre les espèces tungstosilisiques serviront de support pour la formation de complexes mixtes [22]. Par une démarche analogue, il est concevable d'envisager l'action d'ions métallates autre que le tungstate sur l'anion trivacant  $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{39}]^{n-}$ . La formation du complexe mixte trisubstitué  $\alpha\text{-[SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]^{7-}$  résulte formellement de la fixation de trois atomes de vanadium sur les sites vacants de l'anion précurseur  $\alpha\text{-[XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$  [23]. Une étude cinétique de la synthèse des hétéropolyanions contenant le W, le Mo et le V, en fonction de la température et du pH, a été citée dans la littérature [24]. Le schéma de la stratégie de synthèse de ces complexes mixtes est représenté dans la figure 1.9.



### 1.1.5. Propriétés générales des HPA

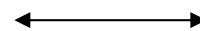
Les hétéropolyanions, généralement préparés en milieu aqueux peuvent être préparés en milieu organique. En solution aqueuse, ils se comportent comme des électrolytes fort (protométrie, potentiométrie, conductimétrie..). Quant à leur stabilité, elle est fonction du pH: une augmentation du pH conduit à leur destruction partielle (formation de structure lacunaire), ou totale (décomposition en ions).

Les hétéropolyanions sont très solubles dans l'eau. Ils sont également solubles dans les solvants polaires. A l'état solide, les hétéropolyacides ou les hétéropolysels se présentent sous forme de cristaux, leur masse molaire est élevée, elle varie entre 2000 et 4000g.

Les unités de Keggin peuvent être considérées comme de petites particules d'oxydes sphériques de diamètre d'environ 1nm. Cette particularité structurale a souvent suscité leur analogie avec les oxydes métalliques. Les hétéropolyanions peuvent être décrits comme des modèles pouvant rendre compte de certaines propriétés d'oxydes. La chimie des polyanions se rattache à la chimie du solide mais aussi à la chimie des solutions grâce à leur stabilité, de sorte que leur étude bénéficie des techniques associées à ces deux types de chimie. Leurs propriétés physico-chimiques (acido-basique, oxydo-réductrice, solubilité, stabilité thermique et stabilité en solution) dépendent de la nature du contre-ion ( cation, groupement organique ), de l'hétéroatome (P, Si, Ge, B ...) et du métal périphérique ( Mo, W, V... ).

A l'état solide, les hétéropolyacides et leurs sels se présentent sous forme cristalline. Ils sont généralement hydratés et peuvent contenir jusqu'à 30 molécules d'eau par hétéropolyanion. Ces molécules d'eau d'hydratation de nature zéolithique sont aussi appelées eau de cristallisation.

Les analyses thermogravimétriques des hétéropolyacides ainsi que celles de leurs sels montrent que la perte d'eau de cristallisation se produit aux environs de 150°C, conduisant ainsi aux composés anhydres. Au-delà de 250°C, commence le départ de l'eau de constitution, pour les hétéropolyacides et les sels acides, résultants de l'association des protons et des ions oxygène du hétéropolyanion. Entre 450°C et 500°C, s'effectue la destruction de l'édifice cristallin du polyanion de Keggin conduisant à la décomposition de ce dernier en oxydes. Par ailleurs, des études ont montré que pour les températures inférieures à 250°C, les réactions d'échange d'eau (déshydratation



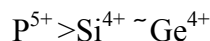
hydratation) sont réversibles et n'affectent pas la structure de l'hétéropolyanion.

Par contre, pour les températures supérieures à 250 °C, le départ de l'eau de constitution entraîne une destruction de l'hétéropolyacide (processus irréversible).

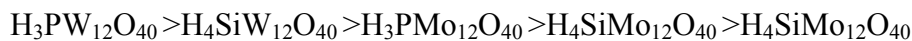
### 1.1.5.1. Propriétés acido-basiques

#### 1.1.5.1.1. En solution

Les hétéropolyanions sont des acides forts de Bronsted. Ils sont totalement dissociés en solution aqueuse et partiellement dissociés dans les solvants organiques. Ils sont plus forts que les acides minéraux usuels tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  [25]. Leur force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur l'ensemble des atomes oxygène du hétéropolyanion. Il a été vérifié que, l'acidité du HPA du métal périphérique et l'hétéroatome varie selon l'ordre suivant : [26]

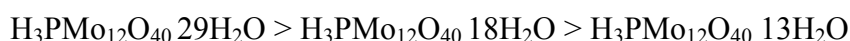
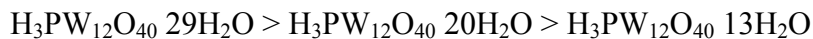


Par ailleurs, l'étude de la force d'acidité d'une série d'hétéropolyacides mesurée dans l'acétone a permis de les classer dans l'ordre suivant : [26]



#### 1.1.5.1.2. A l'état solide

Les hétéropolyanions à l'état solide sont également très acides. Diverses techniques ont été utilisées pour étudier la localisation des protons. L'étude de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  par RMN du solide de  $^1\text{H}$  a montré que les protons sont présents sous forme de  $\text{H}_3\text{O}^+$  [27]. L'élimination de l'eau d'hydratation sous vide, conduit à un hétéropolyanion dont les protons sont directement liés à l'entité de ce dernier. L'étude par diffraction à neutrons a montré que l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  hexahydraté peut être représenté comme  $(\text{H}_5\text{O}_2)_3^+(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  [28]. Des mesures de conductivité électrique de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ont montré que les énergies d'activation sont très faibles, elles sont égales à 15.5 KJ/ mole et 13.3 KJ/mole respectivement. Elles ont montré aussi que celle-ci dépend du degré d'hydratation [29]. L'ordre de conductivité est le suivant :



Ceci montre que la mobilité des protons dépend du degré d'hydratation. Diverses méthodes ont montré qu'en solution aqueuse, ce sont les atomes oxygène de pont M-O-M qui sont protonés [30]. A l'état solide, les protons participent à la structure cristalline. Chaque proton est entouré de molécule de H<sub>2</sub>O [28]. Quand l'hétéropolyanion est déshydraté, les protons sont localisés sur les oxygènes terminaux [31] ( figure 1.10).

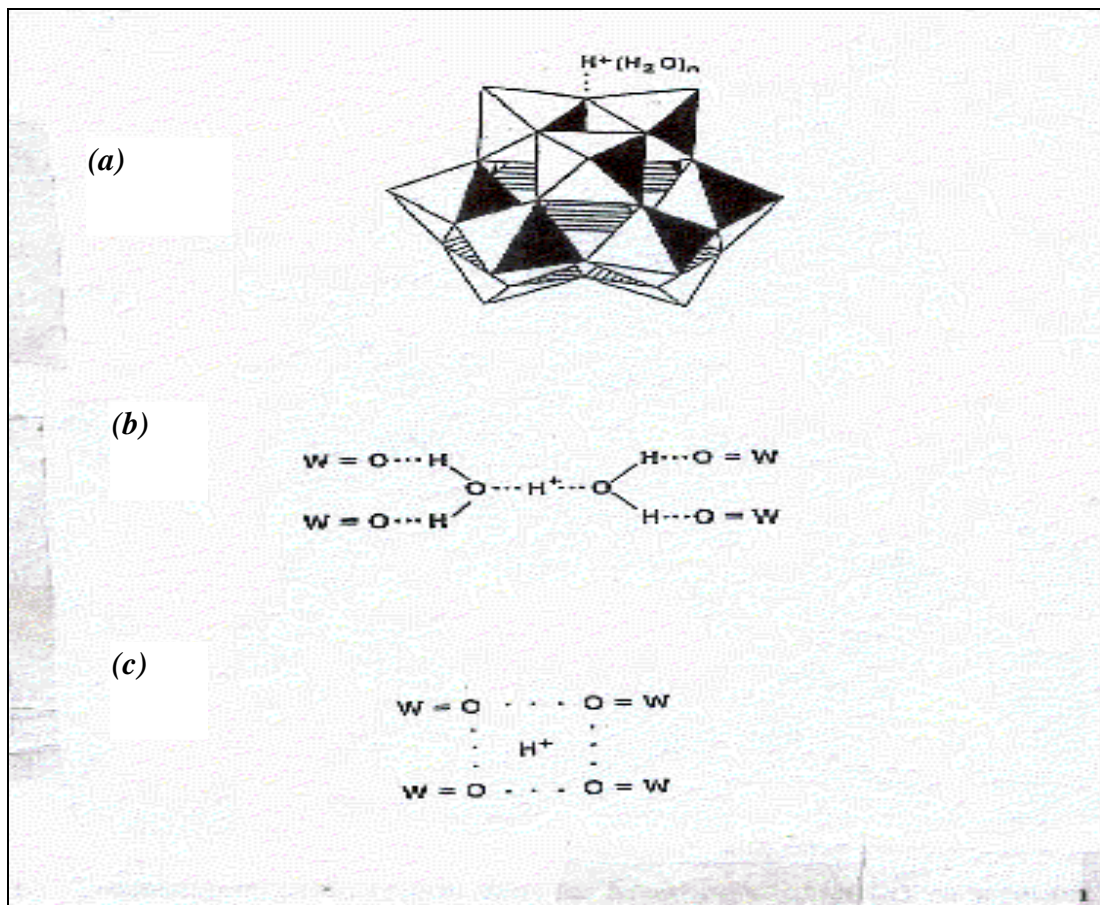


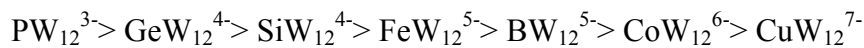
Figure 1.10 : Positionnement du proton dans les hétéropolyacides  
 (a) en solution ; (b) PW solide hexahydraté ; (c) PW solide déshydraté



### 1.1.5.2. Propriétés oxydo-réductrices

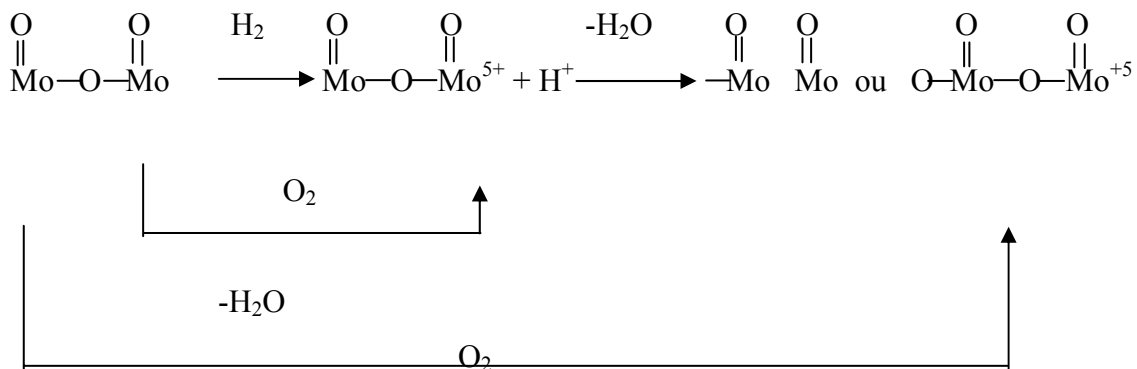
#### 1.1.5.2.1. En solution

L'étude de la réduction d'une série d'hétéropolyanions en solution par des méthodes électrochimiques, a montré que les hétéropolyanions se réduisent facilement. L'étude montre également que les hétéropolyanions contenant du vanadium et du molybdène se réduisent encore plus facilement. Le pouvoir oxydant décroît en général dans l'ordre suivant :  $V > Mo > W$  [32]. Il a été observé également que le pouvoir oxydant décroît linéairement avec la valence de l'atome central ou avec la charge négative de l'hétéropolyanion [33, 34] :



#### 1.1.5.2.2. A l'état solide

A l'état solide, les propriétés redox des hétéropolyanions de type Keggin dépendent de la nature des éléments constitutifs du polyanion et du contre-ion. Le pouvoir oxydant a été estimé par la mesure de la vitesse de réduction des hétéropolyanions par  $H_2$ , Co et par des composés organiques et par réoxydation par  $O_2$  [35, 36]. L'étude basée sur la mesure de la consommation de l'hydrogène et de l'oxygène et la formation de l'eau dans chaque étape a conduit à la proposition du mécanisme suivant :



Dans ce mécanisme, la première étape est la conversion d'une molécule d' $H_2$  en protons. Les électrons sont captés par l'anion avec une réduction de  $Mo^{+6}$  en  $Mo^{5+}$ . La structure reste

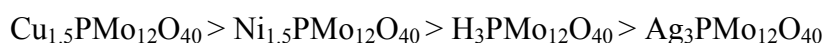
inchangée. Dans la deuxième étape, le proton réagit avec l'anion conduisant à la formation de H<sub>2</sub>O. Les spectres infrarouges des hétéropolyanions changent considérablement avec la réduction [39-40]. Les intensités des bandes de vibration infrarouge attribuées à Mo-O-Mo et P=O<sub>a</sub> diminuent remarquablement avec la réduction, alors que la bande Mo=O<sub>d</sub> change faiblement.

Ceci n'implique pas nécessairement que l'oxygène provient de Mo-O-Mo ou du tétraèdre PO<sub>4</sub>, puisque les changements dans les spectres infrarouges ont été également observés avec les réductions électrochimiques [39-40]. Ceci est probablement dû à un petit changement dans la symétrie de l'anion.

Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent de l'ensemble des éléments constitutifs du polyanion et du contre- ion. Quand l'hétéropolyanion, mélangé avec un Pd / carbone est exposé à H<sub>2</sub>. L'ordre de réduction est :



Une étude faite par Nuyama et al [42] sur la réduction à température programmée montre que la réductibilité des hétéropolyanions dépend du contre ion. En étudiant la réduction par Co, l'auteur a montré que les sels de cuivre, d'argent et de nickel sont beaucoup plus facilement réductibles que les acides correspondants, l'ordre est le suivant :



### 1.1.6. Applications des HPA

Les hétéropolyanions, maintenant assez bien connus, suscitent toujours l'intérêt de nombreux groupes de chercheurs dans le monde par la diversité des propriétés susceptibles d'application qu'elles manifestent. Leurs applications sont dues essentiellement à leurs propriétés redox, à leurs charges élevées. Parmi leurs applications, citons leurs utilisations en biochimie, en analytique et en catalyse.

En biochimie, les acides tungstophosphoriques ont été pendant longtemps utilisés comme agents précipitants pour les protéines, et réactifs pour l'analyse des protéines, des alcaloïdes et

les purines. Le principe de cette méthode d'analyse est basé sur l'interaction coulombienne entre le polyanion et le site positif de la biomolécule. Notons qu'une large série d'hétéropolytungstates  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ,  $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ,  $[\text{As}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$  et plus particulièrement  $[\text{NaSbW}_{21}\text{O}_{86}]^{18-}$  présentent des propriétés antivirales et antitumorales à des doses non cytotoxiques in vitro et in vivo.

La réduction des hétéropolyanions, leur précipitation sous forme de sels neutres, mixtes et de sels acides ainsi que leur implication dans la formation des complexes, est à la base de la méthode colorimétrique et gravimétrique en chimie analytique. L'oxydoréduction et la gravimétrie sont utilisées pour le dosage des éléments tels que Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ge et Sb.

En raison de leur nature bifonctionnelle, due à leurs propriétés acido-basique et oxydo-réductrice, les hétéropolyanions ont déjà de nombreuses applications en catalyse homogène et hétérogène. Leurs propriétés physico-chimiques, fonction de la nature de l'hétéroatome central, des atomes périphériques et des contre ions peuvent être modulées assez finement. Il est donc envisageable d'ajuster les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices des hétéropolyanions et ainsi sélectionner pour chaque type de réaction, le catalyseur le plus spécifique. Ceci explique leurs nombreuses utilisations, ces deux dernières décennies, dans plusieurs types de réactions et la tentative de leur substitution aux oxydes utilisés jusqu'à maintenant. Parmi celles-ci, citons leur utilisation en réaction d'oxydation ménagée, d'hydratation des oléfines, polymérisation de condensation, estérification, alkylation, conversion du méthanol en hydrocarbures, isomérisation des alcanes, diels-alder, déshydrogénations. Nous résumons dans les tableaux 1.2 et 1.3, quelques réactions catalysées par les hétéropolyanions en catalyse homogène [43].

Tableau 1.2 : Réactions effectuées par catalyse acide. [43]

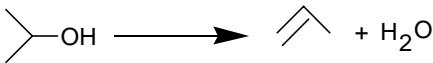
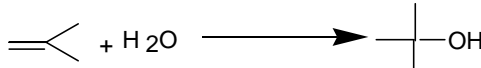
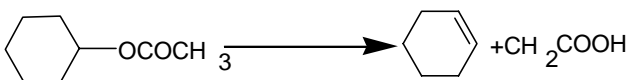
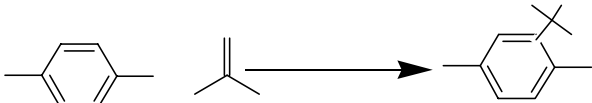
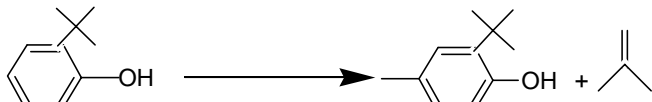
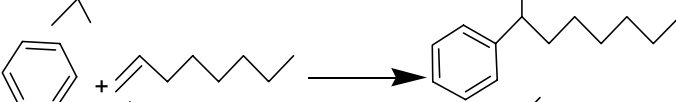
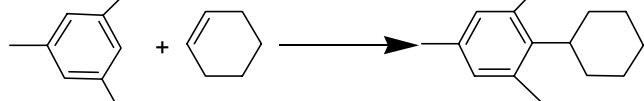
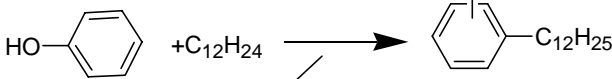
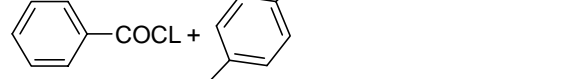
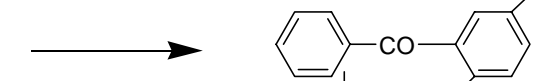
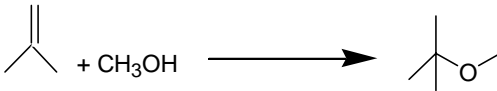
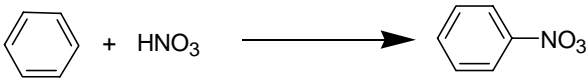
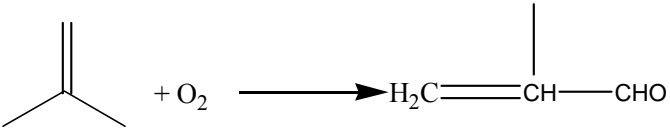
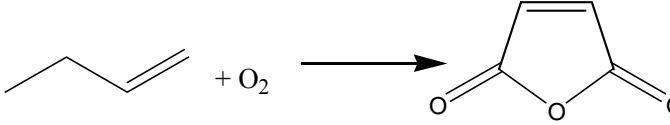
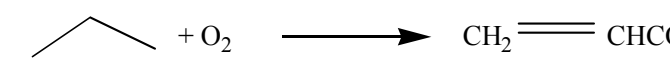
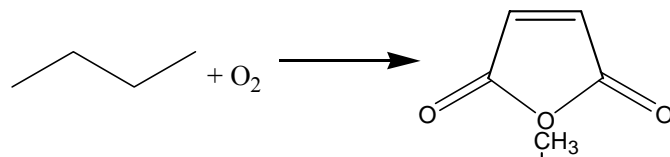
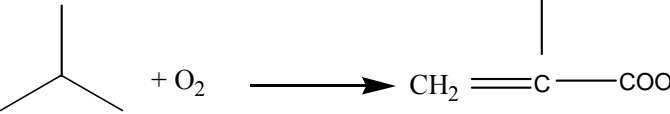
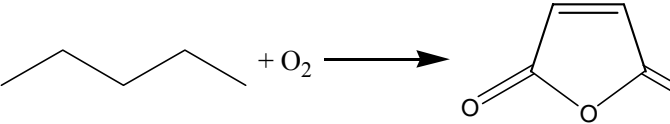
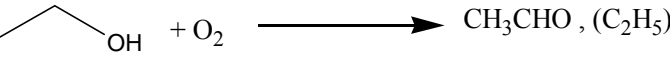
Réactions	Catalyseurs	Remarques
	$H_3PW_{12}O_{40}$	T=398K $H_3PW_{12}O_{40}:SiO_2-Al_2O_3=30:1$
	$H_4SiW_{12}O_{40}/$ Amberlyst 15	T=343K, S=98.6% (11% Conv)
$CH_3OH(CH_3OCH_3) \longrightarrow C_1-C_6$ Hydrocarbons	$H_3PW_{12}O_{40}$ $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=573K T=563K, S=74% (C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> olefines)
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=373K $Cs_{2.5}:Si_4^{2-}/ZrO_2$ =43:1 (activité/g)
	$H_3PW_{12}O_{40}$	T=298K Y=75%
	$H_3PW_{12}O_{40}$	T=403K
	$H_3PW_{12}O_{40}$ /SiO <sub>2</sub>	T=308K sensible au traitement
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=343K $Cs_{2.5}:H_2SO_4$ =3000:1 (activité/H <sup>+</sup> )
	$H_3PW_{12}O_{40}$	T=373K
	$H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=411K
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=423-573K
	$H_4SiW_{12}O_{40}/ SiO_2$	T=263K S=94.7% (30% conv)
$NH_3 + CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_nNH_m$	$H_6P_2W_{18}O_{62}$ $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$	T= 323K T=750K
	$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	T=413K S=97%

Tableau 1.3 : Réactions effectuées par catalyse redox. [43]

Réactions	Catalyseurs	Temp(°K)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOOH}$	$\text{CsH}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	533
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	573
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOOH}$	$\text{H}_5\text{PMoV}_2\text{O}_{40}$	573
$\text{=CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{Pd} + \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	423
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	$\text{PdFeBiPMo}_{12}\text{O}_x$	673
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$ (cyclic product)	$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} + \text{V O}^{2+}$	563
$\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCHO} \bullet, \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	843
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2\text{O}(\text{O}_2) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \bullet, \text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	540
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{+As})$	613
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$ (cyclic product)	$\text{BiPMo}_{12}\text{O}_x + \text{VO}^{2+}$	633
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	623
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow$ (cyclic product)	$\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	583
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO}, (\text{CH}_3)\text{O}, \text{etc}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	473-563
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (+polysulfone)	443

## 1.2. Oxydation du cyclohexane

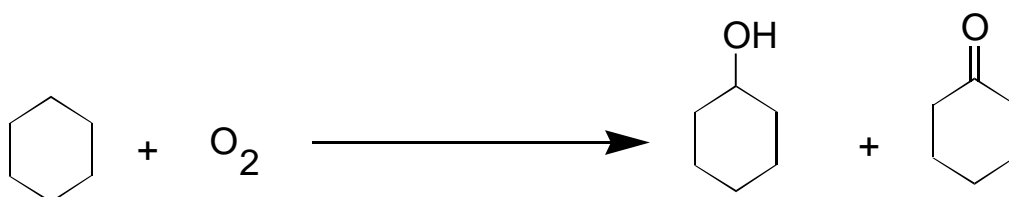
### 1.2.1. Généralités

L'oxydation ménagée des hydrocarbures saturés et insaturés (aliphatiques, alicycliques, éthyléniques, aromatiques) s'est développée avec les besoins des industries de transformation en solvants, en plastifiants, en intermédiaires de synthèse et en monomères pour résines, fibres synthétiques et autres polymères, qui font très largement appel à des intermédiaires oxygénés tels que les alcools, les éthers, les phénols, les époxydes, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques.

Le développement réel de la pétrochimie a commencé à partir de 1960, date à laquelle sont apparus les premiers grands procédés d'oxydation. Parmi ces procédés, citons ceux de Wacker, Sohio, Uguine-Daitillres, Daicel, Scientific Design, Halcon [44].

### 1.2.2. Oxydation du cyclohexane

L'oxydation directe par l'oxygène du cyclohexane est d'une grande importance industrielle pour la fabrication, notamment, des mélanges de cyclohexanol et cyclohexanone servant d'intermédiaires pour l'obtention d'acide adipique, matière première du polyamide 6.



Toutefois, il faut signaler que l'oxydation directe (appelée aussi autoxydation) au niveau des groupes CH<sub>2</sub> des n-alcanes ou des cyclanes comporte un énorme problème, du au fait que contrairement à l'autoxydation de la liaison C-H tertiaire, l'autoxydation d'un groupement CH<sub>2</sub> ne s'arrête pas au stade de formation de l'alcool et de la cétone mais elle est poussée jusqu'à la formation d'acides carboxyliques. De ce fait, l'une des conditions impératives de sélectivité coûteuse est de limiter volontairement le taux de conversion de l'hydrocarbure à des valeurs très faibles, généralement inférieures à 10 %.

De nombreux travaux consacrés à l'étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase gazeuse ont été publiés. Parmi ces travaux, citons ceux qui ont été traités, l'oxydation

déshydrogénante et qui a été effectuée sur des catalyseurs à base de vanadium [45] et de zéolithes [46-49]. Des catalyseurs au molybdène ont été également utilisés pour l'étude de la réaction de conversion du cyclohexane sous atmosphère d'hydrogène [50-52]. Les résultats publiés montrent que les études traitent également la transformation du cyclohexane en oléfines [53-55] et en alcools [56-58].

Elmer. C Alyea et Mark A. Keane [59] ont étudié la déshydrogénation oxydante du cyclohexane sur des catalyseurs au molybdène massiques et supportés sur  $Al_2O_3$ , préparés par dépôt de vapeur d'oxyde de molybdène. La préparation du catalyseur consiste à vaporiser  $MoO_3$  puis à le condenser sur du méthanol anhydre :

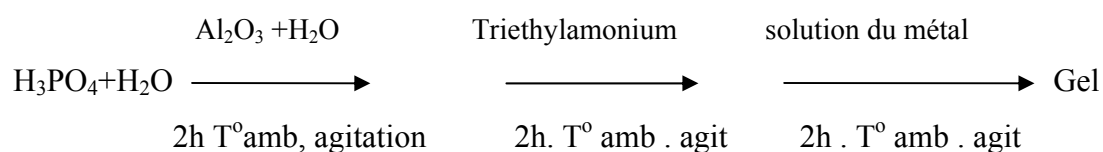


Après calcination de  $Mo_2O_5(OCH_3)_2 \cdot 2CH_3OH$  on obtient le catalyseur massique  $\alpha MoO_3$ . Les tests ont été effectués à pression atmosphérique dans un domaine de température allant de 488K à 673K. Les produits obtenus sur ces catalyseurs sont le cyclohexène, le benzène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'eau. Le cyclohexanol, la cyclohexanone et le cyclohexadiène n'ont pas été observés. Pour le catalyseur supporté, il a été observé que l'augmentation de la conversion entraîne l'augmentation de la sélectivité en benzène au détriment de la sélectivité en cyclohexène. Quand le temps de la réaction progresse, la formation des  $CO_x$  augmente. L'étude de la réaction en fonction de la température montre que lorsque celle-ci est inférieure à 626K, le produit principal est le cyclohexène. Toutefois, sa formation diminue continuellement quand la température passe de 553K à 673K. La sélectivité en benzène passe par un maximum à 628K. Au-delà de cette température, l'oxydation est poussée jusqu'à l'obtention de CO et  $CO_2$  avec une sélectivité égale à 87% à 673K. La conversion du cyclohexane avec le catalyseur supporté est huit fois supérieure à celle obtenue avec le catalyseur non supporté.

