

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle
Spécialité : Génie des Procédés

**ALKYLATION DU TOLUENE PAR L'ALCOOL
METHYLIQUE SUR DES CATALYSEURS
HETEROPOLYACIDES DE TYPE KEGGIN**

Par

BENALIA Mohamed

Devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
O. MOHAMMEDI	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
N. BOUCHENAF	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
A. GHERIB	Chargé de cours, U. de Laghouat	Invité
R. ISSAADI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur
L. ALLAQUI	Chargé de cours, U. de Laghouat	Rapporteur

Blida, Juin 2007

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

SOUTENANCE DE MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des Procédés

ALKYLATION DU TOLUENE PAR L'ALCOOL METHYLIQUE SUR DES CATALYSEURS HETEROPOLYACIDES DE TYPE KEGGIN

Par

Mohamed BENALIA

Devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
O. MOHAMMEDI	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
N. BOUCHENAFI	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
A. GHERIB	Chargé de cours, U. de Laghouat	Invité
R. ISSAADI	Professeur, U. de Blida	Rapporteur
L. ALLAOUI	Chargé de cours, U. de Laghouat	Rapporteur

**Elle aura lieu à la salle de Conférence du Département de
Chimie Industrielle le: 10 Juillet. 2007 à 10h00.**

ملخص

تم تحضير و دراسة مركبات متعددة الأيونات غير المتجانسة المشبعة من نوع كيجن باستخدام تقنية أطياف الأشعة تحت الحمراء وتشتت الأشعة السينية للمسحوق إضافة إلى التحليل الوزني الحراري. أما السلوك الحفزي لهذه المركبات فقد تم التعرف عليه من خلال اختبارها في تفاعل ألكلة التوليان بلميثانول عند الضغط الجوي ودرجة حرارة 623 K بالنسبة للحمض $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ و 648 K بالنسبة للحمض $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ في مفاعل زجاجي وبنظام التدفق المستمر في الطور الغازي.

لقد بينت النتائج أن الحمض $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ أكثر نشاطاً من $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$. أظهرت النتائج أنه إلى جانب تكون كل من البار و الأورتو كسيلين كمنتجات سائدين تظهر بعض الآثار للميثا كسيلين و البنزين .

لقد لوحظ ان الإرجاع بالهيدروجين يزيد من نسبة تحول المتفاعلات خاصة في حالة الحمض $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ حيث تضاعفت، و يغير من قيم انتقائية المواد الناتجة بشكل ملحوظ بالنسبة لهذا الحمض وبشكل طفيف بالنسبة للحمض $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

لقد بينت النتائج أن إضافة البلاديوم بنسبة (1%) متبوعة بإرجاع بالهيدروجين في درجة حرارة 573K تحسن نشاط المحفز بصورة واضحة خاصة بالنسبة للحمض $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ حيث ترتفع نسبة تحويل المتفاعلات من 22% إلى 45% بينما لا يطرأ كبير تغيير على الإنتقائية .

ABSTRACT

The prepared Keggin-type heteropoly compounds (HPC), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ were characterized by means of IR, TG and XRD. Their catalytic behaviour in the alkylation of toluene with methanol was tested. Catalyst tests were carried out under atmospheric pressure at 623K for $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ and at 648K for $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in a continuous flow system using a glass reactor.

Results showed that the acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ is more active than $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Besides ortho xylene isomers followed by para as major products, the formation of meta xylene and benzene was observed as traces.

It was found that reduction by hydrogen gas increases the conversion (from 15 to 30% for $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and varies the selectivities.

The addition of Palladium (1%) improve considerably the toluene conversion, specially in the case of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (45% vs 22%). The selectivities are not affected.

RESUME

Les hétéropolyacides du type Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$ ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la thermogravimétrie (ATG). Leur activité catalytique a été mesurée dans la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol.

Les résultats obtenus montrent que l'hétéropolyacide à base de tungstène est plus actif que l'hétéropolyacide à base de molybdène. L'isomère ortho xylène est majoritairement formé suivi du para xylène. Des traces de méta xylène et de benzène sont également formées.

Le traitement par hydrogène à la température de 300°C, de ces deux hétéropolyacides améliore considérablement les taux de conversion surtout dans le cas de $H_3PMo_{12}O_{40}$ où il est multiplié par un facteur de 2 (il passe de 15 à 30%). Il affecte également et d'une manière très importante ces sélectivités en produits isomères ortho et para xylène.

L'addition d'une fonction métallique (1%Pd) suivie d'une réduction à 315°C, améliore encore l'activité catalytique d'alkylation de ces hétéropolyacides. Avec $H_3PW_{12}O_{40}$ réduit, le taux de conversion mesuré est de 45 % en mol contre 22 % sans palladium. L'effet conjugué du palladium et des atomes à caractère redox présents dans la structure de $H_3PW_{12}O_{40}$, augmente le transfert des électrons et engendre une activité catalytique plus importante.

REMERCIEMENTS

Je veux exprimer mes sentiments avec mes meilleurs souvenirs à Monsieur ISSAADI Rachid, professeur à l'université de Blida, qui a dirigé ce travail avec beaucoup de compétence et dévouement. Je n'oublierai jamais ses qualités scientifiques et humaines et lui serai toujours reconnaissant pour son entière disponibilité.

Je tiens à remercier Monsieur ALLAOUI Laid Abdel Karim, chargé de cours à l'université de Laghouat, qui a assuré la co-direction de ce mémoire. Ses conseils et ses encouragements tout au long de ce travail m'ont été d'une grande utilité.

Monsieur KHALAF Hussein, professeur à l'université de Blida ma touché particulièrement par l'attention qu'il a manifesté à mon travail. Il est vivement remercié d'avoir accepté de juger mon mémoire.

Je suis très honoré de la présence de Mesdames MOHAMMEDI Ourida, maître de conférence à l'université de Blida, BOUCHENAFSA – Saïb Naima, maître de conférence à l'université de Blida et Monsieur GHERIB Abdel Aziz, chargé de cours à l'université de Laghouat d'avoir participé au jury de ce mémoire, je les remercie sincèrement.

Je témoigne ma profonde gratitude et mon amitié à Monsieur AOUISSI Ahmed, maître de conférence à l'université de Laghouat pour ses qualités humaines et scientifiques. Son soutien scientifique m'a permis de faire avancer ce travail dans le bon sens.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur KHADIR Habib, ancien maître assistant à la faculté centrale d'Alger (pharmacien DEMS en chimie thérapeutique) et Monsieur LOKBAICHI Ahmed, chargé de cours à l'université de Laghouat, pour la confiance qu'ils m'ont accordés au cours de ce travail et pour la grande rigueur scientifique avec laquelle ils ont dirigés mes recherches. Je leurs suis très reconnaissant pour ses conseils, ses critiques judicieuses et constructives et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont prodigués dans l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur YOUSFI Mohamed, maître de conférence à l'université de Laghouat, Monsieur BENBERTAL Djamel, professeur à l'université de Laghouat, Monsieur HALIFA Bachir, chargé de cours à l'université de Laghouat, Mademoiselle BENAARACHE Souaad, ingénieur à l'université de Laghouat, Monsieur OUHALIMA Belkacem, technicien supérieur à l'université de Blida, Monsieur OMERT Mourad, technicien supérieur à l'université de Blida, Monsieur HADJ MOHAMED Mouloud, responsable de la bibliothèque du département de chimie industrielle à Blida, ont été un grand aide dans la réalisation de ce mémoire. Qu'ils soient tous profondément remerciés.

En fin mes remerciements les plus particuliers vont à mes camarades que tous trouvent ici l'expression de me sympathie.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLES DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	11
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Généralités sur les hétéropolyanions	13
1.1.1 Introduction	13
1.1.2 Historique	16
1.1.3 Polyoxométallates de type Keggin	16
1.1.3.1 Caractéristiques générales	17
1.1.3.2 Structure de Keggin	17
1.1.3.3 Composés lacunaires	20
1.1.3.4 Réseau cristallin	21
1.1.3.5 Propriétés des hétéropolyanions	23
1.1.3.5.1 Propriétés acido- basiques	23
1.1.3.5.2 Propriétés oxydo- réductrices	25
1.1.3.6 Stabilité des hétéropolyanions massiques et supportés	27
1.1.3.6.1 Les hétéropolyanions massiques	27
1.1.3.6.2 Les hétéropolyanions supportés	29
1.2 Réaction d'alkylation	30
1.2.1 Généralités	30
1.2.2 Mécanisme réactionnel	36
2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS	
2.1. Introduction	38
2.2. Préparation	38
2.2.1. Hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}, 13 H_2O$	38
2.2.1.1. Préparation de $Na_2HPW_{12}O_{40}, x H_2O$	39
2.2.1.2. Isolement de l'acide	39
2.2.2. Caractérisation de l'hétéropolyacide massique $H_3PW_{12}O_{40}, 13 H_2O$	40
2.2.2.1. Spectroscopie infrarouge IR	40
2.2.2.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	41
2.2.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	43
2.2.3. Hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13 H_2O$	44
2.2.3.1. Préparation de $Na_2HPMo_{12}O_{40}, x H_2O$	45
2.2.3.2. Isolement de l'acide	45

2.2.4. Caractérisation de l'hétéropolyacide massique $H_3PMo_{12}O_{40}$, 13 H_2O	46
2.2.4.1. Spectroscopie infrarouge IR	46
2.2.4.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	47
2.2.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
2.2.5. Préparation des catalyseurs 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$	49
2.2.5.1. Préparation de l'oxyde de palladium	49
2.2.5.2. Imprégnation des hétéropolyacides	49
2.2.6. Caractérisation des hétéropolyacides : 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$	50
2.2.6.1. Spectroscopie infrarouge IR	50
2.2.6.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)	52
3. MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODE D'ANALYSE	
3.1. Montage expérimental	53
3.2. Analyse chromatographique	54
3.3. Méthode de calcul	54
4. ALKYLATION DU TOLUENE PAR L'ALCOOL METHYLIQUE	
4.1. Introduction	59
4.2. Test catalytique de la réaction d'alkylation	59
4.2.1. Détermination des propriétés catalytiques des $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$	60
4.2.1.1. Effet du débit des réactifs	60
4.2.1.2. Effet de la température de réaction	63
4.2.1.3. Effet de la température de réduction	66
4.2.2. Détermination de propriétés catalytique des catalyseurs 1 % Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$	71
CONCLUSION	76
REFERENCES	
APENDICES	
A. Liste des Symboles et des Abréviations	
B. Evolution de la structure secondaire des hydrates de type Keggin	
C. Evolution de TTG, taux de conversion des produits et sélectivité de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$	
D. Diffractogrammes des hétéropolyacides 1 % Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$	

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	: Modèles d'assemblages des octaèdres dans les structures des Polyoxométallates : a) Octaèdre MO_6 b) Octaèdre dimétallique M_2O_{14} c) Groupement trimétallique linéaire M_3O_{14} d) Groupement trimétallique cyclique M_3O_{13}	15
Figure 1.2	: Représentation de la structure de Keggin : assemblage et formation de l'isomère α - $XM_{12}O_{40}^{9-}$.	18
Figure 1.3	: Isomères de structure de type Keggin : sont représentés en clair les groupements trimétalliques ayant subit une rotation par rapport à l'isomérisation α .	19
Figure 1.4	: Structures lacunaires dérivant de α et β - $XM_{12}O_{40}$ (Keggin)	20
Figure 1.5	: Sites possibles du proton dans l'hétéropolyacide ($H_3PW_{12}O_{40}$) a) en solution b) hydraté à $6H_2O$ c) anhydre	22
Figure 1.6	: Mécanisme de réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par le dihydrogène proposé par Misono	25
Figure 1.7	: Modification du schéma de Misono du mécanisme de réduction de $H_3PMo_{12}O_{12}$ par le dihydrogène	27
Figure 2.1	: Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$	40
Figure 2.2	: Diffractomètre automatique Philips X' pert pro	41
Figure 2.3	: Diffractogramme de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$	42
Figure 2.4	: Courbe ATG de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$	44
Figure 2.5	: Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$	46
Figure 2.6	: Diffractogramme de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$	47
Figure 2.7	: Courbe ATG de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$	48
Figure 2.8	: Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$	50
Figure 2.9	: Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$	51
Figure 2.10	: Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$	52

Figure 2.11	: Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1 % Pd/ H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	52
Figure 3.1	: Montage expérimental	53
Figure 3.2	: Chromatogramme de la solution étalon	58
Figure 4.1	: Evolution du taux de conversion global en fonction de l'inverse du débit volumique de mélange réactionnel sur les catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	60
Figure 4.2	: Evolution des sélectivités en fonction du débit volumique sur les catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	62
Figure 4.3	: Evolution du TTG en fonction de température de réaction d'alkylation sur les catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	63
Figure 4.4	: Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	65
Figure 4.5	: Effet de la température de réduction des catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ sur le taux de conversion de la réaction d'alkylation	68
Figure 4.6	: Effet de la température de réduction des catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ des taux de conversion des produits de la réaction d'alkylation	69
Figure 4.7	: Evolution de la sélectivité de réaction d'alkylation en fonction de la température de réduction sur les catalyseurs H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	70
Figure 4.8	: Evolution du taux de conversion de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et 1 % Pd / H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	72
Figure 4.9	: Evolution des taux de conversion des produits obtenus de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et 1 % Pd / H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	73
Figure 4. 10	: Evolution de la sélectivité de réaction d'alkylation, sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ et 1 % Pd / H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	74

Tableau 1.1	: Bandes caractéristiques de la structure de Keggin α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$	18
Tableau 1.2	: constantes d'acidité de quelques hétéropolyacides et acides usuels dans l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique à 298 K	24
Tableau 1.3	: Alkylation sélective de para xylène par l'isobutylène sur différents catalyseurs acides	33
Tableau 3.1	: Paramètres d'étalonnage du chromatographe	57
Tableau 4.1	: Evolution de TTG, taux de conversion des produits et sélectivité de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	75

INTRODUCTION

Les réactions de Friedel-Crafts sont des substitutions électrophiles aromatiques particulières au cours desquelles un cycle aromatique est alkylé (substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyle) ou acylé (substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement acyle). La substitution électrophile aromatique (SEA) est une réaction chimique du domaine de la chimie organique. Elle est très importante en chimie organique, tant dans l'industrie qu'en laboratoire. Elle permet de préparer des composés aromatiques substitués par une grande variété de groupements fonctionnels suivant le bilan :



(Ar un composé aromatique et E un groupement électrophile)

L'alkylation de Friedel-Crafts est une réaction d'alkylation d'un composé aromatique. Cette réaction nécessite une catalyse par un acide de Lewis tels que AlCl_3 , FeCl_3 , etc. ou une catalyse par un acide de Bronsted tels que H_2SO_4 , HF, etc. Ces acides classiques et liquides sont de moins en moins utilisés en tant qu'agent d'alkylation, à cause des grandes quantités d'acides nécessaires pour avoir des conversions acceptables entraînant d'énormes risques et dégâts néfastes sur l'environnement, en plus de leur dégradabilité dans le mélange réactionnel.

Le xylène utilisé comme solvant peut être produit par la réaction d'alkylation du toluène, par le méthanol, dans les industries de l'impression, du caoutchouc et du cuir. Il est employé comme réactif de départ pour la production d'acide téréphtalique, comme matière première pour la production des polyesters (Tergal), comme pesticide, comme diluant pour la peinture et les vernis. Il est présent en faibles quantités dans les carburants pour l'aviation ainsi que dans l'essence. En présence de réactifs oxydants, comme le permanganate de potassium, le groupement méthyle peut être oxydé jusqu'à former un acide carboxylique. Lorsque les deux groupements méthyles sont oxydés, l'ortho xylène forme l'acide phtalique et le para xylène l'acide téréphtalique.

Le but de ce travail est la synthèse d'un catalyseur hétéropolyacide de type Keggin (supéride) environnemental et catalytique, dans l'alkylation du toluène par le méthanol en vue d'obtenir le xylène. L'obtention de l'isomère, en particulier le para, étant l'objectif principal à cause de son importance industrielle. Les hétéropolyanions, sont des solides acides, connus comme étant environnementaux. En effet, ils ne présentent pas de risques d'accident lors de leur transport comme c'est le cas pour les acides H_2SO_4 et HF très dangereux et en plus ils sont récupérables après réaction, alors que les acides de Lewis sont dégradés dans le mélange réactionnel. L'autre point ayant orienté notre choix, c'est leurs propriétés catalytiques ajustables par le choix du contre anion, de l'atome central et des atomes périphériques.

Nous avons structuré notre travail en deux parties: Une partie théorique et une partie expérimentale, selon le plan suivant :

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique sur les hétéropolyanions de type Keggin et sur les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts est présentée

Le deuxième chapitre, présente la synthèse des hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, 1% Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1% Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$, suivi d'une caractérisation par différentes méthodes d'analyse : Infrarouge (IR), Diffraction de rayons X sur poudre (DRX) et Analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans un troisième chapitre, on propose le montage expérimental, les principes théoriques et expérimentaux d'analyses chromatographiques en phase gazeuse (Méthode de calcul, les conditions chromatographiques et étalonnage du chromatographe).

Le quatrième chapitre est réservé aux tests catalytiques des hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$. Nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres, en l'occurrence celui du débit de mélange réactionnel, de la température de réaction d'alkylation, de la température de réduction et de l'ajout d'une fonction métallique (1% de palladium) sur la réaction d'alkylation.

CHAPITRE 1

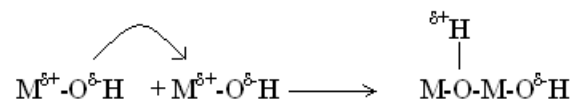
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. 1. Généralités sur les hétéropolyanions

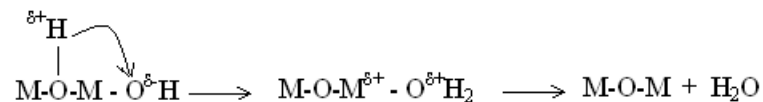
1. 1.1. Introduction

Les oxoanions de type MO_4^{n-} , où un élément de transition tel que le molybdène, le tungstène, le vanadium..., se condensent en milieu acide (oxolation) pour donner des arrangements d'octaèdres après changement de coordination du métal [1]. Des enchaînements MO_6 sont alors formés. La réaction d'oxolation procède selon un mécanisme associatif de type SN_2 [2] :

- addition nucléophile avec formation d'un pont « ol » :



- transfert du proton vers un ligand OH terminal, puis élimination de la molécule d'eau:

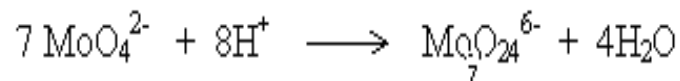


La vitesse de cette réaction d'oxolation peut dépendre fortement de l'acidité du milieu, conduisant à des arrangements de types très variables. Ainsi, en milieu acide, la formation d'espèces aquo-hydroxo positivement chargées devient possible. L'élimination du proton est facilitée, mais le pouvoir nucléophile est alors diminué, ce qui limite l'évolution de la réaction et conduit à des entités discrètes. Leur arrangement dépend alors, essentiellement de l'acidité du milieu, ou plus exactement du taux d'acidification du précurseur. Ces entités liées le plus souvent par sommet et arêtes : "isopolyanions". Leur formule générale est $M_xO_y^{n-}$.

Le stade de protonation pour lequel le changement de coordinence a lieu est en liaison directe avec la taille et la charge formelle du cation. Ainsi, le passage de la coordinence 4 à la coordinence 6 s'observe, dans le cas du vanadium, pour un rapport $H^+/V = 3$, alors qu'il intervient dès que $1 < H^+/M < 2$ pour le molybdène (Mo) ou le tungstène (W) [2].

Lorsque l'acidité du milieu correspond au domaine d'existence d'espèces anioniques de type $(MO_a(OH)_b)^n$, l'addition nucléophile des espèces tétraédriques protonées conduit à la poursuite de la condensation, la protonation atténuant le caractère (π) des liaisons M-OH. Ceci conduit à la condensation par des polyèdres par arêtes formant des cycles ou des chaînes.

En solution, les équilibres mettant en jeu l'anion molybdate sont atteint très rapidement. En revanche, avec l'ion tungstate, les équilibres sont beaucoup plus lents (quelques jours, voire quelques mois!) et les espèces stables ne sont formées que par passage par plusieurs intermédiaires [3]. Par exemple, dans le cas des molybdates, on atteint directement l'ion heptamolybdate :



Cet anion peut exister en solution diluée pour un domaine de pH compris entre 3 et 5 comme :

- $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ $\text{pK}_a = 4,5$
- $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ $\text{pK}_a = 3,5$
- $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$ $\text{pK}_a = 2,5$

Dans le cas des tungstates en revanche, on forme vers $\text{pH} = 6$, l'ion paratungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ et vers $\text{pH} = 4$, l'ion métatungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{6-}$ qui représente le stade ultime d'acidification de solution de rapports $H^+/W = 1,17$ et $1,50$ respectivement [3].

Ces deux espèces sont constituées de groupes trimétalliques linéaires W_3O_{14} et cycliques W_3O_{13} formés d'octaèdres liés par des arêtes. Ces motifs de base sont connectés par des sommets. La figure 1.1 est une représentation schématique des modes d'assemblage des octaèdres MO_6 :

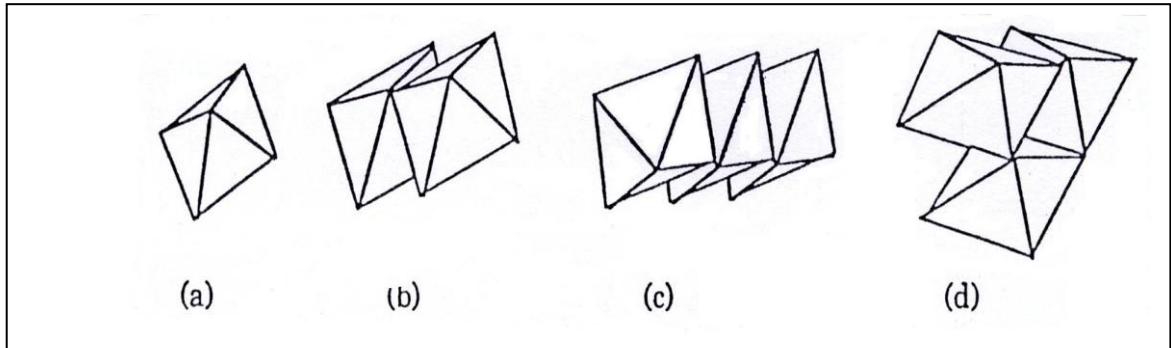


Figure 1.1: Modèles d'assemblages des octaèdres dans les structures des polyoxométallates :

- (a) Octaèdre MO_6
- (b) Octaèdre dimétallique M_2O_{14}
- (c) groupement trimétallique linéaire M_3O_{14}
- (d) groupement trimétallique cyclique M_3O_{13}

La présence dans le milieu réactionnel d'un élément non métallique de coordinence tétraédrique tel que le phosphore, le silicium, le germanium, l'arsenic, etc... oriente la condensation autour de cet élément dénommé « hétéroatome » (X) ; il y a alors formation d'entités appelée « hétéropolyanions ». Leur formule générale est $X_xM_yO_z^{q-}$.

On désigne souvent ces entités par « isopolyoxométallates » pour la première catégorie ($M_xO_y^{n-}$) et par « hétéropolyoxométallates » pour la seconde ($X_xM_yO_z^{q-}$) [4].

A l'état solide, ces polyoxométallates sont rencontrés sous forme d'acides, ou de sels s'ils sont isolés en présence de cations alcalins ou autres contre-ions en substituant ainsi les protons de l'acide. On désigne communément ces deux catégories d'espèces par le terme d'hétéropolyanions (HPA).

1.1.2. Historique

C'est Berzelius qui a isolé pour la première fois en 1826 le phosphomolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Plus tard (en 1862), Marrignac a isolé l'acide silicotungstique. Depuis, beaucoup de travaux ont porté sur ces polyoxométallates. On peut citer les travaux de Carpentier et de Copaux sur les silicomolybdates, les silico et les borotungstates. Bien que leur structure soit restée longtemps inconnue, Pauling fut le premier à proposer un modèle structural pour ces composés. Keggin, en 1934, a résolu par diffraction des rayons X la structure qui porte dès lors son nom ; cette structure est en accord avec les prévisions de Pauling. Depuis, d'autres types de structures ont été identifiés, telles que la structure d'Anderson et celle de Dawson (en 1953) sur l'acide octadécaturtungstophosphorique [5 – 11].

Pour les hétéropolyanions, un grand nombre de structures ont maintenant été déterminées [14, 15]. De très nombreux ouvrages, revues et articles généraux ont été consacrés aux HPC, notamment aux hétéropolyanions de type Keggin, où leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs domaines d'applications sont largement abordés [3,4, 12-16].

Formule générale : $\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z^{q-}$.

X est l'hétéroatome, un élément étranger, souvent en position centrale et en site tétraédrique.

M est le métal périphérique, élément de transition à l'état d'oxydation élevé M^{y+} : Mo^{6+} , W^{6+} ,

1.1.3. Polyoxométallates de type de Keggin

La formule générale est : $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^q$ avec X^{x+} : P^{5+} , As^{5+} , Si^{4+} , Ge^{4+}
 $q = x-8$, dans le cas du métal au degré d'oxydation VI (M^{6+}).

Les HPA de type Keggin ont fait l'objet de très nombreux travaux, en raison de leur apparente facilité de synthèse et de par leurs nombreuses applications [3,4, 12-16].

1.1.3. 1. Caractéristiques générales

Les acides et les sels des cations de faible taille (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , ...) sont des composés solubles en milieu aqueux ou dans tout autre milieu polaire. Cette catégorie de sels, en général, bien cristallisés, présente une faible surface spécifique et une absence de porosité à l'image des acides. En revanche, les sels des cations de plus grande taille (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , ...) sont peu ou pas solubles et ont une surface spécifique importante [9, 17- 20].

