



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L' ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN**

# MEMOIRE

Présenté à la  
**FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Pour l'obtention du Diplôme de

## MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

par

**M<sup>lle</sup> LARABI Souad**

sous le thème

*Synthèse de l'acide adipique via l'oxydation catalytique du cyclohexanol, cyclohexanone et cyclohexanol/cyclohexanone par les polyoxométallates*

**Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :**

<b>Président</b>	M <sup>r</sup> MOSTEFA-KARA Bachir	Professeur à U. Tlemcen
<b>Encadreur</b>	M <sup>elle</sup> BOUDJEMA Souheyla	MCB à U. Ouargla
<b>Examineurs</b>	M <sup>r</sup> CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur à U.Tlemcen
	M <sup>elle</sup> BOURI Rokia	MCB à U. Sidi-Bel-Abbès

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.  
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **N.CHOUKCHOU**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.*

*Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Mademoiselle **S.BOUDJMEA**, Maître de conférences à l'université d'Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur d'encadrer ce modeste travail et pour son dynamisme pour la recherche scientifique, qui était pour moi une source de motivation. Je la remercie pour tous le savoir qu'elle m'a transmis, pour ses conseils et ses commentaires qui ont enrichi mon travail expérimental et ma rédaction. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **B.MOSTEFA KARA**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'associe à ces remerciements Monsieur **A. CHOUKCHOU BRAHAM**, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner mon travail.*

*Je suis également très honorée de la présence de Mademoiselle **R.BOURI**, Maître Assistante à l'université de Sidi-Bel-Abbès. Je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à tous mes enseignants qui m'ont initiée aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Mademoiselle **F.MOKRI** pour son soutien moral, son aide précieuse et sa patience tout le long de la réalisation de ce mémoire.*

*J'adresse également mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire LCSCO, pour leur sympathie, leur amitié et leur bonne humeur. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux.... .*

## ***Dédicaces***

À mes très chers parents Mohammed et Khadidja qui ont été toujours là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

À mes chères sœurs : Asma, Nassima , Wafae & Zineb que j'aime beaucoup.

À mon très cher oncle Mansour, mon conseiller et ami fidèle  
qui m'a assistée dans les moments difficiles.

Je te suis très reconnaissante, et je ne te remercierai jamais assez pour ton amabilité, ta générosité, et ton aide précieuse.

À ma chère amie Assia qui était toujours à mes côtés et qui m'a encouragée à m'engager dans ce défi.

À la mémoire de ma proche cousine Naima que j'ai tant aimée, que tu sois présente. Que Dieu ait ton âme dans sa sainte miséricorde

À mes meilleures amies : Zineb et Chahrazed

À chaque cousin & cousine

À toute ma famille & tous mes amis

À tous les étudiants de la promotion 2016/2017

Option : Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.....

**AA** : Acide adipique.

**BET** : Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption.

**BJH** : Barrett, Joyner et Halenda ; modèle d'exploitation des données de volumétrie d'adsorption à l'azote donnant la distribution des tailles de pores du solide analysé.

**DRX** : Diffraction des rayons X en poudre.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

**H-mont** : Argile activée par acide.

**HPA** : Hétéropolyanion.

**IRTF** : Infra-rouge à transformer de Fourier.

**IUPAC**: L'Union internationale de chimie pure et appliquée (The international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC))

**POM** : Polyoxométalate.

**PRuW**: Acide undecatungstopospho(aqueux)rutheniumate(II)  $H_5[PW_{11}O_{39}Ru(H_2O)]13H_2O$ .

**PVMo**: Acide phosphovanadomolybdique  $H_4PVMo_{11}O_{40}$ .

**PVW**: Acide tungstovanadophosphorique  $H_4PVW_{11}O_{40}$ .

**PW<sub>11</sub>** : Acide phosphotungstique  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

**Rdmt** : Rendement d'une réaction chimique.

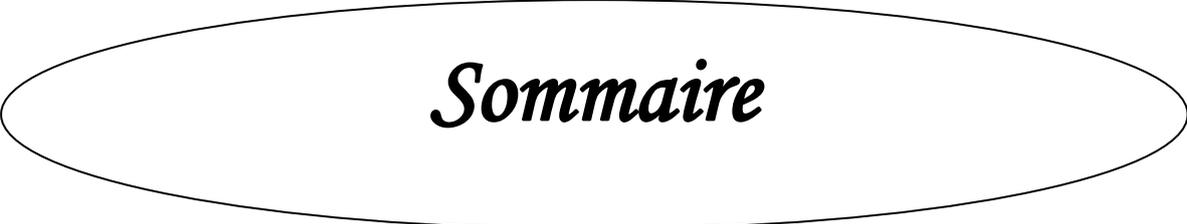
**T** : Température (°C).

**UV** : Ultra-violet.

**Vis** : Visible.

<b><u>Figure I-1:</u></b> Formation des polyanions.....	<b>4</b>
<b><u>Figure I-2:</u></b> (a) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique $M_3O_{13}$ (b) structure de type Keggin.....	<b>5</b>
<b><u>Figure I-3:</u></b> (a) Groupement dimétallique $M_2O_{10}$ , (b) Demi- anion $[XM_9O_{34}]^{m-}$ (c) Structure de Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ .....	<b>5</b>
<b><u>Figure II-1 :</u></b> Présentation schématique de la structure de l'anion Keggin $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot 13 H_2O$ .....	<b>14</b>
<b><u>Figure II-2 :</u></b> Présentation schématique de la structure cristalline $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ .....	<b>15</b>
<b><u>Figure II-3 :</u></b> Préparation de l'acide 1-vanado-11- tungstophosphorique $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ .....	<b>15</b>
<b><u>Figure II-4:</u></b> Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC.....	<b>19</b>
<b><u>Figure II-5 :</u></b> Appareil micromeritics NOVA 1000° .....	<b>21</b>
<b><u>Figure III-1:</u></b> (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (b) Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminées par la méthode BJH .....	<b>25</b>
<b><u>Figure III-2:</u></b> Courbes $\alpha_s$ et t des les matériaux préparés .....	<b>26</b>
<b><u>Figure III-3 :</u></b> Diffractogramme DRX de la bentonite brute .....	<b>27</b>
<b><u>Figure III-4 :</u></b> Diffractogramme DRX (a) PVW, (b) 10 % PVW/Hmont, (c) 20 % PVW/Hmont, (d) Hmont .....	<b>28</b>
<b><u>Figure III-5 :</u></b> Spectre IRTF du : a- Hmont, (b) PVW, (c) 10 % PVW/Hmont, (d) 20 % PVW/Hmont.) .....	<b>28</b>
<b><u>Figure III- 6 :</u></b> Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs: (a) montmorillonite, (b) % PVW/Hmont, (c) 20 % PVW/Hmont .....	<b>29</b>
<b><u>Figure III-7 :</u></b> Spectre IRTF de l'acide adipique .....	<b>30</b>
<b><u>Figure III-8 :</u></b> Spectre IRTF de l'acide glutarique) .....	<b>31</b>
<b><u>Figure III-9:</u></b> Rendement de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanone / cyclohexanol à différent pourcentages. ....	<b>34</b>

<b><u>Tableau I-1</u></b> : Constantes de dissociation de divers polyoxométallates et acides minéraux mesurés dans l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique. ....	7
<b><u>Tableau III-1</u></b> : Les propriétés texturales des catalyseurs .....	23
<b><u>Tableau III-2</u></b> : Positions des bandes et identification des vibrations obtenues après indexation des spectres IR de la figure III-5. ....	29
<b><u>Tableau III-3</u></b> : Oxydation du cyclohexanol et / ou la cyclohexanone en présence des matériaux préparés. ....	31
<b><u>Tableau III-4</u></b> : Effet de la nature du HPA. ....	32
<b><u>Tableau III-5</u></b> : Oxydation de la cyclohexanone en présence des matériaux préparés. ....	32
<b><u>Tableau III-6</u></b> : Rendement d'acide adipique en fonction du poids du catalyseur. ....	33
<b><u>Tableau III-7</u></b> : Rendement d'acide adipique en fonction d'agitation. ....	33
<b><u>Tableau III-8</u></b> : Oxydation de la cyclohexanone en présence des matériaux préparés. ....	35



# *Sommaire*

## Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Polyoxométallates .....	3
I.2.1. Définition .....	3
I.2.2. Structure des POMs .....	3
I.2.2.a. La structure de Keggin ( $m/x = 12/1$ ) .....	4
I.2.2.b. La structure de Wells- Dawson ( $m/x = 18/2$ ) .....	5
I.2.3. Propriétés des POMs .....	6
I.2.3.a. Propriétés d'oxydoréduction .....	6
I.2.3.b. Propriétés acides .....	6
I.2.3.c. Stabilité thermique des HPA's .....	7
I.2.4. Applications catalytiques des POMs .....	8
I.2.4.a. En catalyse homogène .....	8
I.2.4.b. En catalyse hétérogène .....	9
I.3. Oxydation du cyclohexanone et/ou cyclohexanol via l'acide adipique.....	10
I.3.1 En catalyse homogène .....	10
I.3.2 En catalyse hétérogène .....	11
I.4 Conclusion .....	12
Références bibliographiques .....	12
<b>Chapitre II: Partie expérimentale</b>	
II.1. Préparation des catalyseurs .....	14
II.1.1. Synthèse des POMs .....	14
II.1.1.a Synthèse du polyanion lacunaire $H_4 [PMo_{11}VO_{40} \cdot 13 H_2O]$ noté PVMo	14
II.1.1.b Synthèse du polyanion lacunaire $H_4 [PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O]$ noté PVW ...	15
II.1.2. Préparation du support.....	16
II.1.2.a. Purification de la montmorillonite .....	16
II.1.2.b Activation acide de la montmorillonite .....	16