L'oxydation déshydrogénante du cyclohexane a été étudiée sur des catalyseurs à base de vanadium par M.C.Kung et H.H.Kung [60]. Les tests ont été effectués à 440°C et 484°C sur deux catalyseurs, 40V-MgO, constitué de 40% de  $V_2O_5$  et 60% de MgO et 60V-

MgO, constitué de 60% de  $V_2O_5$  et 40% de MgO. Les résultats obtenus ont montré la formation du benzène, des oxydes de carbone ( $CO_x$ ) et le cyclohexène. Ce dernier est obtenu comme produit principal. A  $440^\circ C$ , le cyclohexadiène a été observé, mais uniquement à l'état de traces, alors que  $CO_2$  est prédominant parmi les produits de combustion. Sa quantité est trois fois supérieure à celle de CO. Le solide 60V-MgO est plus sélectif en cyclohexène que 40V-MgO. Ce dernier conduit plus à la formation du benzène. L'étude des sélectivités en fonction de la conversion montre que, le cyclohexène est un produit primaire qui par la suite est déshydrogéné sélectivement en cyclohexadiène et en benzène sur des catalyseurs d'ortho-vanadate. L'état stationnaire pour la formation des produits de la réaction est atteint en 50mn de réaction, à l'exception du benzène sur les deux catalyseurs. Sur le 40V-MgO, le benzène atteint l'état stationnaire après deux heures quand la température de réaction est égale à  $440^\circ C$ . L'état stationnaire est atteint plus rapidement pour des températures plus grandes, il est d'autant plus rapide avec le catalyseur 60V-MgO.

Une étude de la réaction de l'oxydation directe du cyclohexane par  $O_2$  en phase liquide sur des catalyseurs Me-A-PO-5 ( Me =V, Co, Mg ) et Me-V-PO-5 (Me =Co, Mg ) a été faite par P. Concepcion et al [61]. Les catalyseurs ont été préparés selon la réaction ci-dessous par la méthode hydrothermique qui consiste à ajouter du  $V_2O_5$  et / ou du  $MgSO_4$  et  $Co(CH_3COO)_2$  au gel.



La réaction a été effectuée dans l'acétone utilisée comme solvant et d'hydroperoxyde d'alkyle comme initiateur. Les résultats obtenus sur VAPO5 et CoAPO5, par variation du temps de contact montrent que, le cyclohexanol et le cyclohexanone sont des produits

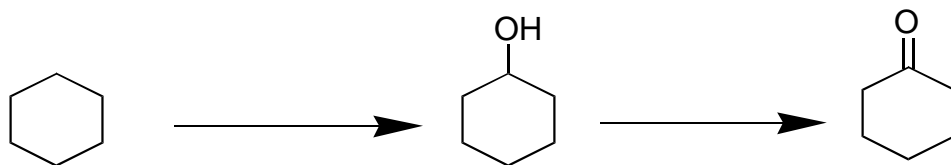
primaires et instables. L'acide adipique formé par des réactions consécutives constitue le produit essentiel de l'oxydation. En comparant l'activité des différents catalyseurs dans les mêmes conditions, ils ont remarqué que l'activité du catalyseur dépend de sa composition



chimique et de sa structure. Les catalyseurs au V et au Co sur le solide microporeux sont actifs pour la réaction, alors que  $V_2O_5$  supporté n'est pas efficace. En plus CoAPO-5 est le plus actif, alors que l'activité en mole / atome de métal dans CoVAPO-5 est plus basse que celle observée avec VAPO-5. Par ailleurs, à l'exception de  $V_2O_5 / Al_2O_3$ , les autres catalyseurs donnent la même sélectivité en cyclohexanol et en cyclohexanone. Pour l'acide adipique, la sélectivité dépend du taux de conversion du cyclohexane. Il a été observé que les sites acides défavorisent l'oxydation de la liaison C-H par  $O_2$ .

La réaction d'oxydation de la liaison CH en phase liquide par le tetra-n butylamine ( $Bu_4NVO_3$ ) en présence de la pyrazine-2 acide carboxylique et l'eau oxygéné ( $H_2O_2$ ), l'acétonitril comme initiateur, a été étudiée par Guerreiro et al [62]. Les résultats obtenus par spectroscopie de masse couplée à la chromatographie ont montré, qu'à basse température, il se forme principalement de l'hydroperoxyde d'alkyle. L'hydrolyse le décompose ensuite lentement en cyclohexanol et en cyclohexanone. L'analyse par GLC et par chromatographie a donné un pic correspondant à l'hydroperoxyde de cyclohexyle se formant au début de la réaction. D'après les auteurs, le cyclohexanol et la cyclohexanone se forment simultanément avec l'hydroxyde de cyclohexyle dans l'oxydation du cyclohexane.

Y. Matsumoto et al [63] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de t-butyle catalysée par des sels d'alkylammonium de polyanion de Keggin dans une solution de benzène. Les sels de tetra-n-butylammonium de  $Si(H_2O)_W W_{11}O_{39}^{5-}$  et  $Si Rh (H_2O)_W W_{11}O_{39}^{5-}$  ont été trouvés plus actifs que leurs correspondants en Fer et en Co pour l'oxydation sélective en cyclohexanol et en cyclohexanone. L'étude de la réaction catalysée par des sels d'alkylammonium de  $SiRhW_{11}O_{39}$  avec deux concentrations différentes des catalyseurs, montre que la consommation du tetrabutylhydroperoxyde est accompagnée de la formation de mélange cyclohexanol /cyclohexanone. La cyclohexanone a tendance à apparaître en fin de réaction. Ceci indique que la cyclohexanone est formée principalement par réaction secondaire à partir du cyclohexanol comme suit :



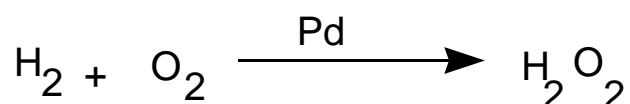
Pour confirmer cette hypothèse, l'auteur a examiné l'oxydation du cyclohexanol dans les mêmes conditions que l'oxydation du cyclohexane. Il a été observé que l'oxydation du cyclohexanol donne rapidement du cyclohexanone. Dans cette même étude, l'auteur a observé que la quantité du tétrabutylhydroperoxyde ajoutée était consommée au bout de deux heures entraînant un arrêt de l'oxydation du cyclohexane. En ajoutant la même quantité de tétrabutylhydroxyperoxyde, la réaction reprend avec la même vitesse. L'auteur conclut que le catalyseur était intact. Pour vérifier, l'auteur a examiné les catalyseurs par spectroscopie de vibration infrarouge avant et après les tests catalytiques. Les spectres obtenus sont semblables.

Dans le but d'obtenir des diacides carboxyliques en C<sub>6</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>4</sub> M.Besson et al [64] ont étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane sur des catalyseurs à base de carbone. Les catalyseurs sont préparés par carbonisation de résines phénoliques à 800°C. Les deux carbons C(NHTM) et le C(NFU) sont obtenus par carbonisation à 800°C de deux polymères préparés par polycondensation d'une résine Novalak avec de l'hexaméthylène tétramine (NHTM) et avec la résine urée-formaldéhyde (NFU). Les catalyseurs obtenus sont ensuite traités à différentes températures et sous différentes atmosphères (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Air). Il a été observé que les sélectivités en acide adipique, glytarique et succinique obtenues restent constantes quand les catalyseurs sont traités sous atmosphère de CO<sub>2</sub>. Après traitement sous air, la sélectivité en l'acide adipique augmente.

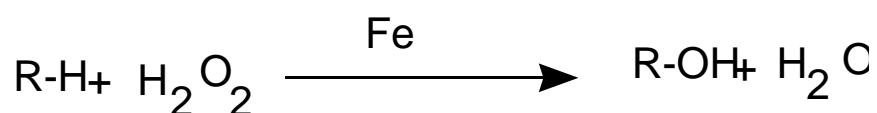
La valeur maximale (33%) a été obtenue avec le catalyseur NHMT traité à 450°C sous air.

L'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et en cyclohexanone a été aussi étudiée par K.W.Jun et al [65] sur des catalyseurs constitués de Fer déposé sur de la silice. Les tests effectués à pression atmosphérique à 30°C avec trois catalyseurs, l'un préparé à

partir de chlorure noté Fe/ silice-C, le deuxième à partir de nitrate noté Fe/ silice-N et le troisième à partir d'hydroxyde noté Fe/ silice-OH. Les catalyseurs ont été caractérisés par diffraction de rayons X puis testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. L'oxydation est effectuée en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme initiateur, préparé in situ à l'aide du catalyseur Pd/SiO<sub>2</sub>, selon la réaction suivante:



En suite la réaction est effectuée avec le catalyseur en Fer selon la réaction suivante :



Les tests effectués avec Pd/ Silice sans la présence des catalyseurs à base de Fer conduisent au mélange cyclohexanol-cyclohexanone. Aucun autre produit n'a été observé, quand la réaction est effectuée en présence des catalyseurs à base de fer déposé sur silice (en plus de Pd/SO<sub>4</sub> toujours présent). Il a été remarqué que le taux de transformation en cyclohexanol et en cyclohexanone dépend de la quantité de Fer. Pour chaque catalyseur testé, il a été observé que le mélange cyclohexanol-cyclohexanone passe par un maximum de sélectivité. Ce maximum dépend de la nature du sel précurseur, du catalyseur à base de fer. L'ordre observé est le suivant : Fe / silice-C > Fe / silice-OH > Fe/ silice-N. L'auteur a conclu que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur silice est un catalyseur efficace pour l'oxydation in situ du cyclohexane, par le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fourni à partir d'hydrogène et d'oxygène. Ils ont remarqué que l'activité est affectée par le type de préparation des catalyseurs. Le sel précurseur du fer influe sur la dispersion de l'oxyde de fer et par conséquent influe sur l'activité. Les petites cristallites de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont plus actives que les grosses cristallites.

## CHAPITRE.2

### PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

#### 2.1. Préparation des hpa

##### 2.1.1. Préparation d'hétéropolybdates ( $\text{MPMo}_{12}\text{O}_{40}$ ).

Nous avons préparé une série d'hétéropolybdates dont l'anion est 12-molybdophosphate et dont le cation est un métal de transition tel que  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

La préparation de ces composés se déroule en deux étapes. Dans une première étape la synthèse de l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et la deuxième étape la substitution des protons par les cations métalliques suivant :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

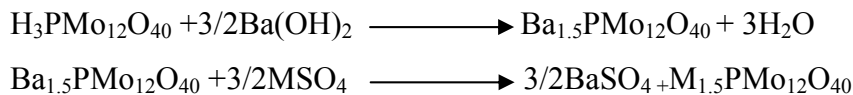
##### 2.1.1.1. $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

L'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est obtenu par la méthode décrite par C.Rocchiccioli-Deltcheff et coll [66].

290.4g de molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1,2moles) sont dissous dans 420 ml d'eau à température ambiante. A cette solution on ajoute 6,8 ml d'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 80 % (0,1mole) puis 284 ml d'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  à 70 %. Lors de l'acidification la solution devient jaune puis le sel acide disodique  $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$  précipite. On laisse refroidir à température ambiante puis on filtre. Pour obtenir  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  on dissout le précipité dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  concentré 3/1 en volume (environ 100 g de sel dans 400 ml). En ajoutant de l'éther éthylique une couche lourde, due à l'association hétéropolanion-éther, se forme que l'on sépare. Après addition d'eau (environ 50% du volume du complexe étheré) et évaporation de l'éther à l'air libre, la solution aqueuse obtenue est laissée à cristalliser à 4°C. Les cristaux d'hétéropolyacide ainsi obtenus correspondent à l'hydrate à 29-30  $\text{H}_2\text{O}$ . Peu stable ils s'effleurissent très rapidement pour conduire à l'hydrate à 13  $\text{H}_2\text{O}$ . Le solide obtenu est conservé à froid.

### 2.1.1.2. $\text{MPMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

La substitution des protons du composé  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  par des cations métalliques M des éléments de transition avec  $\text{M}=\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  s'effectue selon les réactions suivantes :



La substitution partielle ou totale des protons par les cations dépend de la quantité de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  et des sels des sulfates métalliques  $\text{MSO}_4$ .

La synthèse se fait selon le mode opératoire suivant :

15 g de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  sont dissout dans 15 ml d'eau distillée 3.46g ( $10,96\cdot 10^{-3}$  mole) de  $\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés lentement par petites fractions à la solution sous agitation puis  $10,96\cdot 10^{-3}$  mole de  $\text{MSO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) est introduit, un précipité de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  apparaît qui est éliminé par filtration . Ce précipité est lavé par de petites fractions d'eau distillée. Ces eaux de lavage sont recueillies et ajoutées à la solution mère filtrée. Le polyoxométallate  $\text{MPMo}_{12}\text{O}_{40}$  est extrait de la solution par évaporation de l'eau par barbotage à l'azote pendant quelques heures, à température ambiante, ou par évaporation à cette même température.

### 2.1.2. Préparation d'hétérophosphovanadomolybdates

Comme précédemment la préparation de  $\text{Ni}_x\text{H}_{4-x}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  s'effectue en 2 étapes:

- préparation de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .
- substitution totale ou partielle des protons par le nickel.

#### 2.1.2.1. $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13H_2O$

Le composé  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  est obtenu par la méthode décrite par Courtin [67]. Une solution contenant 0.1 mole de métavanadate de sodium  $NaVO_3$  dans  $0.5 \text{ dm}^3$  d'eau, 0.1 mole de monohydrogénéphosphate bihydraté (17.8g) est acidifiée par 0.12 mole d'acide chlorhydrique (10 ml HCl 35 %). Après refroidissement de cette solution, 400 ml d'éther diéthylique sont ajoutés. Après décantation on observe trois phases, une couche lourde qui contient le composé désiré est recueillie (200 ml), dans laquelle 100 ml d'eau sont ajoutés. L'éther est éliminé de la solution par agitation à l'air libre. Le composé est extrait de la solution finale par cristallisation à  $4^\circ\text{C}$ . Les cristaux ainsi obtenus sont de formule  $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 29H_2O$ , ils s'effleurissent rapidement à l'air pour conduire à  $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13H_2O$ . Le rendement en hétéropolyacide est de 97 % par rapport aux composés introduits.

#### 2.1.2.2. $Ni_{1.5}HPMo_{11}VO_{40}$

15 g de  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  ( $7,42 \cdot 10^{-3}$  moles) sont dissous dans 15ml d'eau. Ensuite 3,52 g de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  ( $10,96 \cdot 10^{-3}$  mole) sont ajoutés lentement par petite fraction à la solution sous agitation puis on introduit 2,93 g de  $NiSO_4$ . Le précipité  $BaSO_4$  qui apparaît est éliminé par filtration. Ce précipité est lavé par de petites fractions d'eau distillée. Les eaux de lavage sont recueillies et ajoutées à la solution mère filtrée. Le polyoxométallate  $MPMo_{11}VO_{40}$  est extrait de la solution par évaporation de l'eau par barbotage à l'azote pendant quelques heures, à température ambiante ou par évaporation à cette même température.

#### 2.1.2.3. $Ni_2PMo_{11}VO_{40}$

15 g de  $H_4PMo_{11}V$  ( $7,42 \cdot 10^{-3}$  moles) sont dissous dans 15 ml d'eau. Ensuite 4,70 g de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  ( $14,63 \cdot 10^{-3}$  mole) sont ajoutés lentement sous agitation puis on introduit 3,91g de  $NiSO_4$ . Le sel de  $Ni_2PMo_{11}V$  est extrait selon le mode opératoire cité précédemment.

### 2.1.3. Préparation d'hétéropolyphosphotungstates

La préparation de  $Ni_xPW_{12}O_{40}$  s'effectue en 2 étapes :

- préparation de l'acide  $H_3PW_{12}O_{40}$
- substitution totale ou partielle des protons par le nickel

### 2.1.3.1. $H_3PW_{12}O_{40}, 13H_2O$

Dissoudre 20g de  $Na_2WO_4, 2H_2O$  dans 20 ml d'eau chaude. Ajouter 1ml de  $H_3PO_4$  concentré, puis 15 ml d' $HCl$  concentré (0,17 mole). Porter doucement à ébullition, la maintenir jusqu'à une réduction du volume de 25%. Refroidir le précipité obtenu et filtré sur un verre fritté n°3. Rincer le solide avec 50ml d'une solution de  $NaCl$  5M. Pour éviter la réduction du tungstène, le produit obtenu ne doit être mis en contact avec un métal. L'acide est extrait de la solution par évaporation de l'eau par barbotage à l'azote pendant 3 heures à température ambiante ou par évaporation sous vide avec un chauffage modéré à 60 °C sur évaporateur rotatif.

### 2.1.3.2. $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}, 13H_2O$

On dissout 15.12 g de  $H_3PW_{12}O_{40}$  dans 10 ml d'eau distillée. On ajoute lentement 2.34 g ( $7.425 \cdot 10^{-3}$  mole) de  $Ba(OH)_2, 8H_2O$ . Puis on introduit 1.95 g de  $NiSO_4$  ( $4.95 \cdot 10^{-3}$  mole). Un précipité de  $BaSO_4$  apparaît que l'on extrait par filtration. Le précipité est lavé plusieurs fois par de petites fractions d'eau distillée. Les eaux de lavage sont recueillies et ajoutées à la solution mère filtrée. Le sel est extrait de la solution par évaporation de l'eau par barbotage à l'azote pendant 3 heures à température ambiante ou par évaporation sous vide avec un chauffage modéré à 60 °C sur évaporateur rotatif.

## 2.2. Caractérisation

Pour vérifier que le produit obtenu est bien un hétéropolyanion de structure de Keggin, nous l'avons caractérisé à l'état solide.

### 2.2.1. Spectroscopie infrarouge

Le spectre de vibration infrarouge constitue l'un des moyens de conformation de la structure de Keggin d'un hétéropolyanion. Nous avons examiné les catalyseurs

( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Fe_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PMo_{11}VO_{40}$ ,  $N_2PMo_{11}VO_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$ ) par spectroscopie infrarouge à l'aide d'un appareil **GENESIS II.FTIR**. Pour ce faire, nous avons mélangé l'échantillon avec du KBr à raison de 1mg de catalyseurs et 250 mg de KBr. Le mélange est broyé puis pastillé sous une pression de 15 bar. Le balayage des longueurs d'ondes s'effectue entre 400 et 1500  $cm^{-1}$ . Les

résultats de cette étude sont rapportés dans les figures 2-2(1-8) et le tableau 2-1. Il ressort de ces résultats que les catalyseurs préparés sont bien des hétéropolyanions de type Keggin. En effet, les quatre bandes caractéristiques des hétéropolyanions de Keggin apparaissent sur tous les spectres d'infrarouge obtenus.

Tableau 2.1: Fréquences de vibration infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ ) des hétéropolyanions de type Keggin.

catalyseurs	$V_{\text{as}}(\text{M-O}_c\text{-M})$	$V_{\text{as}}(\text{M-O}_b\text{-M})$	$V_{\text{as}}(\text{M-O}_t)$	$V_{\text{as}}(\text{X-O}_a)$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	782.36	868.88	964.77	1064.26
$\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	787.35	870.34	962.84	1065.06
$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	785.70	874.52	957.51	1062.10
$\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	779.56	871.00	965.72	1064.26
$\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	774.19	865.47	962.92	1062.47
$\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	779.81	872.35	961.65	1061.59
$\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	781.79	870.34	959.45	1060.55
$\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	794.37	893.87	992.39	1080.55

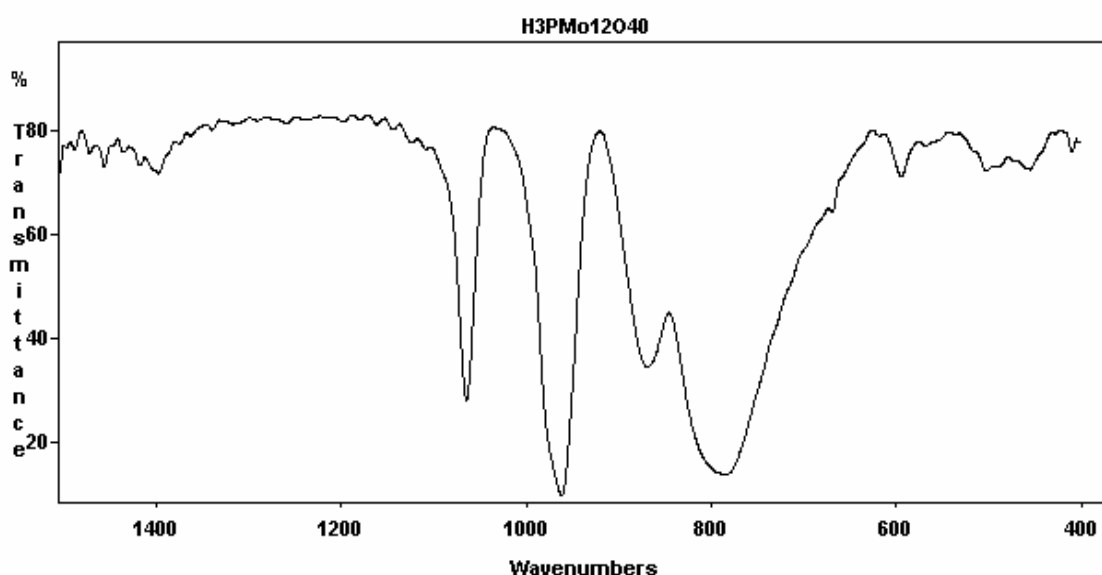


Figure 2.2.1: Spectre IR de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$



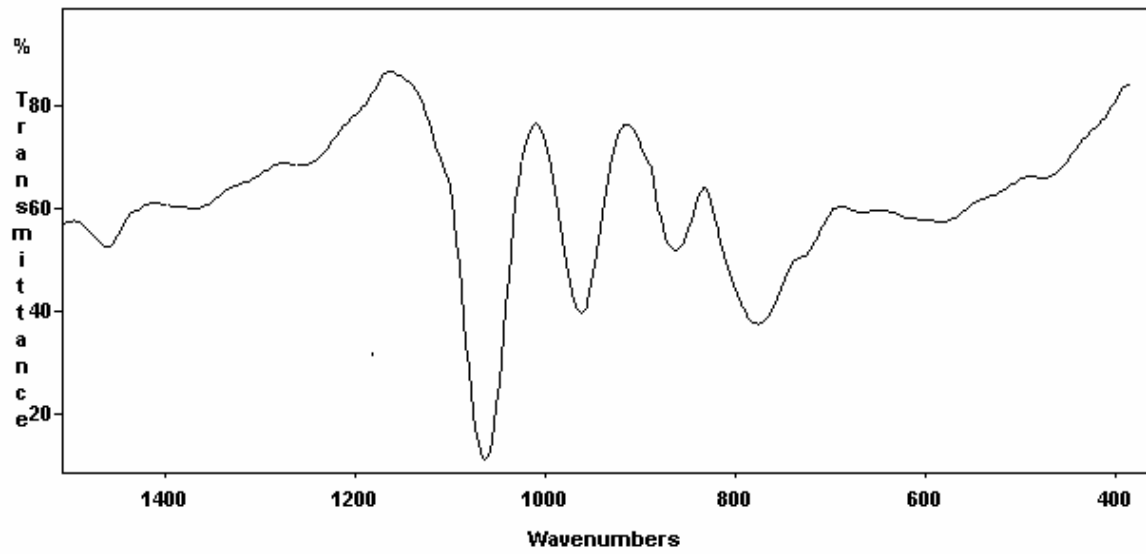


Figure 2.2.2: Spectre IR de Fe<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.13H<sub>2</sub>O

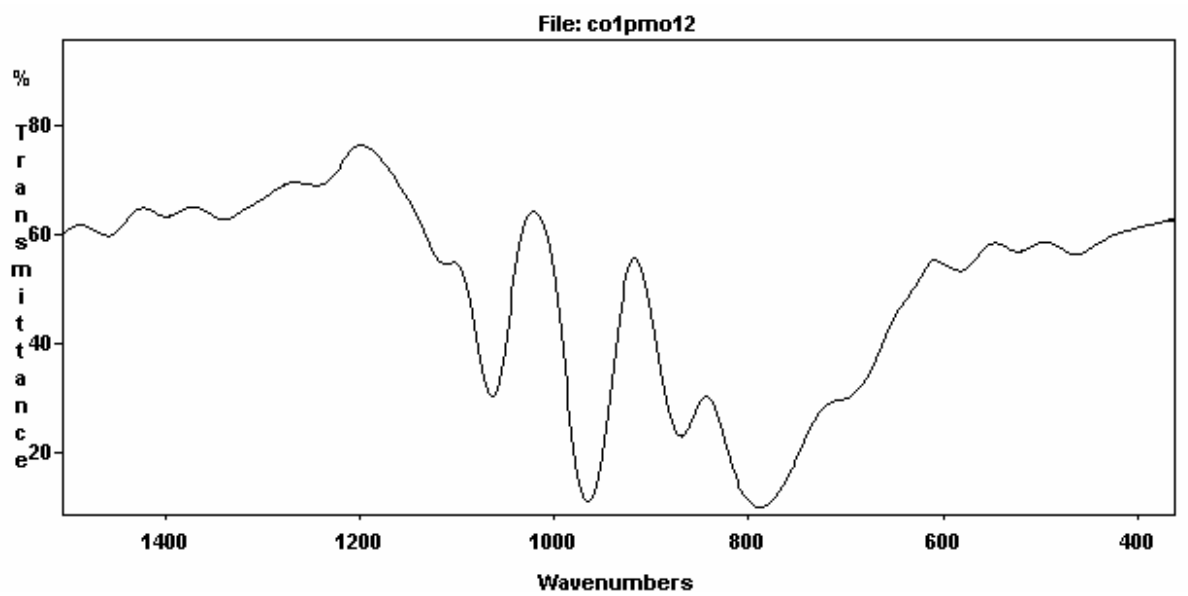


Figure 2.2.3: Spectre IR de Co<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.13H<sub>2</sub>O

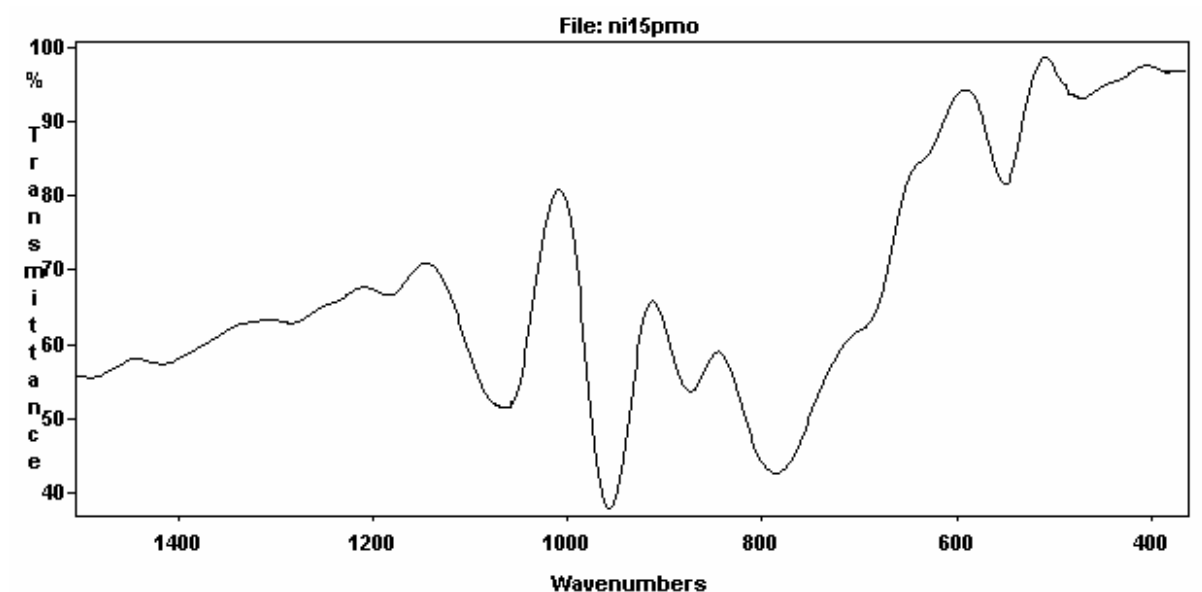


Figure 2.2.4: Spectre IR de Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·13H<sub>2</sub>O