1.1.3. 2. Structure de Keggin

La structure finale est connue sous le nom de structure de Keggin du nom du cristallographe qui l'a résolue. D'autres types de structure sont également connus mais celle dite de Keggin est la plus fréquemment utilisée à cause de sa stabilité, de sa facilité de préparation et de ses propriétés oxydantes et acides [21]. L'atome central est généralement P^{5+} ou Si^{4+} tandis que les atomes périphériques sont couramment Mo^{6+} ou W^{6+} . Le tétraèdre central est entouré de douze octaèdres MO_6 . Ces derniers sont assemblés par trois en mettant des arêtes en commun pour former des groupements types M_3O_{13} . Les quatre groupements M_3O_{13} sont reliés entre eux par les sommets.

Quatre types différents d'oxygène peuvent être ainsi définis et sont mis en évidence sur la figure 1.2. La longueur des liaisons dépend du type d'oxygène [5 – 11, 23- 28].

- 4 Oa communs au tétraèdre XO_4 et au groupement trimétallique M_3O_{13}

Liaison P - O : $1,60 \pm 0,05 \text{ \AA}$

- 12 Ob communs à deux groupements M_3O_{13} et constituant les ponts M – O - M.

Liaison Mo - O : 1,65 à 1,75 \AA

- 12 Oc communs aux octaèdres dans un même groupement M_3O_{13} et constituant les ponts M – O - M.

Liaison Mo - O : 1,65 à 1,75 \AA

- 12 Od terminaux reliés à un seul atome métallique par une double liaison.

Liaison Mo = O : $2,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$

La structure de l'anion de Keggin (isomère α) est représentée dans la figure 1.2

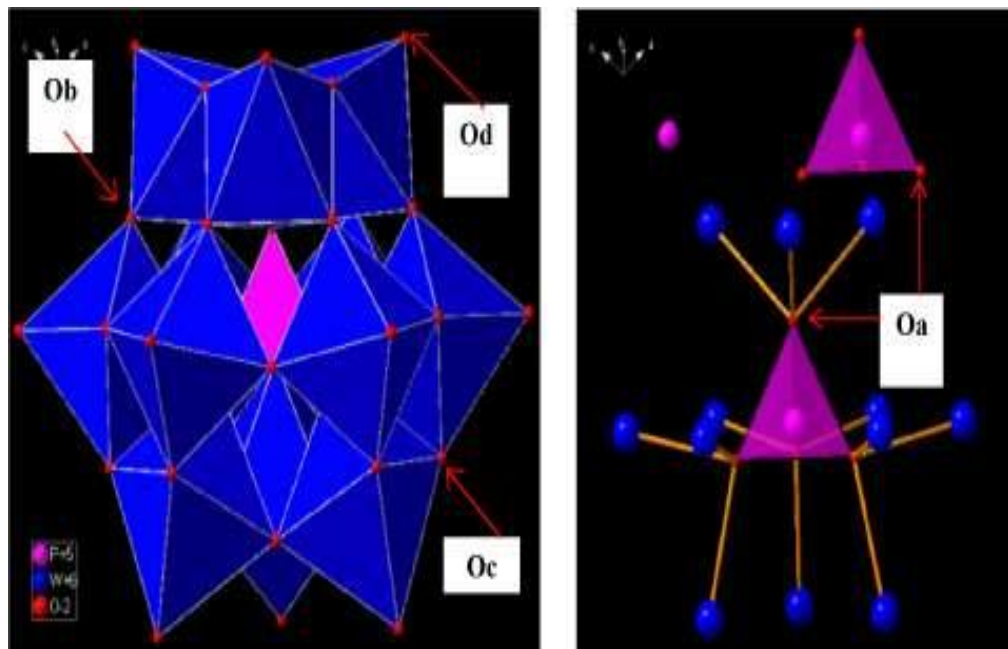


Figure 1.2 : Représentation de la structure de Keggin : assemblage et formation de l'isomère α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{qt}}$.

On peut avoir aussi des informations détaillées par le spectre de vibration sur les liaisons d'oxygène de la structure de Keggin, regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 1.1 : Bandes caractéristiques de la structure de Keggin α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ (cm^{-1}) [23, 29] :

Liaison	PW_{12}	PMo_{12}
(X – O _a)	1080 – 1081	1062 – 1068
(M – O _d)	976 – 995	954 – 975
(M – O _b – M)	890 – 900	869 – 880
(M – O _c – M)	805 – 810	785 – 810

L'isomérisation dans la structure de Keggin résulte de la rotation autour de chaque axe ternaire de un ou de plusieurs groupements trimétalliques (M_3O_{13}). Il résulte de cette rotation des liaisons par arêtes et sommets des groupements trimétalliques. Théoriquement, cinq isomères sont prévisibles [4, 19] :

- isomère α : c'est la structure qui présente la symétrie, la plus élevée de cette série (Γ_d), c'est la plus facile à obtenir. Les quatre groupements trimétalliques sont liés uniquement par les sommets des octaèdres.

- Isomère β : résulte d'une rotation de $\pi/3$ de l'un des quatre groupements trimétalliques de l'isomère α , la symétrie est C_{3v} .

- Isomérisation γ : résulte d'une rotation de $\pi/3$ de deux des quatre groupements trimétalliques de l'isomère α , la symétrie baisse pour devenir C_{2v} .

- Isomérisation δ : rotation de $\pi/3$ de trois des quatre groupements trimétalliques.

- Isomérisation ϵ : rotation de $\pi/3$ des quatre groupements trimétalliques.

La figure 1.3 représente ces isomères.

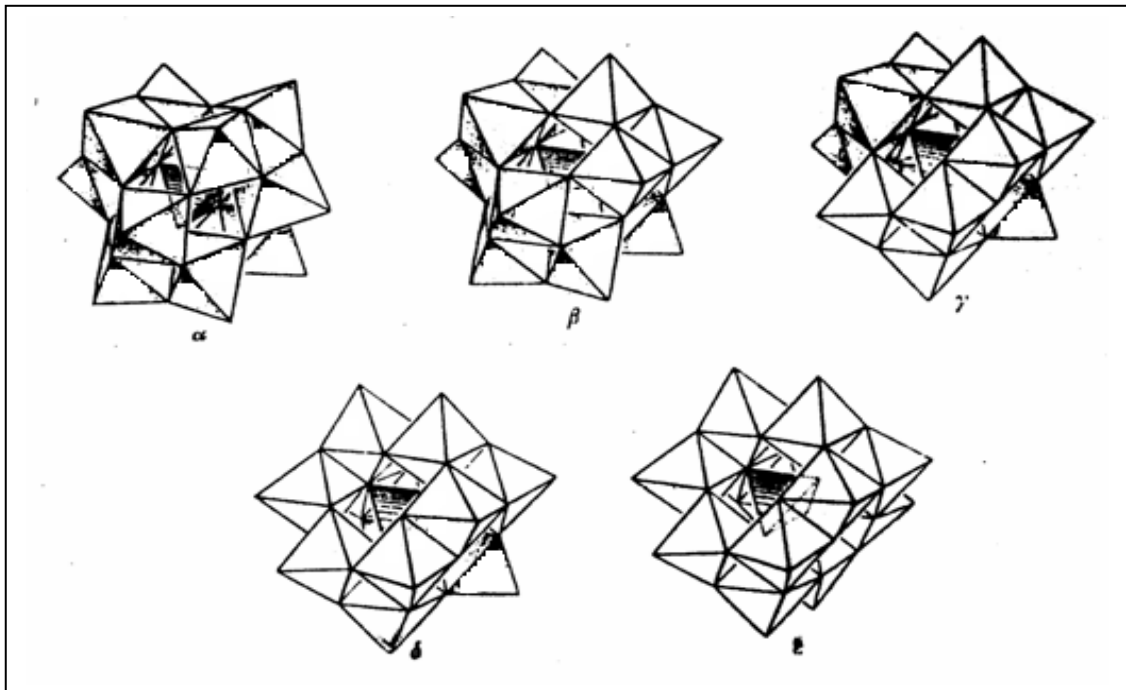


Figure 1.3 : Isomères de structure de type Keggin : sont représentés en clair les groupements trimétalliques ayant subi une rotation par rapport à l'isomérisation α .

1.1.3. 3. Composés Lacunaires

L'enlèvement formel à partir des structures des hétéropolyanions « saturés » de un ou de plusieurs octaèdres MO_6 du métal périphérique aboutit à des entités mono ou plurivacantes, on parle alors de structures lacunaires.

Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés à partir d'une composition stoechiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir des hétéropolyanions saturés par dégradation partielle en milieu alcalin. Selon le pH du milieu on obtient des hétéropolyanions mono ou plurivacants et des passages d'une forme à l'autre deviennent possible.

L'intérêt de ces composés lacunaires est remarquable. En effet, des possibilités de greffage deviennent possibles, ce qui ouvre un large domaine pour moduler leurs propriétés analytiques et catalytiques. De nombreux travaux, ont été consacrés à des greffages sur les polyoxométallates [19, 24,30]. Ceci ouvre des perspectives en catalyse des hétéropolycomposés supportés.

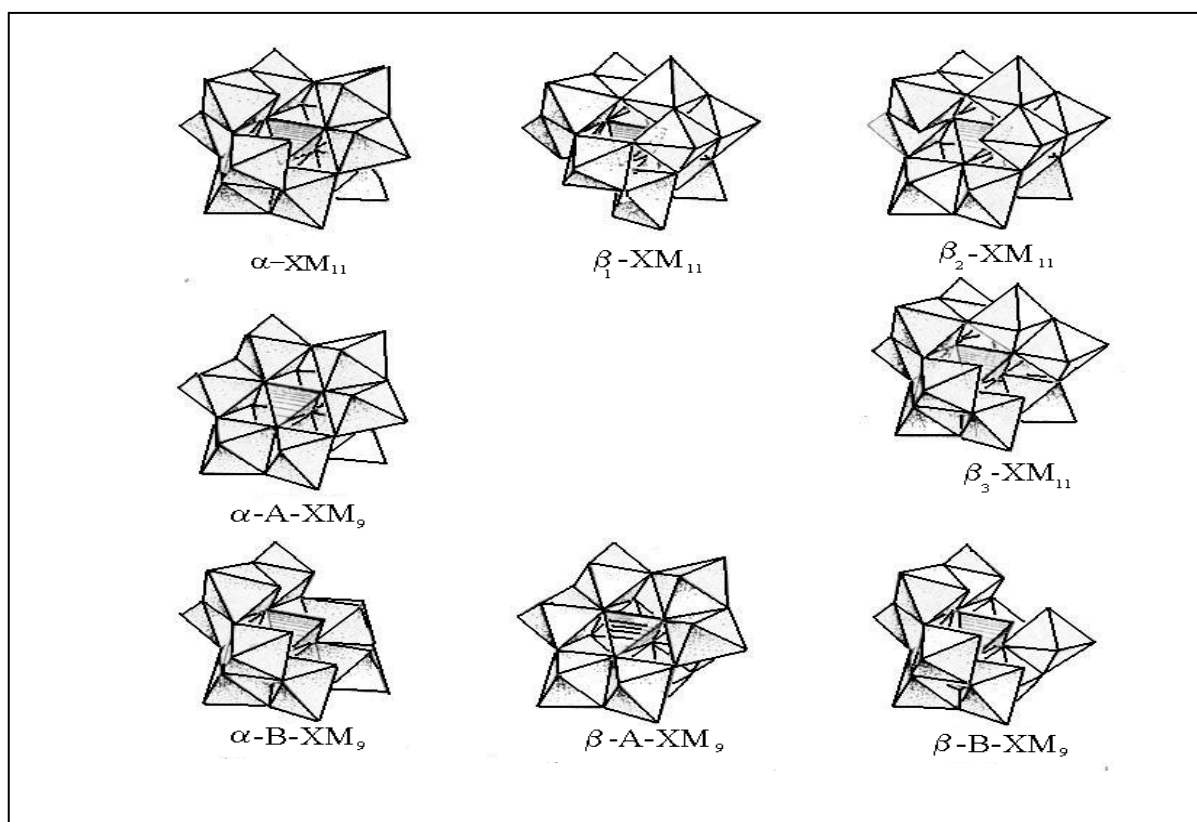


Figure 1.4 : Structures lacunaires dérivant de α et β - $XM_{12}O_{40}$ (Keggin).

1.1.3. 4. Réseau cristallin

Les structures des hétéropolyanions isolés présentées précédemment, sont souvent appelées et abusivement « structures primaires ». A l'état solide, ces HPA sont souvent très hydratés (Comme dans le cas des acides et des sels solubles) et des arrangements s'imposent entre la structure de l'hétéropolyanion et l'eau d'hydratation. On parle alors du réseau cristallin ou de la « structure secondaire ». Le degré d'hydratation dépend de la température. Ainsi plusieurs hydrates stables pour les hétéropolyacides ont été identifiés [5 – 8,13, 23, 31].

Dans le cas des acides, l'arrangement des unités de Keggin, de l'eau et des protons, est fonction du degré d'hydratation et surtout des interactions entre les protons et les oxygènes du polyanion ; ces derniers présentent des densités de charges différentes selon la position du site. Des études cristallographiques sur les acides et notamment sur l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) suggèrent que pour l'hétéropolyanion isolé, les oxygènes (O_c) ont une densité de charge négative plus élevée que celle des oxygènes terminaux (O_d). Les premiers seront donc préférentiellement protonés en solution. Il faut cependant garder présent à l'esprit les possibilités d'échanges rapides des protons entre les différents sites.

A l'état solide, deux cas doivent être considérés : les hétéropolyacides hydratés et anhydres. Dans les deux cas, ce sont les oxygènes terminaux (O_d) qui sont impliqués majoritairement dans des liaisons avec les protons solvatés par deux molécules d'eau ($H_5O_2^+$) dans le cas des hétéropolyacides hydratés [6].

Les sites des protons dans la structure des hétéropolyacides peuvent être schématisés en solution ou à l'état solide (hydraté ou anhydre) comme indiqué dans la figure 1.5.

L'environnement des contre ions de taille faible (hétéroplysels solubles) est semblable à celui des protons [6]. Les protons de l'acide, comme le montre la figure 1.5, sont solvatés par deux molécules d'eau (ion diaquahydrogène $H_5O_2^+$). La formule ionique peut s'écrire : $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40})^{3-}$.

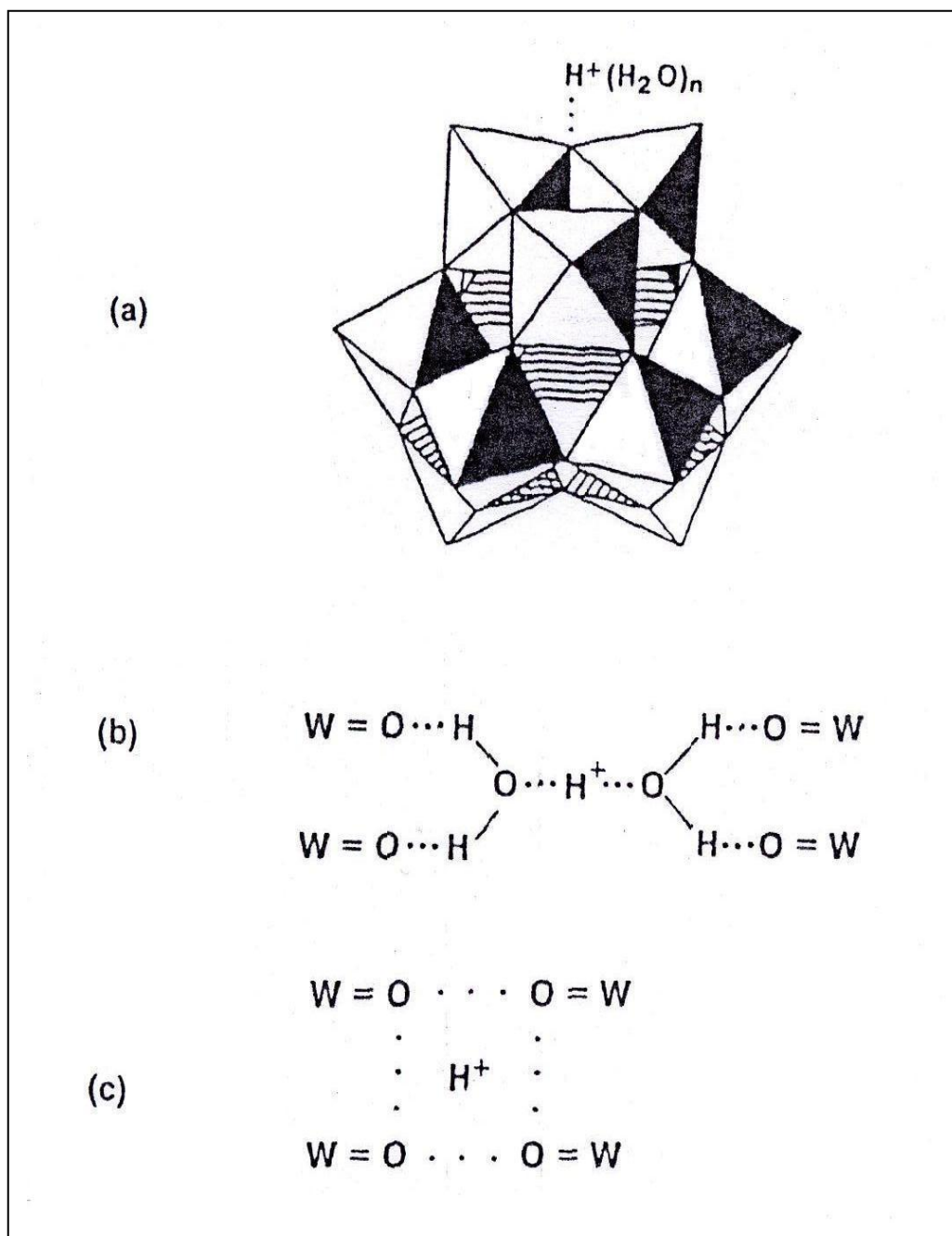


Figure 1.5 : Sites possibles du proton dans l'hétéropolyacide ($H_3PW_{12}O_{40}$) :

(a) en solution (b) hydraté à 6 H_2O (c) anhydre

O_d : oxygènes terminaux dans la structure de Keggin [13].

1.1. 3. 5. Propriétés des hétéropolyanions

1.1. 3. 5. 1. Propriétés acido-basiques

Les hétéropolyacides à structure de Keggin sont des acides forts [3-8, 10-13, 32, 29]. L'acidité de ces hétéropolyacides est une acidité de bronsted. A l'état solide, ils semblent plus fort que d'autres acides solides tels que $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ou les zéolithes HX et HY [13]. En solution, la dissociation est souvent complète en milieu aqueux, et partielle en milieu non aqueux [9].

L'origine de cette forte acidité ne semble pas évidente. Elle peut être due à la dispersion de la charge négative sur plusieurs atomes du polyanion. Le fait que la densité de charge soit majoritairement départagée entre le métal périphérique (M) et les atomes d'oxygènes terminaux (O_d) et que cette densité soit déplacée vers l'atome métallique (M) rendent la charge électronique faible au niveau de la surface du polyanion [9].

La comparaison des hétéropolyacides, dans une échelle d'acidité conduit dans la littérature à des classements contradictoires. De nombreux auteurs admettent toutefois que, pour un même métal périphérique, l'acidité diminue en fonction de l'hétéroatome dans le sens : $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+} > \text{Ge}^{4+}$ [4]. Il est également souvent admis que, pour un même hétéroatome, l'acidité décroît en fonction du métal périphérique dans le sens : $\text{W}^{6+} > \text{Mo}^{6+} > \text{V}^{5+}$ [33].

La force d'acidité mesurée en milieu organique (acétone) décroît dans l'ordre : $\text{PW}_{12} > \text{PMo}_{12} \approx \text{SiW}_{12} > \text{Pmo}_{11}\text{V} \approx \text{SiMo}_{12}$ [34]. Cette force d'acidité a été également estimée par la formation des complexes entre les hétéropolyacides et le 1,1dihydroxy-2, 2,2-trichloroéthane $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$: elle décroît dans l'ordre :



Le tableau 1.2, regroupe les constantes d'acidité dans l'acétone à température ambiante de quelques hétéropolyacides et des acides minéraux dans la littérature [12, 35] :

Tableau 1.2 : constantes d'acidité de quelques hétéropolyacides et acides usuels dans l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique à 298 K [29] :

Acide	Milieu						
	Acetone			Ethanol			Acide acétique
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,6	3,0	3,98	1,6	3,0	4,1	4,77
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	1,8	3,2	4,37	-	-	-	4,74
H ₄ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,78
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,61	5,3	2,0	3,96	6,3	4,97
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2,0	3,62	5,3	1,8	3,41	5,1	4,70
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	2,1	3,73	5,6	1,9	3,74	5,8	4,68
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2,1	3,90	5,9	-	-	-	4,78
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,25
H ₅ GeW ₁₁ VO ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,65
H ₆ GeW ₁₀ V ₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,60
HClO ₄	-	-	-	-	-	-	4,87
HBr	-	-	-	-	-	-	5,6
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	7,0
HCl	4,0	-	-	-	-	-	8,4
HNO ₃	-	-	-	3,57	-	-	10,1

Il ressort de ces valeurs que les hétéropolyacides apparaissent beaucoup plus acides que les acides usuels (HCl, H₂SO₄, ...). Quant à la comparaison entre eux, elle n'est très pas nette hormis pour PW₁₂ qui semble manifestement l'acide le plus fort. L'acidité diminue de manière peu significative dans l'ordre :



1.1.3. 5. 2. Propriétés oxydo-réductrices

Les propriétés redox des hétéropolyanions semblent évoluer différemment des propriétés acido-basiques. Ainsi, on admet que le pouvoir oxydant décroît en fonction de l'atome périphérique dans le sens de leur potentiel rédox : $V > Mo > W$, et décroît avec la charge et la nature de l'hétéroatome dans le sens : $P^{5+} > Ge^{4+} > Si^{4+} > B^{3+}$. Les potentiels de réduction sont élevés pour les composés contenant le vanadium et/ou le molybdène. Ce classement est plus facilement accessible à partir des échanges électroniques en solution aqueuse. En revanche, il est difficilement transportable aux solides. Le contre ion a également une influence sur les propriétés oxydo-réductrices des hétéropolycomposés et une corrélation a été proposée entre l'électronégativité des cations et la réductibilité à l'état solide des hétéropolysels équivalents [8- 10, 17, 23-25, 33, 36-39].

A l'état partiellement réduit, les hétéropolycomposés se colorent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues » [4,9].

Misono et al [8] ont étudié la réduction de l'acide $H_3PMo_{12}O_{40}$ par le dihydrogène et sa réoxydation par le dioxygène. La mesure de la consommation d'hydrogène ou d'oxygène et la formation d'eau, leur suggèrent un mécanisme représenté par les équations suivantes :

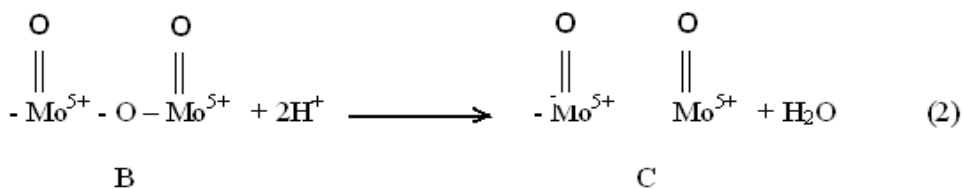
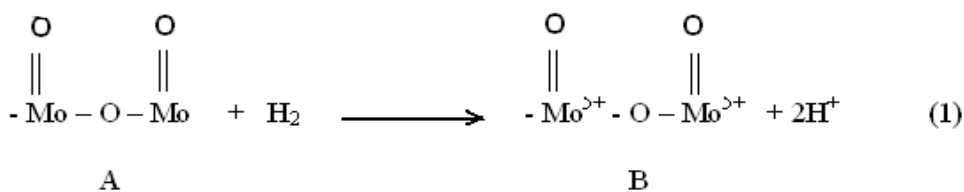
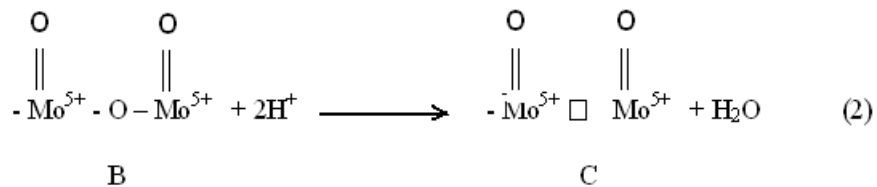
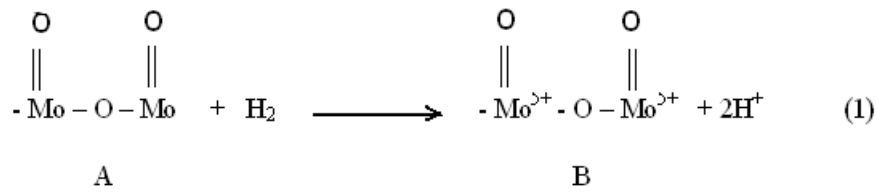


Figure 1.6 : Mécanisme de réduction de $H_3PMo_{12}O_{40}$ par le dihydrogène proposé par Misono [8].

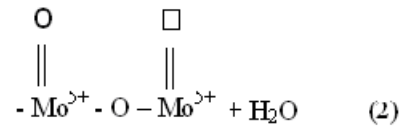
La première étape de ce mécanisme est la conversion de l'hydrogène moléculaire en protons et électrons. Ces derniers sont captés par l'anion, provoquant la réduction d'atomes Mo^{6+} en Mo^{5+} , la structure de l'anion ne changeant pas à ce stade. Dans la seconde étape, les protons réagissent avec un atome d'oxygène de l'anion pour former une molécule d'eau et une lacune d'oxygène. Deux cycles d'oxydo-réduction existent car l'étape globale de réduction se fait en deux étapes.

Contrairement au schéma original de Misono, le schéma reproduit par Ono souffre de graves incohérences puisque la réduction est supposée se faire selon une étape monoélectronique libérant un proton, alors qu'il a été signalé qu'en présence de protons ou d'ions polarisants, les composés du molybdène se réduisent par étapes biélectroniques avec apparition de deux acidités faibles. C'est la raison pour laquelle le schéma de Misono a été retenu en le modifiant pour respecter les bilans réactionnels et le comportement redox classique.

Dans ce schéma modifié (figure 1.7), l'apparition d'acidités faibles liées à la protonation des atomes d'oxygène permet facilement l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'une lacune au voisinage des atomes de Mo^{5+} formée par changement de géométrie de ces derniers.