II.1.3. Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation .....	16
II.2. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	16
II.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	16
II.2.2. Spectroscopie UV-visible .....	17
II.2.3. Diffraction des rayons X .....	18
II.2.4. Analyse texturales (BET) .....	18
II.3. Réaction test .....	21
II.4. Dosage iodométrique.....	21
II.5. Calcul de rendement .....	22
Références bibliographiques .....	23

### ***Chapitre III : Résultats et Discussions***

III.1. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs .....	23
III.1.1. Surface spécifique (BET) et porosité des catalyseurs .....	23
III.1.1.a. Surface spécifique (par méthodes B.E.T et t-plot). .....	23
III.1.1.b. Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote. ....	24
III.1.1.c. Détermination de la taille des pores par la méthode BJH et du volume microporeux et surface microporeuse par la méthode t-plot. ....	25
III.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons DRX .....	26
III.1.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR-TF .....	28
III.1.4. Caractérisation par UV-visible.....	29
III.2. Activités catalytiques des catalyseurs préparés .....	30
III.2.1. Oxydation de la cyclohexanone et/ou cyclohexanol .....	30
III.2.2. Oxydation de la cyclohexanone .....	32
III.2.2.a. Effet de la nature du HPA .....	32
III.2.2.b. Effet du pourcentage de la phase active HPA la nature du POMs .....	32
III.2.2.c. Effet de la masse du catalyseur .....	33
III.2.2.d. Effet de la vitesse d'agitation .....	33
III.2.2.e. Effet du rapport : one /ol .....	34
III.2.4. Les conditions optimales .....	35
III.3. Activités des catalyseurs dans les conditions optimales .....	35
III.4. Conclusion .....	36
Références bibliographiques .....	36
Conclusion générale .....	39

Recommandations.....40

# *Introduction générale*

L'acide adipique est un composé organique important utilisé principalement dans la fabrication du Nylon 6,6, des fibres dont la production mondiale atteint les 3 millions de tonnes par an [1-3].

Dans le domaine industriel, l'acide adipique est préparé par l'oxydation de la cyclohexanone, obtenue soit par hydrogénation du phénol, ou par l'hydratation du cyclohexène ou plus communément par l'oxydation du cyclohexane.

Divers oxydants ont été utilisés tels que le  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  .....etc [4]. Ces oxydants présentent plusieurs inconvénients citant par exemple celui du  $\text{HNO}_3$  qui est la libération de l'oxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) : une source d'effet de serre et d'appauvrissement de l'ozone [5].

Afin de remédier ce problème et dans le contexte de la prévention de la pollution, plusieurs améliorations ont été apportées à la réaction d'oxydation pour substituer le processus traditionnel par des systèmes catalytiques utilisant des oxydants respectueux à l'environnement, tels que l'oxygène moléculaire, l'air ou le peroxyde d'hydrogène [6].

Dans ce contexte, il est important de noter que les polyoxométallates de type Keggin sont avérés efficaces pour l'oxydation en phase liquide du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone en présence des oxydants tels que l'oxygène moléculaire, l'air ou le peroxyde d'hydrogène et sans solvant [7].

D'où la présente étude a pour but dans un premier temps, d'élaborer et caractériser l'hétéropolyanion (Tungstovanadophosphorique) de type Keggin de formule  $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Dans un deuxième temps, de préparer et de caractériser les matériaux hétéropolyanion supportés sur la montmorillonite activée par acide (Hmont) par la méthode d'imprégnation. Et d'autre part, d'étudier l'activité de ces matériaux en oxydation de la cyclohexanone et/ou cyclohexanol pour obtenir directement l'acide adipique.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique concernant les polyoxométallates ainsi que, les diverses réactions d'oxydation du cyclohexanone et de cyclohexanol employant ces matériaux.

Le deuxième chapitre est focalisé sur les différentes voies de synthèses des hétéropolyanions et les techniques de caractérisation utilisées pour identifier nos matériaux tels que la DRX, FT-IR, UV-Visible et la BET.

Les résultats des tests catalytiques de l'oxydation du cyclohexanone et de cyclohexanol ainsi l'influence d'un certain nombre de paramètre sur l'évolution de la réaction d'oxydation font l'objet du troisième chapitre. A la fin, nous terminerons par une conclusion générale récapitule les résultats obtenus.

***Références bibliographiques***

- [1] S.-g. Zhang, H. Jiang, H. Gong, Z.-l. Sun, *Petroleum Science and Technology* 21 (2003) 275-282.
- [2] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 39-45.
- [3] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 118-124.
- [4] Y. Usui, K. Sato, *Green Chemistry* 5 (2003) 373-375.
- [5] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414 (2016) 72-77.
- [6] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catalysis Letters* 143 (2013) 749-755.
- [7] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catalysis Letters* 145 (2015) 569-575.

# *Etude Bibliographique*

## I.1.Introduction

Au cours des dernières années, les polyoxométallates (POM) ont été le sujet des nombreuses recherches en raison de leur structure moléculaire diversifiée et bien définie et de leurs propriétés catalytiques exceptionnelles [1].

Le premier POM a été découvert par Berzelius en 1823, c'est le molybdophosphate d'ammonium[2]. Depuis cette découverte, plusieurs POM étaient apparus, mais depuis près de 100 ans, personne ne connaissait la structure exacte de ces composés. En 1933, Keggin réussit à décrire la structure des hétéropolyanions de type 12: 1 par étude DRX de  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$  [3]. Cette structure, nommée après sa découverte, devient l'un des POMs les plus importants.

## I.2. Polyoxométallates

### I.2.1 Définition :

Les polyoxométallates (POMs) sont des espèces intermédiaires entre les oxométallates mononucléaires  $[MO_4]^{n-}$  et les oxydes métalliques, leur squelette est constitué par des métaux de transition avec un état d'oxydation élevé (généralement IV à VI) [4, 5].

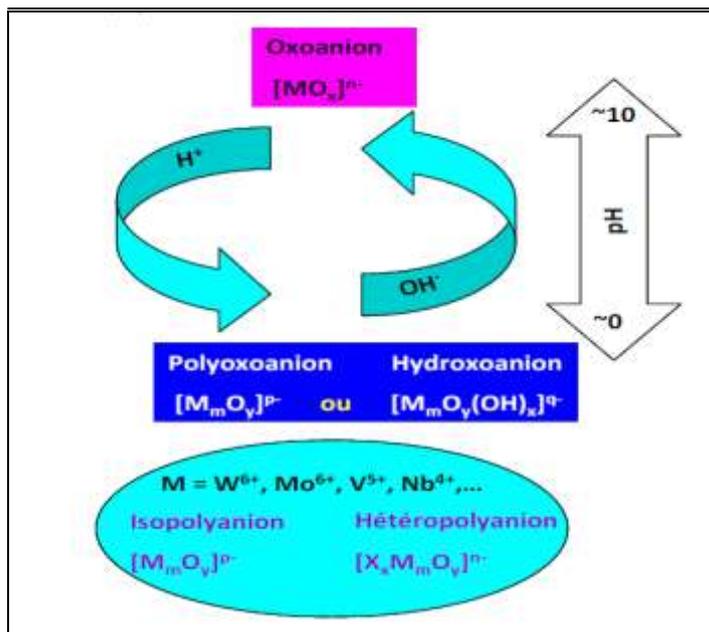
Plusieurs catégories de POMs peuvent être formées tout dépend de la sélection prudente des réactifs, l'ajustement du pH et la température [4]. Ils sont remarquablement stables à la fois à l'état solide et en solution, ce qui les rend utilisables comme catalyseurs hétérogènes ou homogènes. Ils sont généralement solubles dans des solutions aqueuses ou non aqueuses [6].

### I.2.2 Structure des POMs :

La structure des POMs peut être décrite par l'association de groupes tétraédriques qui partagent des sommets, des arêtes et/ou des faces [7]. Ils résultent de la condensation d'oxoanions  $[MO_x]^{n-}$  en milieu acide [8].

On distingue les isopolyanions de formule générale  $[M_mO_y]^{P-}$ , constitués que de deux éléments : le métal M et l'oxygène. Ils sont en général des espèces hautement symétriques, composées d'octaèdres  $MO_6$  partageant une face [6]. Si la solution d'origine contient un hétéroatome X, comme le phosphore, le silicium, l'arsenic, le fer ou le cobalt (environ 60 éléments peuvent accomplir le rôle de l'hétéroatome), la condensation en milieu acide produit un composé hétéropoly de formule générale  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x < m$ ) [4], (Figure I-1). M est généralement Mo, W, V, Nb ou Ta dans des hauts états d'oxydation ( $d^0$ ,  $d^1$ ). Il existe aussi des polyoxométallates mixtes de formules générales  $[M_mM'_nO_y]^{P-}$  et  $[X_xM_mM'_nO_y]^{q-}$  [8].

Les hétéropolyanions sont aussi généralement très symétriques et sont étroitement apparentés structurellement aux isopolyanions [6].