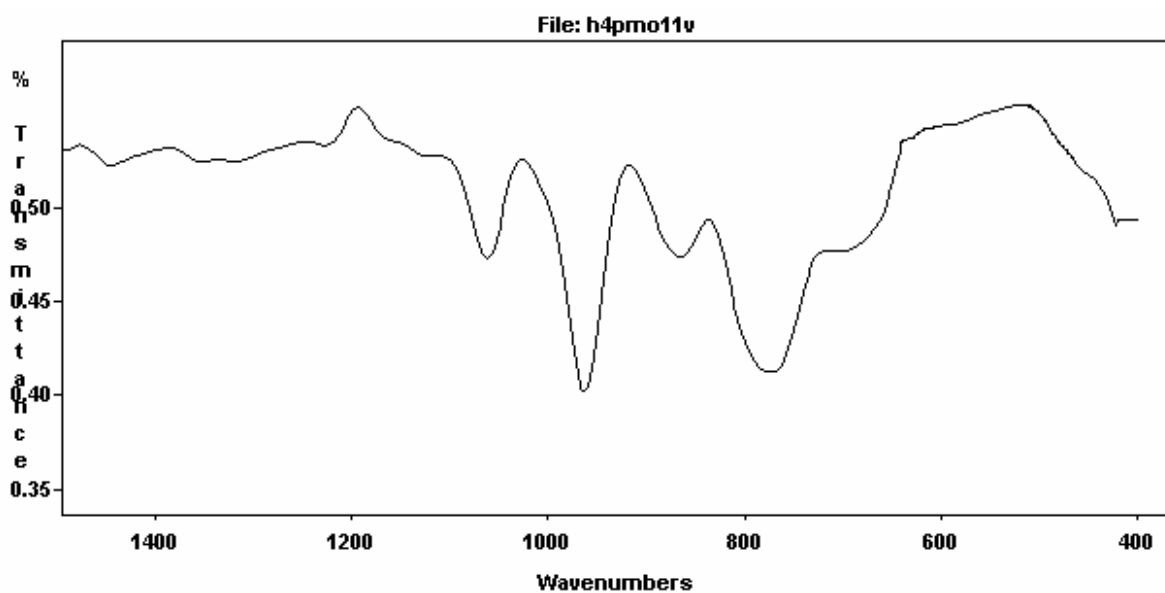


Figure 2.2.5: Spectre IR de H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>·13H<sub>2</sub>O

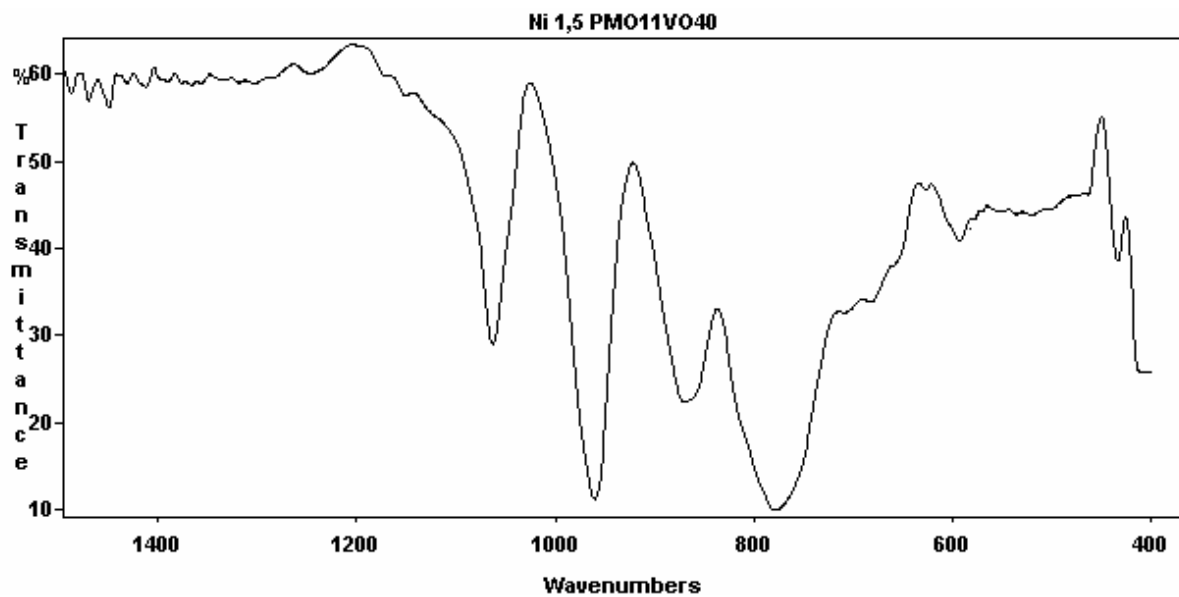


Figure 2.2.6: Spectre IR de  $\text{HN}_{1,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

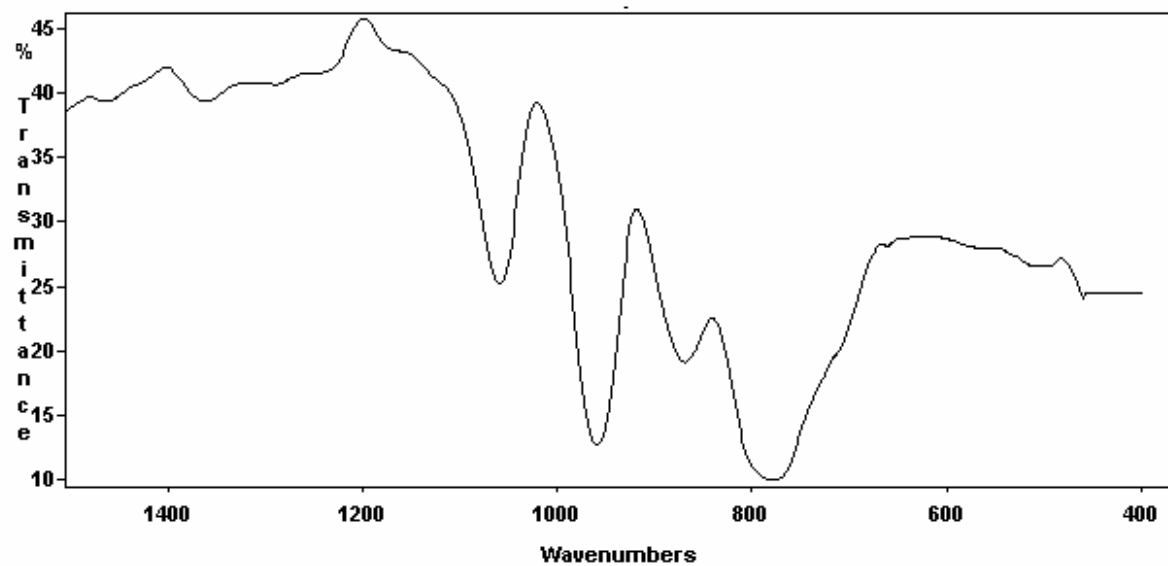


Figure 2.2.7: Spectre IR de  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

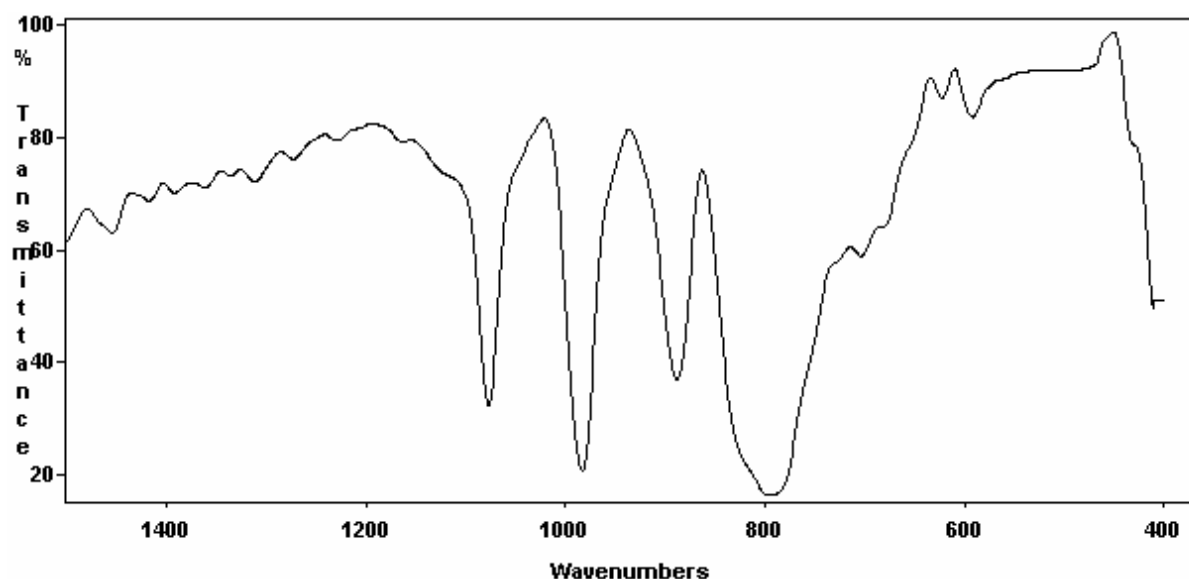


Figure 2.2.8: Spectre IR de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$

### 2.2.2. Diffraction des rayons X

La figure II.2.10, représente les spectres de diffraction des RX de l'acide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et ses sels de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}$ . Le spectre RX de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (Figure 2.2.10.a) est caractéristique d'un système triclinique dont les paramètres de la maille relevés sur les fiches ASTM sont :

$$\begin{array}{lll}
 a = 14.1\text{\AA} & b = 14.13\text{\AA} & c = 13.55\text{\AA} \\
 \alpha = 112.10^\circ & \beta = 109.80^\circ & \gamma = 60.70^\circ
 \end{array}$$

Les spectres des sels sont différents de celui de l'acide, bien que les raies les plus intenses soient situées dans le même domaine spectral ( $0 < 2\theta < 40^\circ$ ). Contrairement à la spectroscopie IR qui ne met en évidence que la structure de l'anion de Keggin, la DRX nous renseigne sur la structure du polyoxométallate. La nature de l'anion de transition introduit comme contre-ion influe sur la structure cristalline du composé hétéropolyanionique.

Le tableau 2.2 donne les distances réticulaires avec les intensités des raies les plus importantes. Les sels à base de Co et de Fe ont des spectres RX pratiquement équivalents.

Ainsi la raie, dont l'intensité est de 100%, est située vers  $2\theta = 8^\circ$  et la distance réticulaire est de 10.96856 et 10.70423  $\text{Å}$  respectivement. Le  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et il semble mieux cristallisé. Le spectre RX de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est très différent de ceux de  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . La raie la plus intense dans le cas est située à  $2\theta = 26^\circ$ , et les autres raies sont localisées entre 18 et  $35^\circ$ .

Tableau 2.2 : Distance réticulaires et Intensités des raies des polyoxométallates phosphomolybdiques.

Catalyseur	d ( $\text{Å}$ )	I %
<b>H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	13.43939	66.64
	13.16979	100.00
	11.44153	84.64
	3.39220	72.39
	3.33898	63.17
	3.16570	60.82
<b>Co<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	10.96856	100.00
	9.79336	92.43
	3.19038	70.46
<b>Fe<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	10.70423	100.00
<b>Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b>	3.42943	100.00

La figure 2.2.11 représente les spectres RX de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et de ses sels de nickel.  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  cristallise également dans un système triclinique. Son spectre RX est équivalent à celui de  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Le spectre RX de  $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  est semblable à celui de l'acide  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  mais différent de celui de  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . Ceci pourrait être attribué à la quantité de nickel dans le solide. Ainsi la raie principale correspond à la distance réticulaire 12.00755 $\text{Å}$  dans le cas de  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  alors qu'elle est de 3.15028 $\text{Å}$  dans le cas de  $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ . Ces résultats montrent que les deux sels synthétisés sont bien différents.

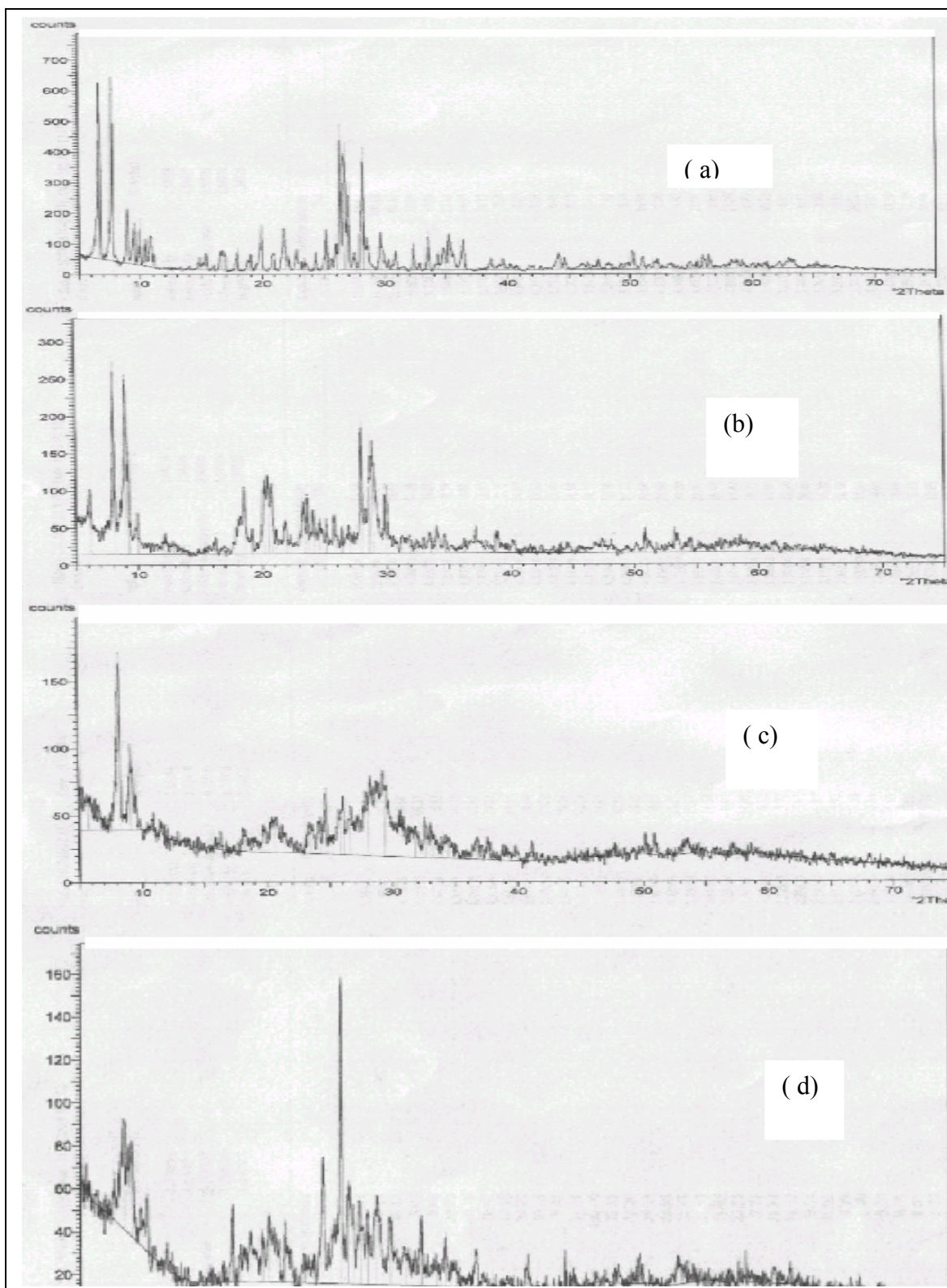


Figure 2.2.9: Les spectres RX de (a)  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ; (b)  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ;  
(c)  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ; (d)  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

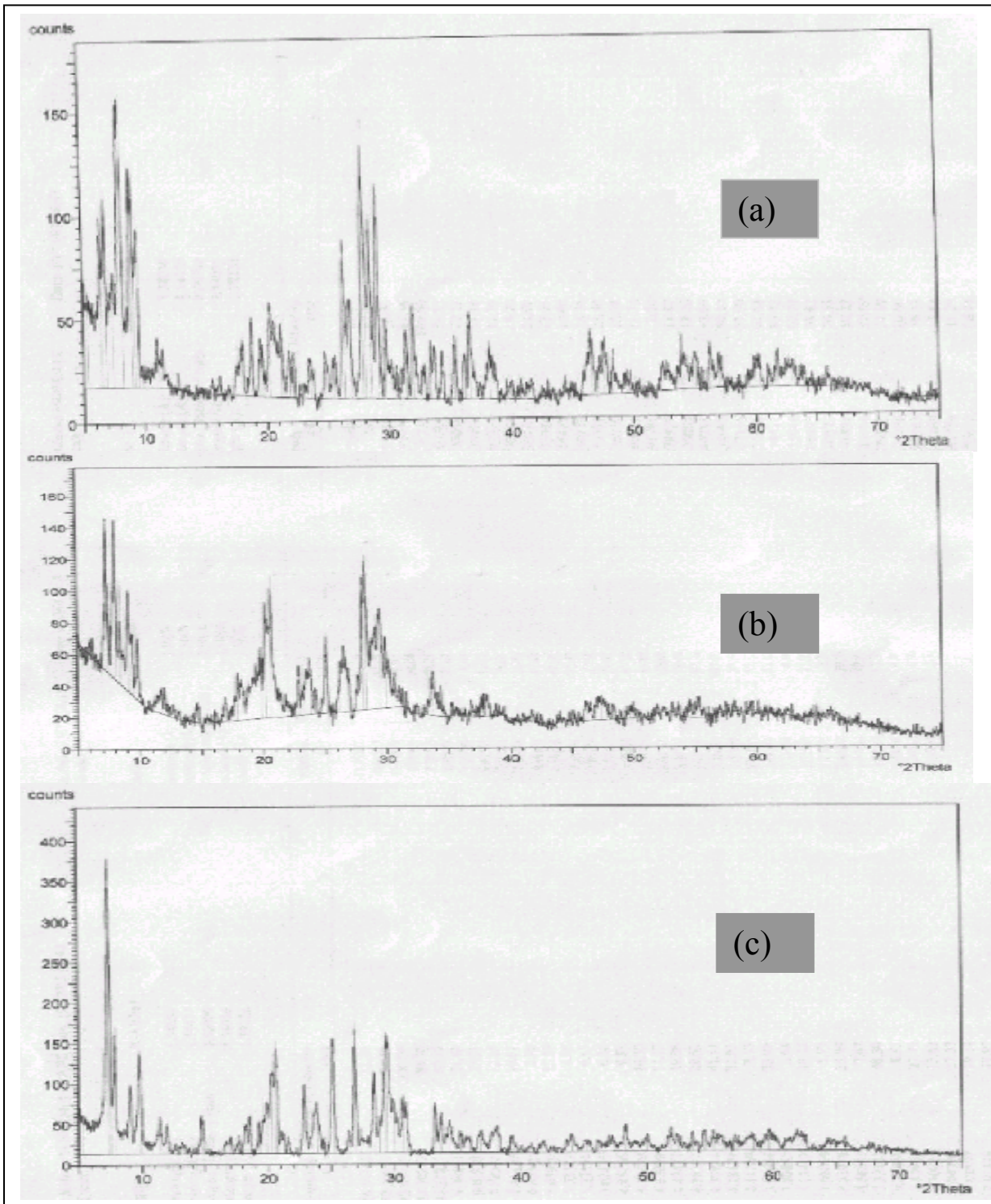


Figure 2.2.10: Les spectres RX de (a)  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  ; (b)  $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  ;  
(c)  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$

## 2.3. Préparation et caractérisation des oxydes précurseurs

### 2.3.1. Préparation des oxydes

Les oxydes ont été également synthétisés et caractérisés à l'état solide par spectroscopie IR. Pour cela nous avons fait la calcination des sels préparés qui conduisent aux oxydes précurseurs où cette étape est l'une des étapes importantes dans la préparation des catalyseurs. Les catalyseurs calcinés sont les suivants :  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ,  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , et  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Nous avons réalisé une calcination à température de 400°C. Des masses des sels correspondants aux acides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . A une calcination à 400°C, à l'aide d'un réacteur en verre placé dans four à moufle. Les HPA ont été prétraités sous air avec un débit 6 litre/heure à différents paliers de température le premier palier est fixe à 150°C pendant 25 min, suivi d'un autre à 250°C pendant 25 min et enfin à un troisième à 400°C pendant 2 heures.

### 2.3.2. Caractérisation des oxydes

Après calcination à 400°C, les solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les sels préparés, après décomposition sous forme d'oxydes  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MO}$ , à 400°C présentent des spectres RX différents (figure 2.3 (1-6)) dépendant de la composition du solide. Ces résultats suggèrent que l'orientation de la structure de l'oxyde de MO est dictée par la nature de l'élément de transition introduit comme contre-ion. En effet, deux systèmes cristallins de  $\text{MoO}_3$  sont obtenus, l'un attribué à un réseau monoclinique provenant de la décomposition des sels  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et de  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et l'autre attribué à un réseau orthorhombique correspondant à la décomposition des sels phosphomolybdique à base de nickel. Le tableau 2.3 regroupe les paramètres cristallographiques relevés sur les tables ASTM de ces différentes structures.



Tableau 2.3: Paramètres de maille des différents précurseurs

Précurseurs	Paramètre de maille	Structure
$\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$a= 3.954$ $b=3.687$ $c=7.095$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=103.75^\circ$	Monoclinique
$\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$a= 3.954$ $b=3.687$ $c=7.095$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta=103.75^\circ$	Monoclinique
$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$a= 3.9628$ $b=13.864$ $c=3.6964$ $\alpha= \beta =\gamma=90^\circ$	Orthorhombique
$\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$a= 3.9628$ $b=13.864$ $c=3.6964$ $\alpha= \beta =\gamma=90^\circ$	Orthorhombique
$\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$	$a= 3.954$ $b=13.825$ $c=3.694$ $\alpha= \beta =\gamma=90^\circ$	Orthorhombique

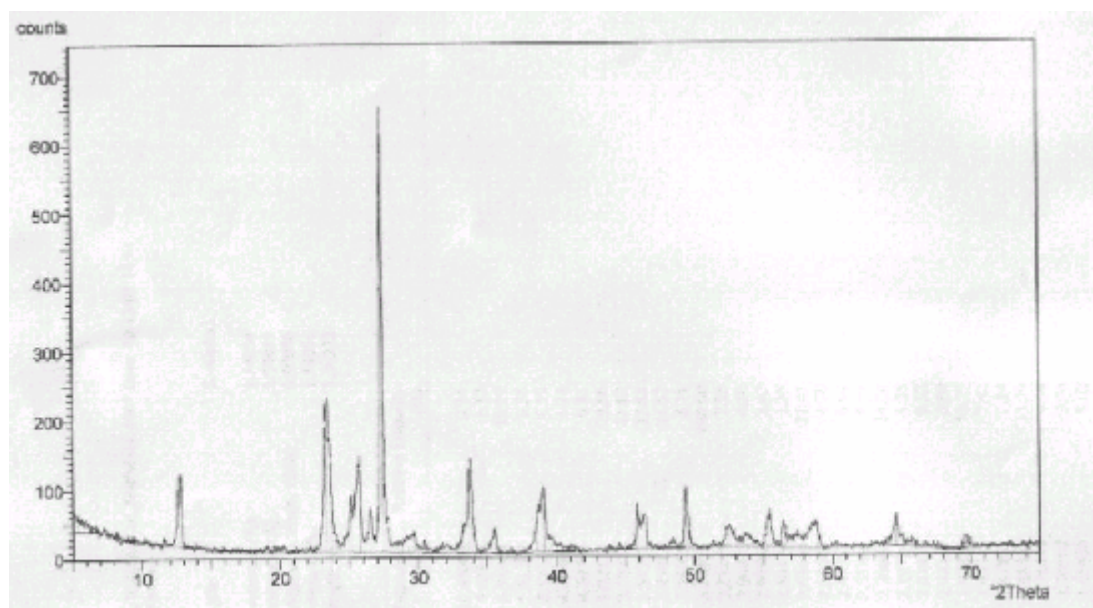


Figure2.3.1: Spectre RX de  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$

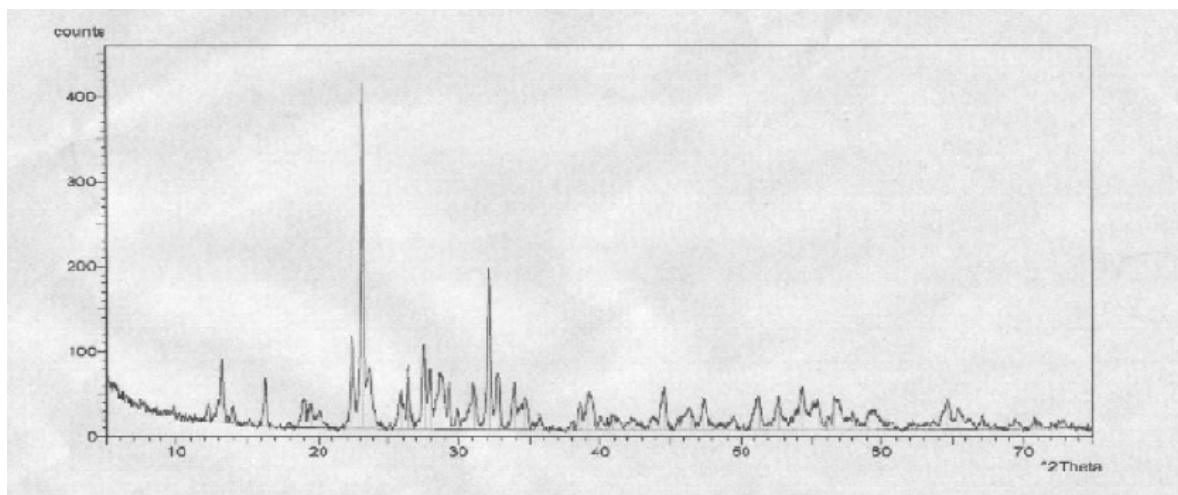


Figure2.3.2: Spectre RX de Fe<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> calciné à 400°C