Ou :



□ Lacune équivalente à une charge 2+

Figure 1.7 : Modification du schéma de Misono du mécanisme de réduction de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par le dihydrogène [8].

Durant la réoxydation, une molécule d'eau est évacuée pour l'étape $\text{B} \rightarrow \text{A}$, mais pas pour l'étape $\text{C} \rightarrow \text{A}$. Après réduction par deux électrons par anion à 250 °C, B et C seraient présents dans des proportions équivalentes. A plus haute température, la réduction favoriserait la formation de C mais une réduction plus poussée (6 électrons par anion) rendrait le processus irréversible. Si l'on accepte le fait qu'en solution la réduction peut conduire au stade de 6 électrons, il est connu qu'à ce stade les hétéropolyacides réduits se transforment irréversiblement en complexes très difficiles à réoxyder [4].

1.1.3.6. Stabilité des hétéropolyanions massiques et supportés

1.1.3.6.1. Les hétéropolyanions massiques

La température de décomposition des hétéropolyacides est une caractéristique importante, puisque ces composés sont utilisés notamment en catalyse d'oxydation, pour des réactions, qui ont lieu à une température souvent élevée. Il est donc essentiel de connaître la température à partir de laquelle le polyanion se dégrade. Les hétéropolyacides

sont fortement hydratés et les protons de l'acide sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène et formation des ions H_5O_2^+ . Les composés perdent d'abord leur eau de cristallisation à une température voisine de 100- 150 °C. Le composé ainsi obtenu est un composé anhydre. Lors d'un traitement thermique à plus haute température, le polyacide anhydre perd son eau de constitution : les protons se combinent avec les atomes d'oxygène pour former des molécules d'eau. Il y a alors décomposition de la structure et formation ultime d'un mélange d'oxydes (P_2O_5 et MO_3 dans le cas des composés du phosphore) [8,10].

De nombreuses études thermiques ont été effectuées, en particulier sur la structure de Keggin [4,22]. Les différents auteurs proposent une température de formation du composé anhydre d'environ 200 °C. La température correspondant à la perte d'eau de constitution dépend de la nature de l'atome central et des ions métalliques. L'acide phosphomolybdique est totalement décomposé entre 300 et 350 °C en MoO_3 et P_2O_5 , et l'acide silicomolybdique est totalement dégradé à 350 °C environ en et en oxyde de molybdène. La perte de l'eau de constitution s'effectue plus tôt mais aussi plus lentement pour l'acide phosphomolybdique. En effet, à partir de 250 °C, il y a perte lente et progressive de cette eau jusqu'à une température de 300- 350 °C, qui correspond à la dégradation totale de l'hétéropolyacide. L'acide silicomolybdique a un comportement différent, puisqu'il reste conservé jusqu'à 350 °C et se décompose brutalement à cette température : la dégradation est rapide et totale à 350 °C [28].

Les facteurs cinétiques apparaissent donc très importants et il est alors essentiel de distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. En effet, les mesures sont généralement faites par analyses thermogravimétriques (ATG) donc en montée en température, ce qui rend prédominant les facteurs cinétiques. Ainsi, de nombreux auteurs donnent une température de décomposition des composés tungstiques supérieure (environ 500 °C) à celle des composés molybdiques (300 °C) [32]. En effet, les composés tungstiques ont des cinétiques de décomposition très lentes par rapport aux composés molybdiques [8,10].

D'autre part, les sels présentent souvent un comportement différent de celui des acides correspondants. Les sels sont obtenus par substitution partielle ou totale des protons de l'acide par des cations. Une substitution partielle est possible uniquement dans le cas

des petits cations (Li^+ , Na^+). Ces sels sont solubles. En revanche, les gros cations (K^+ , Cs^+ , NH_4^+) donnent des sels insolubles [33, 34]. Les sels sont en général plus stables que les acides correspondants, excepté pour les cations Na^+ et Li^+ . $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est par exemple beaucoup plus stable que l'acide phosphomolybdique [10].

1.1.3.6.2. Les hétéropolyanions supportés

Le support le plus utilisé dans le cas des hétéropolyacides est la silice, parce que son caractère acide permet de préserver la structure des composés lors de l'imprégnation, pour une concentration suffisante des solutions. En effet, à faible taux d'imprégnation, il existe une forte interaction entre l'hétéropolyacide et le support, alors que pour une forte concentration, on se trouve dans le cas du composé massif. Ainsi, dans le cas des hétéromolybdates supportés sur silice, comme $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, la structure est conservée, exceptée pour une imprégnation à très faible concentration ($< 2\%$ en masse de molybdène). La destruction probable à faible concentration est due à une forte interaction de l'hétéropolyanion avec les groupes silanol de surface $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ [22].

Cependant, des résultats contradictoires concernant l'influence du support sur la stabilité thermique ont été reportés. Certains auteurs notent un effet déstabilisant du support et donc une stabilité de l'espèce supporté plus faible que celle du composé massif correspondant. D'autres auteurs prétendent au contraire que l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est stabilisé par la silice jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}$ [5-8, 9,10].

Les supports qui ont une surface basique comme l'alumine provoquent la décomposition de l'hétéropolyanion [5]. Cependant ce résultat est lui aussi controversé. D'après certains auteurs, il semblerait que la structure des hétéropolyanions de type $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ soit préservée après dépôt sur alumine, et ce, même après calcination à $350\text{ }^\circ\text{C}$ [8,10].

Ces contradictions illustrent bien la prudence avec laquelle il faut considérer certaines affirmations, en particulier quand elles sont en désaccord avec les résultats des études en solution [8,10].

1.2. Réaction d'alkylation

1.2.1. Généralités

Les réactions de Friedel-Crafts pour l'alkylation des aromatiques sont des réactions de grandes importances industrielles. Elles s'effectuent en général, en présence de catalyseurs acides de Lewis tels que AlCl_3 , FeCl_3 ou ZnCl_2 ou en présence d'acides de Bronsted tels que H_2SO_4 et HF . Mais ces acides sont de moins en moins utilisés en tant qu'agents d'alkylation, à cause des grandes quantités d'acides nécessaires pour avoir des conversions acceptables entraînant d'énormes risques de pollutions et de corrosion. Ainsi, plusieurs millions de tonnes d'acides sont déversées dans la nature, causant des dégâts considérables sur l'environnement pour une longue durée.

Parmi les autres inconvénients de la réaction classique d'alkylation des aromatiques par le procédé Friedel-Crafts, l'emploi d'halogénure d'alkyle en présence d'acides de Lewis eux même halogénés comme AlCl_3 . Ces conditions produisent de l'acide chlorhydrique qui provoque des réactions secondaires en plus des dégâts sur l'environnement [40].

Le para xylène qui est un produit très utilisé dans l'industrie chimique, est une matière première pour la production des polyesters (Tergal). Il est préparé par la réaction d'alkylation du toluène, par le méthanol. Bien que ces matières premières soient largement disponibles et peu coûteuses, le procédé industriel souffre du coût de séparation des produits de la réaction. En effet, les catalyseurs utilisés jusqu'à maintenant sont peu sélectifs et conduisent aux mélanges des trois isomères pour la réaction d'alkylation. Vu les points d'ébullition très rapprochés des trois isomères, le processus de purification devint très coûteux et jusqu'à maintenant le facteur clef réside dans la difficulté de trouver des catalyseurs conduisant à une grande sélectivité pour la formation des produits para tout en gardant une conversion raisonnable [41].

Pour de nombreuses raisons, entre autre la facilité d'installation et une utilisation aisée, les catalyseurs solides sont plus pratiques pour les processus industriels et gagnent de ce fait de plus en plus d'intérêt.

L'utilisation des hétéropolyanions de type Keggin dans les processus catalytiques a été largement étudiée dans la dernière décennie. Vu leur forte acidité de Bronsted, ces hétéropolyanions peuvent remplacer les catalyseurs acides conventionnels. En outre, ils peuvent présenter une autre acidité de type Lewis dépendant de l'élément constitutif, pouvant ainsi remplacer les catalyseurs classiques tel que AlCl_3 . Dans les deux cas, des conversions plus élevées, peuvent être obtenus dans des conditions plus économiques [42].

Les hétéropolyanions supportés peuvent être utilisés, aussi bien dans la catalyse des réactions gaz – solide que des réactions liquide – solide [42].

Ainsi, l'acide phosphomolybdique (MPA) et l'acide phosphotungstique (TPA) supportés sur de la silice sont très efficaces dans la réaction qui procède par la formation d'un carbocation dans la phase intermédiaire [43].

Les protons de l'hétéropolyacide peuvent être remplacés par des métaux alcalins ou de transition. Ceci augmente la surface de contact, car l'inconvénient des hétéropolyacides, est qu'ils ont de petites surfaces protoniques [20]. Par exemple si on remplace les protons de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par un atome de plus grande taille comme le césium, on remarque une augmentation de la surface de contact inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas de l'acide à $130 \text{ m}^2/\text{g}$ [6]. Le potassium quant à lui, augmente la performance des hétéropolyanions dans l'alkylation, en augmentant la densité acide [44]. L'origine de l'acidité dans les sels des hétéropolyanions peut être de différents types [6].

Il s'est révélé qu'en plus de l'importance des sites acides du catalyseur en catalyse, le rôle des sites basiques n'est pas négligeable. L'alkylation du cycle benzène a été attribuée aux sites acides de Bronsted, alors que celle de la chaîne a été attribuée aux sites basiques. La dualité des deux sites est nécessaire pour l'alkylation [45, 46].

Les sites acides des catalyseurs solides (HPA, Zéolites, ...) proviennent de la structure tétrahydrique de leur atome central [47].

Kaeding, Olson et Haag ont étudié l'alkylation du toluène par le méthanol sur les zéolites ZSM, et ont trouvé que la sélectivité en p-Xylène peut s'approcher de 100 % [48].

Cependant, Bhat [45] a montré que l'adsorption des molécules de réactifs sur les cations et les sites acides dans les cavités des zéolites modifie le taux de la réaction.

Des travaux sur l'alkylation du toluène par le méthanol utilisant les hétéropolyoxométallates ont montré que la fonctionnalité catalytique de ces derniers peut être influencée par la nature de l'atome central et ont permis d'avoir une idée sur le mécanisme de la réaction et l'effet de la structure microporeuse sur la réaction [45].

L'alkylation procéderait, vraisemblablement via la formation d'un ion méthoxonium ($\text{CH}_3\text{-O}^+\text{H}_2$). L'attaque du noyau aromatique se fera sur le site acide de Bronsted.

L'activité catalytique du noyau aromatique va dépendre donc de la force du site acide de Bronsted lui-même fonction de la force acide du catalyseur [46, 49]. Ceci étant confirmé par certaines expériences, dans lesquelles des quantités de méthanol ont été d'abord additionnées au catalyseur, suivie par l'injection du toluène à intervalle de temps variables [45].

Les sites acides de Bronsted sont donc capables de générer un ion carbonium intermédiaire résultant de la protonation du groupement -OH . Une autre possibilité est l'interaction de ce même groupement avec les sites acides de Lewis qui peut donner le même ion carbonium (Alkylation du benzène et de l'anizole par le 1- octa- 3 ol, en présence de l'acide niobique et du phosphate de niobium) [40].

L'exemple qui suit (tableau 1.3) présente les résultats de l'alkylation du para xylène par l'isobutylène sur différents catalyseurs acides [29]

Tableau 1.3 : Alkylation sélective de para xylène par l'Isobutylène sur différents catalyseurs acides [29].

Catalyseur	Sélectivité (%)				Conversion (%)
	BPX ^b	Oligomers ^c	OPX ^d	PXM ^e	
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	74,6	11,5	6,3	7,6	90
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	26,6	70,2	0,4	2,8	91
H ₅ BW ₁₂ O ₄₀	6,1	93,9	0,0	0,0	97
Cs _{3,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	50,5	48,0	0,8	0,7	89
SO ₄ ²⁻ / ZrO ₂	50,9	26,0	3,4	19,7	86
Amberlyst – 15	4,2	95,8	0,0	0,0	92
SiO ₂ – Al ₂ O ₃	1,3	98,7	0,0	0,0	75
H ₂ SO ₄	7,2	92,8	0,0	0,0	86
CF ₃ COOH	0,0	100	0,0	0,0	10

^aMol %. ^bt-Butyl-p-xylène. ^censemble de dimère, trimère et tétramère de l'isobutylène. ^dOctyl-p-xylène. ^eDi-p-xylilméthane. La performance de la réaction est à 303 K pendant 30 min. P-xylène, 0,28 mol ; isobutylène, 0,37 mmol min⁻¹ ; Catalyseur, 0,45 g.

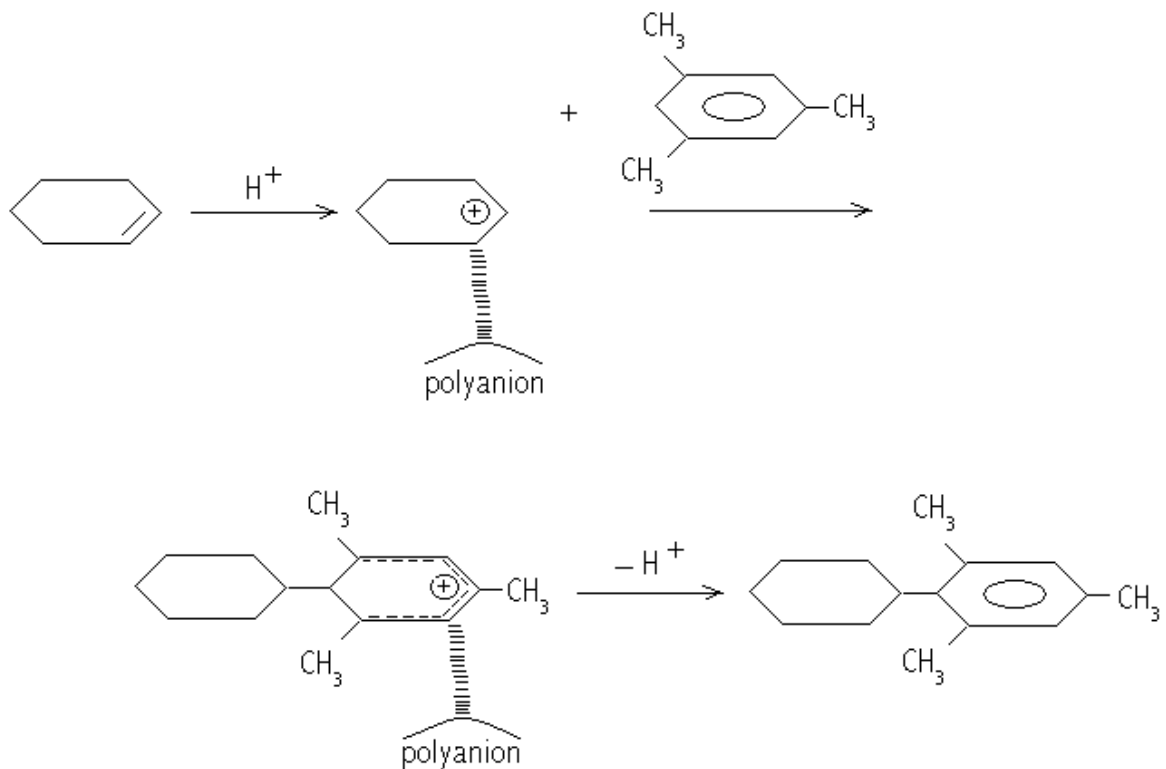
Ces résultats montrent que la force des sites acides est très importante pour la sélectivité de la réaction. La conversion en BPX nécessite des sites acides forts, alors que des sites faibles conduisent généralement aux réactions d'oligomérisation.

Bien que le catalyseur SO₄²⁻ / ZrO₂ soit un acide plus fort que H₃PW₁₂O₄₀, il se montre beaucoup moins sélectif, car le nombre de sites qui sont véritablement actifs dans la catalyse, sont des sites à faible acidité.

De même l'alkylation de para crésol par l'isobutylène est une réaction importante dans la synthèse des phénols antioxydants [29]. L'activité de H₃PW₁₂O₄₀ dans cette réaction est 4 fois supérieure à celle de H₂SO₄. L'alkylation de p-(t-butyl) phénol (TBP) par : le cyclohexène, le 1-hexène, le Styrene, ou de chlorure de benzyle est conduite en présence de H₃PW₁₂O₄₀ à une température comprise entre 373 – 423 K. L'alkylation avec le styrène donne le 2,6 dialkyl TBP avec une sélectivité de 90 % et une conversion de 100 %.

La spécificité d'activité des hétéropolyanions est beaucoup plus grande que celle de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ ou les Zéolites ; ceci ne peut être expliqué uniquement sur la base des propriétés acides. D'autres effets tel que l'accélération bifonctionnelle acide -base issue de la coopération des protons (acide) et polyanion (base) peuvent être évoquée.

Un modèle de réaction est proposé dans le schéma suivant : [29]



Il est bien démontré que la forte acidité (densité des sites acide élevée), comme elle active les sites électrophiles pour réaliser les réactions de substitution désirées, provoque aussi des réactions consécutives d'isomérisation et de désalkylation (comme des réactions réversibles), ce qui explique le taux de conversion très faible, et l'existence d'autres isomères [51].

Des expériences menées avec de l'éthanol comme agent d'alkylation du toluène, sur des zéolites pentasil de type ZSM-5 et ZSM-11, ont montré que les conditions optimales pour une bonne conversion étaient les suivantes: Température: 380 – 420 °C, VHS: 80–100 ($\text{g}_{\text{réactif}} / \text{g}_{\text{catalyseur}} \text{ h}^{-1}$) et un ratio Toluène/ Ethanol = 3/1. Dans ces conditions, le taux de conversion du toluène était de 13-15 % avec obtention de 14.3 – 14.8 % d'éthyltoluène dont 7.5 – 8 % de para éthyltoluène (55 – 58 % du mélange) [52].

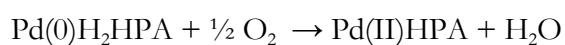
L'activité des différents catalyseurs (zéolite Bêta, composite méso / microporeux et Al- MCM- 41) sur l'alkylation du toluène avec du propylène augmente dans l'ordre : Al- MCM- 41 < composite < zéolite Bêta. Cette séquence montre clairement le rôle de la force des sites acides de Bronsted dans la réaction, en même temps que la diminution de transfert de matière avec la diminution de la taille du cristal zéolite [53].

Le prétraitement à des températures élevées peut provoquer une perte plus ou moins importante de la surface d'échange (comme c'est le cas de l'acide niobique ou de sel de phosphate) [40].

Les sels acides des hétéropolyanions se montre parait-il beaucoup plus efficient de la catalyse des réactions de substitution aromatique. Ainsi, Misono et Okuhara [54] ont démontré une activité plus élevée du sel acide insoluble de l'acide de tungstophosphorique dans l'alkylation des hydrocarbures aromatiques par les alcènes en milieu non polaire. Les sels, comme leurs parents acides, procèderaient par activation des chlorures d'alkyles ou des alcools, comme les acides minéraux. La différence entre les deux est que dans le cas des hétéropolyanions, l'intermédiaire cationique est beaucoup plus stable. L'anion résultant de la dissociation du sel $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ à une capacité plus grande pour stabiliser le carbonium plutôt que le simple oxoanion issue de sulfate ou de chlorate [54].

La vitesse de réoxydation du sel HPAs peut être augmenté par substitution des protons acides des HPAs par des cations de métaux de transition comme le Cu^{2+} ou Ni^{2+} . La stabilité de l'édifice est aussi accrue par cet échange. Mais, à la place du cuivre ou du nickel, on peut utiliser du palladium comme contre cation dans les sels d'HPAs. Ceci augmente fortement l'activité du catalyseur en s'additionnant aux composants redox dans un même édifice, assurant ainsi un contact direct entre le site palladium et l'HPA et facilitant par la même, le transfert des électrons

aux HPA. Lorsque le PdHPA est appliqué le cycle catalytique de l'alkylation peut être décrit comme suit :

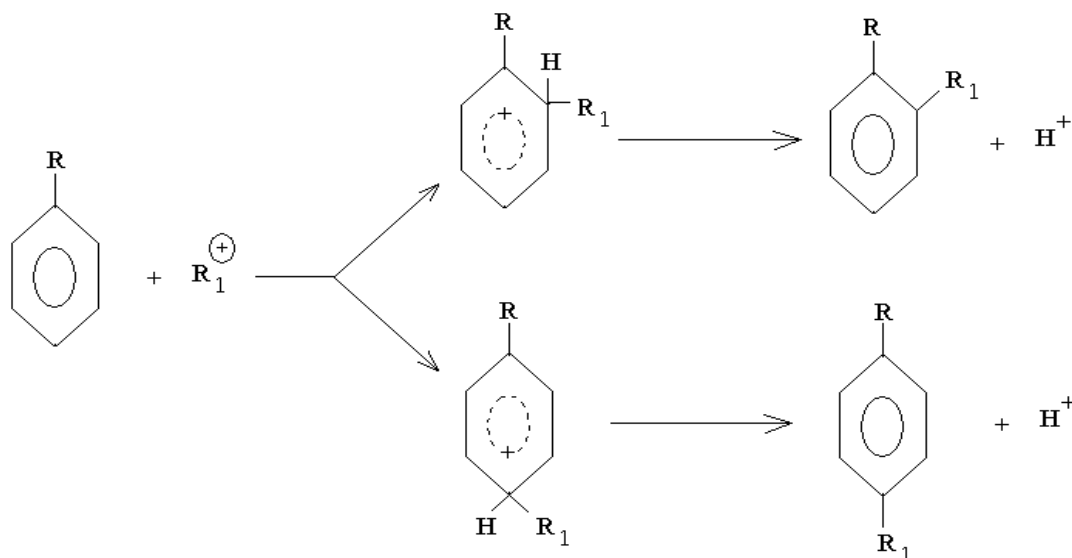


L'activité de tout les HPA et de leurs sels inférieurs à ceux imprégnés par du Pd est due à la lenteur de la réoxydation des HPA réduits. Cependant, le taux de réoxydation dépendra non seulement du palladium ou autre métal de transition, mais aussi des concentrations des réactifs et de la température de réaction. En optimisant donc les conditions de la réaction, le taux de réoxydation du catalyseur et, de là l'état stationnaire d'activité, peut être améliorée [55]

1.2.2. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de l'alkylation par les catalyseurs acides débute par la formation d'un ion carbonium par addition d'un proton au groupement -OH de l'alcool.

Ensuite, cet ion carbonium se fixe sur le noyau aromatique pour donner un complexe σ , principalement sur les positions ortho et para favorisées par leur charge électrique élevée lorsqu'il s'agit d'un alkylaromatique :



L'élimination d'un proton fournit l'aromatique alkylé, mais au cours de la réaction, des transferts d'alkyles peuvent avoir lieu au niveau du complexe σ et fournir par exemple l'isomère méta. Par ailleurs, l'existence du carbocation R^+ en présence de l'alcool favorise les réactions secondaires (isomérisation de position de la double liaison, polymérisations, etc.). En fait, le carbocation R^+ s'isomérisé avant l'addition au cycle et ceci, d'autant plus facilement que la réactivité de l'aromatique est plus faible [56].

CHAPITRE 2

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

2.1. Introduction

Bien que certains des acides soient commercialisés ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ...), il est préférable de les préparer au laboratoire, ou, au moins, de les recristalliser pour s'assurer de la pureté de l'espèce. Les acides commerciaux contiennent souvent un contre ion alcalin (tel que l'ion de sodium Na^+) comme impureté. De plus, les composés molybdiques doivent être conservés à froid (4 °C) pour ralentir toute dégradation partielle inévitable de l'acide.

Les composés massiques $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O et $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O , sont synthétisés au niveau de notre laboratoire sont caractérisés par des techniques physiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Il s'agira donc d'une simple vérification de la pureté de ces acides.

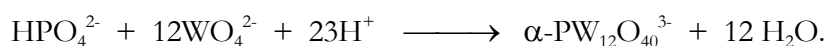
2.2. Préparation

La synthèse de l'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et de l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se fait en trois étapes essentielles :

- Préparation de l'hétéropolyanion en solution acide.
- Etape de purification par extraction à l'éther. L'hétéropolyacide est isolé en formant un complexe, plus dense que l'eau, est récupéré par décantation.
- Cristallisation à froid d'une solution aqueuse saturée. En ajoutant de l'eau à la phase complexe, l'hétéropolyacide repasse en phase aqueuse par évaporation de l'éther.

2.2.1.□. Hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 13 H_2O [9]

La préparation de l'acide 12-tungstophosphorique passe par synthèse du sel disodique $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, la réaction bilan de formation de l'anion s'écrit :



2.2.1.1. Préparation de $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$

On dissout 300 g de tungstate de sodium bihydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (= 0,9 mole) dans 300 cm³ d'eau chaude (aux environs de 80°C). On ajoute, goutte à goutte 15 cm³ d'acide orthophosphorique H_3PO_4 concentré à 85 % (14,8 M) ; le sel $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ précipite. Le volume est réduit par chauffage à ébullition douce (60 °C environ) à 1/3 du volume de la solution initiale. On laisse refroidir, on filtre et on essore.

Le sel obtenu est impur. On le dissout dans HCl 0,1 M (prévoir 400 à 500 cm³) et on laisse cristalliser. On obtient des cristaux blancs qu'on recueille par filtration, (hydrate à 13-14 molécules d'eau).

2.2.1.2. Isolement de l'acide

On dissout 100 g du sel $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13-14 \text{H}_2\text{O}$ dans 300 cm³ d'HCl 2 M et on extrait l'acide ainsi formé par l'éther (150 à 200 cm³) ajouté par portions en excès.

La phase lourde qui décante correspond au complexe étheré d'acide et d'eau. Une fois récupérée, on le dilue par un volume d'eau équivalent à la moitié de son volume. On agite légèrement pour l'évaporation de l'éther. On laisse l'acide se cristalliser de préférence à froid (4°C).

Après quelques jours, des cristaux incolores transparents se forment : hydrates à 29-30 H_2O , qui s'effleurissent à température ambiante sous air pour donner des cristaux d'aspect blanc opaque stables, à 13 molécules d'eau par unité de Keggin [5, 6, 9, 10, 27].