**Figure I-1:** Formation des polyanions. [9]

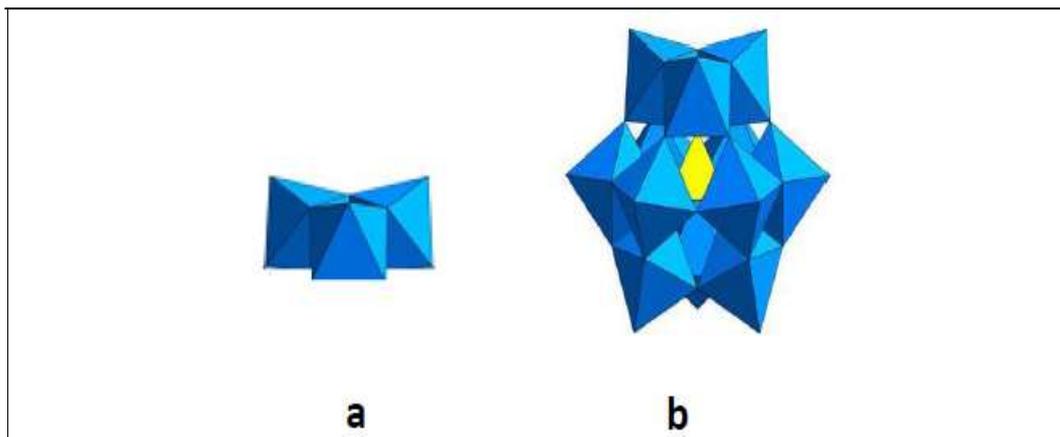
Dans ce paragraphe, nous concentrons sur deux structures de base des hétéropolyanions, la structure de Keggin caractérisée par le rapport  $m/x = 12/1$  et la structure de Wells-Dawson avec un rapport  $m/x = 18/2$ .

### I.2.2.a La structure de Keggin ( $m/x = 12/1$ ) :

Les structures de Keggin sont les mieux connues des hétéropolyanions et constituent les types les plus étudiés en catalyse d'oxydation [6]. Cette structure présente une symétrie  $T_d$  globale qui se compose d'un tétraèdre  $XO_4$  entouré par douze octaèdres  $MO_6$ . Ces octaèdres sont organisés en quatre groupes de trois  $MO_6$ , désignés par  $M_3O_{13}$ .

Les unités  $MO_6$  sont reliées aux membres du même groupe par des faces partagées, et aux unités  $MO_6$  des autres groupes ainsi qu'au tétraèdre  $XO_4$  par des sommets communs [8]. L'exemple principal est  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (l'anion du composé de Berzelius). La rotation de  $60^\circ$  ( $\pi / 3$ ) d'une des quatre unités  $MO_6$  de face produit quatre autres isomères (Figure I-2).

La structure de Keggin elle-même est appelée  $\alpha$  et les quatre autres isomères  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\xi$ . Les hétéroatomes impliqués dans des structures de type Keggin comprennent Be, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, P et As [6].

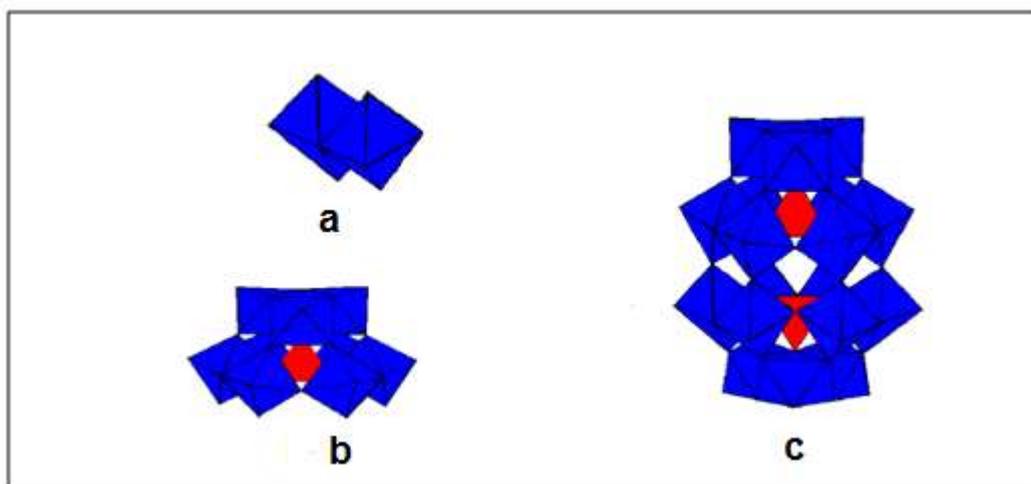


**Figure I-2:** (a) Assemblage de trois octaèdres pour former un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$   
 (b) structure de type Keggin [9].

**I.2.2.b La structure de Wells- Dawson ( $m/x = 18/2$ ) :**

L'unité de base de l'hétéropolyanion (18/2) a été élucidée en premier par Dawson en 1953 [8]. La formule générale de l'hétéropolyanion Wells-Dawson est  $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  où  $X^{n+}$  représente l'atome central tel que le phosphore (V), l'arsenic (V), le soufre (VI), le fluor, entouré d'une cage de M addenda atomes, tels que le tungstène (VI), le molybdène (VI) ou un mélange d'éléments, chacun d'eux compose les unités octaédriques  $MO_6$  (M-oxygène).

L'isomère  $\alpha$ , possède deux «demi-unités» identiques de l'atome central entouré par neuf unités octaédriques  $XM_9O_{31}$  liées par des atomes d'oxygène. L'isomère  $\beta$  a lieu lorsqu'une demi-unité tourne de  $\pi/3$  autour de l'axe X-X [10].



**Figure I-3:** (a) Groupement dimétallique  $M_2O_{10}$ , (b) Demi- anion  $[XM_9O_{34}]^{m-}$   
 (c) Structure de Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  [11].

### I.2.3 Propriétés des POMs :

#### I.2.3.a Propriétés d'oxydoréduction :

La chimie redox des polyoxométallates est caractérisée par leur aptitude d'accepter et de céder un certain nombre d'électrons dans des étapes d'oxydoréduction distinctes sans décomposition. Cela a été montré par diverses méthodes telles que les titrages potentiométriques en utilisant  $\text{Cr}^{\text{II+}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II+}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{II+}}$  ... , la polarographie, les réactions photoredox, et le rayonnement de haute énergie par la formation des radicaux libres.

La chimie redox des polyoxométallates a fait l'objet de plusieurs études. Ce qui suit est un bref résumé de ces propriétés qui réfèrent principalement au HPA.

- La réduction des polyoxométallates se produit sans modification de la structure avec addition d'un certain nombre caractéristique d'électrons. Lors de la réduction, ils sont colorés principalement en bleu, produisant les hétéropoly blues (HPB) qui ont une large absorption à 700 nm [8].
- La réduction du HPA entraîne une augmentation de la basicité du polyanion et peut s'accompagner par sa protonation [12] qui présente le potentiel correspondant dépendant du pH. Une augmentation du pH déplace les potentiels redox vers des valeurs plus négatives [8].
- Les HPAs réduits sont plus stables dans les solutions basiques que leurs analogues non réduits [8].
- Les polyoxométallates non réduits sont caractérisés par un transfert de charge O-M dans le visible et le proche UV [8].
- Le potentiel d'oxydation de HPA diminue avec l'augmentation de la charge d'anion dans l'ordre  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  (0,15 V) >  $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  (-0,05 V)  $\approx$   $\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$  (-0,02 V) >  $\text{BW}_{12}\text{O}_{40}^{5-}$  (-0,36 V) [12].
- La substitution de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  par  $\text{V}^{\text{V}}$  dans le polyanion entraîne une augmentation du potentiel d'oxydation de HPA [12].

#### I.2.3.b Propriétés acides

- L'acidité des POMs peut dériver non seulement des protons des sels d'acide, mais également des contre-cations métalliques [13], donc deux types de protons peuvent être distingués, les protons hydratés qui sont liés à l'anion, et les protons localisés qui sont principalement situés sur les atomes O des liaisons M-O-M [8].
- Les HPAs sont des acides de Bronsted forts [12], ils sont beaucoup plus forts que les acides inorganiques usuels. Par exemple,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  est plus fort que  $\text{HClO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8].
- Les titrages de pH des HPAs ainsi que la variation de  $E^+$  avec le pH ont montré que les acides de tungstate sont totalement dissociés en solution aqueuse tandis que les molybdates, étant des bases plus fortes que les tungstates, sont protonés par réduction, ce qui montre que le HPA contenant le W est plus fort que le Mo-HPA correspondant [8].

- L'addition de base à un HPA révèle les protons acides [8].
- Dans les milieux non aqueux, HPA est beaucoup plus résistante à la solvolysse[8].
- Lors de la substitution de Mo ou W<sup>VI</sup> par V<sup>V</sup>, la basicité augmente d'une unité pour chaque ion V<sup>V</sup> et chaque électron ajouté. L'augmentation de la basicité s'accompagne d'une diminution de la force de l'hétopolyanion [14].
- L'acidité des polyoxométallates peut être considérée soit en solution, soit à l'état solide. En raison de leur nature ionique, ils sont bien solubles dans les solvants polaires tels que l'eau, les alcools, les cétones, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO)...etc. Les propriétés acides des POMs peuvent être décrites par les termes des constantes de dissociation qui ont été mesurées dans de nombreux solvants [14, 15]. Les résultats sont présentés dans le tableau I-1. Dans l'eau, tous les polyoxométallates sont des acides forts, subissant une dissociation complète. Dans les solvants organiques, leur acidité est plus prononcée que celle des acides minéraux solides généralement utilisés.