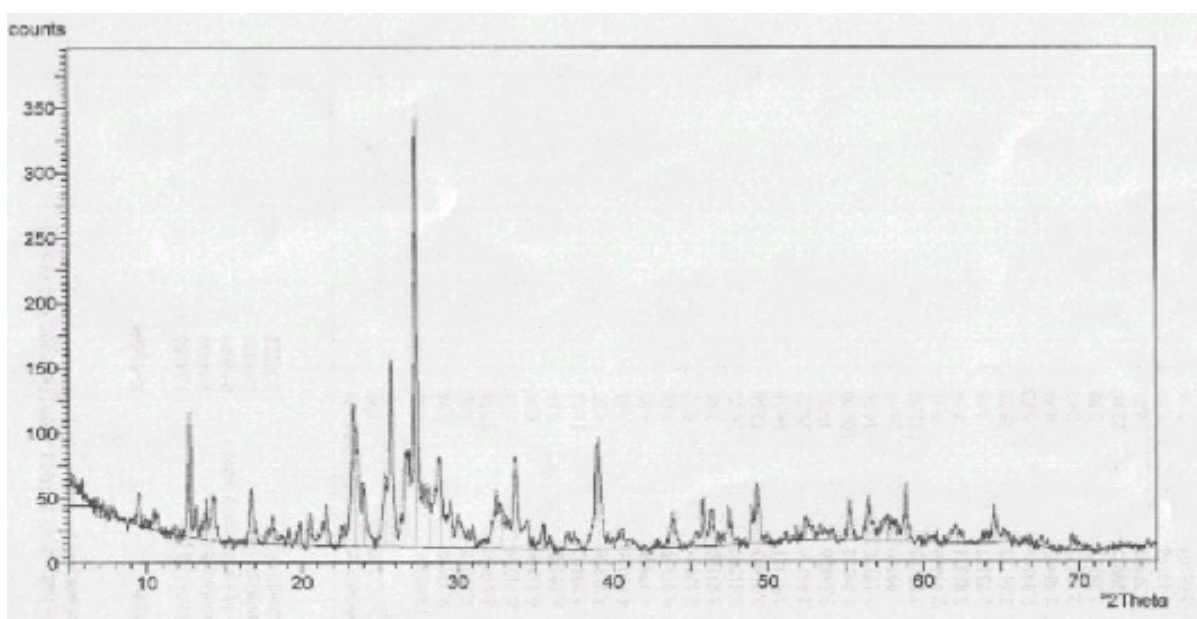


Figure2.3.3: Spectre RX de Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> calciné à 400°C

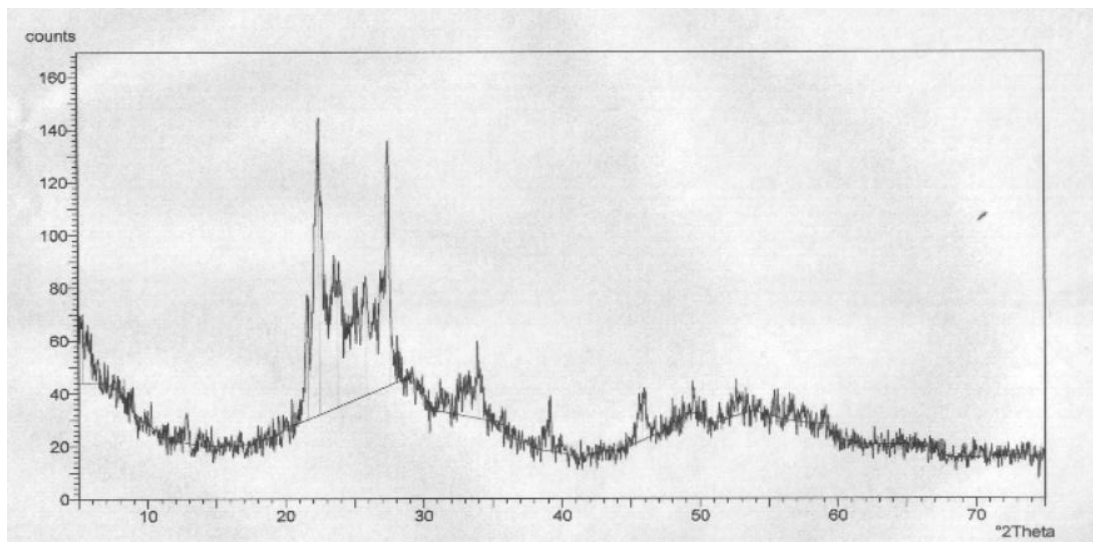


Figure 2.3.4: Spectre RX de  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$

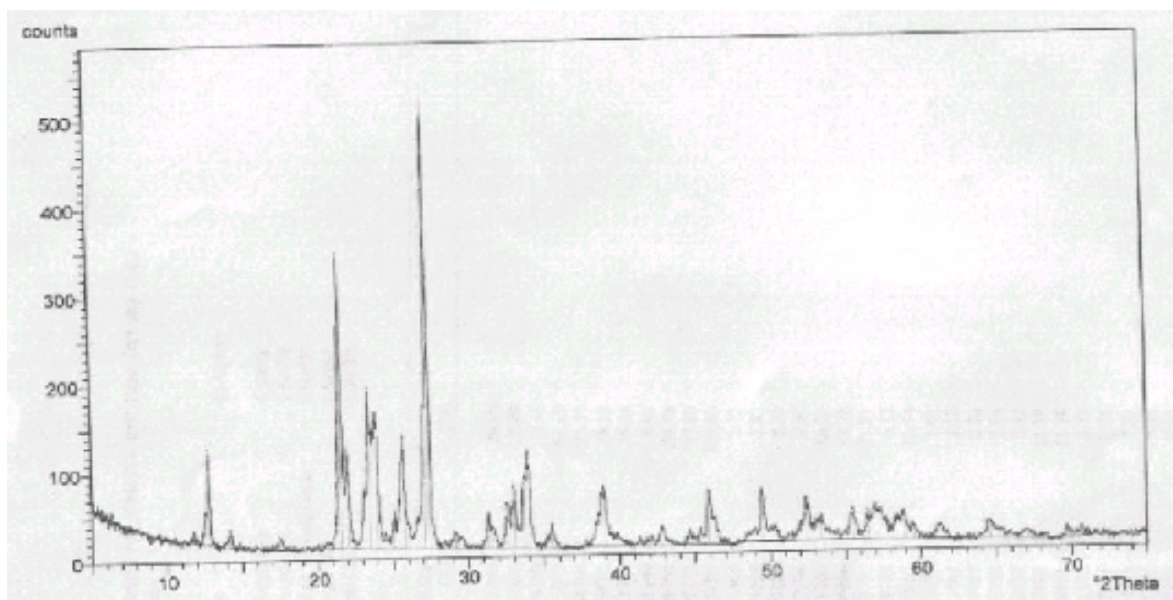


Figure 2.3.5: Spectre RX de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$

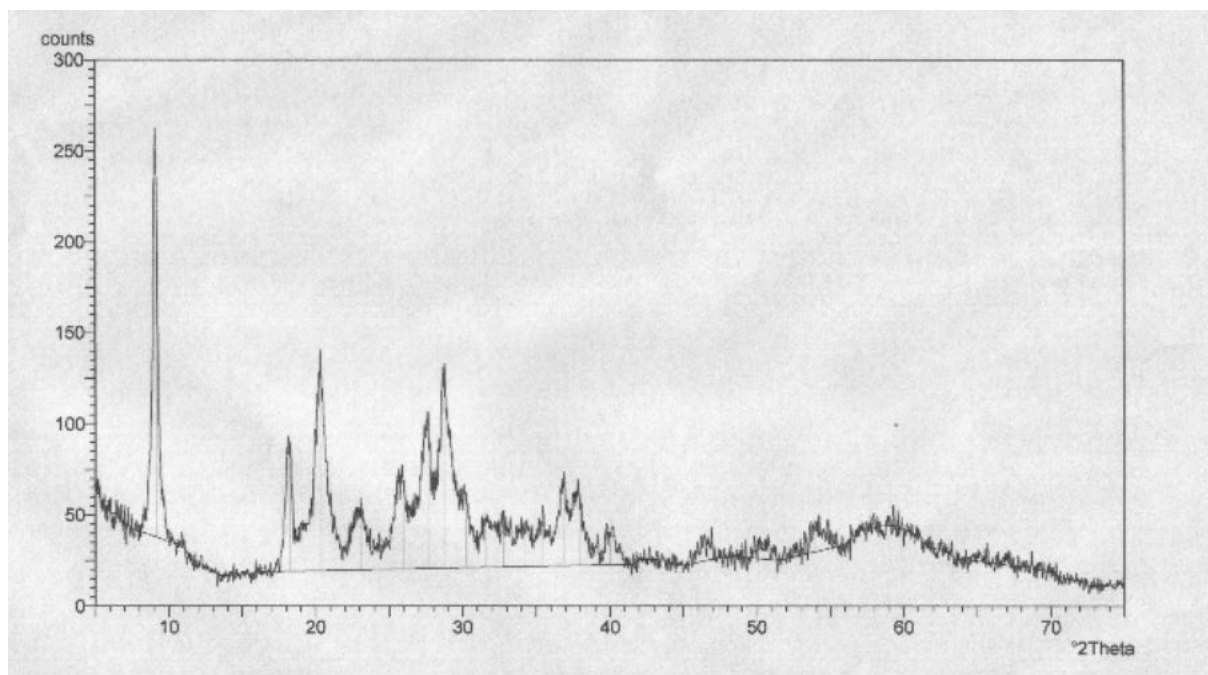


Figure2.3.6: Spectre RX de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^{\circ}\text{C}$

# CHAPITRE .3

## MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODES D'ANALYSE

### 3.1. Montage expérimental

#### 3.1.1. Perfuseur

Pour étudier la réaction déshydrogenation oxydante du cyclohexane, nous avons utilisé un perfuseur (pousse seringue), ( $n_{C_6H_{12}} / n_{O_2} = 2$ ). Ce dernier comporte un moteur électrique qui contient un piston de seringue qu'on peut déplacé avec des vitesses réglables. Avant de commencer la réaction, on étalonne le perfuseur. Pour cela on remplit la seringue avec le cyclohexane et on met le moteur en marche. On note le temps  $t_0$  à la récupération de la première goutte et  $t_f$  à la recuperation d'une certaine quantité de cyclohexane qui est pesée par la suite, ce qui permet de déterminer le débit correspondant.

#### 3.1.2. Dispositif expérimental

Nous avons effectué les tests catalytiques de la réaction d'oxydation du cyclohexane à l'aide du dispositif expérimental décrit dans la figure (3.1) nous disposons d'un réacteur(1) placé à l'intérieur d'un four (2). Ce dernier est alimenté en réactif (cyclohexane)(3) et oxygène (4). Le débit total est réglé à l'aide d'une micro-vanne(5), et mesuré à l'aide d'un débitmètre a bulle de savon (6). Les produits récupérés de la réaction sont piégés dans un condenseur (7), refroidi dans de la glace.

### 3.2. Méthodes d'analyses

#### 3.2.1. Analyse chromatographique

La nature et la quantité des produits de réaction catalytique est déterminée par chromatographie en phase gazeuse, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Ces analyses effectuées par un appareil de model PERICHROM, relie a un microordinateur. La colonne utilisée est une colonne de type carbowax de longueur 30 m et de diamètre 0.32mm.

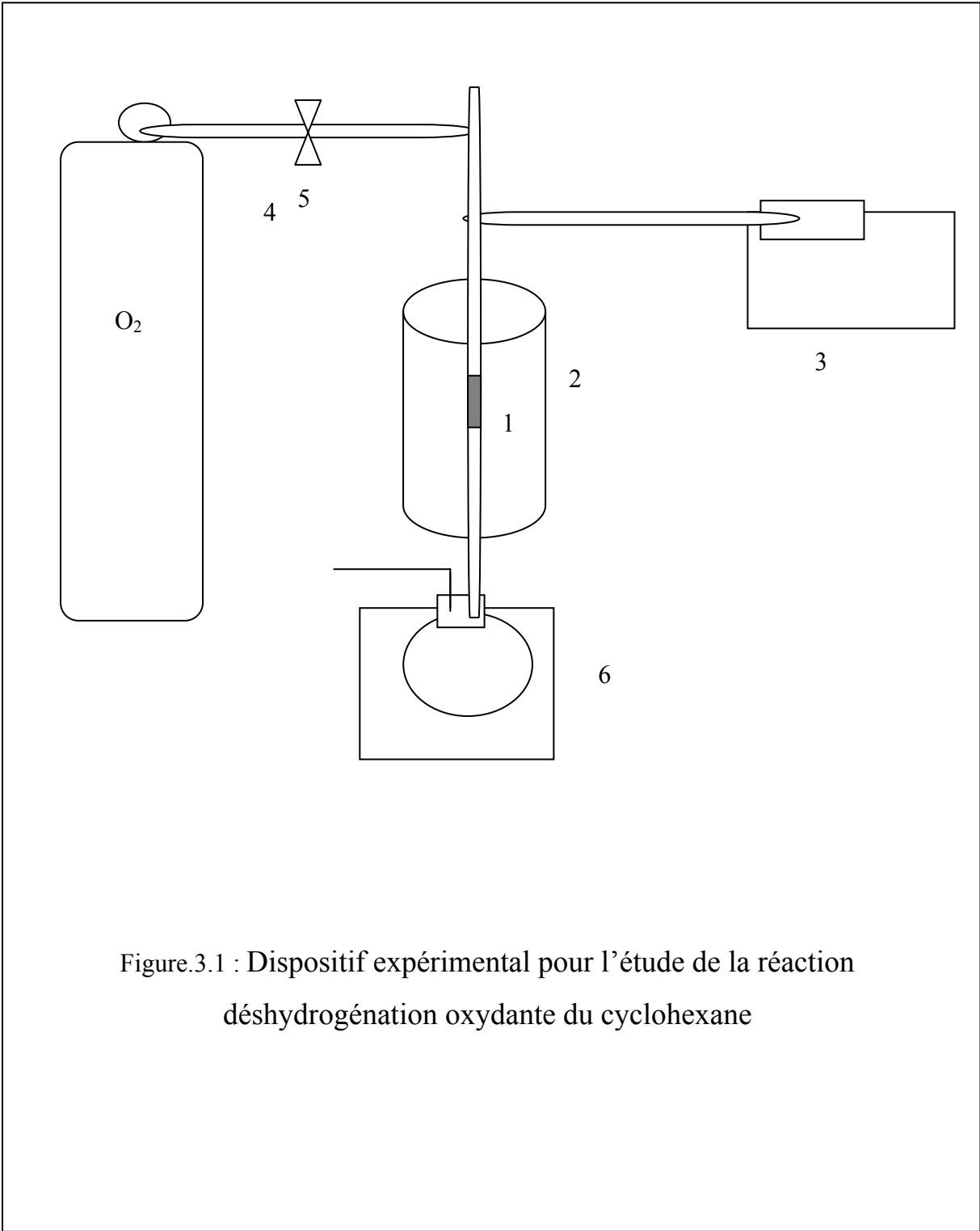


Figure.3.1 : Dispositif expérimental pour l'étude de la réaction déshydrogénation oxydante du cyclohexane

Les conditions chromatographiques sont les suivants:

- Pression de gaz vecteur ( $N_2$ ) = 5 Pa
- Température de détecteur = 200°C
- Température de l'injecteur = 180°C
- Température du four programmée
  - o Isotherme à 55°C pendant 5 min
  - o Dynamique de 55°C à 70°C pendant 8 min
  - o Isotherme à 70°C pendant 2 min
  - o Dynamique de 70°C à 90°C pendant 7 min
  - o Isotherme à 90°C pendant 4 min
- Mode d'injection : split.

### 3.2.2. Etalonnage

Pour avoir plus de précision sur la quantité et la nature des produit , nous avons effectué un étalonnage interne de l'appareil.

Ces solutions composées du cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexanol, benzène, cyclohexène.

Les temps de rétention et les surfaces des produits observés sur le chromatogramme correspondant à la solution étalon, sont rapportés dans le tableau 3.2 et la figure 3.1.

Tableau 3.1 : les temps de rétention et les surfaces de la solution étalon.

<b>Produits</b>	<b>temps de rétention (second)</b>	<b>Surfaces</b>
Cyclohexanol	212	311191
Cyclohexane	240	266068
Cyclohexène	280	6957
Cyclohexanone	296	12792
Benzène	341	326404

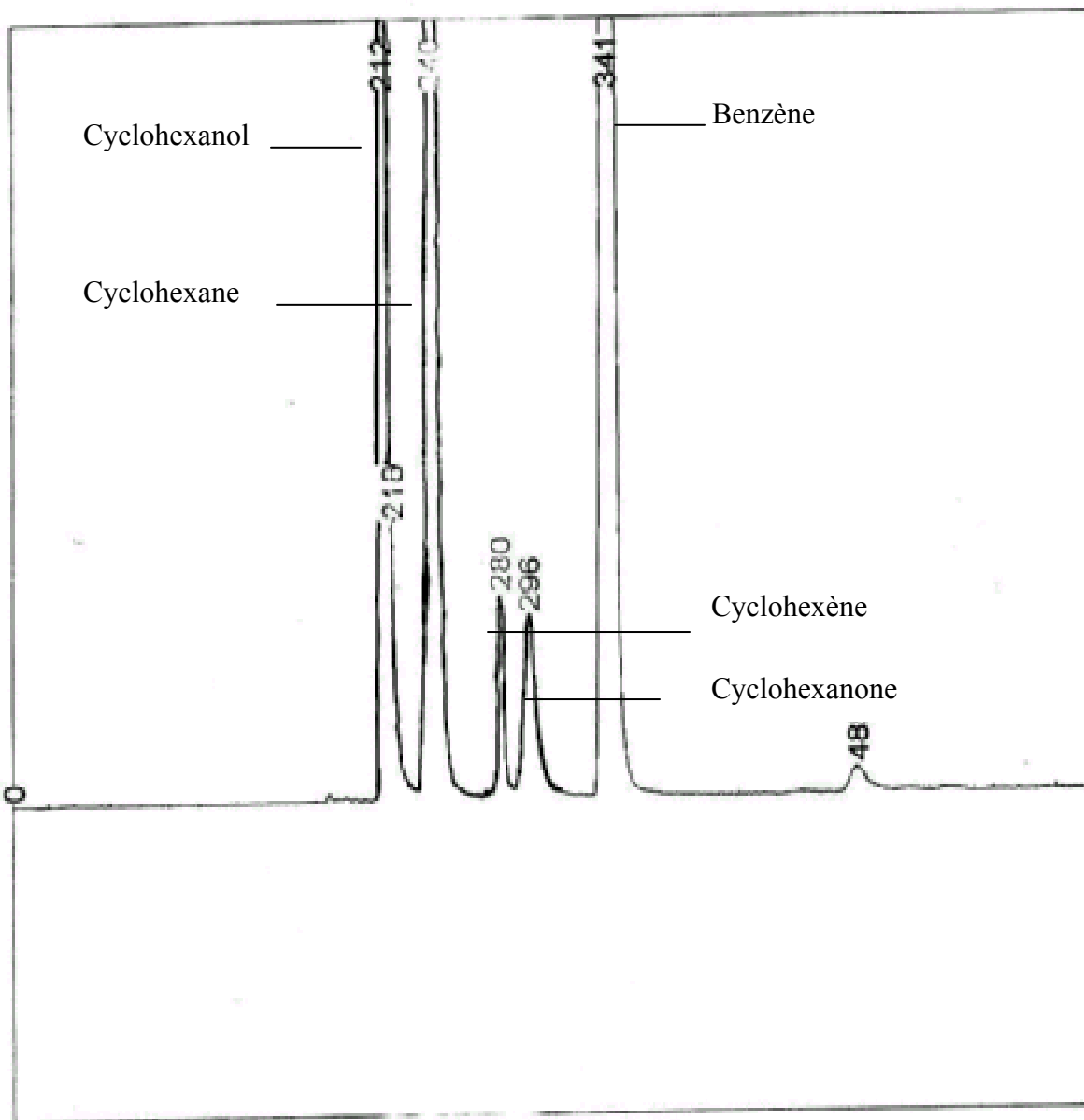


Figure 3.2: chromatogramme de la solution étalon



### 3.2.3. Méthodes de calcul

Connaissant la masse de la solution récupérée et par conséquent le nombre de mole de chaque produit on peut donc déterminer le taux de transformation et la sélectivité de chaque produit et aussi le taux de transformation global de la réaction. Le débit d'entrée en cyclohexane et la masse du catalyseur étant également connus on peut déduire l'activité spécifique des catalyseurs.

#### - **Taux de transformation d'un produit i**

$$TT_i = N_i / N_o \cdot 100$$

#### - **Taux de transformation globale de réaction**

$$TT_g = (N_o - N_r) / N_o \cdot 100 = N_c / N_o \cdot 100 = \sum TT_i$$

#### - **Sélectivité d'un produit i**

$$S_i = N_i / \sum n_i \cdot 100 = TT_i / TT_g \cdot 100$$

$N_o$  : nombre de mole par heure de cyclohexane à l'entrée

$N_i$  : nombre de mole de composé i à la sortie

$N_r$  : nombre de mole par heure de cyclohexane restant

$N_c$ : nombre de mole par heure de cyclohexane consommé

## CHAPITRE.4

### REACTIVITE DES HPA DE TYPE KEGGIN

Ce chapitre, est consacré à l'étude de la réactivité d'une série d'hétéropolyanions de type Keggin dans la réaction d'oxydation ménagée du cyclohexane par l'oxygène. Nous avons examiné l'effet du cation ( $H^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ ), l'effet de l'atome périphérique ( $W$ ,  $Mo$  et  $V$ ), l'effet de la température et l'effet de la nature de l'oxydant (effet de dioxyde de carbone) sur les performance catalytiques des HPA. Les tests catalytiques ont été effectués à pression atmosphérique en système dynamique. Avant la réaction, les catalyseurs sont prétraités sous air pendant 2 heures à la même température que celle de la réaction. Le mélange réactionnel, de rapport molaire cyclohexane /oxygène = 2 est mis en contact avec une charge catalytique en poudre de masse égale à 250 mg. La température de la réaction étant fixée à 300 °C.

L'effet du dioxyde de carbone sur le cours de la réaction d'oxydation a été également examiné. Pour ce faire, nous avons remplacé l'oxygène par le dioxyde de carbone. Le mélange réactionnel conserve le rapport molaire cyclohexane /  $CO_2$  = 2.

Les catalyseurs hétéropolyanioniques testés sont les suivants:

Les phosphomolybdates ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Fe_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ )

Les phosphovanadomolybdates ( $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ,  $Ni_{1.5}HPMo_{11}VO_{40}$ ,  $Ni_2PMo_{11}VO_{40}$ )

Le sel phosphotungestate  $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$

Les produits de la réaction d'oxydation ménagée obtenus en présence de ces hétéropolyanions sont:

- le cyclohexanol
- la cyclohexanone
- le cyclohexène
- le benzène.

## Résultats et discussion

### 4.1. Effet du contre ion

Nous avons examiné l'effet du contre-ion sur deux séries d'hétéropolyanions, constituées chacune des mêmes atomes périphériques. Dans la première série phosphomolybdates ( $H_{3-x}M_xPMo_{12}O_{40}$ ), les douze atomes de molybdène représentent les atomes périphériques, alors que dans la deuxième série phosphovanadomolybdates ( $H_{4-x}M_xPMo_{11}VO_{40}$ ), les atomes périphériques sont constitués de onze atomes de molybdène et un atome de vanadium.

#### 4.1.1. Etude de $H_{3-x}M_xPMo_{12}O_{40}$

Pour voir l'effet du contre-ion sur les propriétés catalytiques, dans la série des  $H_{3-x}M_xPMo_{12}O_{40}$ , nous avons examiné l'effet du proton  $H^+$  et des cations des métaux de transition  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ .

##### 4.1.1.1. Etude de $H_3PMo_{12}O_{40}$

Nous avons suivi au cours du temps la formation des produits (  $TT_i$  ), la conversion globale (  $TTG$  ) et la sélectivité de chaque produit (  $Si$  ). Les résultats obtenus (figure 4.1),montrent que la réaction conduit au cyclohexanol, au cyclohexène, à la cyclohexanone et au benzène. Les résultats montrent également que le  $TTG$  augmente après trois heures de travail du catalyseur à  $300^\circ C$ .

Les valeurs des sélectivités obtenues (figure4.2, montrent que le cyclohexène, obtenu avec 82.8 % de sélectivité est le produit principal de la réaction. La cyclohexanone et le benzène sont des produits secondaires. Leurs sélectivités respectives sont 12.7 % et 1.3 %. Le cyclohexanol n'est observé qu'à l'état de traces avec une sélectivité ne dépassant pas 0.2 %.

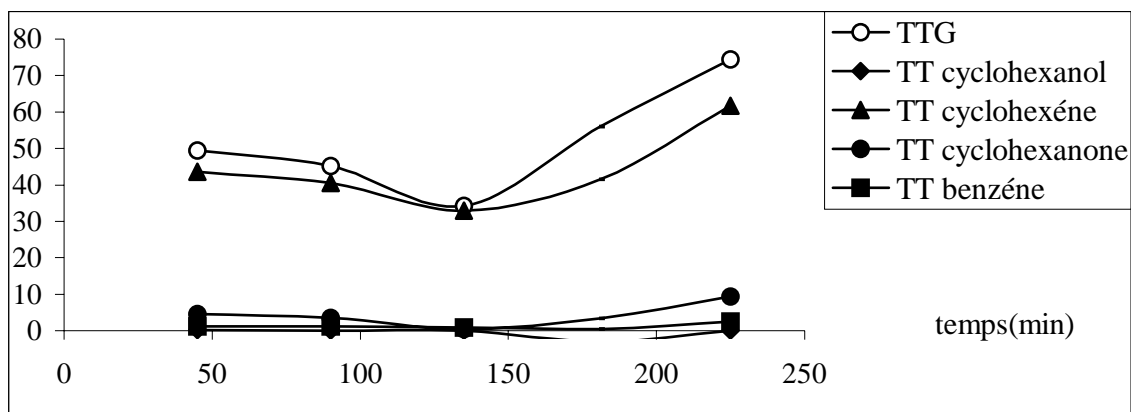


Figure 4.1 : Evolution des TtG et des Tti au cours du temps pour le catalyseur  $H_3PMo_{12}O_{40}$  à  $300^{\circ}C$ .

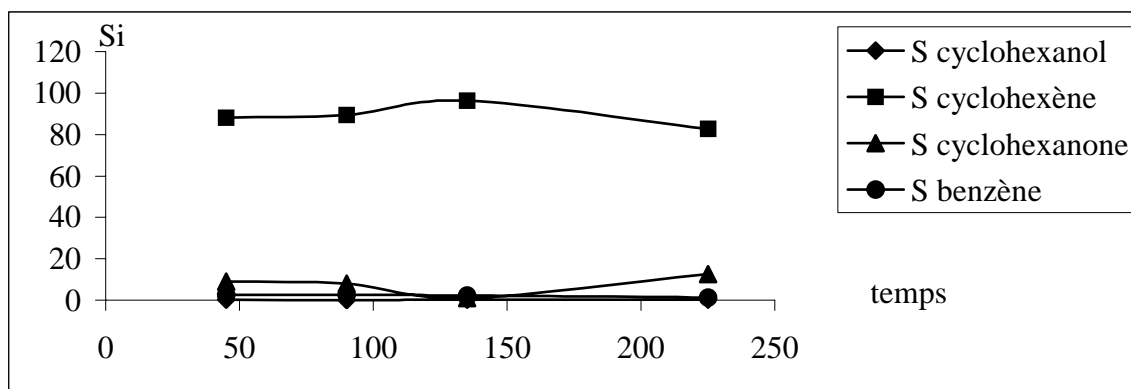


Figure 4.2 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $H_3PMo_{12}O_{40}$  à  $300^{\circ}C$ .

#### 4.1.1.2. Etude de $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$

Les résultats de la variation du TtG et des Tti en fonction du temps sont rapportés dans la figure 4.3. Ces résultats montrent une diminution du TtG au cours du temps. En effet, le TtG passe de 80.1 % au début du test catalytique à 54.2 % en fin de test. La formation des produits se stabilise après trois heures de test catalytique ( les Tti restent stables au cours temps ). Ceci montre que la mise en régime du catalyseur est atteinte au bout de trois heures.