2.2.2. Caractérisation de hétéropolyacide massique $H_3PW_{12}O_{40}$

2.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge IR

L'analyse par spectroscopie IR est réalisée sur un appareil de type shimadzu FTIR série 8000

L'analyse de l'échantillon $H_3PW_{12}O_{40}$ a conduit au spectre de la figure 2.1 qui suit :

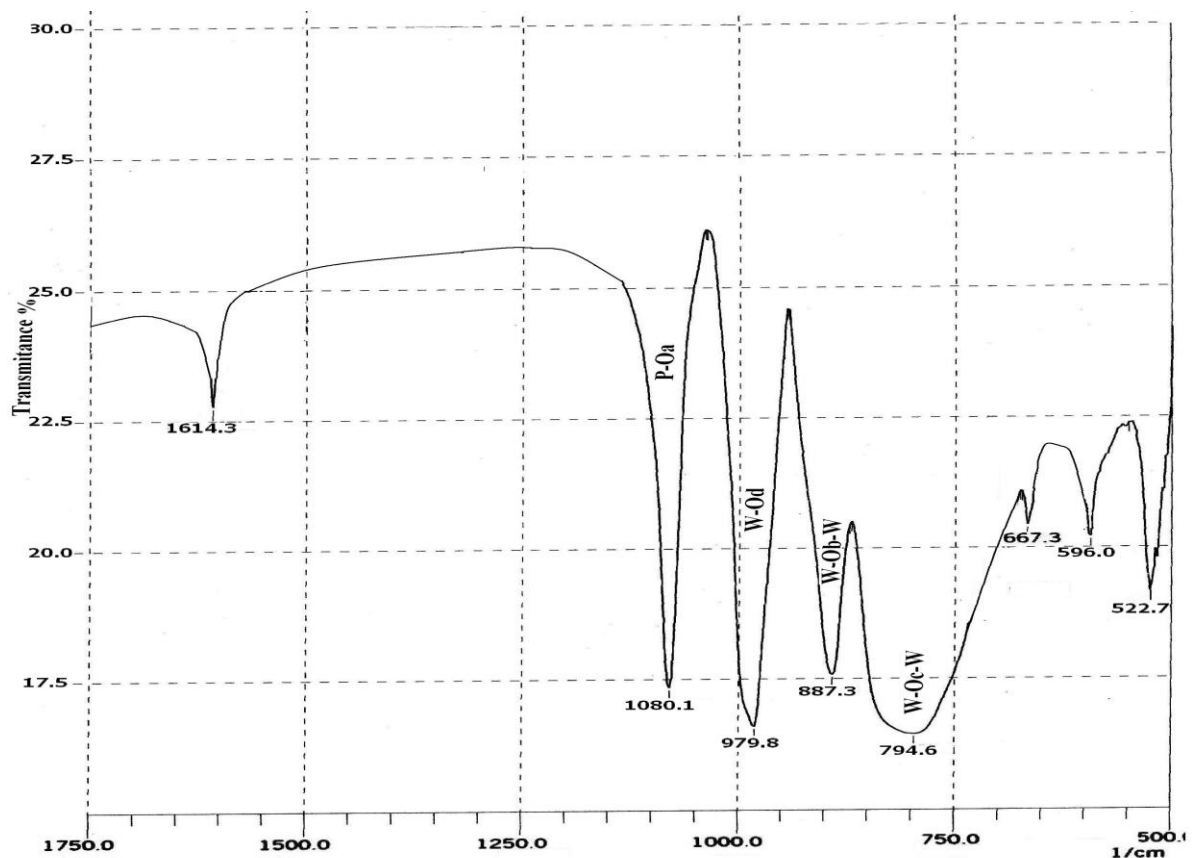


Fig.2.1 : Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$

. On repère d'après la figure 2.1, une bande caractéristique de la présence de l'eau d'hydratation ou celle du support (KBr), à $1614,3\text{ cm}^{-1}$ (δ_{H_2O}).

Pour l'échantillon $H_3PW_{12}O_{40}$, on observe les bandes à $1080,1$ et $979,8\text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation des liaisons P-O_a et W=O_d. Les bandes à

887,3 et 794,8 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibration asymétriques des ponts $\text{W-O}_b\text{-W}$ et $\text{W-O}_c\text{-W}$.

2.2.2.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre automatique de type philips X'pert pro (figure 2.2), avec une anticathode de cuivre donnant un rayonnement de longueur d'onde 1.54 Å, est piloté par un micro-ordinateur Dell Pentium III qui permet aussi le traitement des diffractogrammes. De plus une banque de données (JCPDS) permettant de comparer les diagrammes expérimentaux à ceux enregistrés dans cette banque.

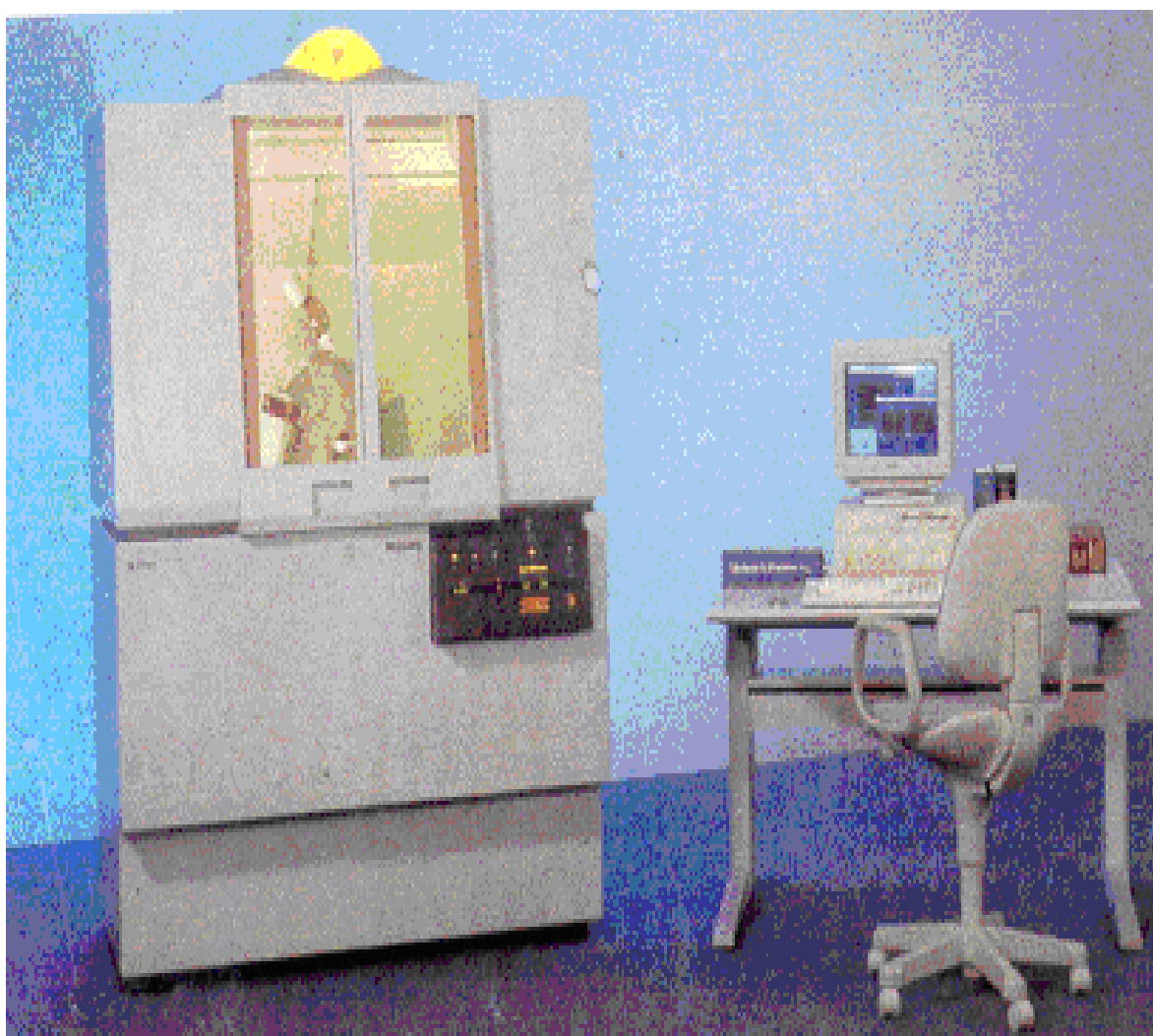


Figure 2.2 : Diffractomètre automatique Philips X'Pert pro

L'analyse de l'échantillon $H_3PW_{12}O_{40}$ a conduit au diffractogramme de la figure 2.3 qui suit :

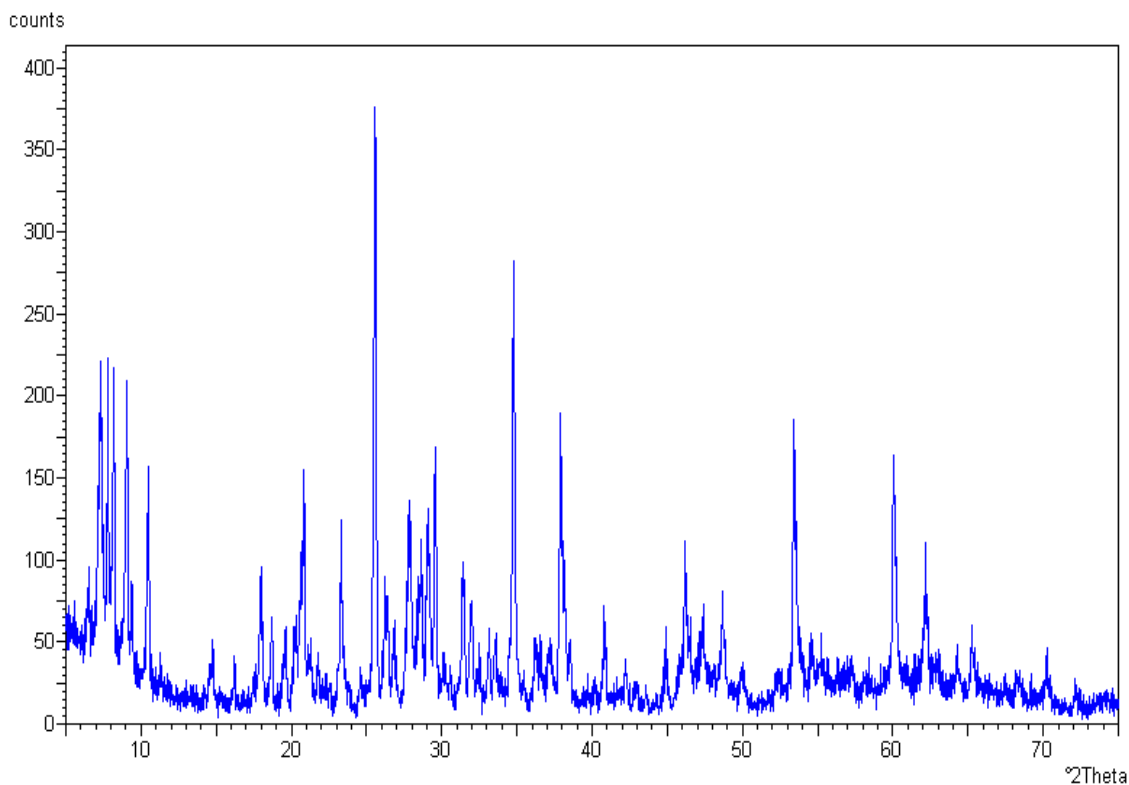


Figure 2.3 : Diffractogramme de l'hétéropolyacide $H_3PW_{12}O_{40}$

A température ambiante, les hétéropolyanions hydratés à 13 ou 14 H_2O cristallisent dans un système triclinique. La symétrie de la maille dépend fortement du degré d'hydratation. Toutefois ces acides, à leur plus haut degré d'hydratation (29- 30 H_2O) sont de symétrie élevée. C'est en particulier le cas de l'acide phosphomolybdique à 29 H_2O qui est de symétrie cubique (paramètre $a = 24 \text{ \AA}$).

Le diffractogramme de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ présenté par la figure 2.3 montre bien un bon taux de cristallinité, par référence à la littérature [29], l'acide $H_3PW_{12}O_{40}, 13 H_2O$ cristallise dans le système triclinique..

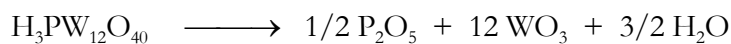
2.2.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'interprétation du comportement thermique est liée à la définition du type d'eau contenue dans l'hétéropolyacide : l'eau de cristallisation (hydratation) et l'eau de constitution (protons réalisant la neutralité de l'hétéropolyacide). Les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de suivre l'évolution de la perte d'eau d'un hétéropolyacide : l'eau de cristallisation s'élimine en dessous de 200°C, alors que l'eau de constitution est évacuée plus tardivement. La perte d'eau de constitution se fait bien évidemment après celle de l'eau d'hydratation c'est-à-dire après un passage par un composé anhydre.

Les analyses thermogravimétriques sous N₂ des catalyseurs solides ont été réalisées sur un appareil Perkin elmer (thermogravimetric analysis), dans une gamme de températures comprise entre 20 et 500°C, avec un gradient de montée en température égal à 2 °C/mn. Le débit d'azote purifié est fixé à 3 L.h⁻¹ et la masse de solide engagée correspond à une vingtaine de milligrammes à peu près.

La figure 2.4, représente le thermogramme du solide H₃PW₁₂O₄₀ · 13 H₂O, qui se divise en trois zones :

- Jusque 200 °C, on observe une perte de masse très importante, qui correspond à l'eau d'hydratation
- Dans la gamme de température de 200 à 440 °C une légère perte de masse est enregistrée, on obtient ainsi un composé anhydre H₃PW₁₂O₄₀
- Une perte plus importante a lieu entre 440 et 550 °C correspondant à la décomposition de l'hétéropolyacide en oxyde suivant la réaction :



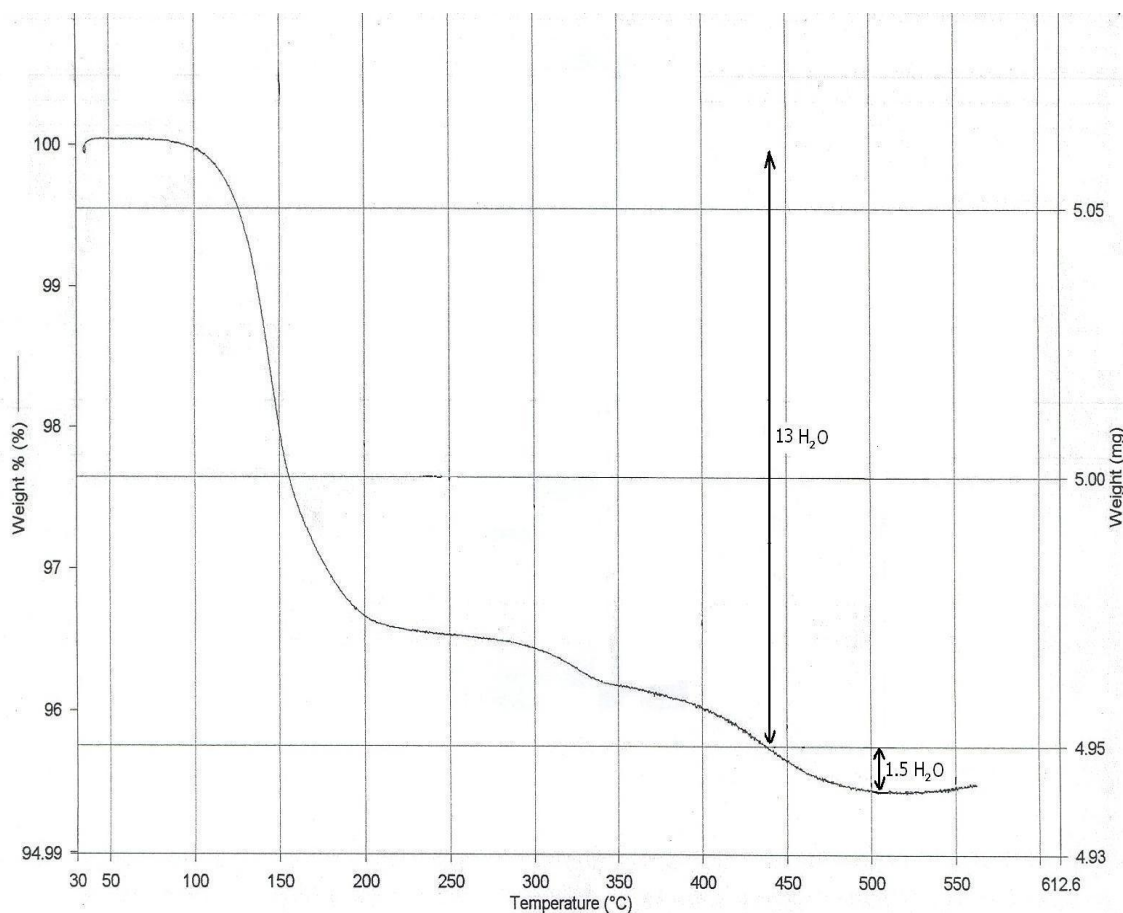
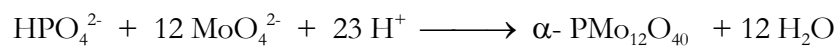


Figure 2.4 : Courbe ATG de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

2.2.3. Hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $13 \text{H}_2\text{O}$

La synthèse de l'acide 12-molybdophosphorique nécessite deux étapes : la synthèse du sel acide de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, puis sa redissolution par acidification à l'éther.

La réaction de formation de l'anion de Keggin (isomère α) s'écrit :



2.2.3.1. Préparation de $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [5, 7]

290,4 g de molybdate de sodium $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,2 mole) sont dissous dans 420 cm^3 d'eau ; à la solution sont ajoutés 6,8 cm^3 de H_3PO_4 à 85 % (14,8 M) (0,1 mole de P), puis 284 cm^3 d'acide perchlorique HClO_4 à 70 % (= 11,7 M, soit environ 3,3 moles). Au cours de l'acidification, la solution devient jaune et le sel disodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ précipite. On laisse ensuite la solution refroidir à température ambiante. Puis, le sel filtré est essoré. Pour la pureté du produit, il est conseillé de recristalliser le sel dans une solution d' HCl 0,1 M. Une fois les cristaux formés (sel hydraté à 13-14 H_2O (1), on les filtre puis on les conserve à froid, sous atmosphère sèche.

2.2.3.2. Isolement de l'acide

On dissout le sel disodique dans une solution d' HCl 2 M (environ 100 g du sel pour 400 cm^3 d' HCl 2 M), puis on extrait à l'éther (prévoir 200 cm^3) qu'on ajoute en plusieurs portions. Une couche lourde du complexe éther-acide-eau est alors formée au fond de l'ampoule à décanter (environ 240 à 260 cm^3), que l'on récupère et à laquelle on ajoute la moitié de son volume en eau. Une fois l'éther évaporé, on laisse cristalliser la solution à froid (4°C). Au bout de quelques jours, de gros cristaux jaunes transparents apparaissent : il s'agit de l'hydrate à 29 H_2O qu'on récupère par filtration. Ces cristaux sont instables en dehors de la solution. Ils s'effleurissent à l'air pour donner l'hydrate $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, jaune opaque, stable à la température ambiante. Pour éviter toute altération ultérieure de l'acide, il est préférable de le conserver au sec et à froid (4°C) [5, 6, 9, 10].

2.2.4. Caractérisation de hétéropolyacide massique $H_3PMo_{12}O_{40}$

2.2.4.1. Spectroscopie Infrarouge IR

L'analyse de l'échantillon $H_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisé a conduit au spectre infrarouge de la figure 2.5 qui suit :

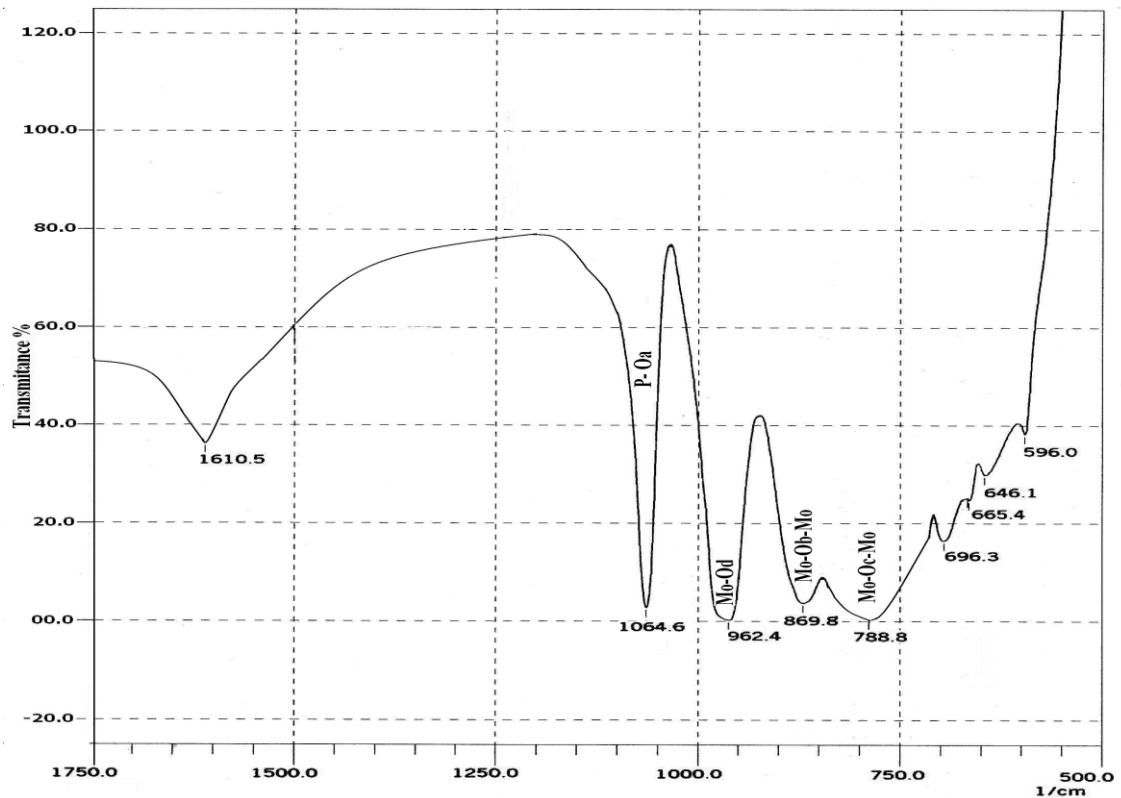


Figure 2.5 : Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$

Les fréquences de vibrations caractéristiques de cet hétéropolyacide sont très voisines des bandes décrites dans la littérature [11-15] et attribuées aux structures de Keggin. On distingue deux groupes de vibrations : le premier, situé dans la gamme de 1100 à 750 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques, le second groupe de vibration est situé dans la gamme inférieure à 600 , il correspond aux vibrations de déformation du squelette. [9,10]

Pour notre échantillon $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, on observe les bandes à $1064,6$ et $962,4\text{cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux modes de vibration d'élongation des liaisons P-O_a et M=O_d . Les bandes à $869,8$ et $788,8\text{cm}^{-1}$ sont caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ et $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$.

On repère dans la figure 2.5, une bande caractéristique de la présence de l'eau d'hydratation ou celle du support (KBr), à $1610,5\text{cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$).