**Tableau I-1** : Constantes de dissociation de divers polyoxométallates et acides minéraux mesurés dans l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique.

Composés	Acétone			Ethanol			Acide acétique
	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>1</sub>
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	1,6	3,0	4,0	1,6	3,0	4,1	4,8
H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1,8	3,2	4,4	-	-	-	4,7
H <sub>5</sub> PW <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	-	-	-	-	-	-	4,8
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2,0	3,6	5,3	2,0	4,0	6,3	5,0
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2,0	3,6	5,3	1,8	3,4	5,1	4,7
H <sub>4</sub> PMo <sup>VI</sup> <sub>11</sub> Mo <sup>V</sup> O <sub>40</sub>	2,1	3,7	5,5	1,9	3,8	5,9	-
H <sub>4</sub> PMo <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	2,1	3,7	5,6	1,9	3,7	5,8	4,7
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	2,1	3,9	5,9	-	-	-	4,8
H <sub>4</sub> GeW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	-	-	-	-	-	-	4,3
H <sub>5</sub> GeW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	-	-	-	-	-	-	4,7
H <sub>6</sub> GeW <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub>	-	-	-	-	-	-	4,6
HClO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	4,9
HBr	-	-	-	-	-	-	5,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	7,0
HCl	4,0	-	-	-	-	-	8,4

### I.2.3.c Stabilité thermique des HPAs

Les hétéropolyacides cristallisent avec un grand nombre de molécules d'eau présentes sous forme d'ions hydroxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , en fonction de l'acidité et de la température de la solution. À basse température et à faible acidité, des composés fortement hydratés (29-30  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont observés. Ces composés ne sont pas stables à température ambiante et évoluent rapidement, ce qui donne lieu à des hydrates plus stables à 13 ou 14  $\text{H}_2\text{O}$  [16].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'étude thermique des HPAs, parmi ces méthodes : L'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD), associées à la diffraction aux rayons X (DRX) et / ou à la spectroscopie infra rouge (IR). Cette dernière montre que tous les HPAs étudiés sont actifs pour les réactions d'oxydation partielle seulement après avoir perdu toute leur eau de constitution [17].

L'analyse thermogravimétrique des hétéropolyanions  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}$  montre une perte de masse avec l'augmentation de la température [18] cette perte est observée au dessus de 150 °C pour les hydrates 13-14, entre 150 et 270 °C pour les composés de molybdène, et entre 200 et 350 °C pour les composés de tungstène. Une deuxième perte de masse au-dessus de 270 °C (composés de molybdène) ou de 350 °C (composés de tungstène) est attribuée à l'eau de constitution, provenant de la combinaison des ions  $\text{H}^+$  et l'oxygène du réseau qui conduit à une modification réversible du polyanion. La perte de cristallisation de l'eau se produit à des températures plus élevées pour les hétéropolyacides tungstiques que pour les molybdiques. Il est important de noter que la stabilité thermique est plus grande dans le cas des composés tungstiques. À des températures supérieures à 400 °C, les résultats DRX montrent une décomposition complète de l'hétéropolyanion dont les oxydes constitutifs ( $\text{MoO}_3$ ;  $\text{WO}_3$ ) [16]. Ces données confirment que le traitement thermique modifie les anions oxo mais ne conduit pas à l'expulsion de l'hétéroatome central et conserve donc la structure Keggin [17].

### I.2.4 Applications catalytiques des POMs :

Aussi bien que la nature robuste du polyoxométallate et leur résistance à l'oxydation [19], leur stabilité thermique [20], leur structure moléculaire bien définie, leur taille, [1] et la possibilité de travailler avec ces espèces dans les solvants polaires et non polaires, peuvent conduire à des applications précieuses [19] dans plusieurs domaines y compris le stockage d'énergie, la photochimie, la science des matériaux, la médecine [21], le magnétisme et la catalyse [13, 22]. Les hétéropolyanions sont d'excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPA appartiennent au domaine de la catalyse [23].

#### I.2.4.a En catalyse homogène

Les POMs sont utilisés comme catalyseurs pour la désulfuration des composés contenant du soufre et la transformation du  $\text{CO}_2$  en produits chimiques souhaitables. Ils présentent d'excellentes activités catalytiques pour la dégradation des impuretés des colorants organiques provenant des eaux usées [1]. Il a été montré que les POMs peuvent également être utilisés comme matériau d'électrode dans des batteries lithium-ion [24].

Les polyoxométallates sont largement utilisés comme catalyseurs dans une variété de procédés chimiques importants sur le plan commercial, tels que l'hydrocraquage, l'hydrogénation, l'isomérisation, la polymérisation. Les produits de réduction, les hétéropoly blues (HPB), sont utilisés dans la détermination colorimétrique de plusieurs éléments tels que P, Si, As, Ge en chimie analytique, et de l'acide urique en biochimie.

Leur capacité d'accepter et de libérer les électrons a trouvé une autre application comme un moyen d'élucider les différentes étapes de la photosynthèse [8].

De nombreuses études montrent que les POMs peuvent être employés dans des processus d'oxydation tels que :

L'oxydation des alcanes et des composés aromatiques :

- L'oxydation de l'adamantane en 1 et 2-alcools et en 2-cétones par  $[PW_{11}MO_{39}]^{5-}$  ( $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Cu^{II}$ ) en présence de t-BuO<sub>2</sub>H [25].
- L'oxydation de l'éthylbenzène en acétophénone et en 1-phényléthanol par les sels de Keggin ( $n-Bu_4N$ )<sub>3</sub>  $[PM_{12}O_{40}]$  ( $M = Mo, W$ ) en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueux [25].

L'Oxydation des alcools, des diols et des phénols :

- L'oxydation des alcools primaires en aldéhydes et les alcools secondaires en cétones par  $[IMo_6O_{24}]^{5-}$  type Anderson en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [25].
- L'oxydation des phénols en *p*-benzoquinones par  $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$  et  $[SiM_{12}O_{40}]^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ) en présence de l'acide acétique [25].
- L'oxydation des phénols substitués en benzoquinones ou en polyphényléthers par  $[LMn^{II}(H_2O)W_{11}O_{39}]^{6-}$  en présence d'oxygène moléculaire [25].

L'Oxydation des cétones :

- L'oxydation des cétones benzyliques ArCH<sub>2</sub>COR en PhCHO par  $[PMo_{12-n}V_nO_{40}]^{(3+n)}$  [25].

**1.2.4.b En catalyse hétérogène**

Les POMs présentent des inconvénients communs aux systèmes homogènes. Nous citons principalement le problème de séparation et donc de leur réutilisation [1]. Afin de remédier ce problème et d'augmenter leur activités catalytiques, un certain nombre de supports poreux avec des surfaces spécifiques élevées ont été utilisés pour supporter les HPAs par imprégnation conventionnelle [26]. Parmi ces matériaux, l'argile qui est jugée pour être un excellent support en raison de sa stabilité thermique, surface relativement élevée, la répartition uniforme et le grand volume des pores [27].

La montmorillonite est une argile dioctaédrique du groupe smectite elle est composée de couches d'alumino-silicate empilées. Les tétraèdres de silice (T) ( $Si^{4+}$  en coordination tétraédrique avec  $O^{2-}$ ) et l'octaèdre d'alumine (O) ( $Al^{3+}$  en coordination octaédrique avec  $O^{2-}$ ) sont interconnectés (par partage d' $O^{2-}$  aux angles et arêtes polyédriques). De telle sorte qu'une

feuille d'alumine octaédrique est prise en sandwich entre deux feuilles de silice tétraédrique, ce qui donne la composition de T-O-T [28].

La montmorillonite traitée par l'acide présente des sites acides relativement forts, par conséquent, les HPAs supportés sur la montmorillonite traitée par un acide augmente l'activité catalytique en raison de la fine dispersion de HPA [29] et à l'interaction du HPA avec des groupes fonctionnels de surface de supports [26].

La suite de ce paragraphe sera consacrée essentiellement à la présentation de quelques exemples courants d'applications des POMs en catalyse hétérogène issus de la littérature.

Les réactions les plus étudiées sont les suivantes :

- L'estérification du n-butanol par  $H_3PW_{12}O_{40}$  (DTP) supporté sur la montmorillonite activée par un acide [26].
- La déshydratation du bioéthanol dilué par trois différents hétéropolyacides, le dodécaturungstophosphorique (DTPA), le phosphomolybdique (PMA) et le tungstate de sodium hydraté purifié (STH) supportés sur la montmorillonite [30].
- L'estérification de l'acide lévulinique en lévulinate de n-butyle par l'acide dodécaturungstophosphorique [ $H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot xH_2O$ ] (DTPA) supporté sur K10 [29].
- L'hydroxyalkylation du phénol pour la synthèse du bisphénol F (BPF) par l'acide 12-phosphotungstique (PTA) supporté sur la bentonite activée commercialement (BNT) [27].
- La dégradation de l'orange de méthyle (MO) par l'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) combiné à de l'argile activée [31].