L'évolution des sélectivités au cours du temps (figure 4.4), montre que le cyclohexène est le produit majoritaire de la réaction. La cyclohexanone est obtenue comme produit minoritaire quant au cyclohexanol et au benzène, ils ne sont observés qu'à l'état de traces.

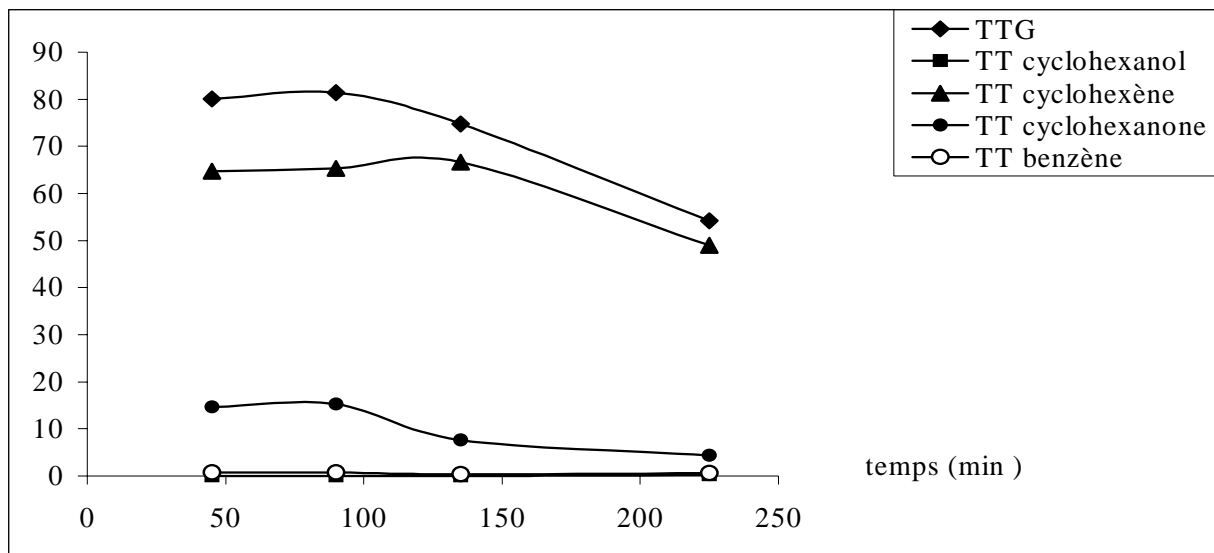


Figure 4.3 : Evolution des TTT et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  à  $300^{\circ}C$ .

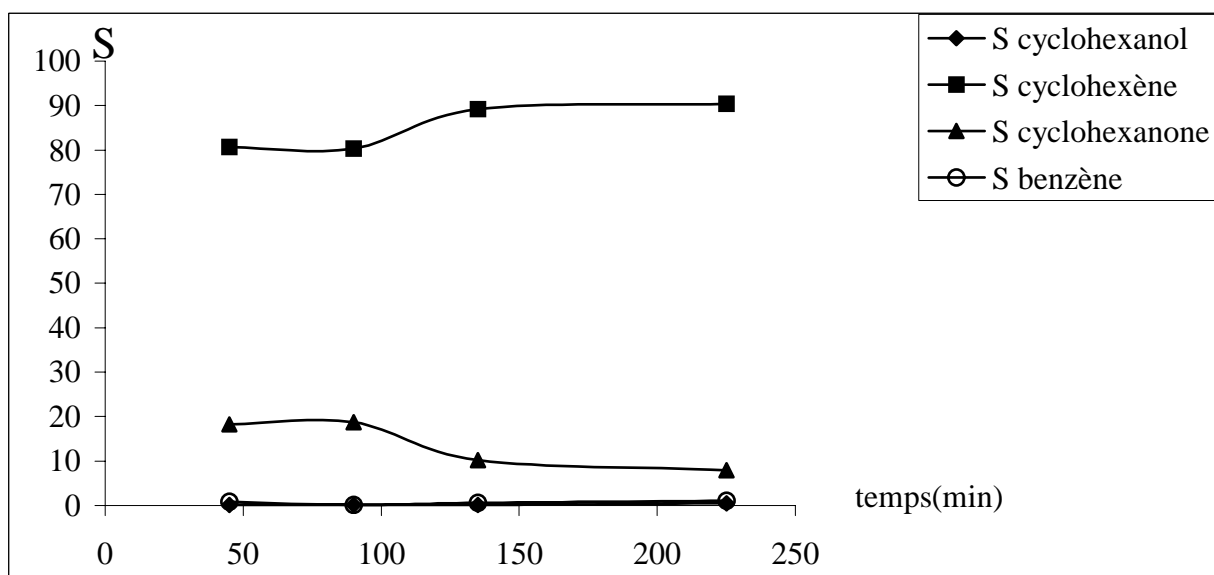


Figure 4.4 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  à  $300^{\circ}C$ .

#### 4.1.1.3. Etude de $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'évolution du TTG et des TTi au cours du temps (figure 4.5) observée avec le catalyseur  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , montre que la mise en régime de ce catalyseur est obtenue au bout de deux heures environ. En effet, le TTG (activité) et les TTi (formation des produits) sont stabilisés à partir de deux heures environ.

Les sélectivités des produits de la réaction (figure 4.6), elles aussi, sont stables au cours du temps. Leurs valeurs sont peu différentes de celles obtenues avec  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

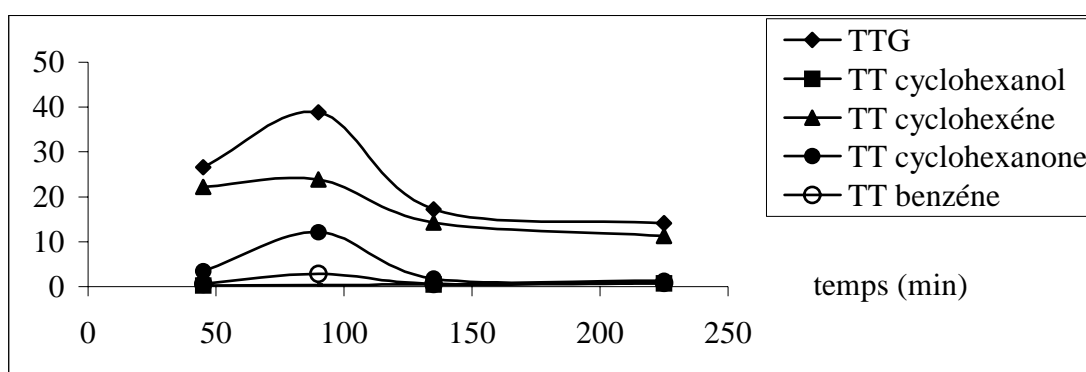


Figure 4.5 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 300°C.

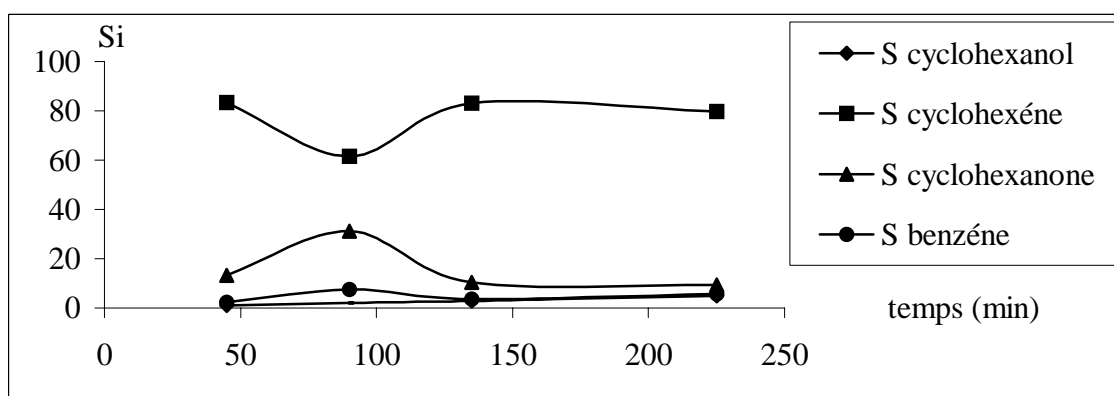


Figure 4.6 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 300°C.

#### 4.1.1.4. Etude de $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les courbes du TTG et des TTi en fonction du temps, obtenues avec ce catalyseur sont rapportées dans la figure 4.7. Nous remarquons une légère diminution des TTG et des TTi au cours du temps. Si l'on examine les courbes des sélectivités (figure 4.8), nous remarquons que le cyclohexène reste toujours le produit majoritaire. Toutefois, sa sélectivité diminue en faveur de la sélectivité en benzène. Nous remarquons également que les sélectivités sont stables au cours du temps, par contre le TTG et les TTi décroissent au cours du temps. Ceci laisse supposer que la mise en régime est atteinte au bout de heures. La diminution du TTG et des TTi après deux heures de travail du catalyseur est attribuée une désactivation de ce dernier.

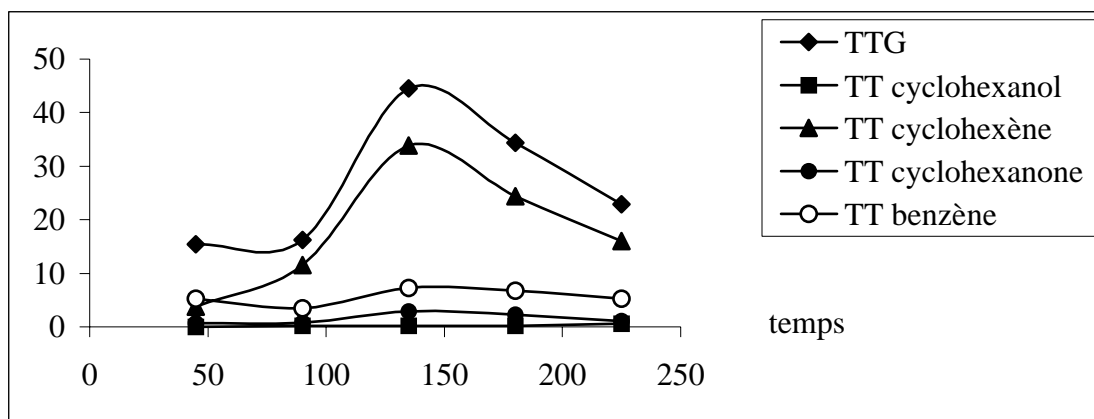


Figure 4.7 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 300°C.

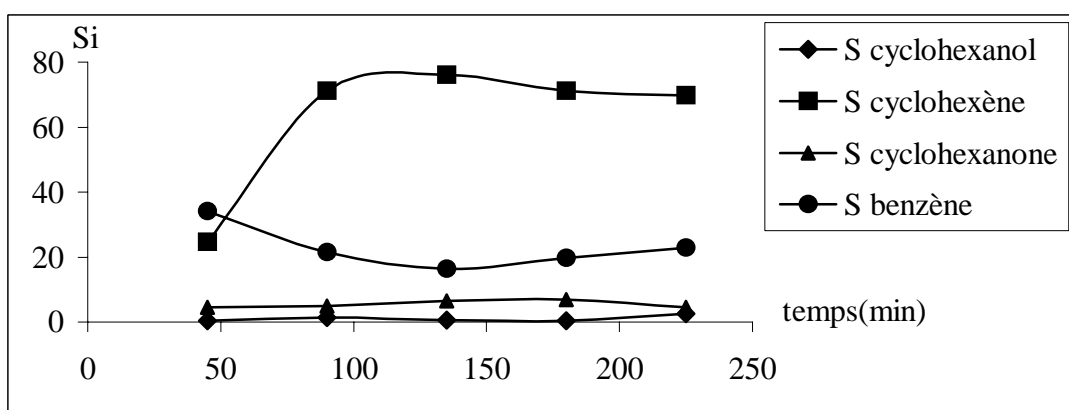


Figure 4.8 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à 300°C.

#### 4.1.1.5. Etude comparative

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.1, les valeurs des TTG, des TTi et des sélectivités obtenues après 3 heures de travail avec les 12-molybdo-phosphates de Keggin. Il ressort de ces résultats que l'hététeropolyacide  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est plus actif que ses sels correspondants. Le TTG (73.4 %) obtenu avec cet hététeropolyacide est supérieur aux TTG obtenus avec les sels de nickel, de cobalt et de fer. Nous remarquons que l'ordre de classement des TTG, correspond au même ordre de classement des numéros atomiques Z:

$$\text{TTG}(\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 54.2 \% > \text{TTG}(\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 22.9 \% > \text{TTG}(\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 14.2 \%$$

$$Z(\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 28 > Z(\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 27 > Z(\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) = 26.$$

Il ressort également de ce tableau, que le cyclohexène est le produit principal de la réaction pour chacun des catalyseurs. La meilleure sélectivité en ce produit (90.4 %) est obtenue avec le solide  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Le solide qui donne la plus faible sélectivité en cyclohexène est le  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , en revanche, il conduit à la meilleure sélectivité en benzène (23.1 %).

Tableau 4.1 : Valeurs des TTG, des TTi et des sélectivités obtenues avec les 12-molybdo-phosphates de type Keggin à 300°C après 3 heures de travail.

catalyseurs	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
<b>TTG (%)</b>	73.4	14.2	22.9	54.2
<b>TAUX DE CONVERSION</b>				
TT <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.1	0.7	0.6	0.3
TT <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	61.6	11.3	16.0	50.0
TT <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	9.4	1.3	1.1	4.3
TT <sub>(benzène)</sub> (%)	2.4	0.8	5.3	0.6
<b>SELECTIVITÉS</b>				
S <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.2	5.0	2.6	0.5
S <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	82.8	79.8	69.8	90.4
S <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	12.7	9.4	4.6	7.9
S <sub>(benzène)</sub> (%)	1.3	5.8	23.1	1.1



#### 4.1.2. Etude de $H_{4-x}M_xPMo_{11}VO_{40}$

Nous avons étudié l'influence du cation sur les propriétés catalytiques des  $H_{4-x}M_xPMo_{11}VO_{40}$ , en testant l'hétéropolyacide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , son sel acide  $HNi_{1.5}PMo_{11}VO_{40}$  obtenu par une substitution partielle des protons, et son sel  $Ni_2PMo_{11}VO_{40}$  obtenu par une substitution totale des protons.

Nous avons suivi les variations des TTG et des TTi en fonction du temps pour cette série de catalyseurs. Les résultats des tests catalytiques (figures 4.9 à 4.11), montrent que pour l'ensemble des solides les TTG et les TTi se stabilisent au bout de deux heures environ. Toutefois, une légère décroissance du TTG dans le cas du sel acide  $HNi_{1.5}PMo_{11}VO_{40}$  est observée. En effet, en régime stationnaire, le TTG passe de 16.4% à 11.1%.

Quant aux évolutions des sélectivités au cours du temps, nous remarquons que pour chacun des catalyseurs, elles sont quasi-stables (figures 4.12 à 4.14).

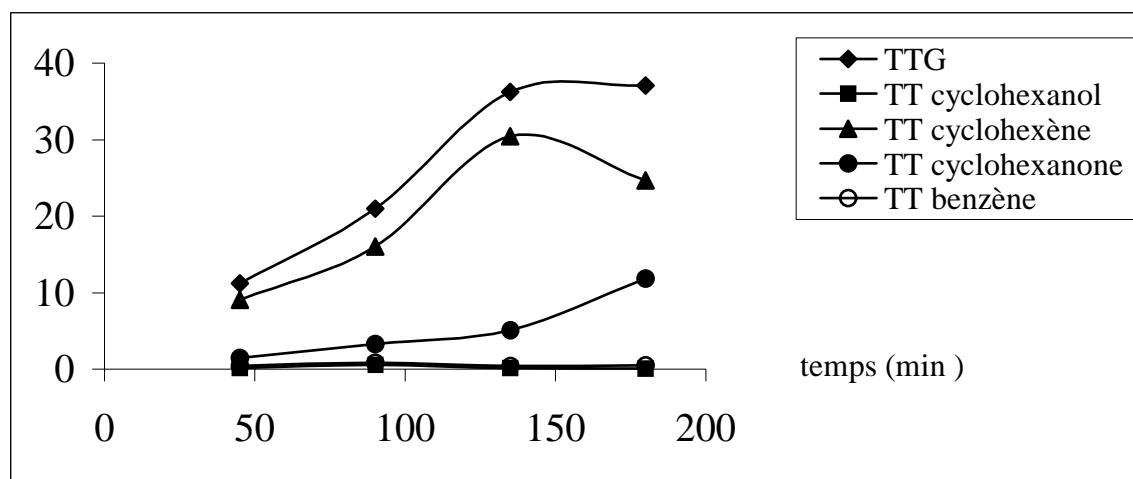


Figure 4.9 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  à  $300^{\circ}C$ .

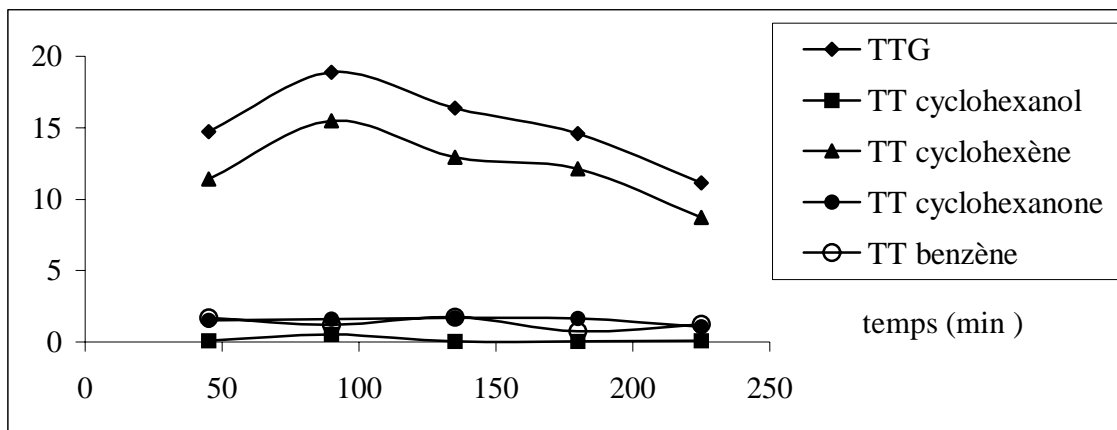


Figure 4.10 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{HNi}_{15}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $300^{\circ}\text{C}$  .

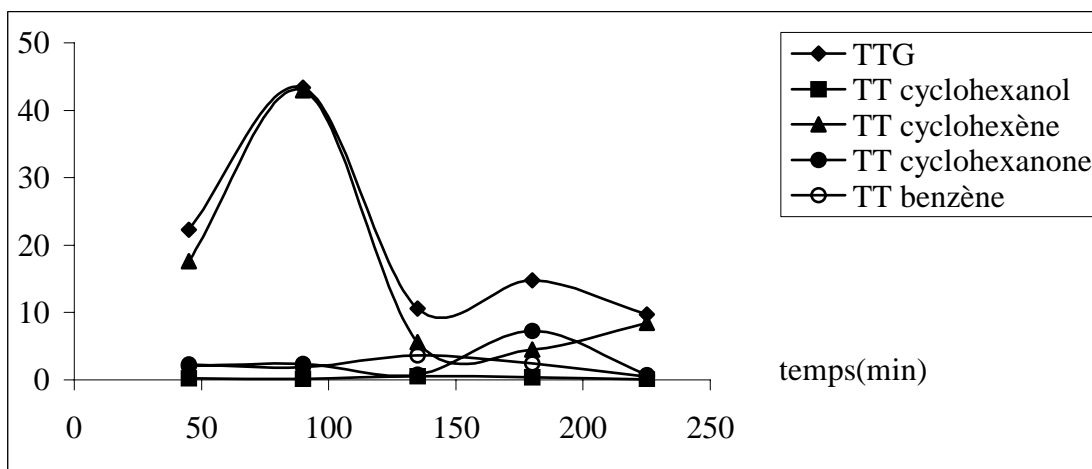


Figure 4.11: Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ .

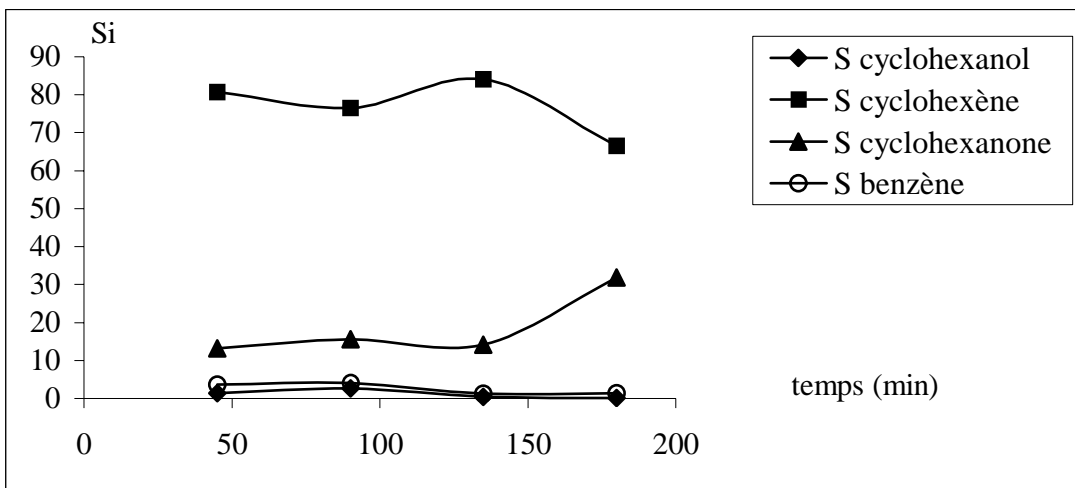


Figure 4.12 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  à  $300^\circ C$ .

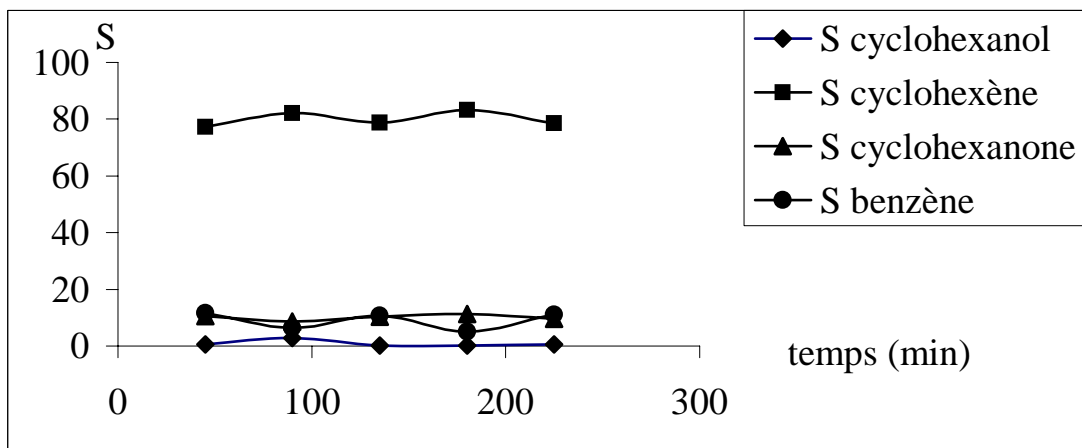


Figure 4.13 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $HNi_{1.5}PMo_{11}VO_{40}$  à  $300^\circ C$ .

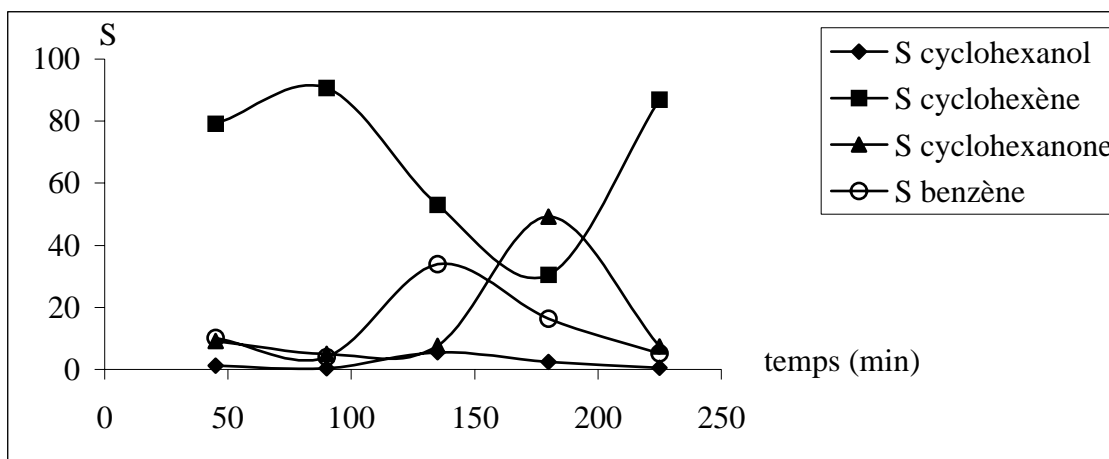


Figure 4.14 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ .

Si nous comparons les propriétés catalytiques de ces trois catalyseurs (tableau 4.2), nous remarquons que lorsque l'acidité du catalyseur diminue, son activité diminue. En effet, le TTG (37.0 %) de l'hétéropolyacide est supérieur au TTG (11.1 %) du sel acide. Le TTG de ce dernier est supérieur au TTG (9.7 %) du sel. De même lorsque l'acidité du catalyseur diminue, la sélectivité en cyclohexanone diminue. En revanche, lorsque l'acidité diminue, la sélectivité en cyclohexène augmente. Ceci laisse supposer que le mécanisme de formation de la cyclohexanone implique une catalyse bifonctionnelle (acido-basique et redox). Par contre la formation du cyclohexène est due à une catalyse monofonctionnelle impliquant un mécanisme redox.

Quant on compare les valeurs des sélectivités obtenues pour ces trois catalyseurs, nous remarquons que pour chacun de ces solides, c'est la sélectivité du cyclohexène qui prédomine par rapport aux sélectivités des autres produits. Ceci peut s'expliquer par le fait, que le mélange réactionnel (rapport molaire cyclohexane / oxygène = 2) n'est pas assez riche en oxygène pour conduire l'oxydation jusqu'à la formation du cyclohexanol ou de la cyclohexanone.

La diminution de la sélectivité de la cyclohexanone en faveur de l'augmentation de celle du cyclohexène quand le TTG augmente, laisse supposer que la cyclohexanone se forme par une réaction successive à partir du cyclohexène.

Tableau 4.2 : Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 2 heures de travail pour la série des vanado-1, molybdo-11 phosphates de type Keggin a 300°C

catalyseurs	<b>H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	<b>HNi<sub>1.5</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>	<b>Ni<sub>2</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub></b>
TTG (%)	37.0	11.1	9.7
<b>TAUX DE CONVERSION</b>			
TT <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.1	0.1	0.1
TT <sub>(cyclohexene)</sub> (%)	24.6	8.7	8.5
TT <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	11.8	1.1	0.7
TT <sub>(benzène)</sub> (%)	0.5	1.2	0.5
<b>SELECTIVITES</b>			
S <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.1	0.6	0.5
S <sub>(cyclohexene)</sub> (%)	66.6	78.5	86.8
S <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	31.9	9.7	7.4
S <sub>(benzène)</sub> (%)	1.4	11.2	5.2

## 4.2. Effet de l'atome périphérique

Pour examiner l'effet de l'atome périphérique, nous avons testé trois hétéropolyanions ayant du nickel comme contre ion. Ces trois sels sont :



Les résultats des tests catalytiques obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.3. Ces résultats montrent que l'hétéropolyanion  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est beaucoup plus actif (TTG = 54.2 %) que  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (TTG = 13.7 %) et  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  (TTG = 9.7 %). Par contre, ces catalyseurs changent peu les sélectivités. Ceci indique que l'atome périphérique a peu d'influence sur l'orientation des réactions. Toutefois, le solide  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , le plus actif est aussi le plus sélectif en cyclohexène. La sélectivité obtenue en ce produit est égale à 90.4 %. Le catalyseur ayant le tungstène comme élément périphérique, en l'occurrence le  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  est le plus sélectif en benzène. En effet, il conduit à la formation du benzène avec une sélectivité de 14.9 %, alors que le  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et le  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  ne donnent que 5.2 % et 1.1 % de sélectivité en benzène respectivement.