2.2.4.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)

Le diffractogramme de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présenté par la figure 2.6, montre bien un bon taux de cristallinité, par référence à la littérature [29], la structure cristallographique de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40},13\text{H}_2\text{O}$ est triclinique

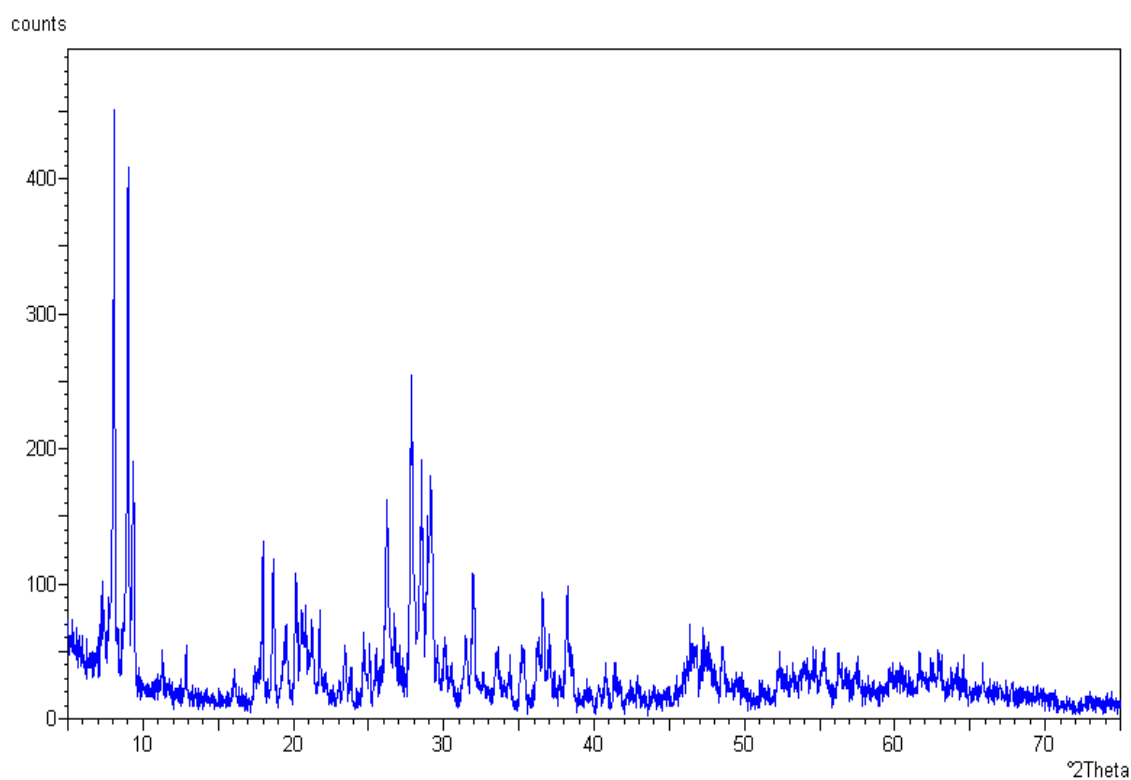


Figure 2.6 : Diffractogramme de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

2.2.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 2.7, représente le thermogramme du solide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, qui se divise en trois zones :

- Jusque 120 °C, on observe une perte de masse plus importante, qui correspond à l'eau d'hydratation
- Dans la gamme de température de 120 à 250 °C, on obtient un composé anhydre $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- Une perte plus importante a lieu entre 300 et 400 °C correspondant à la décomposition de l'hétéropolyacide en oxyde suivant la réaction :

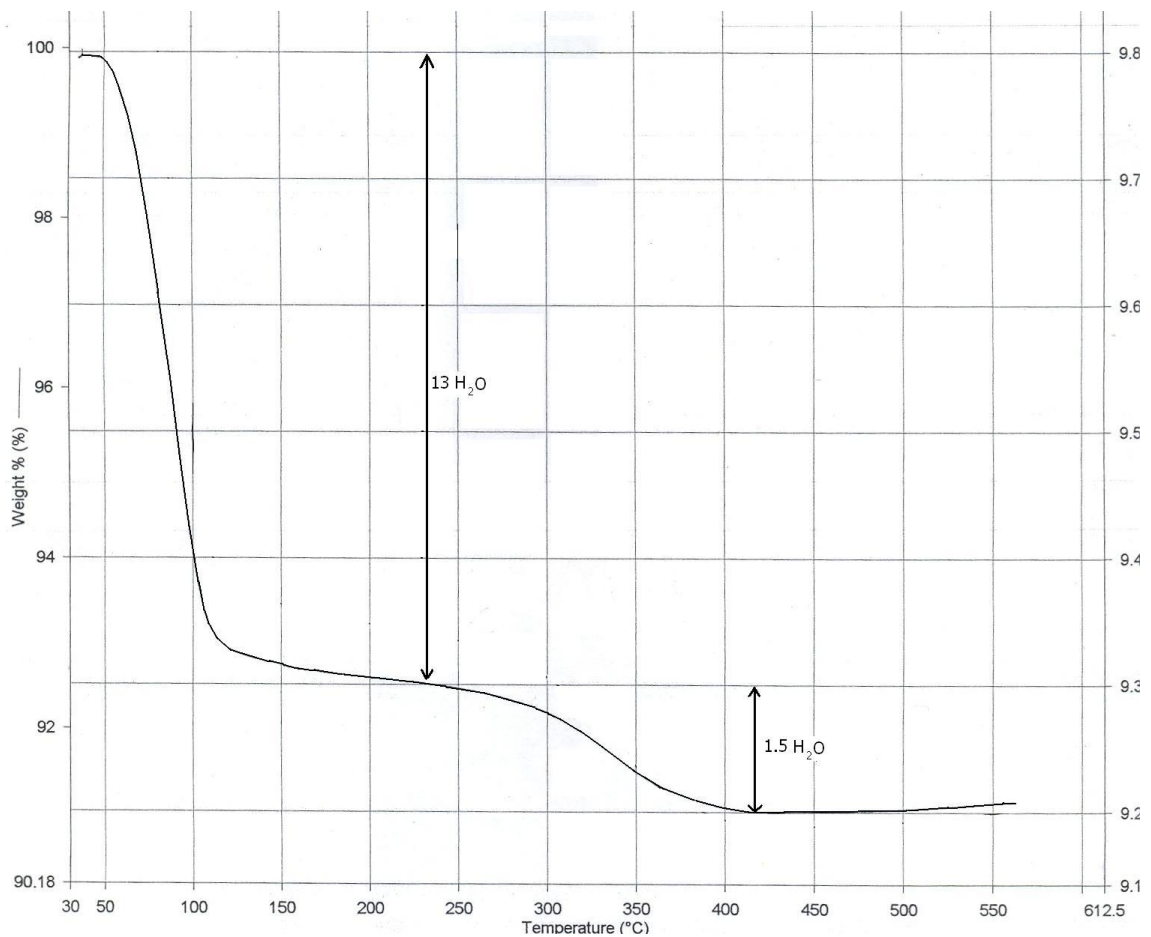
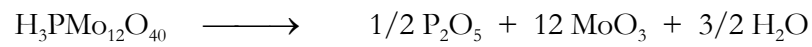


Figure 2.7 : Courbe ATG de l'hétéropolyacide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

2.2.5. Préparation des catalyseurs 1%Pd/H₃PW₁₂O₄₀ et 1%Pd/H₃PMo₁₂O₄₀

La synthèse de ces catalyseurs est réalisée en deux étapes :

2.2.5.1. Préparation de l'oxyde de palladium. [9]

Le chlorure de palladium est dissous dans l'eau de façon à obtenir des solutions à 0,5 mol. L⁻¹. Elles sont ensuite versées goutte à goutte mais rapidement dans la potasse 1,5 mol. L⁻¹ en excès, à température ambiante. Après obtention du mélange d'hydroxyde, la filtration est aussitôt effectuée sur un verre fritté à une trompe à eau. Le précipité est lavé plusieurs fois abondamment à l'eau distillée très chaude (90 °C). Il est impératif d'éliminer tous les ions potassium pouvant provenir de la base. En effet, ces ions, même présent en faible quantité peuvent jouer un rôle en catalyse ; lors de l'étape de réduction, les ions alcalins remontent en surface venant considérablement la perturber, et pouvant par exemple freiner la réduction du palladium. Après cette étape de lavage primordiale, le précipité est placé à l'étuve (90 – 100 °C) pendant 12 heures ; il est finalement broyé dans un mortier en agathe en vue d'obtenir une poudre fine. Ces solides sont calcinés à une température de 400 °C pendant 4 heures. La vitesse de montée en température étant de 100 °C. h⁻¹.

2.2.5.2. Imprégnation des hétéropolyacides

L'oxyde de palladium est déposé à une teneur de 1% sur les hétéropolyacides massiques par la méthode d'imprégnation. Cette méthode consiste à verser une quantité nécessaire de palladium sur les hétéropolyacides préalablement mouillés à l'eau distillée. Les mélanges ainsi obtenus sont mis sous agitation à une température de 60 °C jusqu'à évaporation de l'eau, le séchage est ensuite poursuivi à l'étuve [9].

2.2.6. Caractérisation des catalyseurs 1% Pd/H₃PW₁₂O₄₀ et 1% Pd/H₃PMo₁₂O₄₀

2.2.6.1. Spectroscopie Infrarouge IR

Les figures 2.8 et 2.9 donnent les spectres infrarouges obtenus respectivement pour les catalyseurs 1 % Pd / H₃PW₁₂O₄₀ et 1 % Pd / H₃PMo₁₂O₄₀

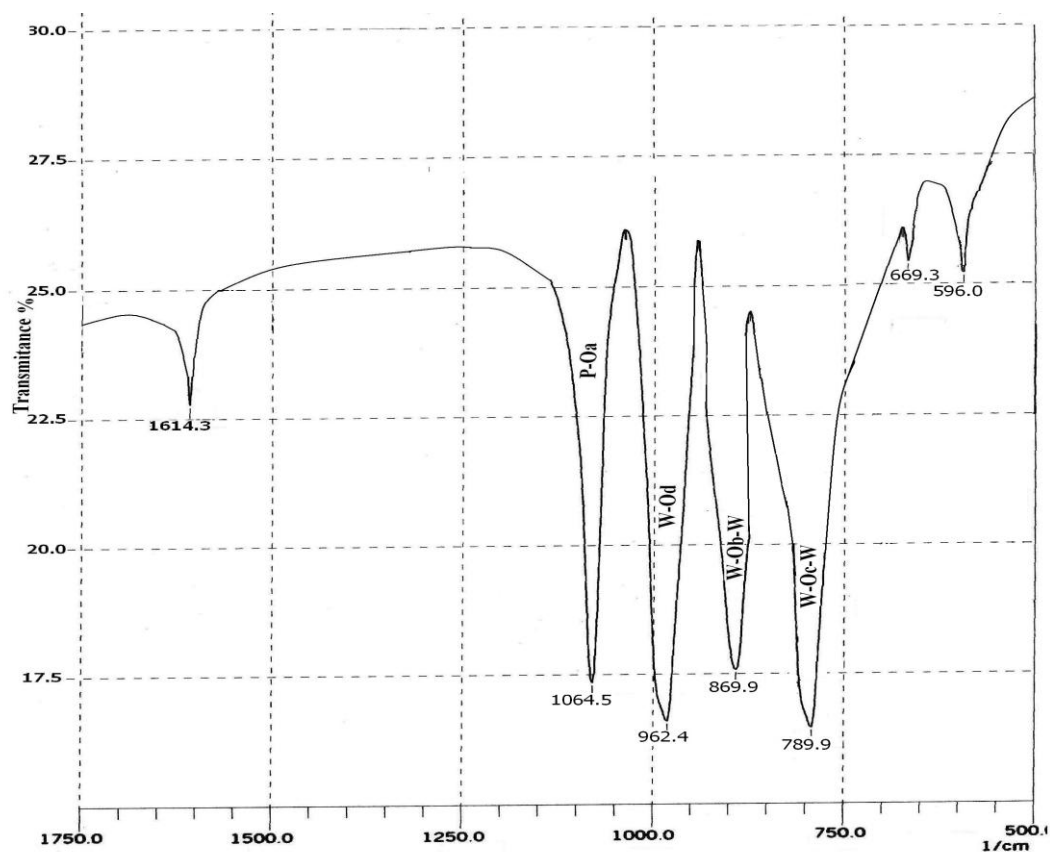


Figure 2.8 : Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide 1 % Pd / H₃PW₁₂O₄₀

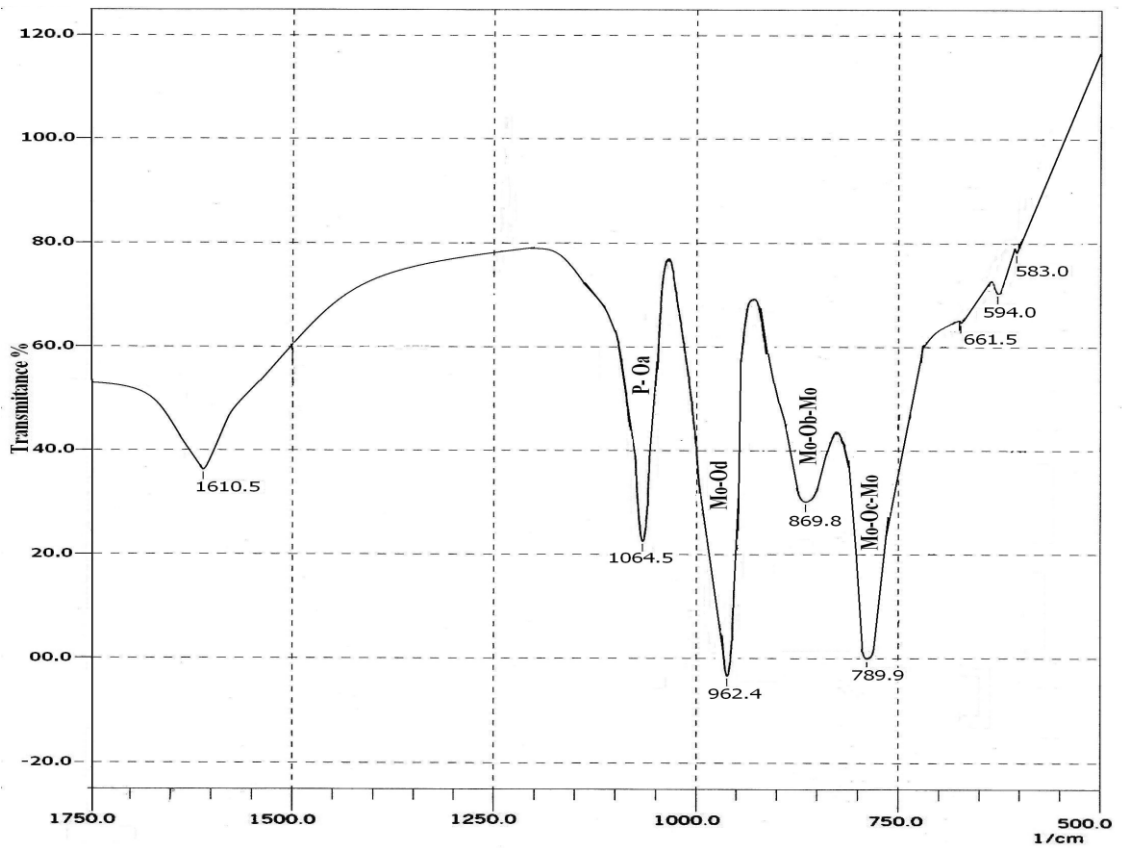


Figure 2.9 : Spectre infrarouge de l'hétéropolyacide 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Ces spectres montrent que l'allure des hétéropolyacides est conservée avec ses raies caractéristiques. On remarque par contre dans le cas du $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ un décalage vers les valeurs inférieures après l'imprégnation du palladium, ce qui n'est pas remarqué dans le cas du $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ où les raies restent pratiquement les mêmes. Cette différence pourrait être expliquée par le type d'interaction, différent entre le tungstène et le palladium d'une part et le molybdène et le palladium d'autre part.

2.2.6.2. Diffraction de rayons X sur poudre (DRX)

Les figures 2.10 et 2.11 donnent les diffractogrammes obtenus. Ces diffractogrammes montrent la présence du palladium mais avec des pics peu intenses dû à la faible quantité de ce dernier (1%).

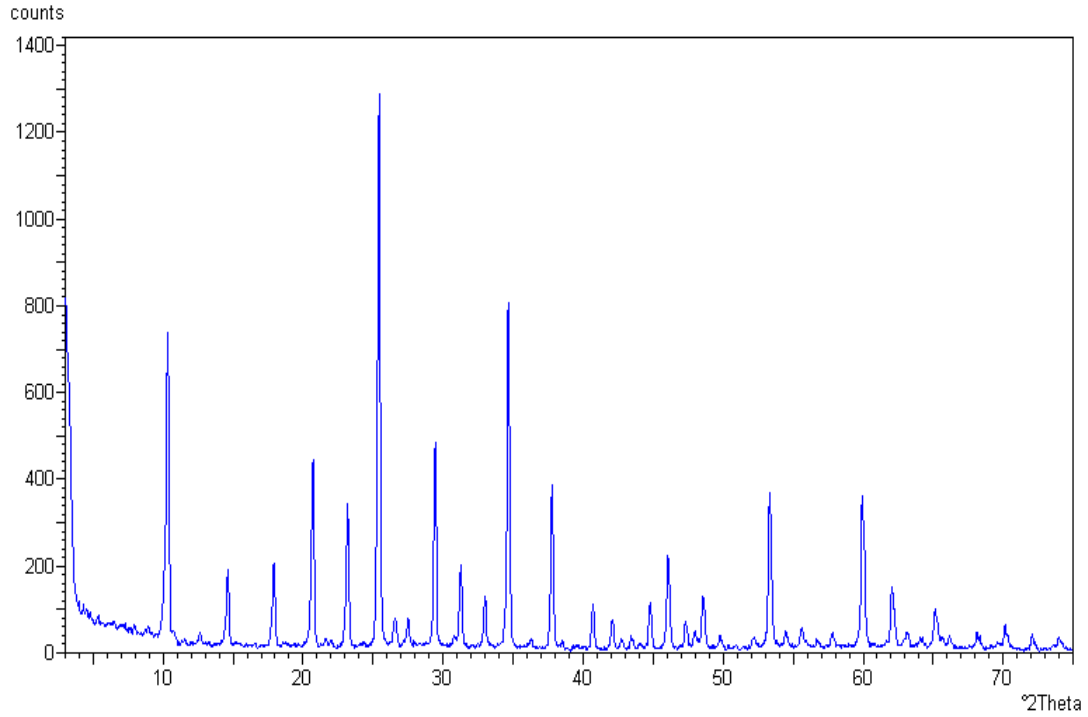


Figure 2.10 : Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1 % Pd / H₃PW₁₂O₄₀

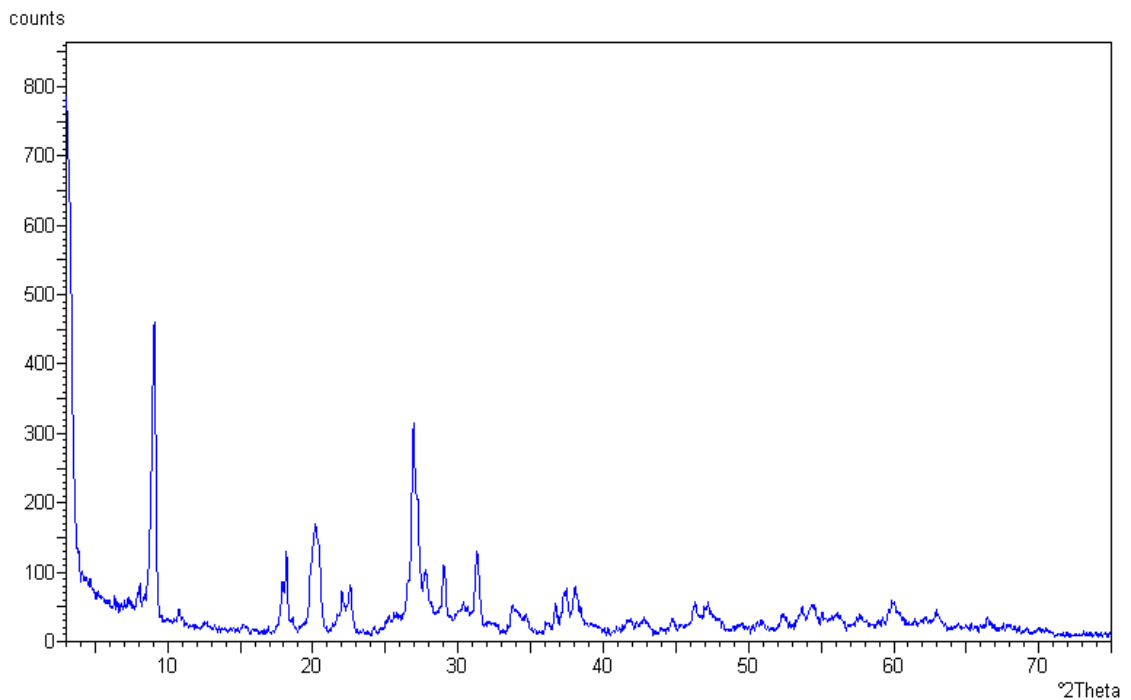


Figure 2.11 : Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1 % Pd / H₃PMo₁₂O₄₀

CHAPITRE 3

MONTAGE EXPERIMENTAL ET ANALYSE DES PRODUITS DE LA REACTION

3.1. Montage expérimental

Le montage expérimental schématisé par la figure 3.1, comporte un réacteur dynamique à lit fixe (1) en verre pyrex placé à l'intérieur d'un four tubulaire (2), régulé à la température souhaitée à l'aide d'un régulateur de température. Le réacteur est alimenté en réactifs (Méthanol et toluène) à l'aide d'un perfuseur (3) comportant un moteur électrique qui déplace un piston de seringue avec des débits réglables. Les produits de la réaction sont recueillis sous forme liquide après leur passage à travers un condenseur (4) plongé dans un cristalliseur rempli de glace. Ces produits sont analysés par CPG.

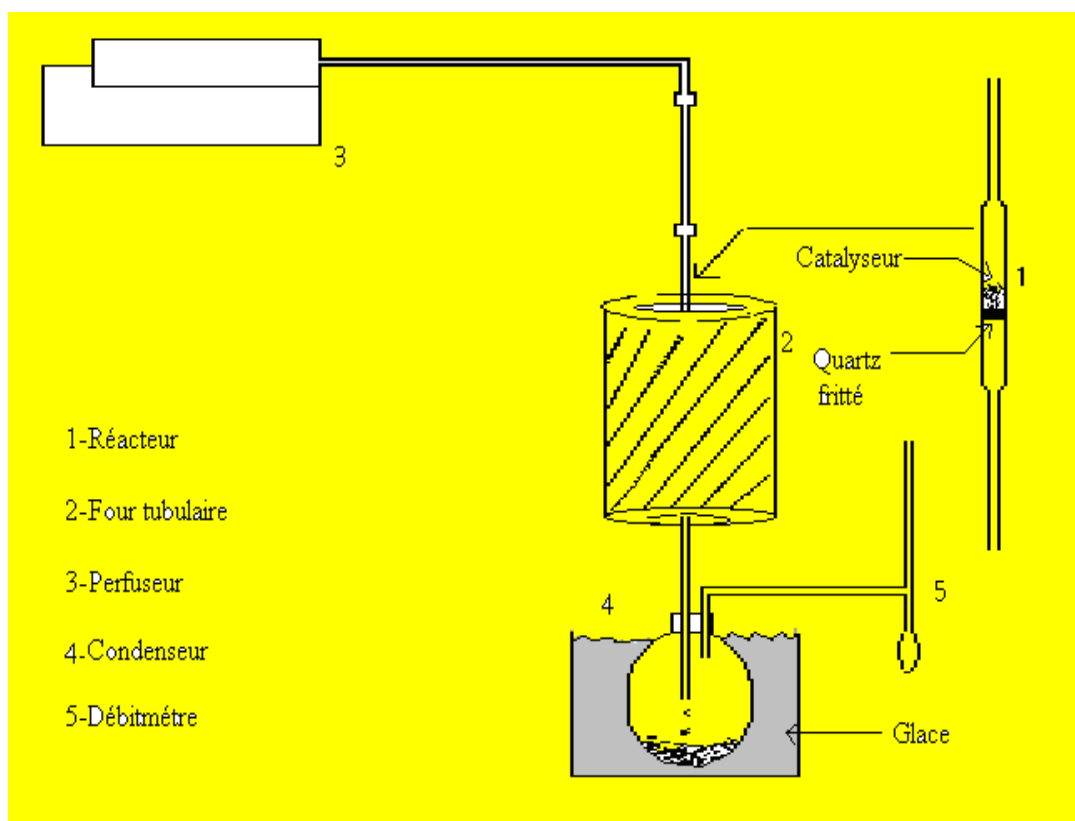


Figure 3.1 : Montage expérimental

3.2. Analyse chromatographique

L'analyse quantitative des différents produits se fait à partir des surfaces des pics chromatographiques, qui sont proportionnelles aux masses des produits. Etant donné que le détecteur n'a pas la même sensibilité vis-à-vis de chaque produit, ces surfaces sont ensuite corrigées par le facteur de Dietz [56].

Le nombre de moles d'un composé i est donné par : $n_i = \text{surface délivrée par le détecteur} / \text{facteur de réponse molaire } (i)$

$$n_i = \frac{S_i}{M_i \times K_i}$$

Avec : Facteur de réponse molaire $(i) = \text{masse molaire} \times \text{facteur de Dietz}$

S_i : Surface du pic

K_i : Facteur de proportionnalité qui dépend de la réponse du détecteur au composé i , qu'on appelle "facteur de réponse" ou "facteur de dietz".

3.3. Méthode de calcul

Connaissant les facteurs de réponse (K_i) et la masse de la solution récupérée après réaction, il est possible de déterminer le taux de transformation de chaque produit ainsi que sa sélectivité, et le taux de transformation global de la réaction.

Connaissant également le débit d'entrée en réactifs, on déduit l'activité spécifique des catalyseurs.

Les définitions des différentes grandeurs utilisées sont les suivantes :

- Taux de transformation globale ou la conversion : C'est la fraction du réactif R consommé.

$$TTG = \frac{\sum_i N_i}{N_0} \times 100 = \sum_i TT_i = \left(\frac{N_0 - N_r}{N_0} \right) \cdot 100$$

- Taux de transformation d'un produit "i": C'est la fraction du réactif R introduit qui s'est transformé en produit i.

$$TT_i = \frac{N_i}{N_0} \times 100 .$$

La sélectivité d'un produit "i" : C'est la fraction du réactif R consommé qui s'est transformé en produit i.

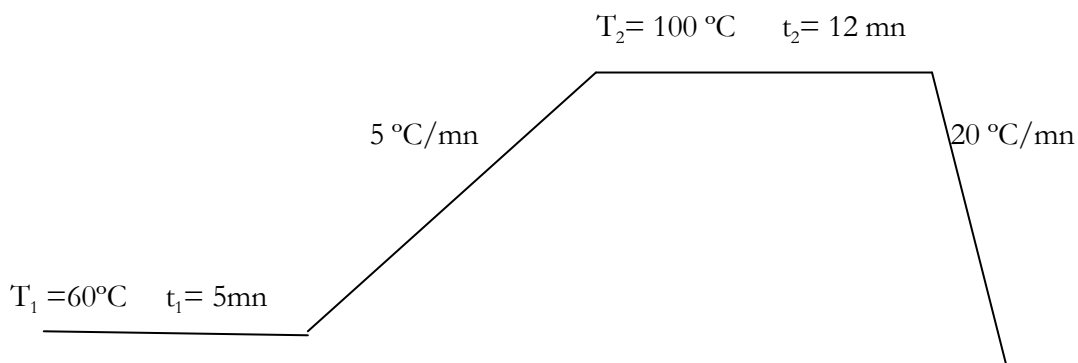
$$S_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \times 100 = \frac{TT_i}{TTG} \times 100..$$

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe à ionisation de flamme (FID). L'appareil utilisé est un model SHIMADZU « GC-17 A » relié à un intégrateur enregistreur. La colonne utilisée est une colonne capillaire PERICHROM de longueur 25 m, de diamètre interne 0.22 mm et diamètre externe de 0.35 mm, remplie d'une phase stationnaire CP WAX 57 CB (film liquide mince de 0.21 μm).

Les conditions chromatographiques sont :

- Pression du gaz vecteur (N_2) : 75 KPa
- Température du détecteur : 250 °C
- Température de l'injecteur : 250 °C

- Température du four programmée :



- Mode d'injection : Split

Avec ces conditions opératoires, nous avons effectué un étalonnage interne de l'appareil. Pour ce là, on a préparé une solution étalon composée du Toluène, Méthanol et les produits susceptibles de se former lors de la réaction catalytique. Un volume de 0,1 microlitre de chaque solution est injecté à l'aide d'une micro seringue. Les temps de rétention, les surfaces des pics et les facteurs de réponse sont rapportés dans le tableau 3.1 et le chromatogramme de la solution étalon obtenu est représenté dans la figure 3.2.