### I.3. Oxydation du cyclohexanone et/ou cyclohexanol via l'acide adipique

Plusieurs travaux sur l'oxydation de la cyclohexanone et le cyclohexanol en présence d'une variété de catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été effectués. Nous citons :

#### I.3.1. En catalyse homogène

En 2003, S. Zhang et *al.* ont rapporté une méthode pratique d'oxydation de la cyclohexanone avec 30 % de peroxyde d'hydrogène en présence de tungstate de sodium  $Na_2WO_4 \cdot H_2O$  comme catalyseur. Le rendement en acide adipique atteint 82,1 % et la pureté du produit est également très élevée [32].

Dans la même période, Y. Usui et *al.* ont examiné la production de l'acide adipique par oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol utilisant le  $H_2WO_4$  comme catalyseur dans des conditions organiques exemptes de solvant et d'halogénure. Un rendement élevé de 85 % est obtenu [33].

En 2011, F. Cavani et *al.* ont rapporté que l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire sur le catalyseur  $H_3 + xPMo_{12-x}V_xO_{40}$  ( $x = 1$  et  $2$ ), dans un milieu contenant l'acide acétique, a conduit à une forte augmentation de la conversion par rapport à celle obtenue en présence d'eau seulement [34], ces auteurs ont suggéré que l'addition de l'acide acétique favorise un mécanisme d'auto-oxydation radicalaire alors qu'un milieu aqueux est celui d'un mécanisme redox.

En 2015, S. Benadji et *al.* ont trouvé que l'acide phosphomolybdique substitué par un métal de transition de type Keggin comme  $M_xPMo_{12}O_{40}$  (M: Ni, Co, Fe),  $H_{3-2x}Co_xPMo_{12}O_{40}$  [35],  $H_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  et  $(NH_4)_{3-2x}Ni_xPMo_{12}O_{40}$  (x: 0.0 –1.5) s'avèrent efficaces pour la synthèse de l'acide adipique, sans l'utilisation d'un solvant ou d'un agent de transfert de phase et sans l'addition d'acide car l'acidité nécessaire à la réduction du peroxyde d'hydrogène ainsi que la puissance d'oxydation nécessaire pour la réaction d'oxydation ne pourraient provenir que du POM [36].

En 2015, A. Lesbani et *al.* ont également étudié la production de l'acide adipique par conversion catalytique de cyclohexanol-cyclohexanone à l'aide de polyoxométallate  $H_5$  [ $\alpha$ - $BW_{12}O_{40}$ ] et de  $H_4$  [ $\alpha$ - $SiW_{12}O_{40}$ ] comme catalyseurs. Les résultats ont montré que l'acide adipique a été formé avec succès avec un rendement de 68 % et un point de fusion de 150-152 °C après optimisation [37].

En 2016, Les travaux de M. Moudjahed et *al.* ont porté sur l'étude d'une série de polyoxométallates de type Dawson de formule  $\alpha$ - et  $\beta$ - $K_6P_2W_{18}O_{62}$ ,  $\alpha 1$ - et  $\alpha 2$ - $K_6P_2Mo_5W_{13}O_{62}$ ,  $\alpha$ - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  et  $\alpha 1$ - $K_7P_2Mo_5VW_{12}O_{62}$ , qui ont été examinés dans l'oxydation en phase liquide, du cyclohexanol et / ou de la cyclohexanone en présence du peroxyde d'hydrogène. Parmi les catalyseurs testés, l'isomère  $\alpha$ - $K_6P_2Mo_6W_{12}O_{62}$  présente la meilleure performance avec 59 % du rendement en AA provenant de l'oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone séparément, et 69 % d'acide adipique résultant de l'oxydation du mélange du cyclohexanol (50 %) et de la cyclohexanone (50 %) [38].

### 1.3.2. En catalyse hétérogène

Cette dernière décennie, l'utilisation des catalyseurs immobilisés sur un support solide a été largement appliquée dans les réactions d'oxydation.

En 2013, Shui-jin Yang et *al.* ont effectué l'oxydation du cyclohexanone par  $H_2O_2$  sur un catalyseur à base d'hétéropolyanion de formule générale  $H_3PW_6Mo_6O_{40}$  immobilisé sur  $SiO_2$ . Les résultats expérimentaux ont montré que  $H_3PW_6Mo_6O_{40} / SiO_2$  est un excellent catalyseur. le rendement en acide adipique peut atteindre 90,2 % lorsque  $n$  (cyclohexanone):  $n$  ( $H_2O_2$ ):  $n$  ( $H_3PW_6Mo_6O_{40} / SiO_2$ ):  $n$  ( $NaHSO_4$ ) = 100: 440,7: 0,21: 0,74, la température de la réaction est de 90 °C et le temps de la réaction est de 6 h [39].

En 2014, la même équipe ont étudié ensuite le catalyseur  $H_4SiW_6Mo_6O_{40} / TiO_2-SiO_2$  pour être utilisé dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone qui a donné un rendement en acide adipique de 45,9 % [40].

## 1.4. Conclusion

La production de l'acide adipique à partir du cyclohexanone et/ou cyclohexanol dans des conditions de réaction douces et vertes a fait l'objet de nombreuses études.

D'après les recherches qu'on a effectuées, il existe de nombreux travaux utilisant les HPAs sur un certain nombre de supports poreux telles que la silice, le  $ZrO_2$ , le carbone actif, le SBA-15, la zéolite .....etc.

Cependant, il semble que peu d'études sur un hétéropolyanion substitué supporté sur l'argile avaient ciblé ce genre de réactions.

De ce fait, l'objectif principal de ce mémoire est de synthétiser un polyoxométallate de type Keggin de formule  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  et de le tester dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol. En plus, optimiser les conditions de la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et du cyclohexanol avec des polyoxométallates déjà synthétisés pour avoir un bon rendement en acide adipique.

### Références bibliographiques

- [1] A. Olgun, A.T. Çolak, İ.H. Gübbük, O. Şahin, E. Kanar, *Journal of Molecular Structure* 1134 (2017) 78-84.
- [2] M. Ftini, A. Haddad, *Crystallography Reports* 59 (2014) 949-954.
- [3] J. Keggin, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1934, pp. 75-100.
- [4] A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chemical Society Reviews* 30 (2001) 62-69.
- [5] O. Oms, A. Dolbecq, P. Mialane, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 7497-7536.
- [6] W.P. Griffith, *Transition Metal Chemistry* 16 (1991) 548-552.
- [7] G.H. R. Contant, *Reviews in Inorganic Chemistry* 22 (2002) 64-111.
- [8] E. Papaconstantinou, *Chemical Society Reviews* 18 (1989) 1-31.
- [9] R. Ngo Biboum Bimbong, *Polyoxometalates and green chemistry : nanostructured composite molecules and materials based on polyoxometalates for energy conversion and environment*, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [10] L.E. Briand, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 37-50.
- [11] B. Ouarda, *Oxydation ménagée du méthane sur les hétéropolycomposés*, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2010.
- [12] H.T. Zhang, X. Zhang, X.Z. Sun, D.C. Zhang, H. Lin, C.H. Wang, H.J. Wang, Y.W. Ma, *Chemosuschem* 6 (2013) 1084-1090.
- [13] S.-T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Angewandte Chemie* 120 (2008) 3903-3903.
- [14] I. Kozhevnikov, K. Matveev, *Applied Catalysis* 5 (1983) 135-150.
- [15] S. Kulikov, I. Kozhevnikov, *Russian Chemical Bulletin* 30 (1981) 348-353.
- [16] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Herve, S. Launay, *Journal of Materials Chemistry* 2 (1992) 971-978.
- [17] F.C. Jentoft, S. Klokishner, J. Krohnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold, R. Schlögl, *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 291-317.
- [18] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (1991) 3913-3920.
- [19] M.M.Q. Simões, C.M.M. Conceição, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 144 (1999) 461-468.
- [20] J. Arichi, M.M. Pereira, P.M. Esteves, B. Louis, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1866-1869.
- [21] F.F. Bamoharram, M.M. Heravi, M. Roshani, A. Gharib, M. Jahangir, *Journal of the Chinese Chemical Society* 54 (2007) 1017-1020.

- [22] Z. Bai, C. Zhou, H. Xu, G. Wang, H. Pang, H. Ma, *Sensors and Actuators B: Chemical* 243 (2017) 361-371.
- [23] D. Fayolle, *Procédé de purification d'une argile*, Google Patents, 2007.
- [24] S. Hartung, N. Bucher, H.-Y. Chen, R. Al-Oweini, S. Sreejith, P. Borah, Z. Yanli, U. Kortz, U. Stimming, H.E. Hoster, M. Srinivasan, *Journal of Power Sources* 288 (2015) 270-277.
- [25] W. Griffith, *Transition Metal Chemistry* 16 (1991) 548-552.
- [26] S.K. Bhorodwaj, M.G. Pathak, D.K. Dutta, *Catalysis Letters* 133 (2009) 185-191.
- [27] L. Rožić, B. Grbić, N. Radić, S. Petrović, T. Novaković, Z. Vuković, Z. Nedić, *Applied Clay Science* 53 (2011) 151-156.
- [28] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64 (2006) 273-278.
- [29] S. Dharme, V.V. Bokade, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 18-24.
- [30] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Applied Clay Science* 53 (2011) 263-271.
- [31] G. Wei, L. Zhang, T. Wei, Q. Luo, Z. Tong, *Environmental Technology* 33 (2012) 1589-1595.
- [32] S.-g. Zhang, H. Jiang, H. Gong, Z.-l. Sun, *Petroleum Science and Technology* 21 (2003) 275-282.
- [33] Y. Usui, K. Sato, *Green Chemistry* 5 (2003) 373-375.
- [34] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 118-124.
- [35] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catalysis Letters* 143 (2013) 749-755.
- [36] A. Tahar, S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, C. Marchal-Roch, C. Rabia, *Catalysis Letters* 145 (2015) 569-575.
- [37] A. Lesbani, S. Sumiati, M. Mardiyanto, N.A. Fithri, R. Mohadi, *Makara Journal of Science* 19 (2015).
- [38] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414 (2016) 72-77.
- [39] S.J. Yang, L. Yu, L.J. Deng, *Applied Mechanics and Materials* 320 (2013) 621-624.
- [40] F. Peng, H. Zhao, S.J. Yang, *Applied Mechanics and Materials* 692 (2014) 326-331.