Tableau 4.3 : Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 3heures de travail pour la série d'hétéropolyanions de type Keggin à 300°C.

CATALYSEURS	$\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$
TTG (%)	13.7	54.2	9.7
<b>TAUX DE CONVERSION</b>			
TT <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.3	0.3	0.1
TT <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	10.1	49.0	8.5
TT <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	1.2	4.3	0.7
TT <sub>(benzène)</sub> (%)	2.0	0.6	0.5
<b>SELECTIVITES</b>			
S <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	2.6	0.5	0.5

S <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	73.4	90.4	86.8
S <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	9.0	7.9	7.4
S <sub>(benzène)</sub> (%)	14.9	1.1	5.2

### 4.3. Effet de la calcination

Nous avons étudié l'effet de la calcination sur la série constituée des trois types de sels hétéropolyanioniques suivants :

- les 12-molybdophosphates ( $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$   $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ )
- les 1-vanado molybdo-11 phosphates ( $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$   $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ )
- le 12-tungstophosphate ( $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )

#### 4.3.1. Sels 12-molybdophosphate

Nous avons suivi au cours du temps, l'évolution du taux de conversion global (TTG) et des taux de transformation en produits *i* (TT<sub>*i*</sub>) pour les hétéropolyanions  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calcinés. Les résultats sont rapportés dans les figures (4.15) à (4.17). IL ressort de ces résultats que, la mise en régime des catalyseurs calcinés s'effectue d'une manière semblable à celle observée dans le cas des catalyseurs non calcinés. C'est à dire que la mise en régime effective est obtenue au bout de deux heures de test catalytique.

Ces résultats montrent également la stabilité des produits formés au cours du temps avec une prédominance du cyclohexène et de la cyclohexanone dans le cas du catalyseur  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (figure 4.15). Pour le catalyseur  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , les résultats obtenus (figures 4.16), montrent que, c'est la cyclohexanone qui prédomine au cours du temps. La formation du cyclohexène, prédominante au début du test catalytique, chute quand le catalyseur a atteint son régime stationnaire. Quant au solide  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (figure 4.17), sa mise en régime est un peu plus rapide que  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Elle est obtenue au bout d'une heure trente. La formation du cyclohexène est prédominante au cours du temps.

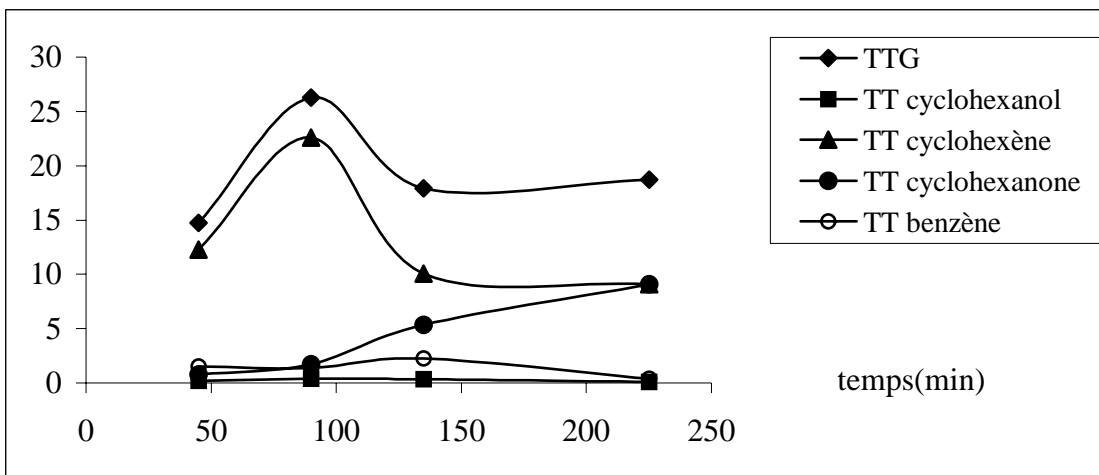


Figure 4.15 : Evolution des TtG et des Tti au cours du temps pour le catalyseur  $Fe_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  calciné à  $400^{\circ}C$  .

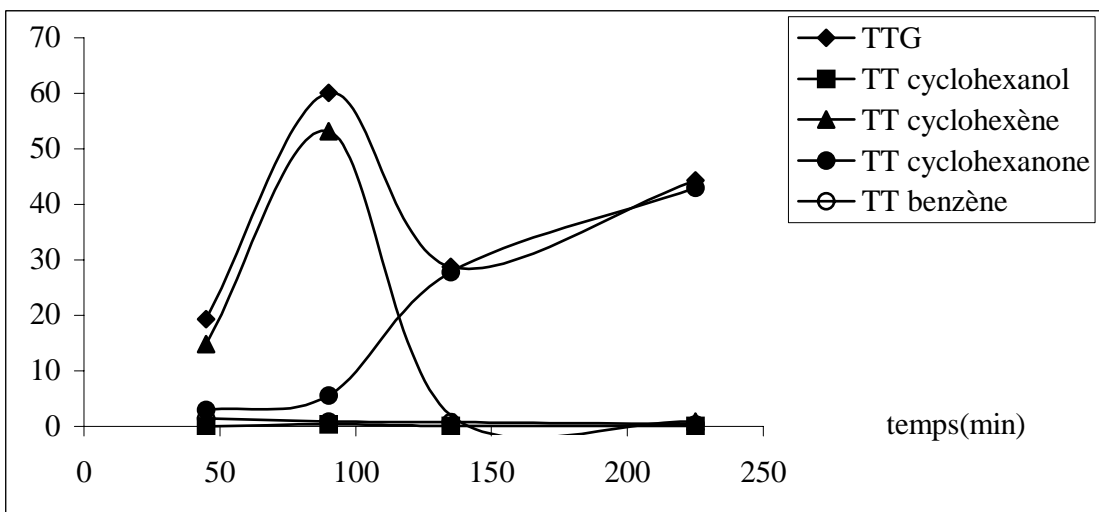


Figure 4.16 : Evolution des TtG et des Tti au cours du temps pour le catalyseur  $Co_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  calciné à  $400^{\circ}C$ .



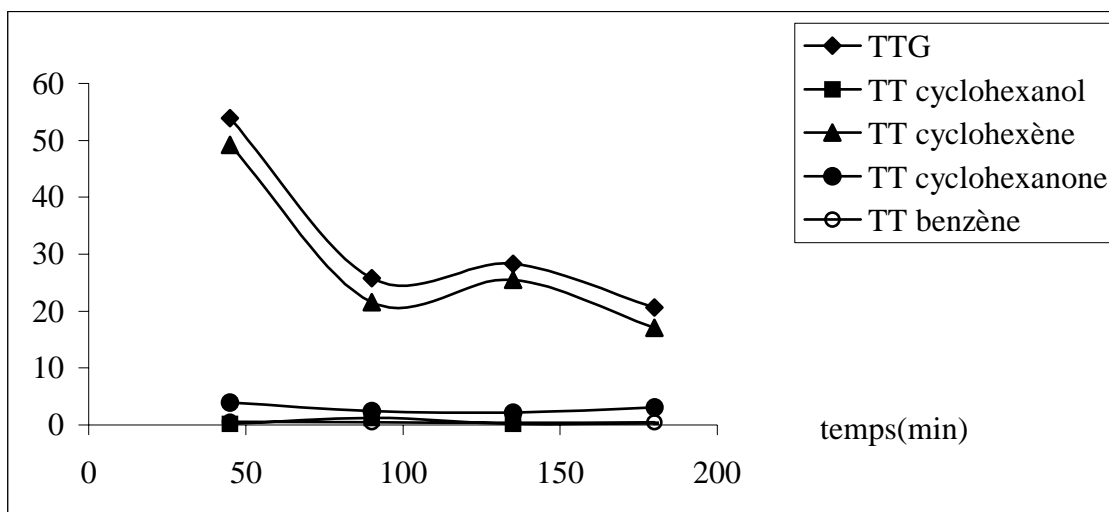


Figure 4.17 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

Quant aux variations des sélectivités au cours du temps pour ces trois hétéropolyanions calcinés (figures 4.18 à 4.20), nous remarquons que les produits de la réaction en l'occurrence le cyclohexanol, le cyclohexène, la cyclohexanone et le benzène sont observés du début à la fin des tests catalytiques. Dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , les sélectivités sont stables au cours du temps avec une prédominance du cyclohexène du début à la fin du test catalytique. Par contre, pour les deux solides  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , nous remarquons une diminution de la sélectivité en cyclohexène en faveur de la sélectivité en cyclohexanone.

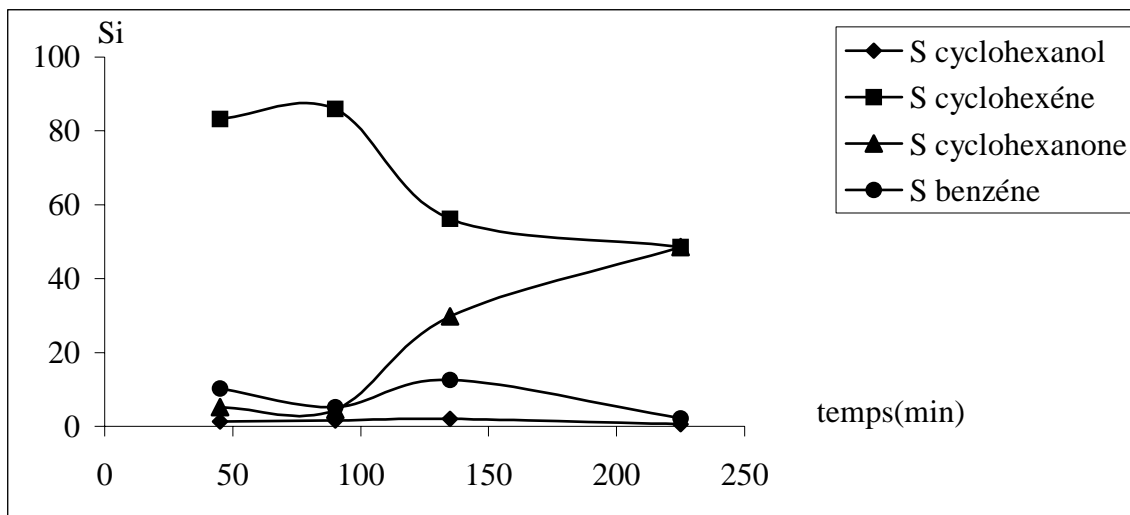


Figure 4.18 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

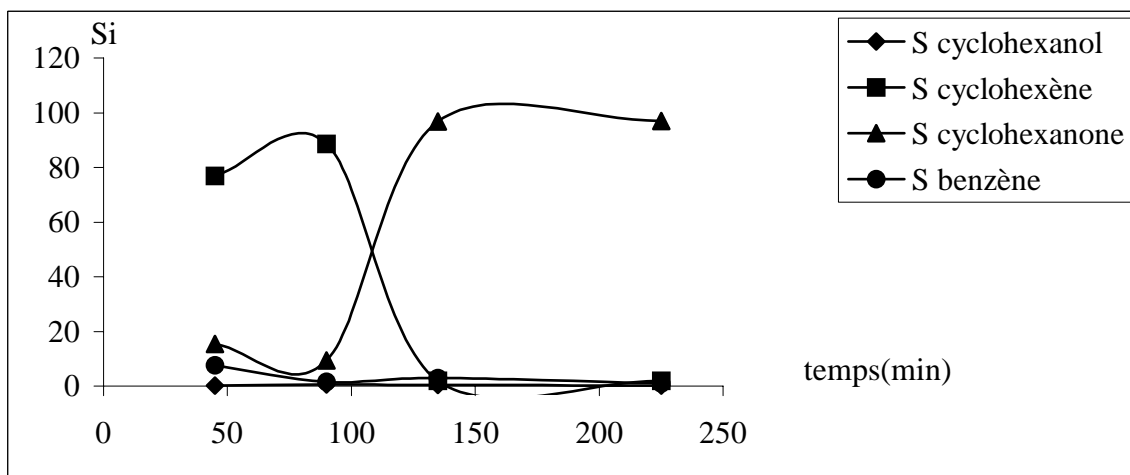


Figure 4.19 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $40^\circ\text{C}$ .

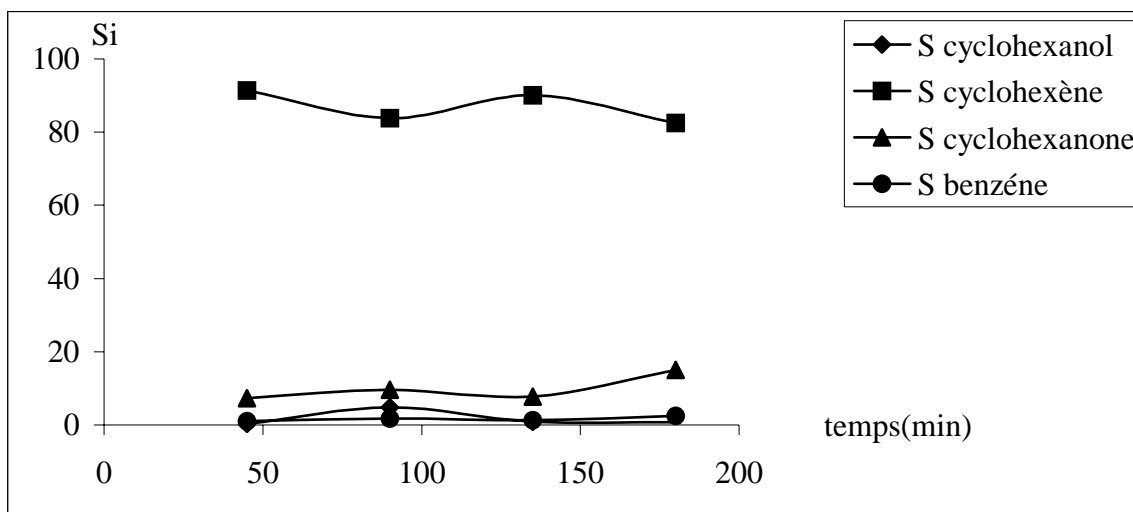


Figure 4.20 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.2. Sels 1-vanado 11-molybdophosphate

Les résultats de l'évolution au cours du temps des TTG et des TTI ainsi que les sélectivités obtenus avec les catalyseurs  $\text{HNi}_{1,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$   $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calcinés, sont rapportés dans les figures (4.21) à (4.24). Ces résultats montrent qu'on obtient toujours les mêmes produits de la réaction. Toutefois, les sélectivités ont remarquablement changées. Ainsi, pour le solide  $\text{HNi}_{1,5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , c'est le benzène qui prédomine, alors que pour le  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , c'est la cyclohexanone qui prédomine.

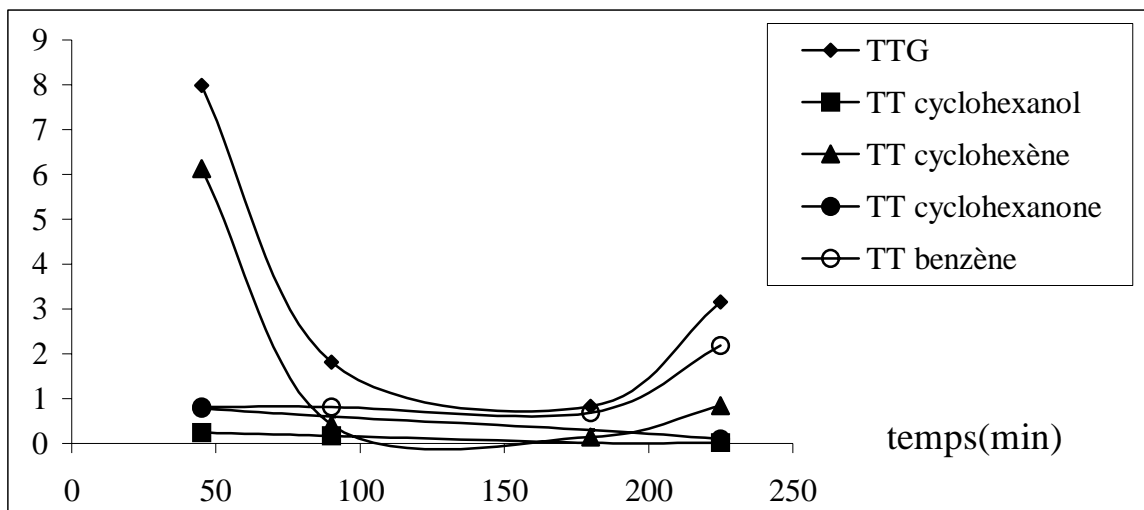


Figure 4.21 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

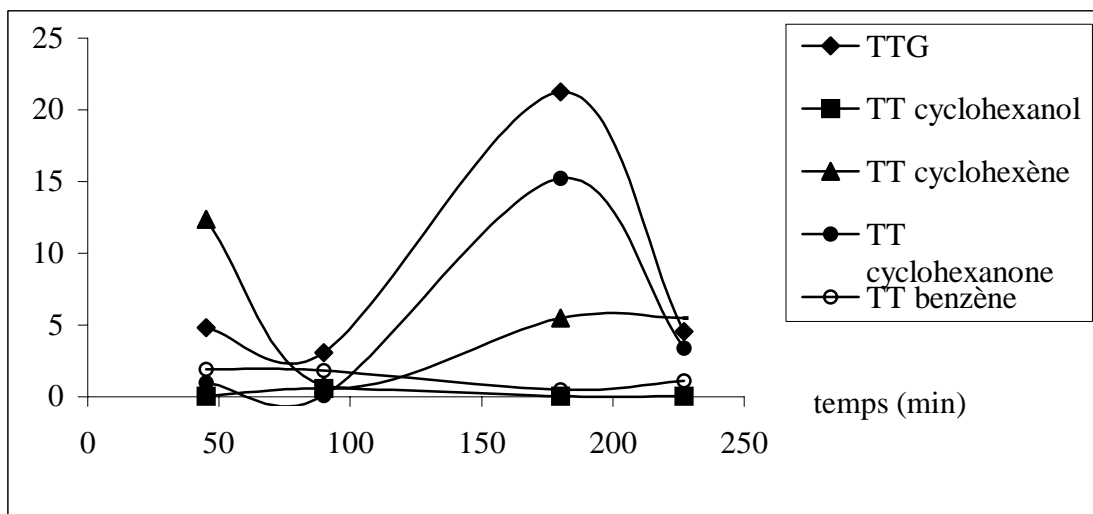


Figure 4.22 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

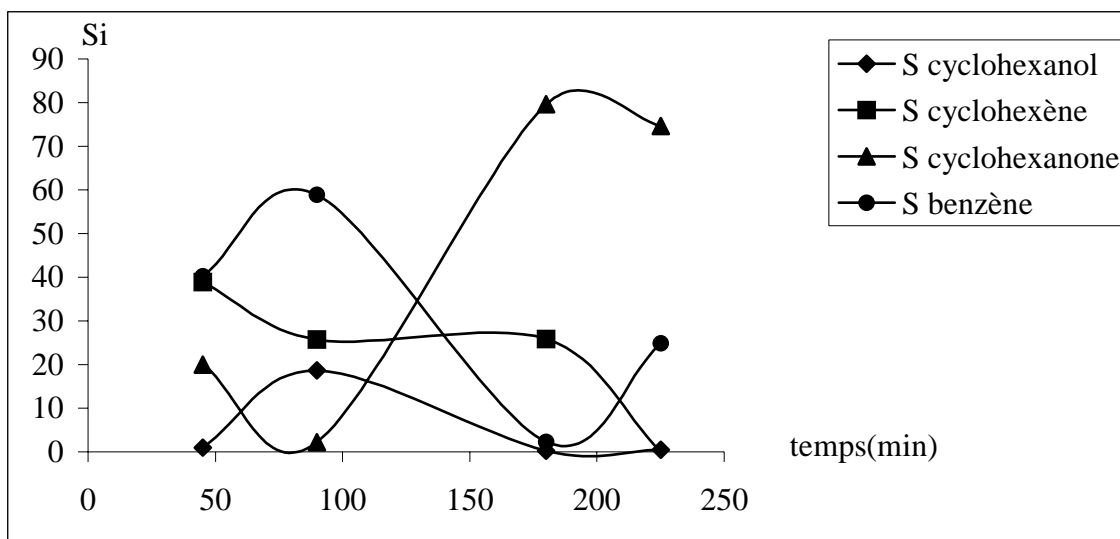


Figure 4.23 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

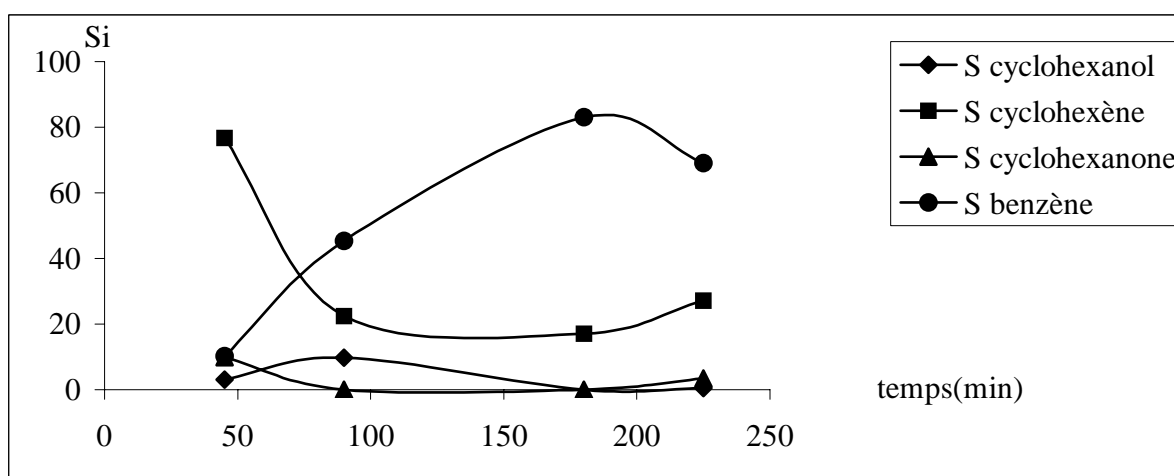


Figure 4.24 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

### 4.3.3. Sel 12-tungstophosphate

Les courbes de variation du TTG, des TTi et des sélectivités en fonction de la température, obtenues dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  sont rassemblées dans les figures (4.25) et (4.26). Ces résultats montrent que l'activité de ce catalyseur diminue au cours du temps pour atteindre une valeur inférieure à 1.5 %. La courbe de formation du cyclohexène à la même allure que celle du TTG (activité). Par contre, les courbes de formation du benzène et de la cyclohexanone présentent des courbes inverses à celle du TTG. Nous remarquons également que la sélectivité en cyclohexène, prédominante au début du test catalytique, diminue après deux heures de travail du catalyseur, en faveur de la sélectivité en benzène.

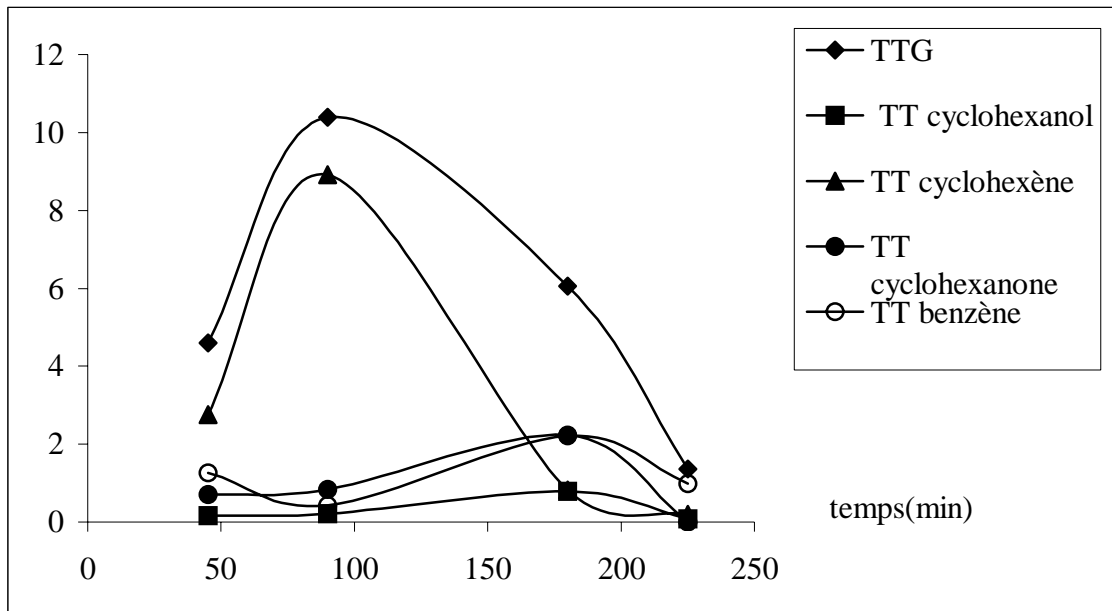


Figure 4.25 : Evolution des TTG et des TTi au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^{\circ}\text{C}$ .

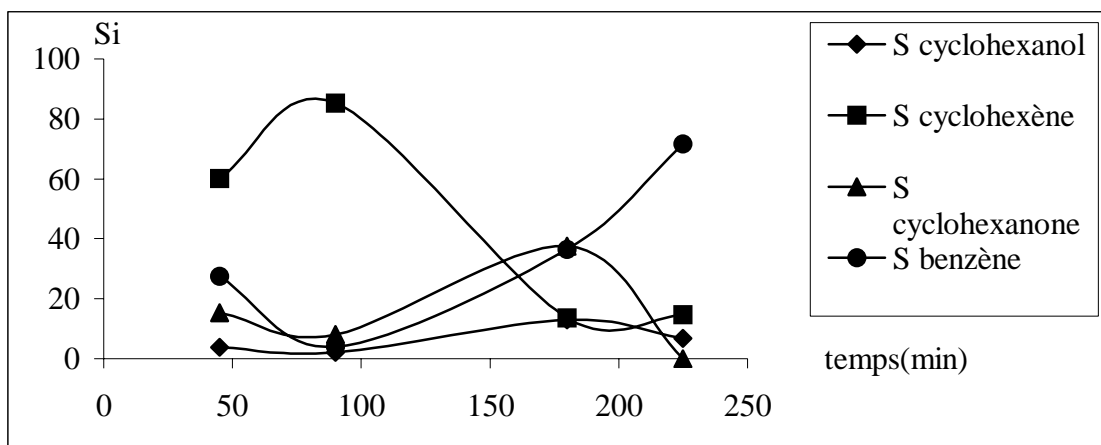


Figure 4.26 : Evolution des sélectivités au cours du temps pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à  $400^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.4. Etude comparative des catalyseurs calcinés

Les résultats des tests catalytiques pour l'ensemble des catalyseurs calcinés sont rassemblés dans le tableau 4.4. Il ressort de ces résultats que, d'une manière générale les mélanges d'oxydes obtenus par calcination des sels 12-molybdophosphates sont beaucoup plus actifs que ceux obtenus par calcination des sels 1-vanado 11-molybdophosphates et de ceux obtenus par calcination du sel 12-tungstophosphate. Dans la série des 12-molybdophosphates, c'est le sel ayant le cobalt comme contre ion qui a donné le mélange d'oxydes le plus actif. Ainsi, le  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné à un TTG égal à 44.3 %, alors que le  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné et le  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné ont des TTG de 20.6 % et 18.7 % respectivement. Le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  calciné, avec son TTG égal à 1.4 % est le catalyseur le moins actif.