Tableau 3.1 : Paramètres d'étalonnage du chromatographe

Composé	Masse (μg)	Nombre de moles (μmol)	Surface	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse relatif (K_i)
Méthanol	79,10	2,47	85293	1,22	0,33
Benzène	87,90	1,12	284443	2,18	0,99
Toluène	87,00	0,94	284547	3,73	1,00
Méta xylène	86,00	0,81	41546	6,63	0,15
Para xylène	86,00	0,81	180877	7,03	0,64
Ortho xylène	88,00	0,83	45824	7,93	0,16

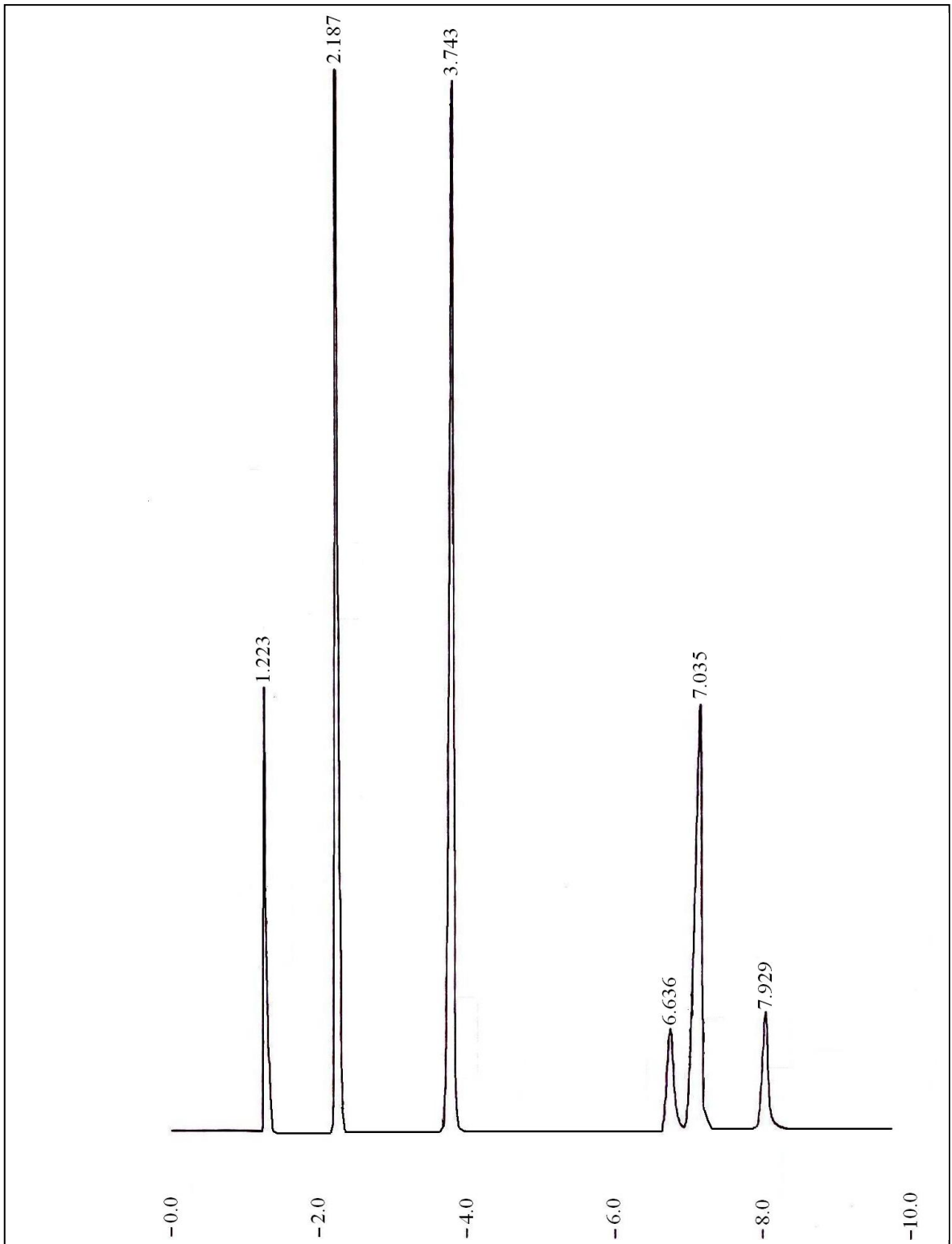


Figure 3.2 : Chromatogramme de la solution étalon

CHAPITRE 4

ALKYLATION DU TOLUENE PAR L'ALCOOL METHYLIQUE

4.1. Introduction

D'après la littérature, il apparaît que l'activité catalytique observée pour les hétéropolycomposés dans la réaction d'alkylation des aromatiques, particulièrement dans l'alkylation du toluène, est une activité majoritairement acide dans le domaine de température des prétraitements thermiques usuellement utilisés. Ce comportement est plus net dans le cas des hétéropolycomposés de tungstène. Les hétéropolycomposés molybdiques manifestent, en effet, la double fonction acide et réductrice. Toutefois le caractère acide reste dominant et le caractère réductible ne se manifeste que sous des conditions appropriées.

4.2. Test catalytique de la réaction d'alkylation

Le montage expérimental du test catalytique de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol est présenté dans le chapitre 3.

Nous avons mesuré l'activité catalytique des hétéropolyacides massiques $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ tels que synthétisés et caractérisés dans le chapitre 2.

Nous avons étudié :

- L'effet du débit volumique des réactifs
- L'effet de la température de réaction
- L'effet de la température de réduction

Nous avons également examiné l'effet de palladium sur l'activité catalytique des catalyseurs réduits 1% Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1% Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Dans tous les tests catalytiques, nous avons utilisé une masse du catalyseur de 250 mg déposée dans un réacteur à lit fixe en quartz, sur laquelle s'écoule le mélange réactionnel composé de toluène (Fluka) et d'alcool méthylique (Merck), avec un rapport équimolaire.

Les catalyseurs massiques $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ non réduits ont été prétraités par un courant d'azote (10 ml/mn) pendant 2 heures avant la réaction d'alkylation.

Les produits de la réaction sont récupérés au bout de 15 minutes puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

4.2.1. Détermination des propriétés catalytiques de $H_3PW_{12}O_{40}$ et de $H_3PMo_{12}O_{40}$

4.2.1.1. Effet du débit des réactifs

Pour définir le domaine où les processus diffusionnels sont négligeables, la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol est étudiée à différents débits de réactifs à la température de réaction de 350 °C pour $H_3PW_{12}O_{40}$ et 375 °C pour $H_3PMo_{12}O_{40}$.

Les résultats de l'évolution du taux de conversion global en fonction de l'inverse du débit ($1 / F$), sont illustrés par la figure 4.1

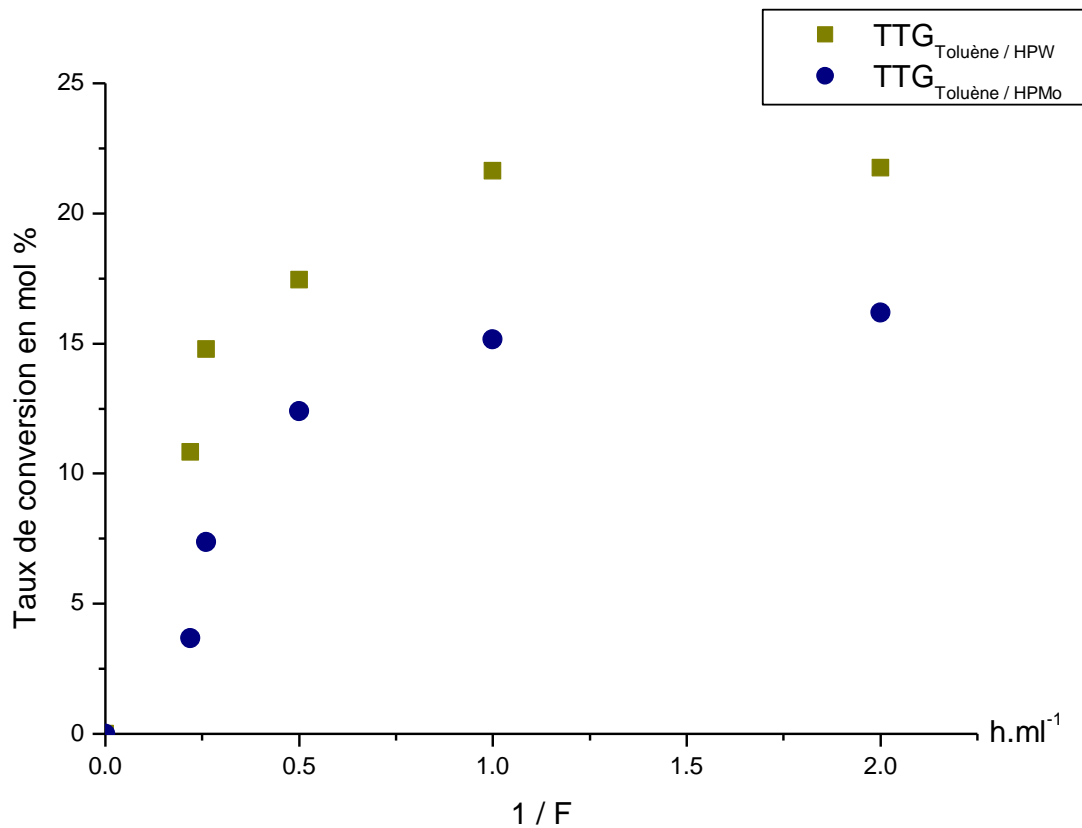


Figure 4.1 : Evolution du taux de conversion en fonction de l'inverse du débit volumique de mélange réactionnel sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

On remarque dans le cas du catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, que le taux de conversion global augmente inversement avec le débit, il atteint sa valeur maximale (autour de 22 % en mol) pour un débit de 1 ml.h^{-1} ; lorsque le débit diminue ($1/F$ augmente) le taux de conversion devient constant.

Dans le cas du catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$, le taux de conversion augmente aussi inversement avec le débit. Il atteint sa valeur maximale (environ 15 % en mol) pour un débit de 1 ml / h , pour ensuite se stabilise lorsque le débit diminue encore.

Dans les deux cas, on observe donc une proportionnalité du taux de conversion global avec le temps de séjour des réactifs dans le réacteur. Ceci indique l'importance du temps de contact de ces réactifs avec le catalyseur. Les portions linéaires des courbes $TTG = f(1/F)$ passant par l'origine traduisent la prédominance des phénomènes chimiques par rapport aux phénomènes de diffusion extra et intra granulaires qui sont négligeables dans le domaine des temps de contact correspondants ($0 < 1/F < 1 \text{ ml.h}^{-1}$). Au-delà, de ce domaine les phénomènes de diffusion deviennent de plus en plus importantes et se traduisent par un taux de conversion qui n'évolue pas.

La conversion de toluène sur chacun des catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, conduit aux différents isomères du xylène dont leurs sélectivités sont illustrées dans la figure 4.2.

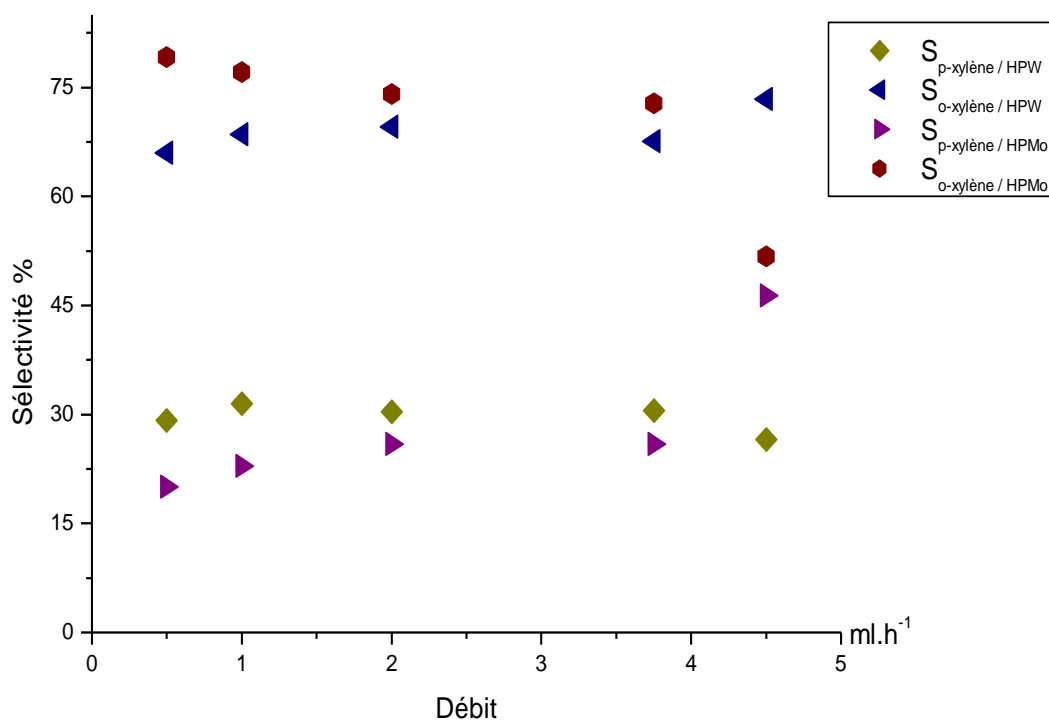


Figure 4.2 : Evolution des sélectivités en fonction de débit volumique du mélange réactionnel sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

Les résultats obtenus de la réaction d'alkylation effectuée sur le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, nous permettent de constater qu'aux différents débits les sélectivités enregistrées restent pratiquement stables. L'isomère ortho xylène reste toujours prédominant (autour de 70 %) suivi par l'isomère para xylène (autour de 30 %). Des traces de méta xylène et de benzène sont enregistrées. Ces résultats montrent, qu'à une température donnée de la réaction, si le taux de conversion est influé par le débit, les différentes sélectivités restent par contre indépendantes de ce dernier. Les mécanismes réactionnels conduisant aux différents isomères, restent les mêmes et ne sont donc pas influencés par le débit des réactifs.

Les mêmes observations sont faites sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$ sauf que pour ce cas là, la sélectivité en ortho xylène est légèrement plus importante (autour de 75 %) et celle du para xylène plus faible (autour de 25 %).

4.2.1.2. Effet de la température de réaction

Le taux de conversion de la réaction a été mesuré dans un intervalle de température compris entre 300 °C et 400 °C, avec un débit volumique constant égal à 4,5 ml.h⁻¹, où les phénomènes de diffusion extra et intra granulaires sont négligeables

Les principaux produits de la réaction restent le para xylène et l'ortho xylène.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.3 qui suit :

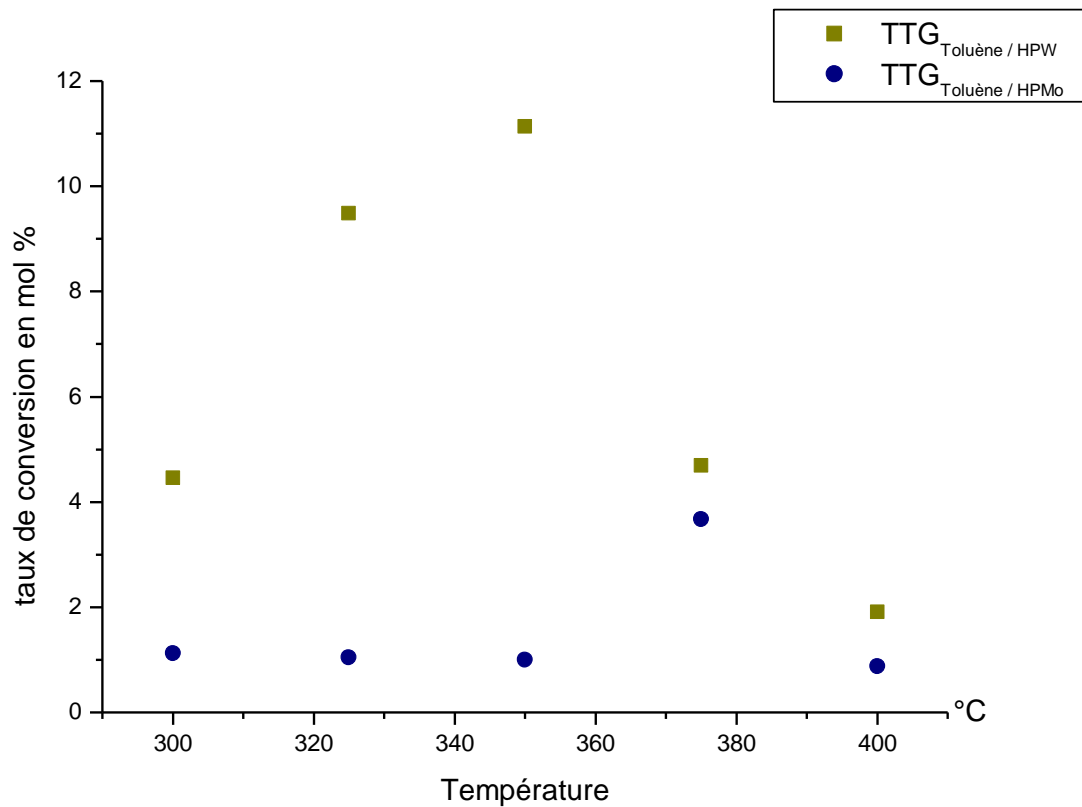


Figure 4.3 : Evolution du TTG en fonction de la température de réaction d'alkylation sur les catalyseurs H₃PW₁₂O₄₀ et H₃PMo₁₂O₄₀ (Débit des réactifs : 4,5 ml/ h)

Avec le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, le TTG est inférieur à 5 % en mol à la température de 300 °C. Le TTG augmente ensuite avec la température de réaction pour atteindre sa valeur maximale à la température de 350 °C (11,2 % en mol). On observe ensuite une chute de ce TTG avec l'augmentation de température de réaction.

Cet essai montre l'existence d'une température optimale de l'ordre de 350 °C pour laquelle le TTG est maximal.

Avec le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, le taux de conversion est nettement plus faible que dans le cas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, on observe un TTG constant jusqu'à une température de 350 °C, qui augmente légèrement ensuite avec la température de réaction. A la température 375 °C, il atteint la valeur de 4 % en mol environ. Au-delà de cette température, la conversion chute.

Le rendement en produits de la réaction (para xylène et ortho xylène) évoluent dans le même sens que le taux de conversion global. Des traces de benzène et de méta xylène sont observées.

L'acidité étant un facteur clef dans les substitutions électrophiles, il paraît logique de voir des taux de conversion plus élevés avec le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ qu'avec le $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, puisque l'acidité du premier est nettement plus grande [9, 29, 33, 34]. D'autre part, les températures élevées dans les réactions chimiques sont un autre facteur favorisant l'obtention des produits désirés, étant donné qu'elle augmentent l'entropie du système, et donc la probabilité de contact entre les réactants aboutissant ainsi à l'apparition des produits, sans cependant dépasser certaines valeurs propres à chaque réaction. Pour ce qui est de notre cas, les températures maximales notées sont, 350 °C pour le $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 375 °C pour le $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$; au-delà desquelles, on observe une chute du TTG. Ceci peut être expliqué par le comportement thermique de ces hétéropolyacides.

Les résultats obtenus sur chacun des deux catalyseurs ont été exploités pour calculer les sélectivités des différents de la réaction. Les résultats obtenus sur la figure 4.4, qui suit

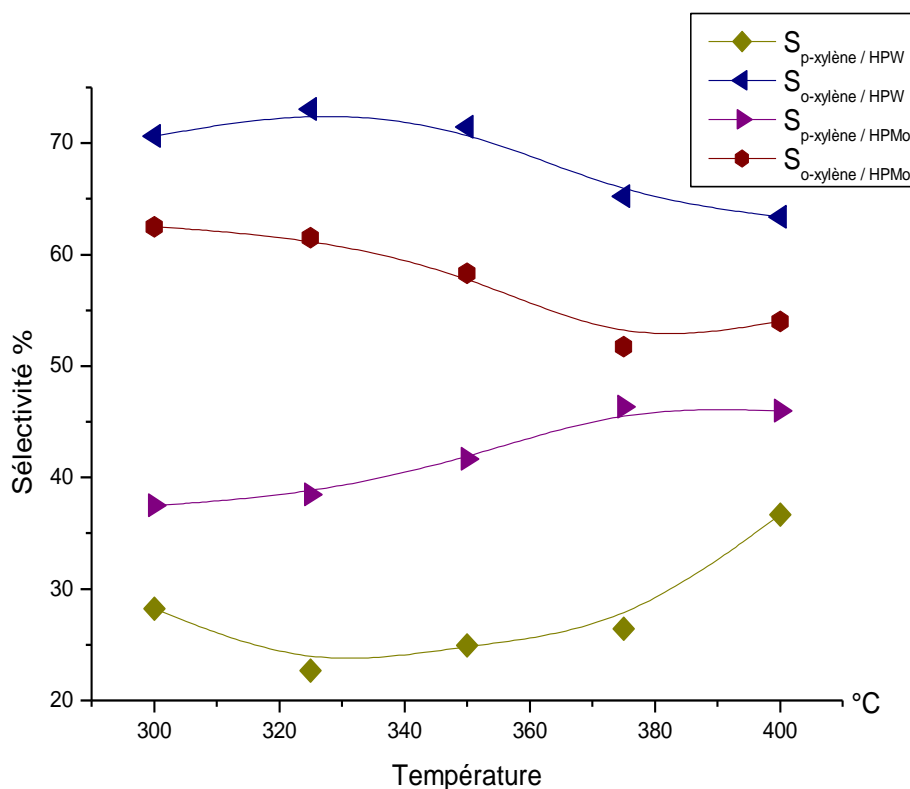


Figure 4.4 : Evolution de la sélectivité en fonction de la température de réaction d'alkylation sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

Avec le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, et dans l'intervalle de température de réaction de 300 °C à 350 °C, on remarque un état stationnaire de la sélectivité pour l'ensemble des produits de réaction d'alkylation réalisée sur le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, avec une sélectivité accrue pour l'isomère ortho xylène ($\approx 70\%$) suivi par l'isomère para xylène ($\approx 27 - 28\%$) et une sélectivité très faible pour l'isomère méta xylène (2 – 3 %). Les traces de benzène restent non significatives. Lorsque la température de réaction augmente, la sélectivité en para xylène augmente (autour de 37 %) au détriment de l'ortho xylène (autour de 63 %).

Avec le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$, pour les températures inférieures à la température 350 °C, on observe également des sélectivités relativement constantes en ortho xylène (environ 60 %) et de para xylène (environ 38 %). Lorsque la température de réaction augmente, la sélectivité en ortho xylène a tendance à diminuer en faveur de celle du para xylène. La sélectivité en méta xylène est très faible (1 à 2 %) et des traces de benzène sont enregistrées.

Le changement de sélectivité en plus de la chute de TTG pour $H_3PMo_{12}O_{40}$ suggère sa dégradation ce qui est confirmée par l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui précise que cet acide est dégradé à des températures supérieures à 375 °C. Contrairement au premier, $H_3PW_{12}O_{40}$ montre des faibles variations pour les sélectivités, vu que sa stabilité thermique relativement élevée par rapport au catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$

L'orientation préférentielle de la réaction vers la production d'ortho xylène peut s'expliquer par le fait que la structure de Keggin lorsqu'elle est stable, imposerait probablement une fixation privilégiée du substrat qui fera que la substitution électrophile sur le toluène est orientée préférentiellement en position ortho. La perte partielle de cette structure à température élevée laissera agir le catalyseur librement et, de ce fait préférera la position para qui est moins encombrée.

4.2.1.3. Effet de la température de réduction

L'effet de la température de réduction des hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ a été également étudié. Pour cela, on a procédé à la réduction de nos catalyseurs par un courant d'hydrogène avec un débit de 10 ml.mn^{-1} , à différentes températures de prétraitement entre 300 °C et 360 °C. Durant une fois le prétraitement est terminé, le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur avec un débit de 1 ml.h^{-1} . La température de réaction est fixée à 350 °C pour le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$ et 375 °C pour le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$.

La figure 4.5, donne l'évolution du taux de conversion global en fonction de la température de réduction des catalyseurs

Avec le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$ on note que le taux de conversion augmente avec la température de réduction. Ce dernier atteint sa valeur maximale pour une température de réduction de 315 à 320 °C. Le taux de conversion diminue ensuite rapidement lorsque la température de réduction augmente. Contrairement au catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, la réduction du

catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$ entraîne une baisse continue du TTG avec l'augmentation de la température de réduction. Néanmoins et par rapport au catalyseur non réduit qui présentait un taux de conversion de l'ordre de 15 % en mol pour une température de réaction 375 °C et un débit de 1 ml/ h, $H_3PMo_{12}O_{40}$ réduit à 300 °C conduit à l'alkylation du toluène avec une conversion de 30 % en mol. Donc il y a un effet positif très marqué de la réduction à 300 °C de $H_3PMo_{12}O_{40}$ sur ses propriétés catalytiques d'alkylation

Avec le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, le taux de conversion mesuré lorsque ce dernier n'est pas réduit est de l'ordre de 22 % en mol. Le traitement sous flux d'hydrogène à 300 °C conduit à un catalyseur avec la même conversion. Autrement dit, la réduction à 300 °C de $H_3PW_{12}O_{40}$, n'a aucun effet sur ses propriétés catalytiques. La réduction à 315 – 320 °C, améliore par contre le taux de conversion puisque ce dernier passe de 22 à 26 % en mol

On voit donc que ces deux catalyseurs ont un comportement différent lors de leur traitement sous flux d'hydrogène. Il est la conséquence directe des propriétés redox des hétéropolyanions qui d'après Misono [8], favorisent la réduction « des oxygènes d'un même groupement métallique Oc et des oxygènes terminaux reliés à un seul atome métallique par une double liaison Od » en H_2O et la création de lacunes électroniques supplémentaires. L'acidité de Lewis des deux catalyseurs se trouve ainsi considérablement augmentée par réduction, expliquant l'augmentation des TTG dans le cas des deux catalyseurs. D'autre part, les propriétés redox évoluant dans le sens inverse des propriétés acide – base, et suivant :

$V > Mo > W$ [8- 10, 17, 33, 23- 25, 36- 39], ce qui expliquent clairement les TTG subitement élevé avec le $H_3PMo_{12}O_{40}$ par rapport aux TTG avec le $H_3PW_{12}O_{40}$.