# *Partie Expérimentale*

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressées d'abord par la synthèse des deux hétéropolyacides : l'acide 1-vanado-11-molybdophosphorique ( $H_4PMo_{11}VO_{40}$ ) et l'acide 1-vanado-11-tungstophosphorique ( $H_4PW_{11}VO_{40}$ ). Puis dans un second temps nous souhaitons de préparer et de caractériser les matériaux hétéropolyanions supportés sur la montmorillonite activée par un acide (H-mont) en utilisant la méthode d'imprégnation. Et ensuite, étudier l'activité de ces matériaux en oxydation de la cyclohexanone et/ou du cyclohexanol pour obtenir directement l'acide adipique.

Les principes et les conditions d'utilisation des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude vont être présentés également.

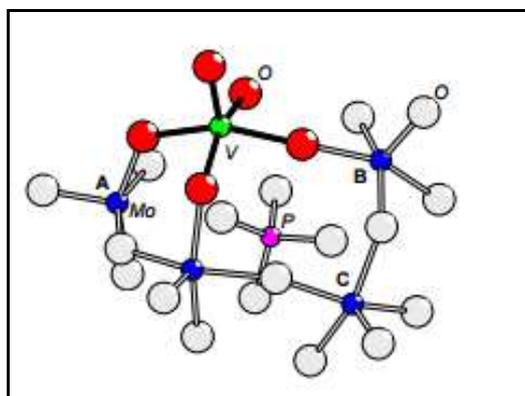
## II.1. Préparation des catalyseurs

### II.1.1 Synthèse des POMs :

#### II.1.1.a Synthèse du polyanion $H_4[PMo_{11}VO_{40}.13 H_2O]$ noté *PVMO* :

La synthèse de ce composé est identique à celle décrite dans la littérature [1], la seule différence étant qu'à la place de  $MoO_3$  et  $V_2O_5$  on utilise le  $Na_2 MoO_4.2H_2O$  et le  $NaVO_3$ .

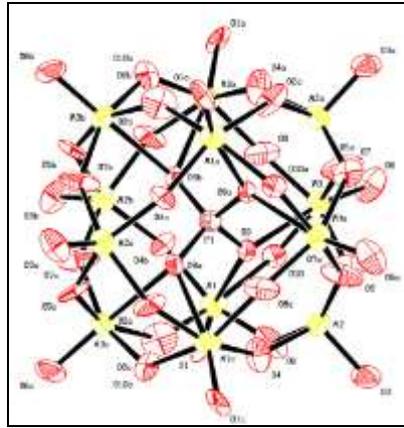
5,825 mmol (1,4095 g) de  $Na_2 MoO_4.2H_2O$  et 5,883 mmol (0,7174 g) de  $NaVO_3$  ont été mises en suspension dans 325 mL d'eau dans un tricol équipé d'un condenseur. 1 mL de l'acide phosphorique commercial ( $H_3PO_4$ ) (~ 82,5 %) est dilué d'un facteur 100 dont la concentration exacte a été déterminée par titrage avec du NaOH. 40,5 mL de cette solution est ajoutée goutte à goutte à la suspension bouillante. La solution obtenue était d'une couleur orange claire. Le produit solide était isolé par élimination du solvant dans un évaporateur rotatif à ~ 90 ° C et séché dans un dessiccateur sous vide[1].



**Figure II-1** : Présentation schématique de la structure de l'anion Keggin  $H_4[PVMo_{11}O_{40}].13 H_2O$  [1]

**III.1.1.b Synthèse du polyanion  $H_4[PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O]$  noté PVW :**

Les Tungstovanadophosphoriques hétéropolyacides (Figure II-2) sont bien connus et leurs voies de synthèses sont particulièrement aisées à mettre en pratique afin d'obtenir un produit pur [2].



**Figure II-2** :Présentation schématique de la structure cristalline  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  [3].

On a fait dissoudre 5,4 g de  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot n H_2O$  dans 5 mL de l'eau, le pH est ajusté à 4,9 en utilisant une solution de bicarbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ). 10 mL de la solution de  $NaVO_3$  (0,2 M) est ajoutée goutte à goutte à la solution précédente.

Après homogénéisation du mélange, le pH final est ajusté à 2 avec une solution de l'acide chlorhydrique (HCl 35-38 %). La solution est ensuite chauffée à 60 °C pendant 10 min à laquelle est ajouté 3 g du KCl. Le tout est laissé sous chauffage à 60 °C pendant 40 min. La solution devient jaunâtre comme il est montré sur la (Figure II-3) .Le produit pur est obtenu par centrifugation [3].



**Figure II-3** : Préparation de l'acide 1-vanado-11- tungstophosphorique  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$ .

## II.1.2 Préparation du support :

L'argile utilisée dans cette étude est une montmorillonite algérienne provenant du gisement de Maghnia.

### II.1.2.a Purification de la montmorillonite :

La purification de la montmorillonite passe par les étapes suivantes :

- *Traitement mécanique de l'argile brute* : il s'agit d'un broyage grossier qui consiste à éliminer les impuretés cristallines et les matières dures indésirables telles que les graviers.
- *Tamissage* de la poudre de la montmorillonite (Tamis de 50  $\mu\text{m}$ ).
- *La mise en suspension dans l'eau* : 15 g d'argile naturelle est mise dans 1,5 L d'eau distillée pendant 2 heures, puis laissée 24 heures dans une éprouvette pour la sédimentation.
- *Traitement physique* : séparation de la fraction correspondant au 2/3 de la partie supérieure des particules en suspension.
- *Traitement thermique* : séchage de l'argile à 80 °C dans l'étuve qui permet de récupérer une argile pure.

### II.1.2.b Activation acide de la montmorillonite :

La montmorillonite activée par acide était obtenue après reflux de 5 g de la montmorillonite purifiée avec 37 mL d'une solution de HCl et 400 mL de l'eau distillée à 80 °C sous agitation pendant 4 heures. La suspension est laissée ensuite sous agitation pendant 24 heures puis lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorures (test négatif en présence d' $\text{AgNO}_3$ ). Les échantillons obtenus ont été ensuite séchés à 80 °C puis broyés [4].

## II.3.1 Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation :

1 g (pour 20 %) de HPA dissous dans l'eau et imprégné avec 4 g d'argile activée par acide (Hmont) dans 100 mL d'eau sous agitation constante pendant 24 heures. L'échantillon est ensuite séché à 110 °C et calciné à 250 °C pendant 4 heures avec une montée de température de 2 °C/min [4].

## II. 2. Techniques de caractérisation des catalyseurs:

### II.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions [5]. Elle est basée sur l'irradiation des liaisons non symétriques par une source monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration[6]. L'absorption de l'échantillon qui varie suivant la longueur d'onde

des radiations émises par la source est représentée par le spectre IRTF [6] qui a la caractéristique de fournir des informations qualitatives et quantitatives de l'échantillon analysé :

- ❖ Informations qualitatives : L'échantillon absorbe à des longueurs d'onde précises et qui sont caractéristiques des groupements chimiques qui le composent.
- ❖ Informations quantitatives : L'intensité d'absorption à une longueur d'onde précise est proportionnelle à la concentration du groupement chimique qui est à l'origine de cette absorption (mesure de l'aire du pic caractéristique) [4].

Les mesures ont été effectuées en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (RTA). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF) [4].

### II.2.2 Spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Vis permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de l'échantillon [7].

L'absorption de la lumière dans le domaine de l'UV-Visible a pour origine l'interaction entre les photons issus de la source et les électrons responsables des liaisons atomiques pour les espèces chimiques présents dans l'échantillon, généralement constitué de molécules [6].

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution, présentée sous la forme [6] :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100 / T) = e c x$$

Avec :

**A**: absorbance (sans unité).

**e** : coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

**c**: concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

**x**: longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre double faisceau "SPECORD 200UV-Visible". Il comporte, comme tout spectromètre UV-Visible classique, une source de lumière, un monochromateur et un détecteur [7].

### II.2.3 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des principales techniques d'étude non destructives des matériaux cristallins, elle est basée sur l'interaction du rayonnement X (monochromatique) avec la matière ordonnée.

Cette interaction génère des ondes diffusées dont les directions sont régies par la loi de Bragg [8] :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda$$

**Avec :**  $d_{hkl}$  : la distance réticulaire des plans atomiques (h k l).

$\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement.

$n$  : ordre de l'interférence.

$\theta$  : angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire hkl.