Quant aux sélectivités des produits de la réaction, nous constatons que d'une manière générale, lorsque le TTG augmente la sélectivité en cyclohexanone augmente, en revanche la sélectivité en benzène diminue. La plus forte sélectivité en cyclohexène (82.5 %) est obtenue avec le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné. La meilleure sélectivité en

cyclohexanone (96.9 %) a été obtenue avec le catalyseur le plus actif (TTG = 44.3 %), le  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  calciné.

La meilleure sélectivité en benzène (71.7 %) a été obtenue avec le solide  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  calciné. Ce solide a été trouvé le moins actif (TTG = 1.4 %). Nous constatons également que le mélange composé d'oxyde de cobalt (CoO) et d'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) favorise la formation de la cyclohexanone (forte oxydation), alors que le mélange composé d'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) et d'oxyde de nickel (NiO) favorise la formation du benzène.

Tableau 4.4 : Valeurs des TTG, des TTi et des Si obtenues après 2 heures de travail pour la série d'hétéropolyanions de type Keggin calcinés à 400 °C et testés à 300°C.

CATALYSEUR	$\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}$	$\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}$	$\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}$ V	$\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{V}$	$\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}$
TTG (%)	18.7	44.3	20.6	3.2	4.6	1.4
<b>TAUX DE CONVERSION</b>						
$\text{TT}_{(\text{cyclohexanol})}$ (%)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
$\text{TT}_{(\text{cyclohexène})}$ (%)	9.1	0.8	17.0	0.8	0	0.2
$\text{TT}_{(\text{cyclohexanone})}$ (%)	9.1	43.0	3.1	0.1	3.4	0.2
$\text{TT}_{(\text{benzène})}$ (%)	0.4	0.4	0.5	2.2	1.1	1.0
<b>SELECTIVITES</b>						
$\text{S}_{(\text{cyclohexanol})}$ (%)	0.6	0.2	0.8	0.5	0.5	6.8
$\text{S}_{(\text{cyclohexène})}$ (%)	48.6	2.0	82.5	27.1	0	14.2
$\text{S}_{(\text{cyclohexanone})}$ (%)	48.6	96.9	15.0	3.4	74.6	14.2
$\text{S}_{(\text{benzène})}$ (%)	2.2	0.9	2.5	69.1	24.8	71.7



#### 4.4. Effet de la température

Les tests catalytiques effectués sur l'ensemble des hétéropolyanions de Keggin ont montré que leurs sélectivités en produits de réaction sont peu différentes, par contre l'hétéropolyanion  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  est le plus actif (TTG = 54.2%). Ceci nous a amené à tester ce catalyseur à différentes températures. Les tests ont été effectués dans le domaine de température allant de 240°C à 320°C. Pour chaque test catalytique une nouvelle charge catalytique est utilisée. Les autres conditions des tests catalytiques sont restées inchangées.

##### 4.4.1. Evolution des conversions et des sélectivités au cours du temps.

Nous avons suivi l'évolution du taux de transformation global au cours du temps, pour chaque température de réaction. IL ressort des résultats obtenus (figure 4.27) qu'à l'exception du test effectué à 320°C, la mise en régime est atteinte au bout de deux heures environ pour l'ensemble des températures. Pour le test effectué à 320°C, la baisse d'activité pourrait être due, soit à la diminution de la surface spécifique par effet du frittage soit, à l'évolution de la structure du catalyseur. En effet, à cette température (320°C), commence la destruction de la structure de Keggin et sa décomposition en un mélange d'oxydes ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{NiO}$ ).

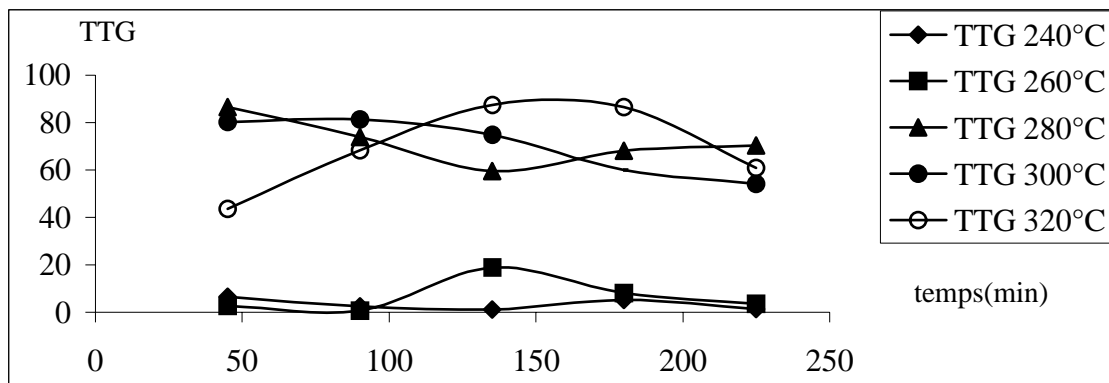


Figure 4.27 : Evolution du TTG au cours du temps, à différentes températures pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Les courbes de variation des sélectivités au cours du temps sont rapportées dans les figures (4.28) à (4.32). Les résultats obtenus montrent que d'une manière générale, les sélectivités sont stables au cours du temps. Ces résultats montrent également que pour le test catalytique effectué à 240°C, la sélectivité en cyclohexène, prédominante au début des tests catalytiques, décroît après, en faveur de la sélectivité en cyclohexanone. Cette dernière devient prédominante en régime stationnaire. Pour le reste des tests catalytiques effectués aux températures, la sélectivité en cyclohexène est prédominante au cours du temps, par rapport aux sélectivités des autres produits de la réactions.

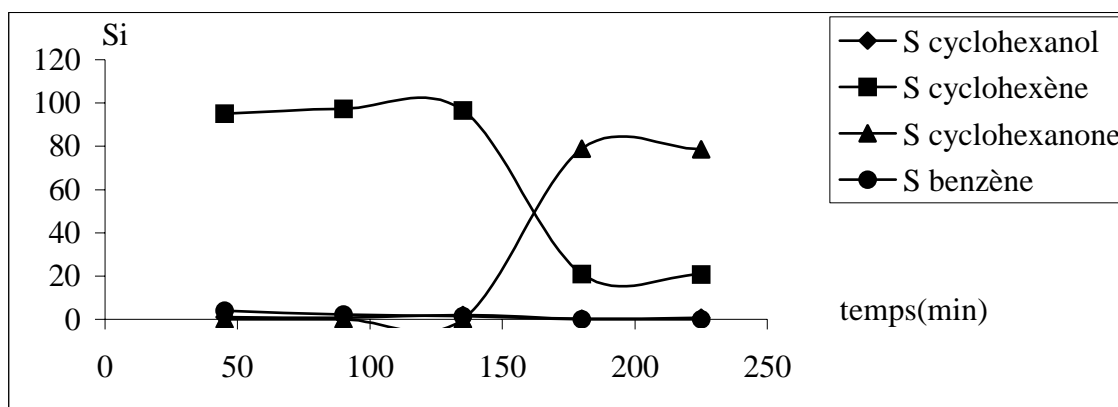


Figure 4.28 : Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  testé à 240°C.

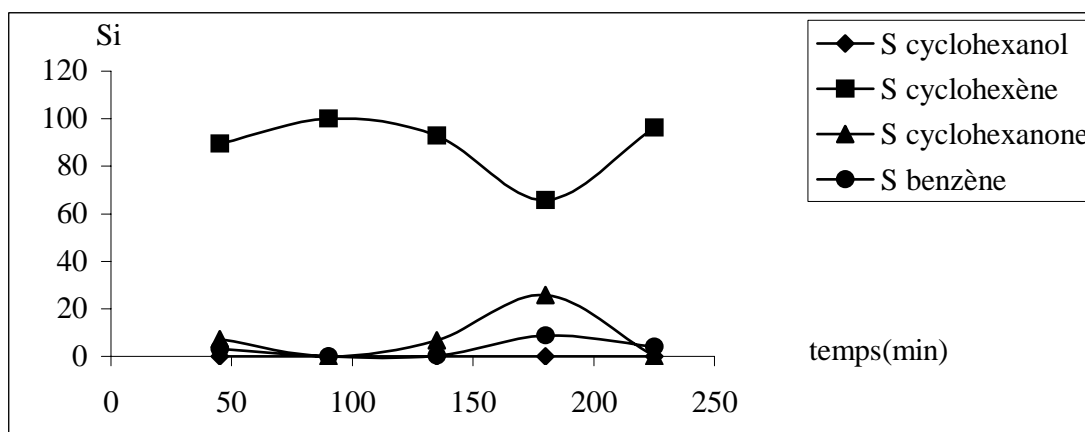


Figure 4.29 : Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  testé à 260°C.

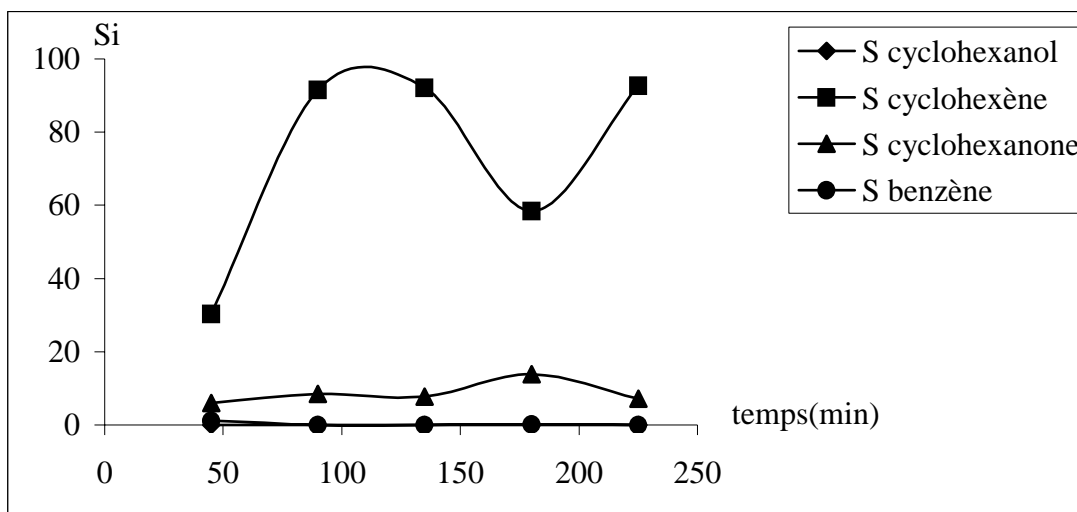


Figure 4.30: Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  testé à  $280^{\circ}C$ .

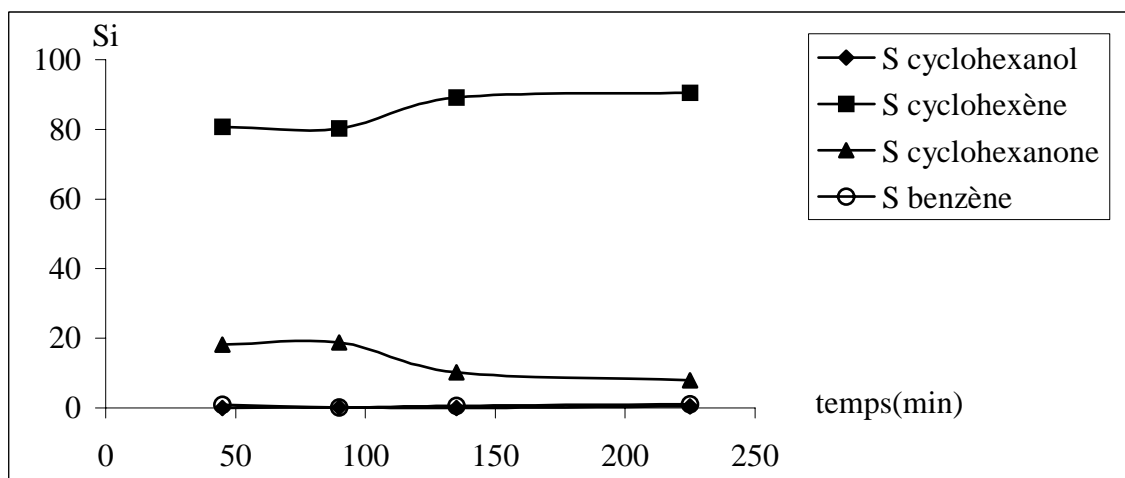


Figure 4.31: Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  testé à  $300^{\circ}C$ .

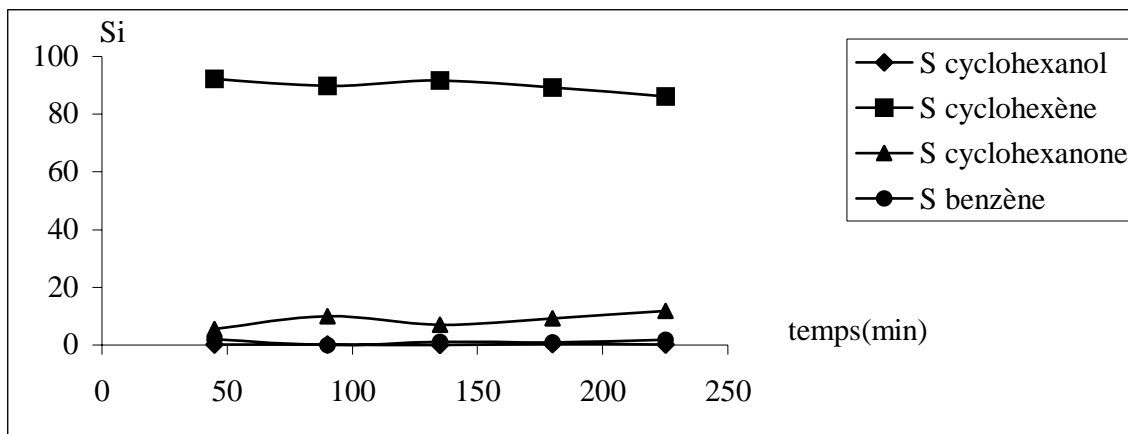


Figure 4.32 : Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  testé à  $320^{\circ}C$ .

#### 4.4.2. Variation des conversions et des sélectivités en fonction de la température

Nous avons examiné en fonction de la température, l'évolution de activité et la formation des produits de la réaction. Les résultats sont rapportés dans les figures (4. (33-37)) et le tableau (4.5).

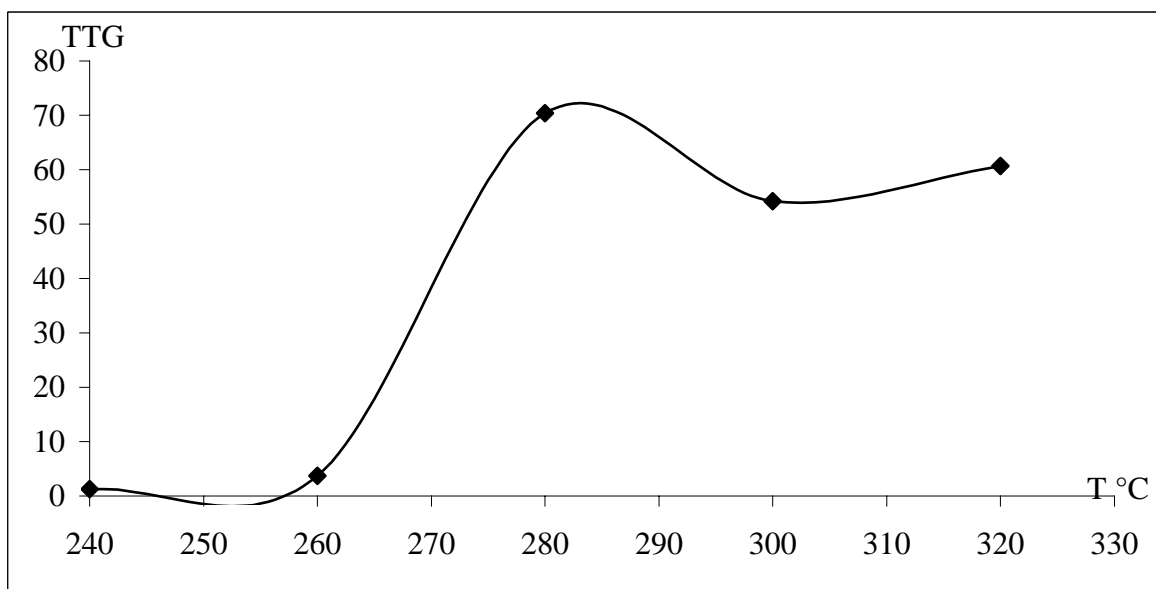


Figure 4.33: Variation du TTG en fonction de la température pour le catalyseur  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ .

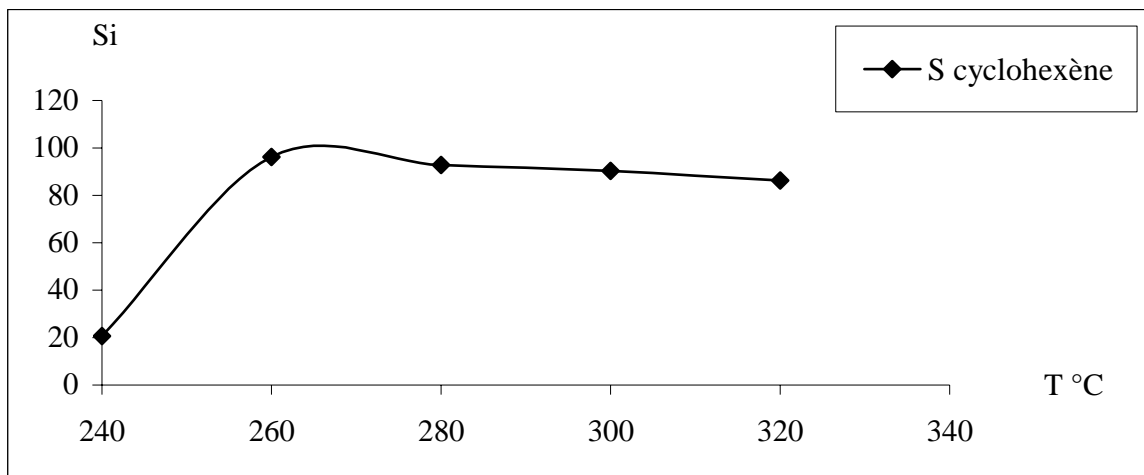


Figure 4.34 : Variation de la sélectivité du cyclohexène en fonction de la température pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

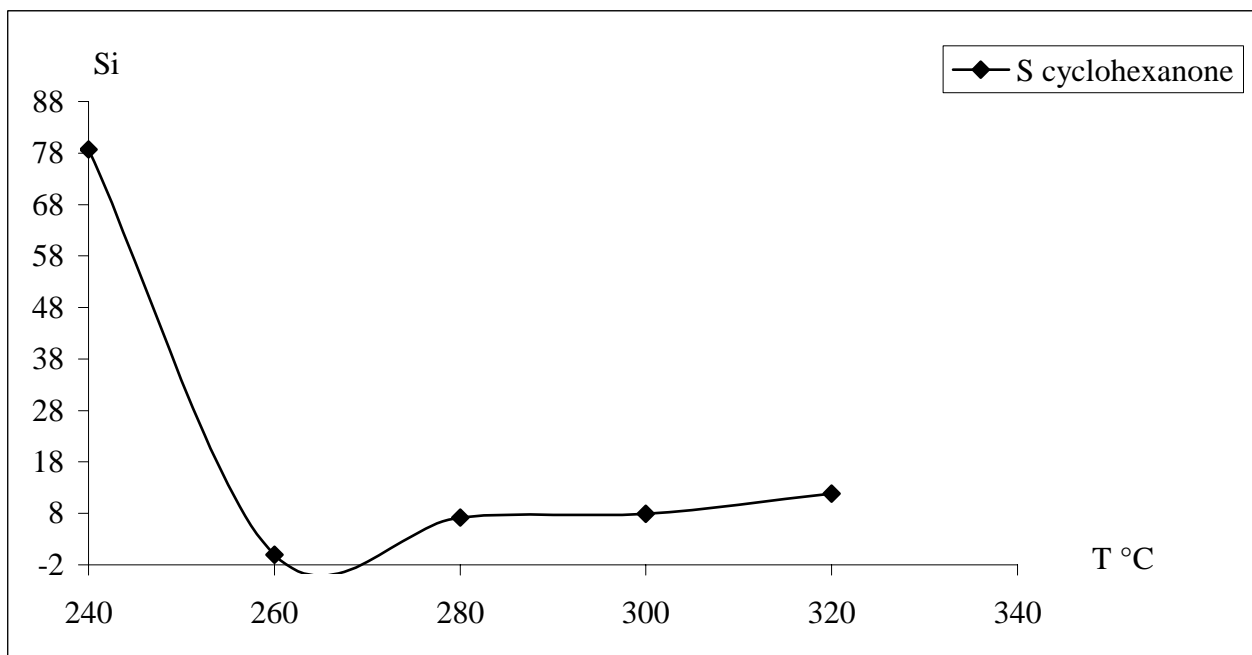


Figure 4.35 : Variation de la sélectivité du cyclohexanone en fonction de la température pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

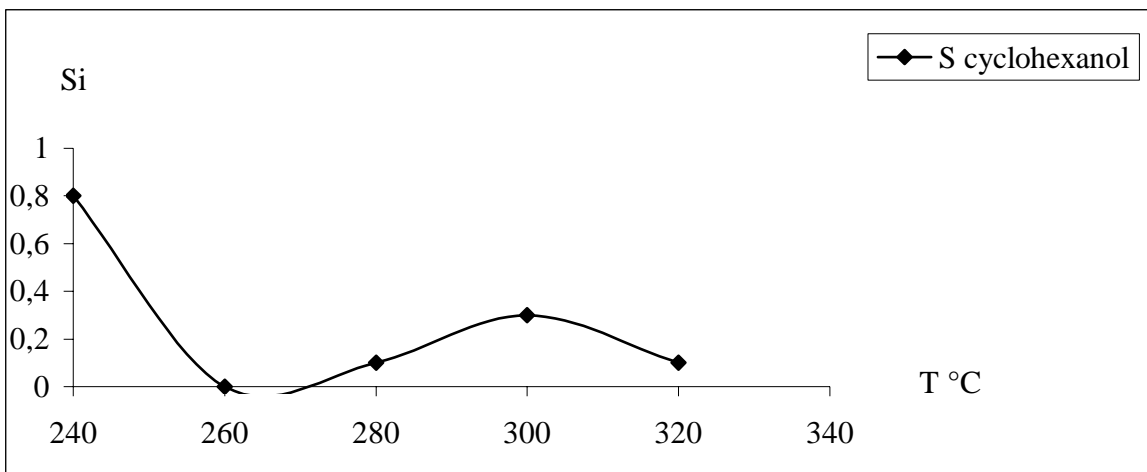


Figure 4.36 : Variation de la sélectivité du cyclohexanol en fonction de la température pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

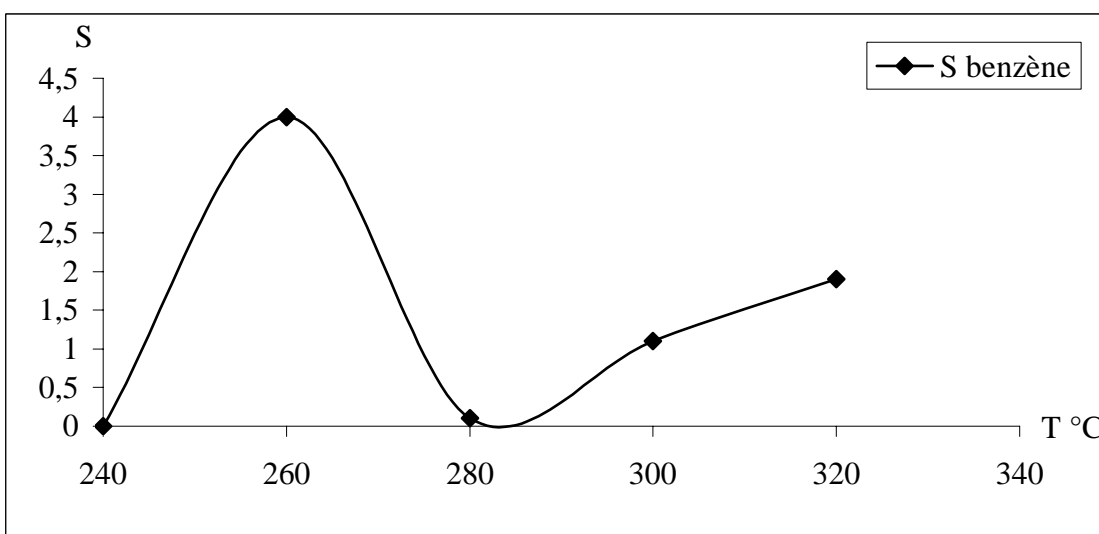


Figure 4.37: Variation de la sélectivité du benzène en fonction de la température pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Tableau 4.5 : Variation des TTG, des TTi et des Si en fonction de la température.

Tests effectués avec le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  après 2 heures de travail.

Rapport molaire cyclohexane / oxygène = 2

<b>TEMPERATURE (°C)</b>	240	260	280	300	320
<b>TTG (%)</b>	1.3	3.7	70.4	54.2	60.7
<b>TAUX DE CONVERSION</b>					
<b>TT<sub>(cyclohexanol)</sub> (%)</b>	0.1	---	0.1	0.3	0.1
<b>TT<sub>(cyclohexène)</sub> (%)</b>	0.3	3.6	65.3	49.0	52.4
<b>TT<sub>(cyclohexanone)</sub> (%)</b>	1.0	---	5.1	4.3	7.2
<b>TT<sub>(benzène)</sub> (%)</b>	---	0.1	0.1	0.6	1.1
<b>SELECTIVITÉS</b>					
<b>S<sub>(cyclohexanol)</sub> (%)</b>	0.8	---	0.1	0.5	0.1
<b>S<sub>(cyclohexène)</sub> (%)</b>	20.7	96.2	92.7	90.4	86.2
<b>S<sub>(cyclohexanone)</sub> (%)</b>	78.7	---	7.2	7.9	11.8
<b>S<sub>(benzène)</sub> (%)</b>	---	4.0	0.1	1.1	1.9

Il ressort de ces résultats, que dans le domaine de température allant de 240°C à 280°C, le TTG augmente sensiblement avec la température. Ainsi, le TTG passe de 1.3% à 240°C à 70.4% à 280°C. Au delà de 280°C, nous observons une légère diminution à 300°C puis une légère augmentation à 320°C. Cette baisse d'activité pourrait être due comme nous nous l'avons cité précédemment soit à la diminution de la surface spécifique par effet de frittage soit par dégradation de la structure de Keggin qui commence à se produire à partir de 300°C. En effet, le spectre infrarouge obtenu après test catalytique à 300°C et présenté dans la figure (4.38) montre que, les bandes P-O<sub>a</sub> et la bande Mo-O<sub>d</sub> ont diminué d'intensité. Pour le spectre obtenu après test à 320°C, ces deux bandes ont presque disparu et l'allure du spectre se rapproche de celle des oxydes (hétéropolyanion

calciné). La légère augmentation du TTG (60.7%) à 320°C par rapport au TTG (54.2 %) à 300°C, est due à l'augmentation de la température car les structures des solides obtenus à partir de 300°C sont presque identiques (mélange d'oxydes et d'hétéropolyanions non encore décomposés).