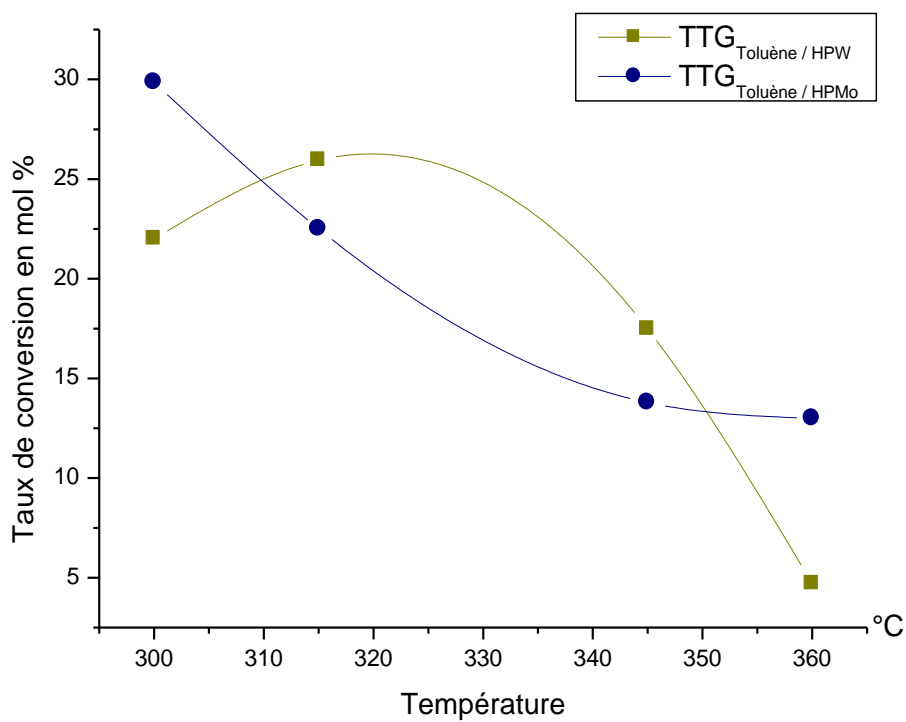


Figure 4.5 : Effet de la température de réduction des catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ sur le taux de conversion de la réaction d'alkylation

A ce stade, il est intéressant de voir l'évolution des rendements en produits de la réaction.

La figure 4.6 illustre l'évolution de ces rendements en fonction de la température de réduction

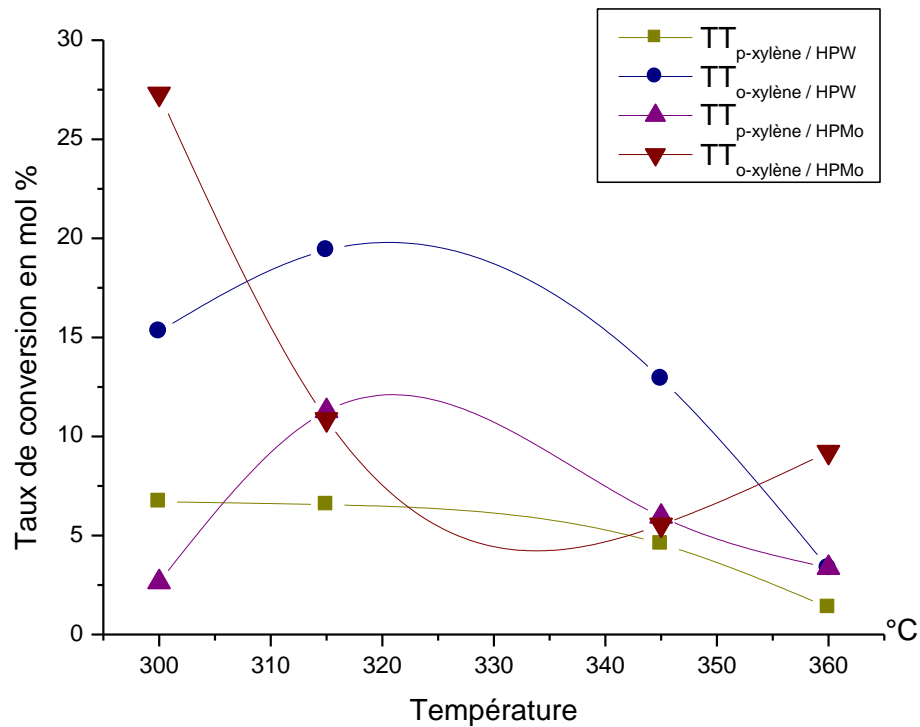


Figure 4.6 : Effet de la température de réduction des catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ sur les taux de conversion des produits de la réaction d'alkylation

Avec $H_3PW_{12}O_{40}$, les rendements en ortho et para xylène suivent la même évolution que le taux de conversion global lorsque la température de réduction augmente. L'ortho xylène reste l'isomère majoritairement formé par rapport au para xylène (environ 2/3 pour 1/3).

La réduction à 300 °C de $H_3PMo_{12}O_{40}$, conduit à la formation majoritaire de l'isomère ortho (environ 27 % en mol contre 3 % en mol pour l'isomère para).

A la température de réduction 315 °C, le taux de conversion en para xylène a augmenté considérablement de 3 à 11 % en mol, au détriment de l'ortho xylène qui chute lui de 27 à 11 % en mol.

Cette tendance est observée jusqu'à une température de réduction de 345 °C qui ensuite s'inverse lorsque la température de réduction continue à augmenter.

La figure 4.7, donne les sélectivités des différents produits obtenus dans la réaction d'alkylation sur chacun des catalyseurs réduits $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$.

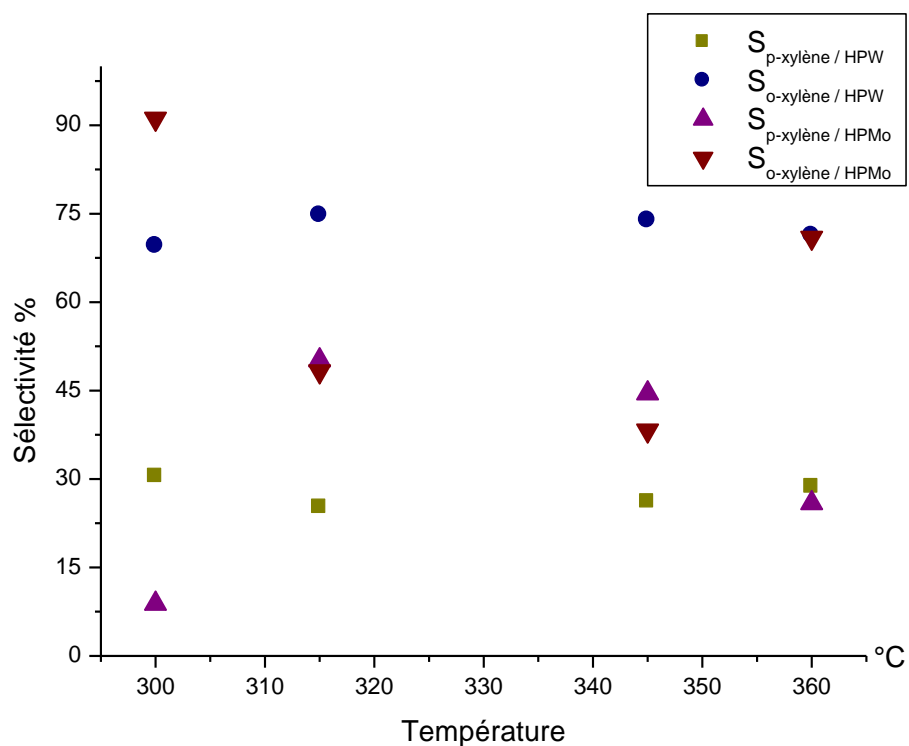


Figure 4.7 : Evolution de la sélectivité de réaction d'alkylation en fonction de la température de réduction sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

Avec le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$, on note que les sélectivités en isomères ortho et para xylène sont très peu affectées par la température de réduction du catalyseur. Elle sont respectivement de l'ordre de 70 à 72 % et 23 à 25 % et restent stationnaires quand la température de réduction augmente. Notons que sur le catalyseur non réduit, ces sélectivités sont dans le même ordre de grandeur.

A la température de réduction 300°C du catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$, la sélectivité en ortho xylène est supérieure à 90 % alors que celle en para xylène est inférieure à 10 %, par contre à la température de réduction 315 °C les deux sélectivités ont pratiquement la même valeur (50 % environ). Au-delà, la sélectivité en ortho-xylène augmente progressivement en faveur de celle du para xylène. Notons que sur le catalyseur non réduit, les sélectivités respectivement des isomères ortho et para xylène se situaient aux alentours de 75 % et 22 %.

4.2.2. Détermination de propriétés catalytiques des catalyseurs 1 % Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$

Afin d'étudier l'effet d'ajout d'une fonction métallique sur les propriétés catalytiques d'alkylation des catalyseurs résultants, nous avons réaliser des tests catalytiques avec les catalyseurs 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$, dans les conditions opératoires suivantes :

- Température de réduction : 315 °C pour les deux catalyseurs 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$.
- Température de réaction : 350 °C pour le catalyseur 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ et 375 °C pour le catalyseur 1 % Pd/ $H_3PMo_{12}O_{40}$
- Débit des réactifs : 1 ml / h pour le mélange équimolaire du toluène et de l'alcool méthylique.

L'évolution des taux de conversion globaux, de la réaction d'alkylation sur les deux catalyseurs imprégnés par 1 % de palladium chacun, en fonction du temps, est illustrée sur la figure 4.8

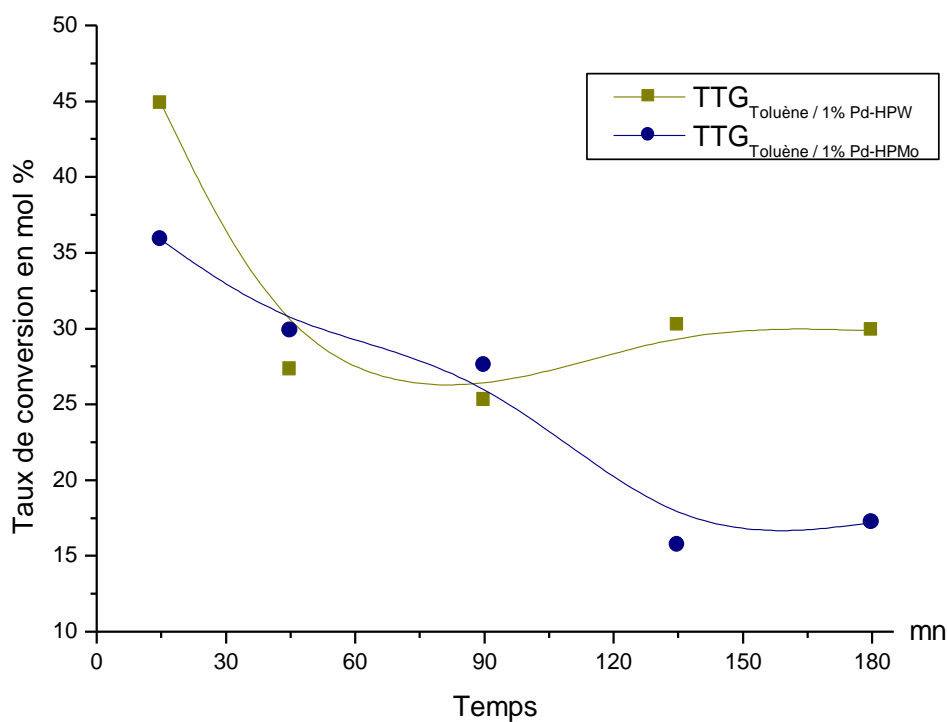


Figure 4.8 : Evolution du taux de conversion de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

L'imprégnation de 1 % du palladium suivi d'une réduction à 315 °C conduit à un catalyseur 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ très actif. Le taux de conversion mesuré est de l'ordre de 45 % en mol après 15 minutes de réaction. Rappelons que sans palladium, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ réduit à 315 °C, donne une conversion de 26 %. Ce taux de conversion chute légèrement avec le temps de réaction pour se stabiliser aux alentours de 30 % en mol.

L'imprégnation de 1 % de palladium suivi d'une réduction à 315 °C a tendance à améliorer aussi les propriétés catalytiques de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. En effet on note un taux de conversion de 35 %, alors que sans palladium il était de l'ordre de 30 %. Ce taux de conversion diminue avec le temps de réaction pour se stabiliser à 17 %.

Les produits de la réaction restent majoritairement l'ortho et le par xylène et l'évolution de leur rendements en fonction du temps de réaction est la même que le taux de conversion global comme illustré par la figure 4.9.

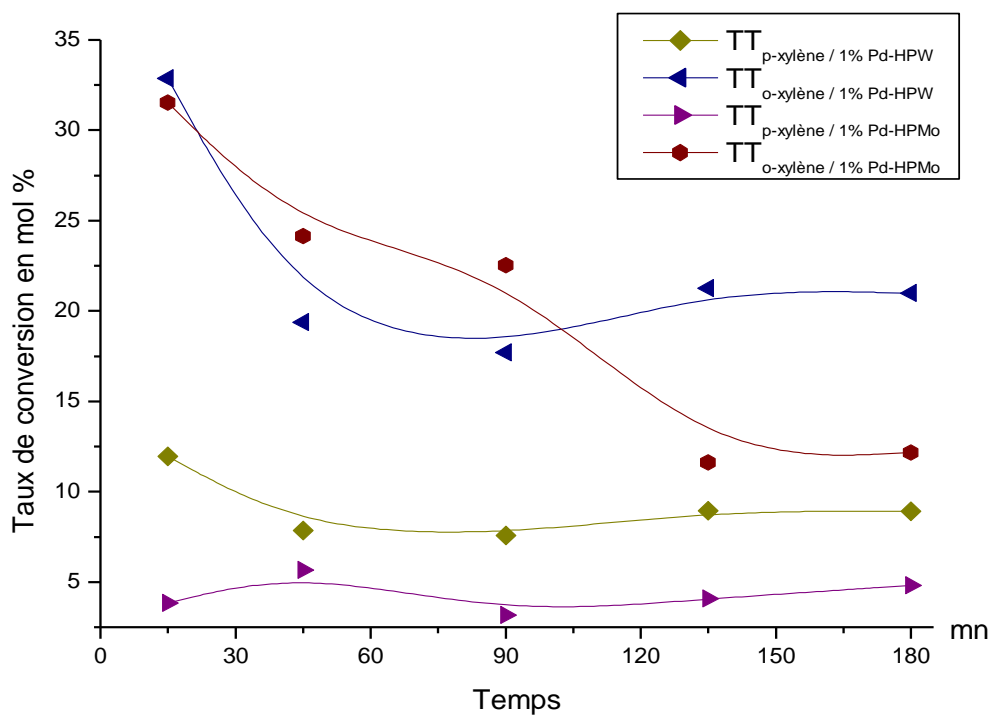


Figure 4.9 : Evolution des taux de conversion des produits obtenus de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / $H_3PW_{12}O_{40}$ et 1 % Pd / $H_3PMo_{12}O_{40}$

L'évolution des sélectivités sur le catalyseur 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$, suit également la même tendance que celle observée avec le catalyseur réduit $H_3PW_{12}O_{40}$. La figure 4.10, montre qu'avec le catalyseur 1 % Pd/ $H_3PW_{12}O_{40}$ les sélectivités en ortho et para xylène sont de l'ordre de 73 % et 25 % respectivement. Les mêmes valeurs ont été enregistrées sur le catalyseur réduit sans palladium.

Avec le catalyseur 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, les sélectivités en ortho et para xylène évoluent légèrement avec le temps de réaction : la sélectivité en ortho diminue de 90 à 75 % en faveur du celle du para xylène qui augmente de 13 à 25 %.

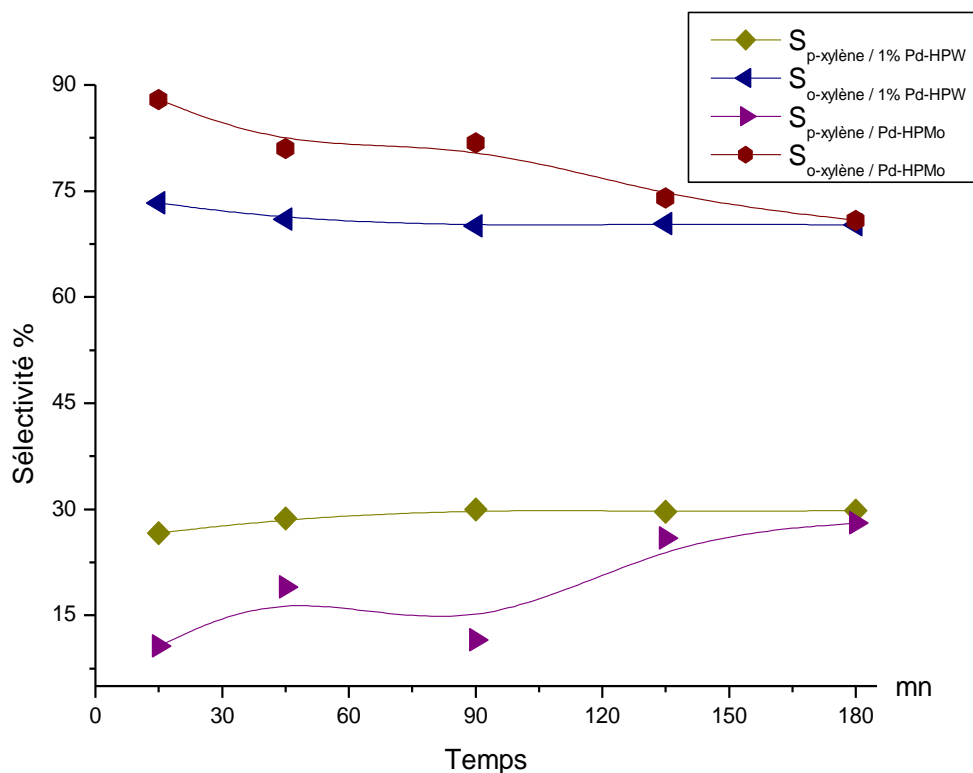


Figure 4.10 : Evolution de la sélectivité de réaction d'alkylation, sur les catalyseurs réduits 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

On constate donc que dans les conditions de température et de débit fixés, le palladium n'a aucun effet sur les différentes sélectivités mais seulement sur les taux de conversion de chacun des produits par rapport aux catalyseurs utilisés sans imprégnation. Ceci confirme les données bibliographiques [55], rapportant que le palladium conjugue son effet avec celui des atomes déjà présent (métaux à caractère redox) pour faciliter le transfert des électrons vers les hétéropolyanions, d'autant plus qu'il accélère le processus de réoxydation du catalyseur pour qu'il reste opérationnel le plus longtemps possible.

Le tableau 4.1, résume les résultats obtenus dans la réaction d'alkylation du toluène par l'alcool méthylique sur les catalyseurs hétéropolyacides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$ et dans les conditions opératoires suivantes :

- Pour le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$:
 - température de réaction : 350 °C
 - Débit du mélange réactionnel : 1 ml.h⁻¹
 - Température de réduction : 315 °C
 - Temps de réaction : 15 mn
- Pour le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$:
 - température de réaction 375 °C
 - Débit du mélange réactionnel 1 ml.h⁻¹
 - Température de réduction 315 °C
 - Temps de réaction : 15 mn

Tableau 4.1 : Evolution de TTG, taux de conversion des produits et sélectivité de la réaction d'alkylation sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$

	$H_3PW_{12}O_{40}$		1 %Pd/HPW (réduit)	$H_3PMo_{12}O_{40}$		1%Pd/HPMo (réduit)
	Non réduit	Réduit		Non réduit	Réduit	
$TTG_{Toluène}$ (%) en mol	21,6	25,9	44,9	15,2	29,9	35,9
TT_{para} xylène (%) en mol	06,8	06,9	12	03,5	02,6	03,8
TT_{ortho} xylène (%) en mol	14,8	19,4	32,9	11,7	27,3	31,5
$TT_{méta}$ xylène (%) en mol	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
$TT_{Benzène}$ (%) en mol	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
S_{para} xylène (%)	31,0	25,3	26,7	22,9	08,9	10,7
S_{ortho} xylène (%)	68,5	74,8	73,3	77,1	91,3	88,0
$S_{méta}$ xylène (%)	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
$S_{Benzène}$ (%)	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	01,4

CONCLUSION

Le présent travail a porté sur la synthèse, la caractérisation d'hétéropolyacides de type Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$) et la détermination de leurs propriétés catalytiques dans l'alkylation du toluène par le méthanol.

Nous avons étudié les effets du débit du mélange réactionnel et de la température de réaction, de la température de réduction par l'hydrogène ainsi que l'ajout d'une fonction métallique (le palladium) sur les propriétés catalytiques de ces hétéropolyacides.

Les résultats obtenus et la discussion nous permettent de faire les conclusions suivantes :

1. la caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) a bien montré les raies caractéristiques de la structure de Keggin des catalyseurs synthétisés, $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$.

La structure secondaire a été déterminée par la diffraction des rayons X où les spectres ont présentés un taux de cristallinité élevé et les pics observés conformément la structure triclinique citée dans la littérature.

Le comportement thermique des deux acides $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, a été étudié par l'analyse thermogravimétrique (ATG), les résultats obtenus corroborent ce qui est indiqué dans la littérature.

2. Il existe un domaine de temps de contact pour lequel la vitesse apparente mesurée s'apparente à celle de l'acte chimique. Au-delà, des phénomènes de diffusion de la matière interviennent et deviennent de plus en plus importants. Dans nos conditions opératoires, un débit du mélange réactionnel minimal de l'ordre de 1 ml/h est nécessaire pour limiter ces effets de diffusion qui altèrent la mesure de la vitesse de réaction.

3. Il existe une température de réaction optimale pour laquelle la vitesse est maximale. Elle est de 350 °C pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 375 °C pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Ce résultat, étroitement lié à la différence des propriétés acides et oxydoréductrices de ces deux matériaux prouve que l'hétéropolyacide à base de tungstène est plus actif que celui à base de molybdène.

De plus, nous avons observé la formation des isomères ortho et para xylène essentiellement le méta xylène est très peu formé de même que la réaction de déméthylation du toluène conduisant à la formation de benzène.

Avec $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ il se produit 2 fois plus d'isomère ortho que d'isomère para. Ce résultat peu s'expliquer facilement dans la mesure où la substitution électrophile de la position ortho à deux fois plus de chance d'avoir lieu que la substitution électrophile de la position para. Avec $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, l'ortho xylène se forme plus que le para xylène avec un rapport de l'ordre de 1,5.

4. le traitement sous flux d'hydrogène à la température de 300 °C a un effet bénéfique sur les taux de conversion surtout dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ où ce dernier est multiplié par un facteur de 2 (il passe de 15 à 30 % en mol). Il affecte également et d'une manière très importante, les sélectivités en produits ortho et para xylène : l'ortho xylène est préférentiellement formé par rapport au para xylène respectivement 90 et 10 % en mol.

Dans le cas de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ réduit à 315 °C, le taux de conversion augmente légèrement en passant de 22 à 26 % en mol et les sélectivités en isomères ortho et para xylène sont très peu affectées par la la température de réduction.

5. L'addition d'une fonction métallique (1 % de palladium) suivi d'une réduction à 315 °C, améliore d'avantage les propriétés catalytiques d'alkylation des hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Sur le catalyseur 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, le taux de conversion mesuré est de l'ordre de 45 % contre 22 % en mol sans palladium . Sur le catalyseur 1% Pd/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, le taux de conversion mesuré est de l'ordre de 35 % contre 30 % en mol sans palladium. Par contre, les différentes sélectivités en produits de la réaction restent sensiblement les mêmes.

6. En se basant sur l'amélioration de l'activité catalytique par la réduction, on suggère l'utilisation comme catalyseurs, une série de dérivés lacunaires de la structure de Keggin qui en plus des propriétés catalytiques des hétéropolyanions saturés, ils ont l'avantage d'avoir des lacunes qui permettent le contact extérieur et intérieur des réactifs. En plus les lacunes étant bordées d'atomes d'oxygène (O_b) qui assureraient les liaisons avec les parties arrachées, influencent la catalyse oxydoréductrice.

REFERENCES

1. C.F.Baes ; R.E. Mesner., « The hydrolysis of cations », ed. J. Wiley and Sons N. Y. (1976).
2. J.P.Jolivet., « De la solution à l'oxyde », Inter Editions, Paris (1994).
3. P. Souchay., « Ions minéraux condensés », Masson et cie, Paris (1969).
4. M.T.Pope., « Heteropoly and Isopoly Oxometalates », Springer-Verlag, Berlin (1983).
5. A. Aouissi., « Caractérisation de 12-molybdophosphate massiques ou supportés. Réactivité catalytique pour la réaction de conversion du méthanol », Thèse de docteur, Paris 6, 1993.
6. Nirupa. Alekar., « Catalytic Studies Involving Heteropoly and Related Compounds », Thèse de docteur, India, 2000.
7. E. Crusson-Blouet., « Optimisation des performances catalytiques des sels de l'acide $H_4PVMo_{11}O_{40}$ dans l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique », Thèse de docteur, Lille, 1994.
8. Issam. Taibi., « Etude de la conversion de l'isopropanol et de l'oxydation ménagée du propane sur hétéropolyanions déposés sur silice : Nature des sites actifs », Thèse de docteur. Lille. (2001).
9. Bouchta Ouled Bentayeb., « Etude de L'hydrogenation du n- Hexane sue Catalyseurs Oxydes Mixtes Seuls ou Melanges avec des Hétéropolyacides », Thèse de docteur, Dhar el mahraz, Fes – Maroco (2003).