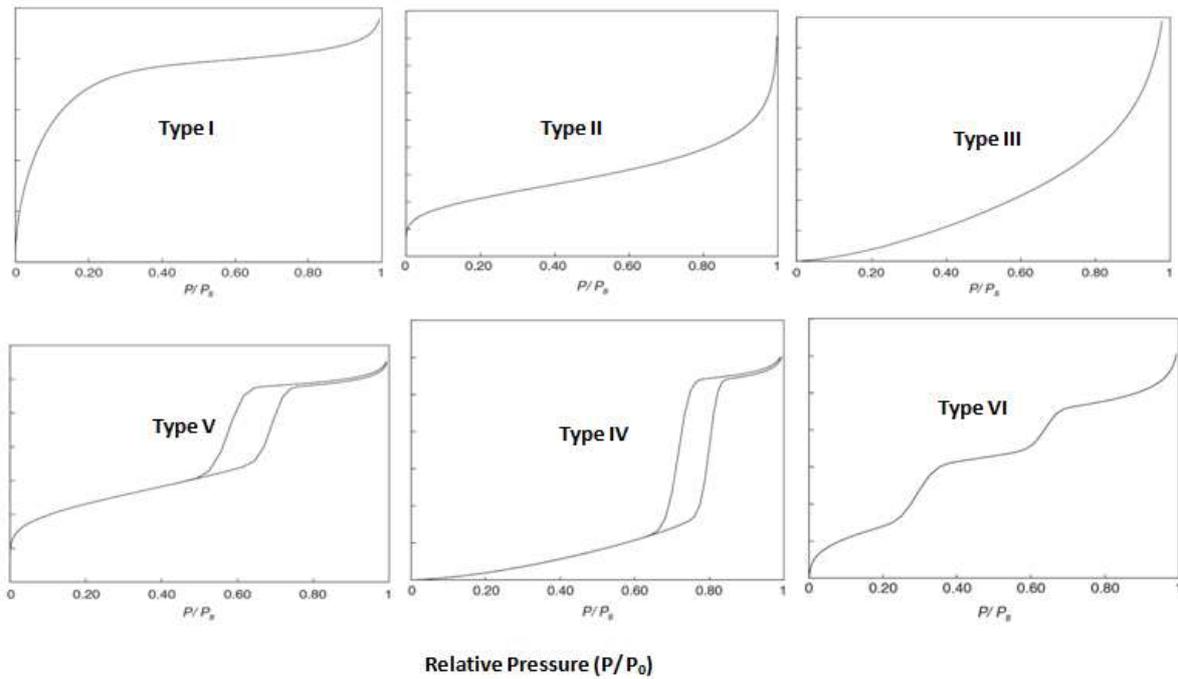
Connaissant  $\lambda$  et  $\theta$ , on détermine  $d(hkl)$ .

Le diffractogramme expérimental a été obtenu dans les conditions suivantes :

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 en configuration Bragg avec un tube de rayons X à anticathode de Cu (1,541874 Å). Les conditions d'acquisition correspondent à un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de 2,5 à 70 °, pas de mesure égale à 0,03° (en  $2\theta$ ) et temps d'acquisition ou une durée d'intégration (un temps de comptage) de 1 secondes. Connaissant  $\lambda$  et  $\theta$ , on détermine  $d(hkl)$ . Par comparaison avec la base de données des fichiers, les structures analysées peuvent être identifiées.

### II.2.4 Analyse texturales (BET) :

Brunauer, Emmet et Teller ont développé, en 1938 un modèle permettant de décrire l'adsorption multicouche. Une classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques (Figure II-6) a été établie par l'IUPAC dès 1985 en fonction d'une première classification établie par Brunauer [9] qui permet d'accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon [4].



**Figure II-4:** Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC[9].

L'isotherme de Type **I**, est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores dont lequel une grande quantité de gaz est adsorbée pour des pressions faibles.

L'isotherme de Type **II**, est obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux. Il s'agit d'une adsorption monocouche puis multicouche.

L'isotherme de Type **IV** est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

Les isothermes de type **III** et **V** sont rares et diffèrent des isothermes d'adsorption du type **II** et **IV** aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme est interprété comme la faiblesse des interactions adsorbant/adsorbable. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} = A \cdot \frac{P}{P_0} + B$$

Avec : **V** : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P.

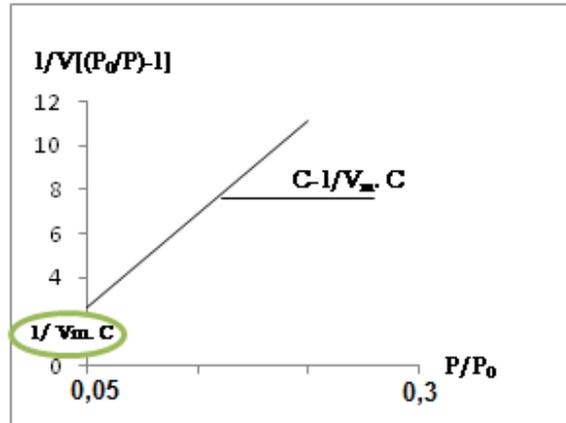
**V<sub>m</sub>** : Volume adsorbé de la monocouche.

**P<sub>0</sub>** : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

**C**:  $\exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$  E<sub>1</sub> et E<sub>L</sub> sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

Le premier terme de l'équation est donc une fonction linéaire de  $P/P_0$ . Le volume adsorbé de la monocouche est déduit à partir de la droite correspondante appelée transformée BET [10].

La droite obtenue présente une ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m \cdot C}$  et une pente  $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$  ce qui permet de déduire  $V_m$ . Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pression relatif restreint ( $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$ ) [10].



### Evaluation de la surface spécifique :

La surface spécifique est la surface réelle d'un adsorbant, elle tient compte de la surface des pores, on l'exprime en  $m^2 \cdot g^{-1}$ , et elle représente la caractéristique principale d'un adsorbant poreux [11].

L'estimation de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation superficielle des solides. C'est l'une des caractéristiques que l'on peut déterminer à partir des isothermes d'adsorption.

La détermination de la surface spécifique, se fait via la détermination de la quantité adsorbée sur la monocouche selon :

$$S_{BET} = N_m \times \sigma_0$$

Pour la molécule d'azote, sa surface moléculaire d'encombrement  $\sigma_0$  est de  $16,2 \text{ \AA}$  et  $N_m$  correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation :

$$N_m = \frac{V_m}{22400} * N$$

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons préparés ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Quantachrome NOVA1000<sup>e</sup> à la température de l'azote liquide. Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, qui s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée correspondant à la monocouche.



**Figure II-5** : Appareil micromeritics NOVA 1000e

### II. 3. Réaction test

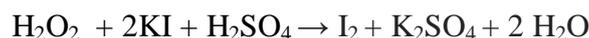
L'activité catalytique des catalyseurs préparés est testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexanol et/ou la cyclohexanone en présence de peroxyde d'hydrogène (30 %) comme oxydant.

#### *Mode opératoire :*

Dans un ballon tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant (Figure II-8) des quantités calculées du catalyseur, du substrat, et du peroxyde d'hydrogène (30 %) sont introduites respectivement. On considère le temps  $t_0$  après avoir ajouté le peroxyde d'hydrogène. Le système est maintenu sous une forte agitation magnétique (800 tr / min) et thermorégulé par un bain de sable. Le temps de la réaction était de 20h. La concentration en peroxyde d'hydrogène (solution à 30 % dans l'eau) était vérifiée par le dosage iodométrique avant utilisation. Le mélange homogène résultant est ensuite refroidi à 4 °C pendant 8 h. L'acide adipique, l'un des produits d'oxydation, était isolé sous forme de cristaux et identifié par la spectroscopie FT-IR et une prise du point de fusion (152 °C).

### II. 4. Dosage iodométrique

Le dosage iodométrique est une technique utile pour la détermination de la concentration de peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante :



Dans un erlenmeyer, un volume de 1 ml de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau. 0,5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau est ajouté au mélange précédent. Une couleur jaunâtre apparaît indiquant la formation des ions  $\text{I}_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C. L'iode moléculaire ( $\text{I}_2$ ) formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à 0,1 N jusqu'à ce que la couleur passe de l'orange au jaune [12].

Le nombre de mole du peroxyde est calculé par l'équation suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = [\text{C}_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * \text{V}_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * \text{V}_{\text{phase aqueuse}}] / 2 \text{ [4].}$$

## II. 5. Calcul de rendement

Afin de déterminer la quantité exacte de l'acide formé, on calcule le rendement de la réaction qui s'exprime par la relation suivante:

$$R = \frac{\text{masse expérimentale du produit}}{\text{masse théorique du produit}} * 100$$

Par définition, le rendement est le rapport entre la quantité de produit obtenue et la quantité maximale théorique que l'on peut obtenir.