Les valeurs des sélectivités obtenues à l'état stationnaire, dans le domaine de température étudié, montrent qu'à 240°C c'est la sélectivité de la cyclohexanone qui prédomine, alors qu'au delà de cette température c'est le cyclohexène qui est prédominant. La formation du cyclohexène et la formation de la cyclohexanone semblent être interdépendantes. En effet, nous remarquons que dans ce domaine de température, l'augmentation de la sélectivité du cyclohexène s'effectue au détriment de la sélectivité de la cyclohexanone. Les sélectivités du cyclohexanol et du benzène, généralement observés à l'état de traces, sont peu modifiées dans ce domaine de température.



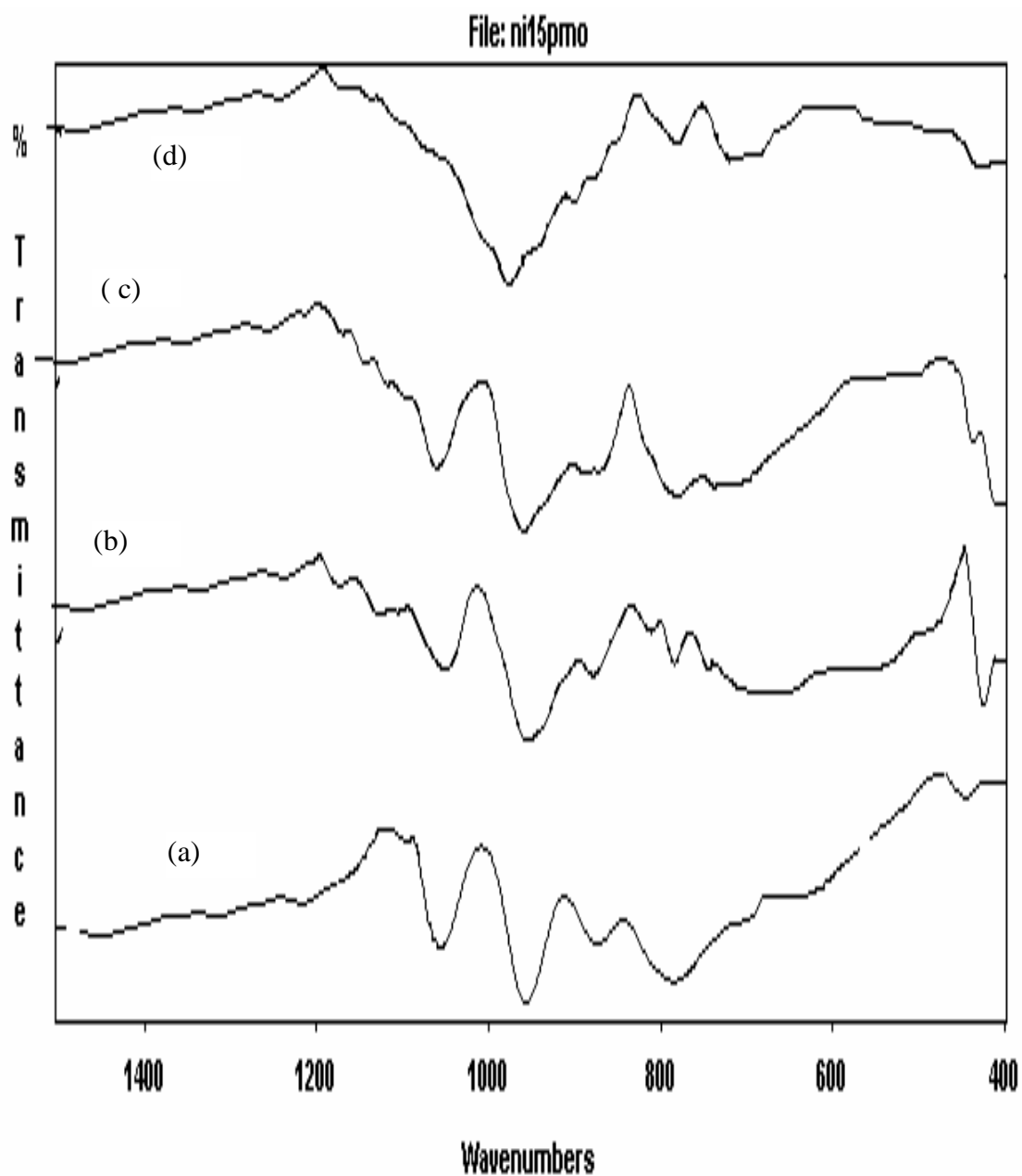


Figure 4.38 : Spectre infrarouge du catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

- (a)  $T^\circ$  ambiante.
- (b) après test catalytique à  $300^\circ\text{C}$ .
- (c) après test à  $320^\circ\text{C}$ .
- (d) après calcination à  $400^\circ\text{C}$ .

#### 4.5. Effet de CO<sub>2</sub>

Nous avons examiné l'effet du dioxyde de carbone sur le cours de la réaction d'oxydation du cyclohexane. La réaction a été conduite en présence de dioxyde de carbone au lieu de l'oxygène dans un rapport molaire cyclohexane / CO<sub>2</sub> = 2. Les conditions opératoires fixées lors de l'étude de la réaction en présence d'oxygène restent inchangées. Les hétéropolyanions testés sont :

- Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>
- Ni<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>
- Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

Les variations des TTG et des TTi au cours du temps, obtenus avec ces trois catalyseurs sont rapportés dans les figures (4.39) à (4.41). Les courbes de l'évolution de la conversion globale (TTG) et les conversions du cyclohexane en produits de réaction (TTi), au cours du temps montrent que la mise en régime de ces trois catalyseurs est effective au bout de deux heures. Nous remarquons que pour le catalyseur Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>, la valeur initiale du TTG égale à 26.8% a chuté à 2.5% environ à l'état stationnaire. Ceci est peut être dû à la consommation de la phase active (forme oxydée), obtenue par réactivation à l'oxygène avant chaque test catalytique.

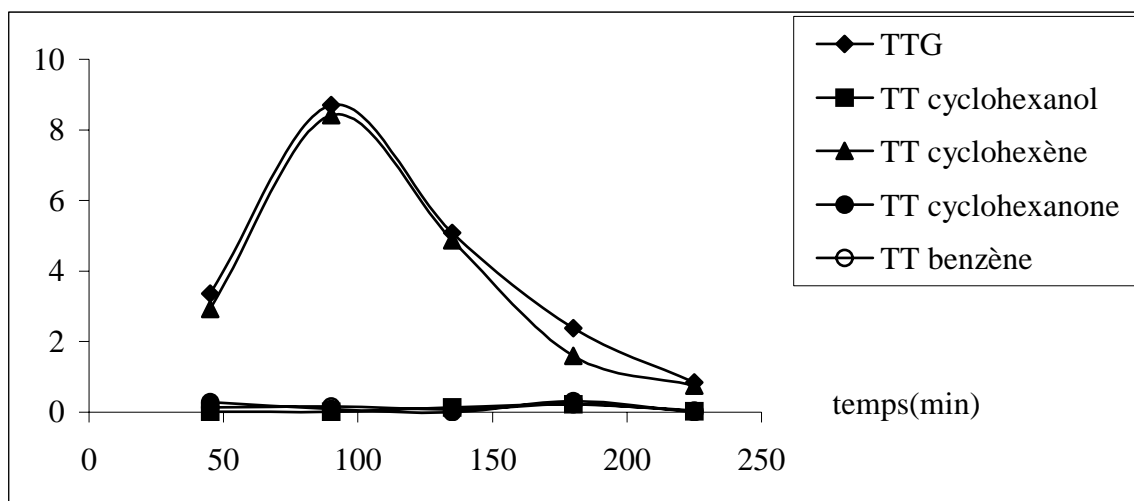


Figure 4.39: Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur Ni<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> à 300°C. Rapport cyclohexane / CO<sub>2</sub> = 2

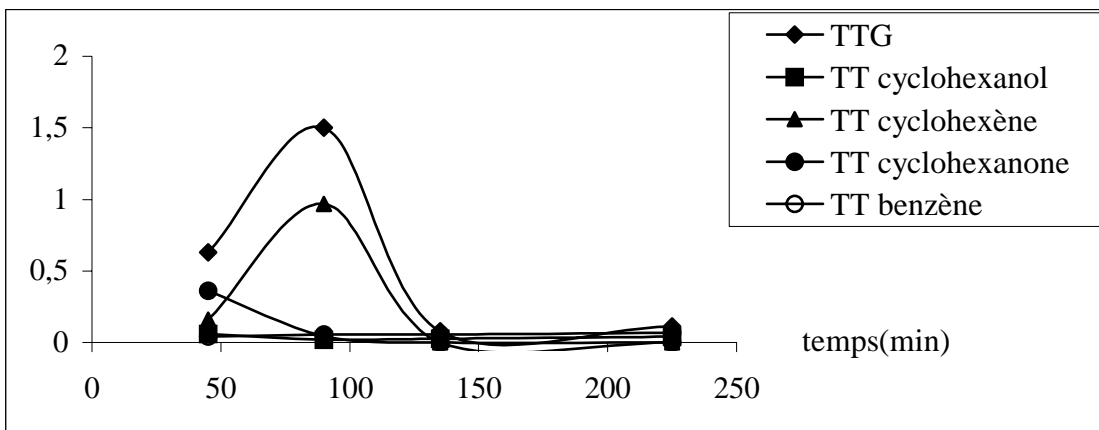


Figure 4.40: Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Rapport cyclohexane /  $\text{CO}_2 = 2$

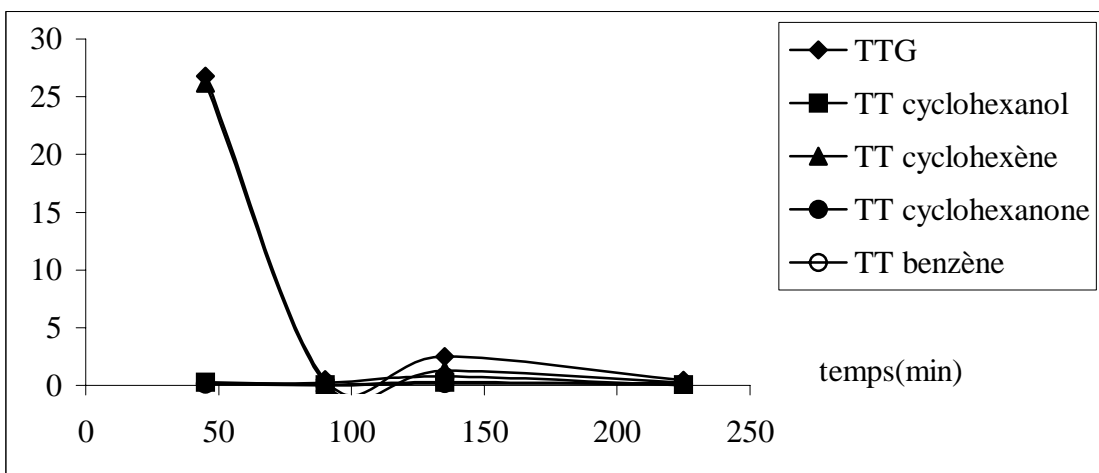


Figure 4.41 : Evolution du TTG et des TTi au cours du temps, pour le catalyseur  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Rapport cyclohexane /  $\text{CO}_2 = 2$

L'évolution des sélectivités au cours du temps, de la réaction d'oxydation par du  $\text{CO}_2$ , a également été suivie pour ces trois catalyseurs. Les courbes obtenues et rapportées dans les figures (4.42) à (4.44) montrent que d'une manière générale, les sélectivités sont stables au cours du temps. L'allure des courbes des sélectivités au cours du temps sont analogues à celles des TTi au cours du temps. Nous remarquons que pour chacun de ces trois catalyseurs, la formation du cyclohexène et du cyclohexanone n'est pas observée d'une façon permanente au cours du temps. Par contre, le cyclohexanol et le benzène sont formés en continu durant les tests catalytiques.

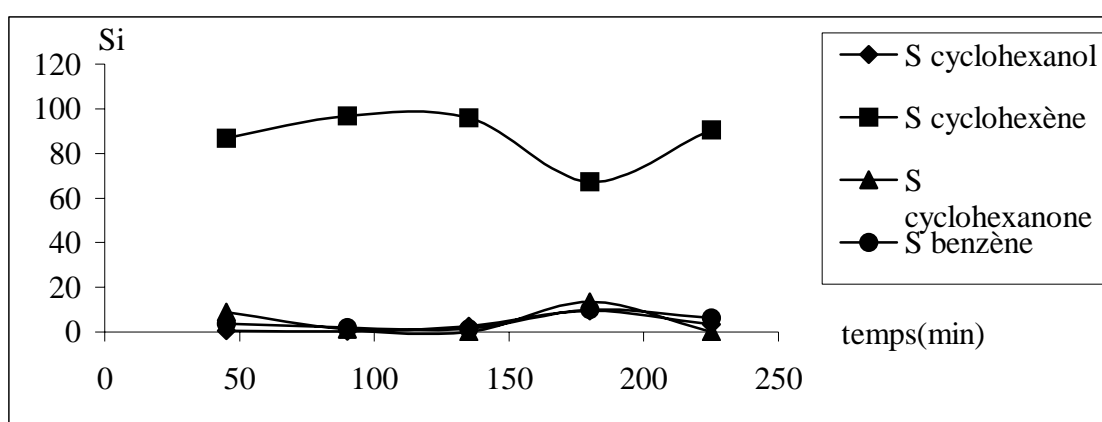


Figure 4.42 : Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Rapport cyclohexane /  $\text{CO}_2 = 2$

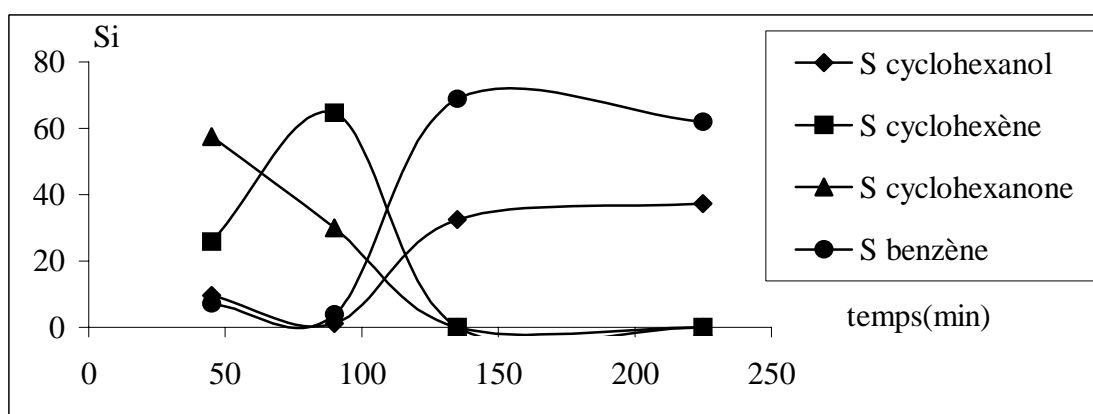


Figure 4.43 : Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Rapport cyclohexane /  $\text{CO}_2 = 2$

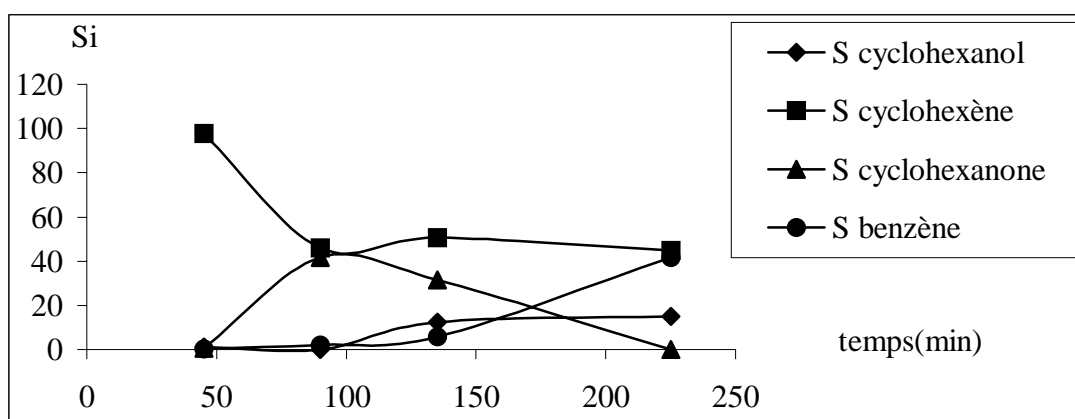


Figure 4.44: Evolution des sélectivités au cours du temps, pour le catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  à  $300^\circ\text{C}$ . Rapport cyclohexane /  $\text{CO}_2 = 2$

#### 4.5.1. Etude comparative entre l'oxydation par $\text{O}_2$ et par l'oxydation par $\text{CO}_2$

Nous avons rassemblé dans le tableau 4.6, les valeurs des TTG, des TTi et des sélectivités obtenues après 3 heures de travail pour les tests effectués en présence d'oxygène et ceux effectués en présence de dioxyde de carbone.

Il ressort de ce tableau que, la nature de l'oxydant a une grande influence sur l'activité globale. Nous constatons une grande activité quand la réaction est effectuée en présence d'oxygène par rapport à la réaction effectuée en présence de dioxyde de carbone. Ainsi, pour les trois catalyseurs,  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , les TTG obtenus pour les tests effectués en présence d'oxygène sont 54.2 %, 11.1 % et 13.8 % respectivement, alors que pour les tests effectués en présence de  $\text{CO}_2$  les TTG obtenus sont 0.8 %, 0.5 % et 0.1% respectivement. Cette chute d'activité pourrait être expliquée par la faible quantité de sites actifs impliqués dans le mécanisme d'oxydation, et qui sont obtenus par oxydation par l'oxygène du mélange réactionnel.

Il ressort également de ce tableau, que la nature de l'oxydant a une grande influence sur la formation des produits de la réaction. Nous remarquons que la sélectivité du cyclohexène, toujours prédominante quand la réaction est effectuée en présence

d'oxygène, diminue dans le cas du catalyseur  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et devient égale à zéro dans le cas de  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . La cyclohexanone, obtenue comme produit minoritaire dans la réaction en présence d'oxygène, est totalement absente dans le cas de la réaction en présence de  $\text{CO}_2$ , pour l'ensemble des catalyseurs testés. Cette diminution de la sélectivité en cyclohexène et cette élimination de la formation de la cyclohexanone, s'accompagnent d'une augmentation de la sélectivité en cyclohexanol et en benzène. Ainsi, les sélectivités en cyclohexanol observées avec les solides  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{HNi}_{1.5}\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , passent respectivement de 0.5 %, 0.7 % et 2.6 % à 3.4 %, 15.0 % et 37.3 %. De même, les sélectivités en benzène, observées avec ces trois solides passent respectivement de 1.1 %, 11.2 % et 14.9 % à 6.3 %, 41.7 % et 61.8 %.

Nous constatons donc que l'oxydation par du  $\text{CO}_2$  favorise la formation du cyclohexanol, alors que l'oxydation par de l'oxygène favorise la formation de la cyclohexanone. Ceci est attendu car l'oxygène plus oxydant que le dioxyde de carbone conduit la réaction à un stade poussé d'oxydation c'est à dire jusqu'à la formation de la cyclohexanone. Le dioxyde de carbone étant moins oxydant que l'oxygène, conduit la réaction d'oxydation à un stade intermédiaire d'oxydation, c'est à dire à la formation du cyclohexanol.

La diminution de la formation du cyclohexène quand la réaction est effectuée en présence de  $\text{CO}_2$ , s'accompagnant de l'augmentation de la formation du benzène et du cyclohexanol, laisse supposer que le  $\text{CO}_2$  conduit à la formation, à partir du cyclohexène formé dans une première étape, au cyclohexanol par oxydation et au benzène par déshydrogénation.

Tableau 4.6 : Valeurs des TTG, des TTi et des sélectivités obtenues après 3 heures de travail dans la réaction d'oxydation par O<sub>2</sub> et par CO<sub>2</sub>.

CATALYSEUR	Ni <sub>1.5</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>		Ni <sub>1.5</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>		Ni <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	
OXYDANT	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
TTG (%)	54.2	0.8	11.1	0.5	13.7	0.1
<b>TAUX DE CONVERSION</b>						
TT <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.3	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1
TT <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	49.0	0.8	8.7	0.2	10.1	---
TT <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	4.3	---	1.1	---	1.2	---
TT <sub>(benzène)</sub> (%)	0.6	0.1	1.2	0.2	2.1	0.2
<b>SELECTIVITES</b>						
S <sub>(cyclohexanol)</sub> (%)	0.5	3.4	0.7	15.0	2.6	37.3
S <sub>(cyclohexène)</sub> (%)	90.4	90.4	78.5	44.7	73.4	---
S <sub>(cyclohexanone)</sub> (%)	7.9	---	9.7	---	9.0	---
S <sub>(benzène)</sub> (%)	1.1	6.3	11.2	41.7	14.9	61.8

## CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane à pression ordinaire, sur une série de catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin et sur une série de mélanges d'oxydes obtenus par calcination de ces derniers. Nous avons étudié les propriétés catalytiques de la série d'hétéropolyanions préparés en examinant l'effet du cation, l'effet de l'atome périphérique, l'effet de la calcination, l'effet de la température et l'effet de la nature de l'oxydant.

Les hétéropolyanions de structure de Keggin préparés sont les deux hétéropolyacides  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ , le sel acide  $\text{Ni}_{1.5}\text{HPMo}_{11}\text{VO}_{40}$  et les cinq sels hétéropolyanioniques  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Co}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Fe}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Ni}_2\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ .

Par calcination d'une partie de chacun de ces hétéropolyanions préparés, nous avons obtenu une deuxième série de catalyseur constitué chacun d'un mélange d'oxydes.

L'analyse physio-chimique des hétéropolyanions et mélange d'oxydes par différentes méthodes (IR, diffraction des rayons X) a montré que les hétéropolyanions ont bien la structure de Keggin. Cette dernière a été modifiée après calcination à  $400^\circ\text{C}$  (mélange d'oxydes)

Le contact du mélange réactionnel cyclohexane/oxygène avec la série de catalyseurs hétéropolyanioniques de type Keggin (hétéropolyanions non calcinés), conduit au cyclohexène comme produit essentiel de la réaction d'oxydation, à la cyclohexanone, au cyclohexanol et au benzène comme produits minoritaires de cette même réaction.

Pour voir l'effet du cation sur les propriétés catalytiques, nous avons examiné la réactivité de deux séries d'hétéropolyanions constituée chacune des mêmes atomes périphériques, la série des 12- molybdophosphates ( $\text{H}_{3-x}\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) et la série des vanado-11 molybdo-11 phosphates ( $\text{H}_{4-x}\text{M}_x\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ).



Pour la série des  $H_{3-x}M_xPMo_{12}O_{40}$ , nous avons examiné l'effet du proton  $H^+$  et des cations de métaux de transition  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ . Dans cette série, c'est l'hétéropolyacide  $H_3PMo_{12}O_{40}$  qui a été trouvé le plus actif (TTG = 73.4 %). La meilleure sélectivité (90.4 %) en cyclohexène (réaction de déshydrogénation) est obtenue avec l'hétéropolyanion  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  dont le TTG est de 54.2%.

Pour la série des  $H_{4-x}M_xPMo_{11}VO_{40}$ , nous avons comparé les propriétés catalytiques de l'hétéropolyacide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , du sel acide  $HNi_{1.5}PMo_{11}VO_{40}$  (substitution partielle des protons) et du sel  $Ni_2PMo_{11}VO_{40}$  (substitution totale des protons).

Il a été constaté que l'activité et la sélectivité en cyclohexanone augmentent avec l'acidité. L'hétéropolyacide  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ , le plus acide, est le plus actif (TTG = 37.0 %) et le plus sélectif (66.6 %) en cyclohexanone. Ceci suggère que la formation de la cyclohexanone implique un mécanisme bifonctionnel (acido-basique et redox).

Il a été constaté également que d'une manière générale, cette série, où un atome de molybdène a été substitué par un atome de vanadium (plus oxydant que le molybdène), est moins active et moins sélective en cyclohexène.

L'influence de l'atome périphérique sur les propriétés catalytiques, a été examiné sur  $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  et  $Ni_2PMo_{11}VO_{40}$ . La meilleure sélectivité en benzène ( $S_{(benzène)} = 14.9\%$ ) est obtenue avec le catalyseur  $Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$ . L'obtention du benzène par réaction de déshydrogénation totale du cyclohexane, laisse supposer que le nickel et l'oxyde de tungstène favorisent la réaction de déshydrogénation totale par effet synergique. L'hétéropolyanion  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  a été trouvé le plus actif (TTG = 54.2 %) de la série et le plus sélectif en cyclohexène ( $S_{(cyclohexène)} = 90.4\%$ ), produit obtenu par réaction de déshydrogénation partielle du cyclohexane. Ceci suggère que le nickel et l'oxyde de molybdène favorisent la réaction de déshydrogénation sélective du cyclohexane, par effet synergique.

Les mélanges d'oxydes obtenus par calcination à 400°C des hétéropolyanions préparés ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane dans les mêmes

conditions que la série d'hétéropolyanions non calcinés. L'oxydation catalytique a conduit aux mêmes produits de la réaction.

Les tests catalytiques effectués montrent que les 12-molybdophosphates calcinés sont plus actifs que les 1-vanado11-molydophosphates et le 12-tungstophosphate calcinés. Parmi les 12-molybdophosphates calcinés, c'est le mélange d'oxydes  $\text{CoO-MoO}_3$  qui est le plus actif (TTG = 44.3 %) est le plus sélectif en cyclohexanone ( $S_{\text{cyclohexanone}} = 96.9 \%$ ). Le catalyseur le moins actif de la série d'hétéropolyanions calcinés, c'est à dire le mélange d'oxydes  $\text{NiO-WO}_3$  dont le TTG est égal à 1.4 % est le plus sélectif en benzène ( $S_{\text{benzène}} = 71.7 \%$ ). Ceci confirme notre hypothèse que la présence du nickel et du tungstène semble être responsable de la formation du benzène par déshydrogénation totale du cyclohexane.

L'effet de la température a été étudié dans le domaine  $240^\circ\text{C}$ - $320^\circ\text{C}$ . Il a été constaté que dans ce domaine de température, l'activité et les sélectivités varient sensiblement en fonction de la température. Le TTG passe de 1.3 % à 70.4 % quand la température passe de  $240^\circ\text{C}$  à  $280^\circ\text{C}$ . Les basses températures favorisent la formation de la cyclohexanone, alors que les hautes températures favorisent la formation du cyclohexène. Les formations de ces deux produits semblent être interdépendantes. Les sélectivités du cyclohexanol et du benzène sont peu sensibles à la température dans cet intervalle  $240^\circ\text{C}$ - $320^\circ\text{C}$ .

Lorsque l'oxygène est remplacé par le dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel, l'activité de l'ensemble des catalyseurs hétéropolyanioniques diminue. Ceci pourrait être due à la faible quantité de sites actifs (forme oxydée). Quant aux sélectivités, nous remarquons que le  $\text{CO}_2$  diminue la formation du cyclohexène et de la cyclohexanone par rapport à  $\text{O}_2$ , en faveur de la formation du cyclohexanol et du benzène.