10. Anne. Griboval., « Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si) : Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine », Thèse de docteur, Lille, (1998).
11. C. Rabia, « Etude de l'interaction de l'acide isobutyrique avec l'ion vanado-11-Molybdophosphorique », Thèse de docteur, USTHB (1992).
12. T. Okuhara; N. Mizuno; M. Misono., « Catalytic chemistry of heteropoly compounds », *Advances in catalysis* 41, 113 (1996).
13. I.V. Kozhevnikov., « Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis. », 37(2), 311-352 (1995).
14. J.L. Bonardet, K. Carr, J. Fraissard, G.B.Mc Garvey, J.B.Mc Monagle, M. Seay, J.B. Moffat, «Advanced catalysts and nanostructured materials », édité par W. Moser, Acadimec Press, 395 (1996)
15. H. T. Evans., « Heteropoly and isopoly complexes of the transition metal of group 5 and 6, in *Perspective in structural chemistry* », 4, 1 (1971).
16. C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Herve, M. Fournier, « Activité et stabilité des catalyseurs hétéropolyanioniques : Réaction d'oxydeshydrogenation de l'acide isobutyrique », *Journal chim . phys* 92, 1442 (1995).
17. T. Baba, H. Watanabe, and Y. Ono, « Generation of acidic sites in metal salts of heteropolyacids », *J. phys. Chem.*, 87, 2406- 2411 (1983).
18. Saemin Choi, Yong Wang, Zimin Nie, Jun Liu, Charles H.F. Peden, « Cs – Substituted tungstophosphoric acid salts supported on mesoporous silica », *Catalysis Today* 55, 117 – 124 (2000).
19. Fabrizio Cavani, « Heteropolycompound – based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties », *Catalysis Today* 41, 73 – 86 (1998).

20. A. Molnar, C. Keresszegi, B. Torok, « Heteropoly acids immobilized into silica matrix: characterization and catalytic applications », *Applied catalysis A: General* 189, 217- 224 (1999).
21. L.R. Pizzo, C.V. Caseres, M.N. Blanco, « Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports », *Applied catalysis A: General* 167, 283 – 294 (1998).
22. T.J.R. Wealdehy., « Some aspects of heteropolymolybdates and heteropolytungstates. Structure and bondings», *Spriger Verlag, New- York* 18, 131(1974).
23. Makoto, Misono, « Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of Molybdenum and Tungsten », *Catal. Rev. – SCI. ENG.*, 29 (243), 269- 321 (1987).
24. Norikata Mizuno, and Makoto Misono, « Heteropolyanions in catalysis », *Journal of Molecular catalysis*, 86, 319- 342, Amsterdam (1994).
25. Y. Ono, J.M. Thomas and K.I. Zamaraev, « Perspectives in catalysis », eds, *Blackwell*, p 431, London (1992).
26. Afshim Ghanbari – Siahkali, Andreas Philippou, John Dwyer, Michael W. Anderson, « The acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM – 41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests », *Applied catalysis A: General* 192, 57 – 69 (2000).
27. Claude Rocchiccioli – Deltcheff, Ahmed Aouissi, Suzanne Launay, Michel Fournier, « Silica – Supported 12 – molybdophosphoric acid catalysts : Influence of thermal treatments and the Mo contents on their behaviour, from IR, Raman, X – ray diffraction studies, and catalytic reactivity in the methanol oxidation », *Journal of Molecular catalysis A : chemical* 114, 331 – 342 (1996).

28. Claude Rocchiccioli – Deltcheff, Mohamed Amirouche and Michel Fournier, « Structure and catalytic properties of silica – supported polyoxomolybdates », *Journal of catalysis* 138, 445 – 456 (1992).
29. Toshio Okuhara, Noritaka Mizuno, Makato Misono., « Catalytic Chemistry of Heteropoly Compound », *Advances in Catalysis*, 41, 113 (1996).
30. F. Xin ; M.T. Pope., « *Organometallics* », 13, 4881 (1994).
31. A.F. Wells, « *Structural inorganic chemistry* », Edition, Clarendon Press, oxford (1962).
32. G.B. McGarvey, J.B. Moffat, « Ion- Exchange properties of microporous monovalent Salts of 12- Tungstophosphoric acid and 12- Molybdophosphoric acid catalysts », *Journal of catalysis* 128, 69- 83 (1991).
33. N. Mizuno, M. Misono., « *Heteropolyanions in Catalysis* », *Journal of Molecular Catalysis*, 86 Amsterdam 1994.
34. M. Misono., « *Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten* », *Catal. Rev – Sci. Eng.* 29 (2 et 3), (1987).
35. Y. Ono., « *Perspectives in catalysis*, Blakwell » ed., Oxford, 431 (1992).
36. M. Misono, H.F. Barry and P.C.H. Mitchell., « *Proc climax 4 th int conf. chemistry and Usage of Molybdenum* », Eds. Climax Molybdenum Co, Ann Arbor. P 289 (1982).
37. S. Tonomura and A. Aoshima, « *U. S. Japan seminar on the catalytic activity of polyoxoanions* », Shimoda. Japan, May (1985).
38. K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe, and T. Seiyama, « *An infrared study on the reduction processes of dodecamolybdophosphates* », *Journal catalysis*, 83, 32-41, U.S.A (1983).

39. H. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, « Proceedings of the 7 th international congress on catalysis », Elsevier, p 1416, Amsterdam (1981).
40. Cynthia Cristina Mendes Pereira, Elizabeth Roditi Lachter, « Alkylation of toluene with 1 – octen – 3 ol over niobium catalysts », *Applier catalysis A : General* 266, 67 –72 (2004).
41. Kshudiram Mantri, Kenichi Komura, Yoshihiro Kubota, Yoshihiro Sugi, « Friedel-Crafts alkylation of aromatics with benzyl alcohols catalyzed by rare earth metal triflates supported on MCM-41 mesoporous silica » , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236 (2005).
42. L.R.Pizzio, P.G. Vazquez, C.V. Caceres, M.N. Blanco, E.N. Alesso, M.R. Toriviso, Lantano, G.Y. Moltrasio, J.M. Aguire ., « C-alkylation reaction catalyzed by silica-supported Keggin heteropolyacids » , *Applied Catalysis A: General* 287 (2005).
43. Bulcsu Rac, Gabriele Mulas, Aniko Csongradi , Katalin Loki, Arpad Molnar « SiO₂-supported dodecatungstophoric acid and Nafion-H prepared by ball-milling for catalytic application », *Applied Catalysis A: General* 282 (2005).
44. P.Y. Gayraud, I.H. Stewart, S.B. Derouane-Abd Hamid, N. Essayem, E.G. Derouane, J.C. Védrie., « Performance of potassium 12-tungstophosphoric salts as catalysts for isobutene/butane alkylation in subcritical and supercritical phases », *Catalysis Today* 63 (2000).
45. H. Nishi, K. Nowinska, and J.B. Moffat., « The Alkylation of Toluene with Methanol on Microporous Heteropoly Oxometalates », *Journal of Catalysis* 116 (1989).
46. S. Todorova, Bao-Lian Su, «Effects of acidity and combination of Ga and Pt on catalytic behaviour of Ga-Pt modified ZSM-5 catalysts in benzene alkylation with pure propane », *Catalysis Today* 93- 95, 417- 424 (2004).

47. J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, and B.F. Chmelka, « Fridel – Crafts alkylation properties of aluminosilica SBA – 15 meso / macroporous monoliths and mesoporous powders », *Journal of catalysis* 221, 400 – 412 (2004).
48. J. Petit, J. Zupan, L. Leherter, D.P. Vercautern « Application of a Kohonen neural network to the analysis of data regarding the alkylation of toluene with methanol catalyzed by ZSM-5 type zeolites », *Computers & Chemistry* 26, 557 – 572 (2002).
49. A. Borgna, J. Sepulveda, S.I. Magni, C.R. Apesteguia « Active sites in the alkylation of toluene with methanol : a study by selective acid-base poisoning », *Applied Catalysis A: General* 276, 207 – 215 (2004).
50. I. Benito, A. del Riego, M. Martinez, C. Blanco, C. Pesquera, F. Gonzalez, «Toluene methylation on Al_{13}^- and $GaAl_{12}^-$ pillared clay catalysts », *Applied catalysis A: General* 180, 175- 182 (1999).
51. C.P. Sebastian, Shivanand Pai, N. Sharanappa, C.V.V. Satyanarayana., « Regio selective butylation of toluene on mordenite catalysts: influence of acidity », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223 (2005).
52. N. Elizondo Villarreal, B.I. Kharisov, I.I. Ivanova, B.V. Romanovskii, «Optimal conditions of toluene alkylation by ethanol using pentasil zeolite as catalyst », *Applied catalysis A: General* 224, 161- 166 (2002).
53. P. Prokesova, N. Zilkova, S. Mintova, T. Bein, J. Cejka, « Catalytic activity of micro/mesoporous composites in toluene alkylation with propylene », *Applied catalysis A: General* 281, 85- 91 (2005).
54. Yusuke Izumi, Mayumi Ogawa, Kazuo Urabe, « Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin – type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid – phase Fridel – Crafts reactions », *Applied catalysis A : General* 132, 127 – 140 (1995).

55. A.W.Stobbe- Kreemers, G. van der Lans, M. Makkee, and J. J. F. Scholten, « Palladium Salts of Heteropolyacids as Catalysts in the Wacker Oxidation of 1-Butene », *Journal of catalysis* 154, 187-193 (1995).

56. G. Lefebvre, « Chimie des hydrocarbures », Editions Technip, Paris (1978).

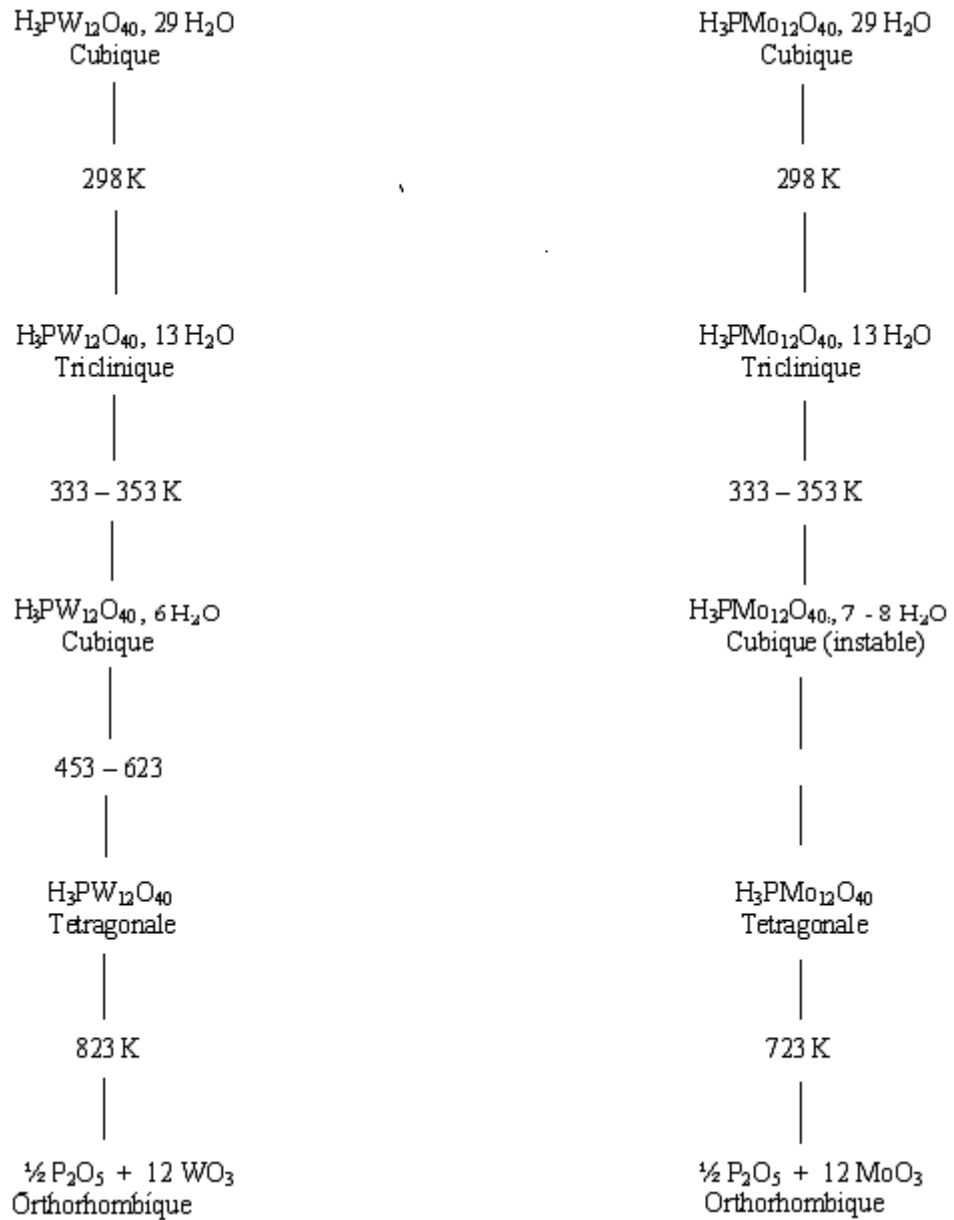
APENDICE A
LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATION

SN2	: substitution nucléophile d'ordre 2
HPA	: hétéropolyanions, hétéropolyacides
p-xylène	: para xylène
o-xylène	: ortho xylène
m-xylène	: méta xylène
MPA	: acide phosphomolybdique
TPA	: acide phosphotungstique
BPX	: butyle para xylène
OPX	: octyle para xylène
PXM	: para xylylméthane
IR	: infrarouge
DRX	: diffraction des rayons X sur poudre
ATG	: analyse thermogravimétrique
TTG	: taux de transformation globale
TT _i	: taux de transformation d'un produit i
S _i	: sélectivité d'un produit i
mn	: minute
Tr	: traces
HPW	: H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
HPMo	: H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀

PPENDICE B

Evolution de la structure secondaire des hydrates de type Keggin [10]

Hétéropolyacide	Maille élémentaire
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 21 \text{ H}_2\text{O}$	Orthorhombique $a = 20,788 \text{ \AA}$ $b = 13,086 \text{ \AA}$ $c = 18,879 \text{ \AA}$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 14 \text{ H}_2\text{O}$	Triclinique $a = 14,11 \text{ \AA}$ $\alpha = 112,1^\circ$ $b = 14,12 \text{ \AA}$ $\beta = 109,8^\circ$ $c = 13,55 \text{ \AA}$ $\gamma = 60,7^\circ$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 6 \text{ H}_2\text{O}$	Cubique $a = 12,506 \text{ \AA}$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 30 \text{ H}_2\text{O}$	Cubique $a = 23,255 \text{ \AA}$
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 - 14 \text{ H}_2\text{O}$	Triclinique $a = 14,10 \text{ \AA}$ $\alpha = 112,04^\circ$ $b = 14,13 \text{ \AA}$ $\beta = 109,88^\circ$ $c = 13,55 \text{ \AA}$ $\gamma = 60,68^\circ$



Evolution de la structure secondaire des hydrates de type Keggin [44]

APPENDICE C

TTG de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, à la température de réaction 350 et 375 °C respectivement, en fonction de 1/ F

F (ml.h ⁻¹)	1/ F (h.ml ⁻¹)	TTG (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	TTG (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
0,00	0,00	00,00	00,00
4,50	0,22	10,83	03,67
3,75	0,26	14,79	07,37
2,00	0,50	17,44	12,39
1,00	1,00	21,64	15,15
0,50	2,00	21,75	16,19

Sélectivité des produits de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, à la température de réaction 350 et 375 °C respectivement, en fonction du débit F

Débit (F) ml.h ⁻¹	Sélectivité (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$			Sélectivité (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$		
	Para xylène	Ortho xylène	Méta xylène	Para xylène	Ortho xylène	Benzène
0,50	29,15	66,01	00,90	20,00	79,19	00,00
1,00	31,48	68,52	00,00	22,90	77,10	00,00
2,00	30,41	69,59	00,00	25,93	74,04	00,00
3,75	30,52	67,62	01,86	25,91	72,87	00,09
4,50	26,52	73,40	00,00	46,32	51,77	01,91

TTG de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, en fonction de la température de réaction, avec un débit réactionnel de 4,5 ml/ h

Température (°C)	TTG (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	TTG (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
300	04,46	01,12
325	09,49	01,04
350	11,14	01,00
375	04,69	03,67
400	01,91	00,87

Taux de conversion des produits obtenus de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, en fonction de la température de réaction, avec un débit réactionnel de 4,5 ml/ h

Température (°C)	TTi (%) sur le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$		TTi (%) sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
300	01,26	03,15	00,42	00,70
325	02,15	06,93	00,40	00,64
350	02,78	07,96	00,40	00,60
375	01,24	03,06	01,70	01,90
400	00,70	01,21	00,40	00,47

Sélectivité des produits de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, en fonction de la température de réaction, avec un débit réactionnel de 4,5 ml/ h

Température (°C)	Sélectivité (%) sur le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$		Sélectivité (%) sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
300	28,25	70,62	37,50	62,50
325	22,65	73,02	38,46	61,54
350	24,95	71,45	41,66	58,34
375	26,44	65,24	46,32	51,77
400	36,65	63,35	45,97	54,03

TTG de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, en fonction de la température de réduction, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

Température (°C)	TTG (%) sur le catalyseur $H_3PW_{12}O_{40}$	TTG (%) sur le catalyseur $H_3PMo_{12}O_{40}$
300	19,35	29,85
315	25,95	22,50
345	17,48	13,79
360	04,71	13,00

Taux de conversion des produits obtenus de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, en fonction de la température de réduction, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

Température (°C)	TTi (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		TTi (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
300	06,7	15,3	02,65	27,29
315	06,55	19,40	11,28	10,86
345	04,57	12,91	05,95	05,54
360	01,37	03,34	03,37	09,22

Sélectivité des produits de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, en fonction de la température de réduction, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

Température (°C)	Sélectivité (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$		Sélectivité (%) sur le catalyseur $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
300	30,45	69,55	08,86	91,12
315	25,25	74,75	50,12	48,26
345	26,14	73,86	44,53	38,24
360	28,69	71,31	25,90	70,94

TTG de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs réduits 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, en fonction du temps, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

Temps (mn)	TTG (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	TTG (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
15	44,85	35,87
45	27,30	29,82
90	25,26	27,55
135	30,21	15,68
180	29,88	17,19

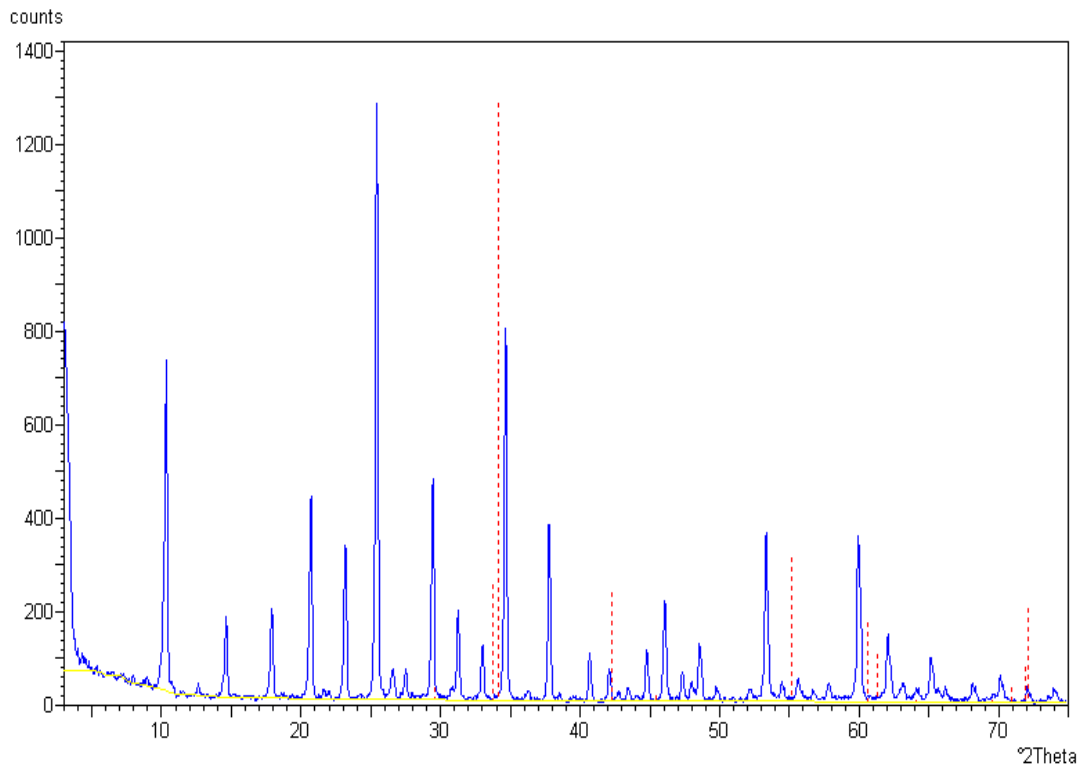
Taux de conversion des produits obtenus de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs réduits 1 % Pd/ H₃PW₁₂O₄₀ et 1 % Pd/ H₃PMo₁₂O₄₀, en fonction du temps, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

Temps (mn)	TTi (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ H ₃ PW ₁₂ O ₄₀		TTi (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
15	11,96	32,87	03,83	31,53
45	07,84	19,37	05,66	24,16
90	07,57	17,69	03,18	22,53
135	08,96	21,25	04,07	11,61
180	08,90	20,98	04,82	12,18

Sélectivité des produits de la réaction d'alkylation du toluène par le méthanol sur les catalyseurs réduits 1 % Pd/ H₃PW₁₂O₄₀ et 1 % Pd/ H₃PMo₁₂O₄₀, en fonction du temps, avec un débit réactionnel de 1 ml/ h

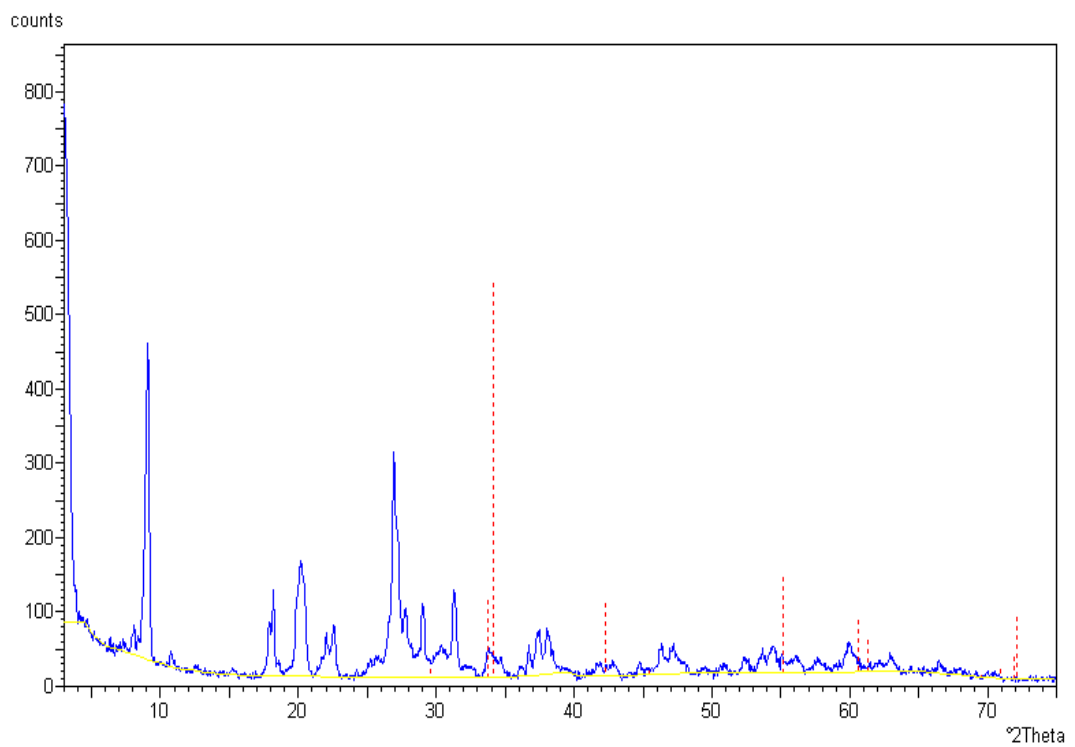
Temps (mn)	Sélectivité (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ H ₃ PW ₁₂ O ₄₀		Sélectivité (%) sur le catalyseur réduit 1 % Pd/ H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	
	Para xylène	Ortho xylène	Para xylène	Ortho xylène
15	26,66	73,29	10,67	87,94
45	28,72	70,99	18,98	81,02
90	29,96	70,04	11,54	81,78
135	29,66	70,34	25,95	74,05
180	29,79	70,21	28,04	70,86

APPENDICE D



Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1 % Pd / $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

---- : Palladium



Diffractogramme de l'hétéropolyacide 1% Pd / $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

---- : Palladium

PCPDFWIN - [PDF # 850713, Wavelength = 1.54056]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

85-0713 Quality: C	PdO
CAS Number:	Palladium Oxide
Molecular Weight: 122.40	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 48.43	Ref: Moore, W.J., Pauling, L., J. Am. Chem. Soc., 63, 1392 (1941)
Dx: 8.394 Dm:	
Sys: Tetragonal Lattice: Primitive S.G.: P4 ₂ /mmc (131) Cell Parameters: a 3.020 b c 5.310 α β γ	
I/cor: 14.14 Rad: CuK α 1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated	
ICSD #: 026598	

2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l
29.554	19	1	0	0	60.586	132	1	0	3	72.100	156	2	1	1
33.731	193	0	0	2	61.344	79	2	0	0	78.667	1	1	0	4
34.126	999	1	0	1	64.057	1	2	0	1	79.566	1	2	1	2
42.288	182	1	1	0	69.546	1	2	1	0	86.193	28	1	1	4
45.449	8	1	0	2	70.936	22	0	0	4					
55.150	241	1	1	2	71.867	57	2	0	2					

Démarrer | X'Pert-Dat... | X'Pert Dat... | X'Pert Gra... | Documen... | PCPDF... | 11:59 AM