### Références bibliographiques

- [1] T. Ressler, O. Timpe, F. Girgsdies, J. Wienold, T. Neisius, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 279-291.
- [2] M. Loïc Parent, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : applications à l'électro-catalyse, Paris-Saclay, 2015, p.164
- [3] X. Tong, N. Tian, W. Zhu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, *Journal of Alloys and Compounds* 544 (2012) 37-41.
- [4] S. Boudjema, Thèse de doctorat, Synthèse de polyoxométallates à base de vanadium et / ou de ruthénium . Application à l'époxydation du cyclohexène, Abou Bekr Belkaid, 2015, p. 179.
- [5] I. Taleb, Thèse de doctorat, Apport de la spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman , appliquée au sérum pour la diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients de cirrhose, Reims Champagne- Ardenne 2013, p. 178.
- [6] A.R. Francis Rouessac , Daniel Cruché , Claire Duverger - Arfuso , Arnaud Martel, *Analyse chimique . Méthodes et techniques instrumentales*, 6 ed., 2016.
- [7] F. Karoun, Mémoire de magister, Etude du comportement de la polyaniline exposée aux gaz polluants, Ferhat Abbas- SETIF 1, 2014, p. 78.
- [8] G. Georges, Thèse de doctorat, Synthèse d'oligomères et de polymères à base de thiophène et étude des structures de ces composés par diffraction des rayons X Montréal, 1996, p. 222.
- [9] E. Soubeyrand, Thèse de doctorat, Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides, Aix-Marseille, 2012.
- [10] M.R. Babaa, Rapport, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono et multiparois Henri Poincaré , Nancy. I, 2004, p. 151.
- [11] A. Mouahid, Thèse de doctorat, Mise au point d'un dispositif couple manométrique calorimétrique pour l'étude de l'adsorption de fluides supercritiques dans des milieux microporeux et mésoporeux, Pau et des pays de l'Adour, 2010, p. 139.
- [12] M. Garceau, Mémoire de magister, Percarbonate de sodium dans le blanchiment des pâtes mécaniques, Université du Québec à Trois-Rivières, 2001, p. 59.



*Résultats et  
Discussions*

### III.1. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs :

Les polyoxométalates de type Keggin sont généralement utilisés pour catalyser les réactions d'oxydation sélectives en raison de leurs propriétés acides et redox fortes et adaptables [1]. L'oxydation catalytique du cyclohexanol et la cyclohexanone en utilisant des polyoxométalates de type Keggin comme catalyseur appartient à la réaction de type surface, et dans ce contexte leur faible surface devient un inconvénient évident pour leur application [2]. Pour obtenir une surface supérieure, la phase active ( $H_4PVW_{11}O_{40} \cdot n H_2O$ ,  $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot n H_2O$ ,  $H_7PRuW_{11}O_{39} \cdot n H_2O$ ) a été supportée sur l'argile activée par acide. Les catalyseurs ont été préparés par technique d'imprégnation humide. La procédure détaillée est également rapportée dans le chapitre II.

Les propriétés texturales, structurales et les phases cristallites ont été étudiées par les techniques: adsorption / désorption d'azote et DRX, techniques FT-IR et UV-visible. Dans cette partie, nous serions concentrées sur l'influence du support sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs. Trouver les facteurs clés pour établir des corrélations entre les propriétés des catalyseurs et les performances catalytiques sont évidemment d'une importance majeure.

#### III.1.1 Surface spécifique (BET) et porosité des catalyseurs :

Cette étude donne des informations qui permettent de remonter aux différentes interactions intervenant dans le phénomène de physisorption. Rappelons que la texture d'un solide peut-être définie par les grandeurs suivantes :

- surface spécifique  $S_{BET}$ .
- volume poreux et taille des pores.
- surface microporeuse (forme des pores).

##### III.1.1.a Surface spécifique (par méthodes B.E.T et t-plot).

Les surfaces spécifiques des catalyseurs ont été évaluées par deux méthodes. La première repose sur la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) et la deuxième sur la méthode développée par Lippens-De Boer (t-plot). Les surfaces spécifiques BET et les surfaces spécifiques externes t-plot des différents matériaux (Hmont, 10 % PVW/Hmont et 20 % PVW/ Hmont) sont regroupées dans le tableau III-1.

**Tableau III-1:** Les propriétés texturales des catalyseurs

Catalyseur	$S_{BET}$	$S_{micro}^t$	$S_{t-plot}$	$S_{meso}^{BJH}$	$V_{tot}$	$V_m$	$V_{mes}^{BJH}$	$T_p^{BJH}$	$d_{001}$
	$/m^2 g^{-1}$	$/m^2 g^{-1}$	$/m^2 g^{-1}$	$/m^2 g^{-1}$	$/cm^3 g^{-1}$	$/cm^3 g^{-1}$	$/cm^3 g^{-1}$	$/\text{Å}$	$/$
HMont	195	7	64,50	187	0,27	0,005	0,265	18,90	15,70
10%PVW/HMont	122	19	49,38	103	0,17	0,003	0,167	18,87	15,65
20%PVW/HMont	118	27	44,72	91	0,15	0,000	0,150	20,71	15,92

Surface spécifique ( $S_{BET}$ ), surface spécifique externe t-plot ( $S_{t-plot}$ ), surface et volume des micropores ( $S_{micro}^t, V_m$ ), surface et volume des mésopores ( $S_{BJH}, V_{mes}^{BJH}$ ), volume poreux totale à  $P/P_0=0,96$  ( $V_{tot}$ ), taille de pore par la

méthode BJH ( $T_p^{BJH}$ ) et la taille moyenne des pores ( $T_p^{moy}$ ) sont calculés à partir d'isotherme d'adsorption d'azote,  $d_{001}$  : espace interfoliaire calculé à partir de DRX

D'après les résultats obtenus, nous pouvons noter que :

- La surface t-plot externe diminue après l'imprégnation de l'hétéropolyanion PVW, elle passe de 64,5 m<sup>2</sup>/g pour Hmont à 44,7 m<sup>2</sup>/g pour 20 % PVW/ Hmont. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [3] montrant que la surface t-plot subit une diminution après modification de la bentonite.
- On remarque que l'argile activée par acide présente une surface spécifique élevée liée à l'élimination de l'aluminium des sites octaédriques dans les feuillets d'argile [4]. La grande surface spécifique (195 m<sup>2</sup>/g) et  $V_p$  (0,27 cm<sup>3</sup>/g) trouvée, indique un bon développement de porosité et de surface.
- La surface spécifique et le volume poreux de Hmont diminuent considérablement après le dépôt des molécules PVW [5]. Cette réduction peut être due au blocage des pores les plus fines du support d'argile par différentes molécules de PVW ce qui pourrait empêcher l'accessibilité de l'azote utilisé pour les mesures BET [5-7]. Ces observations suggèrent que les unités de Keggin ne pénètrent pas à l'intérieur des pores mais restent plutôt en dehors de la surface du support. Bien que, dans d'autres travaux, les auteurs considèrent que les HPAs peuvent entrer dans les pores du support [8-10]. nous croyons que ces conclusions ne tiennent pas compte de la répulsion anion-anion et de l'interaction chimique entre le support et les protons de HPA qui pourrait affecter l'endroit final de HPA dans/sur le support.

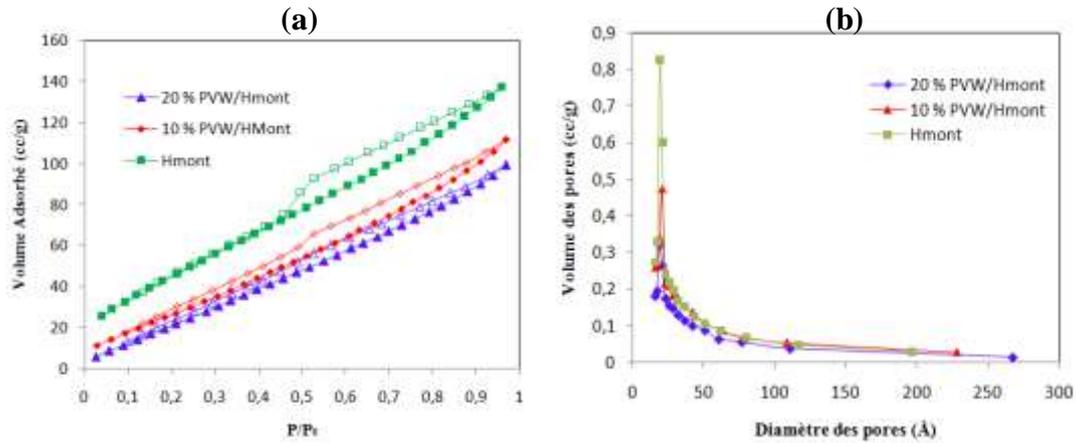
### III.1.1.b Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote.

Les différentes isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des catalyseurs sont illustrées sur la figure III-1(a), tandis que les courbes de distribution des tailles de pores des différents catalyseurs par la méthode BJH sont montrées dans la figure III-1(b).

Les matériaux préparés présentent des isothermes de type IV, typiques pour les matériaux microporeux/mésoporeux. Pour ce type, la microporosité et la mésoporosité coexistent, cependant, l'isotherme de type IV garde toutes les caractéristiques de l'isotherme de type I.

Nous rappelons, pour l'isotherme de type IV, qu'il existe quatre types d'hystérésis: H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> et H<sub>4</sub> [11]. A la saturation, une boucle d'hystérésis est due à la vaporisation de l'azote condensé dans les mésopores. Une autre caractéristique intéressante est l'augmentation du volume adsorbé aux faibles pressions ( $P/P_0 < 0,1$ ), ce qui suggère également la présence de micropores dans ces échantillons [12, 13].

Les isothermes des autres catalyseurs présentent toutes une hystérésis de forme H<sub>3</sub> relativement étroite. L'hystérésis H<sub>3</sub> est associée à des interactions fortes entre adsorbant et adsorbat. Ce résultat suggère un phénomène d'hystérésis faible entre l'adsorption et la désorption, la plus faible hystérésis est observée avec le catalyseur 20 % PVW/Hmont. Ceci peut être expliqué par le processus de diminution de la condensation capillaire dans des pores parallèles cylindriques possédant une microporosité relativement importante.



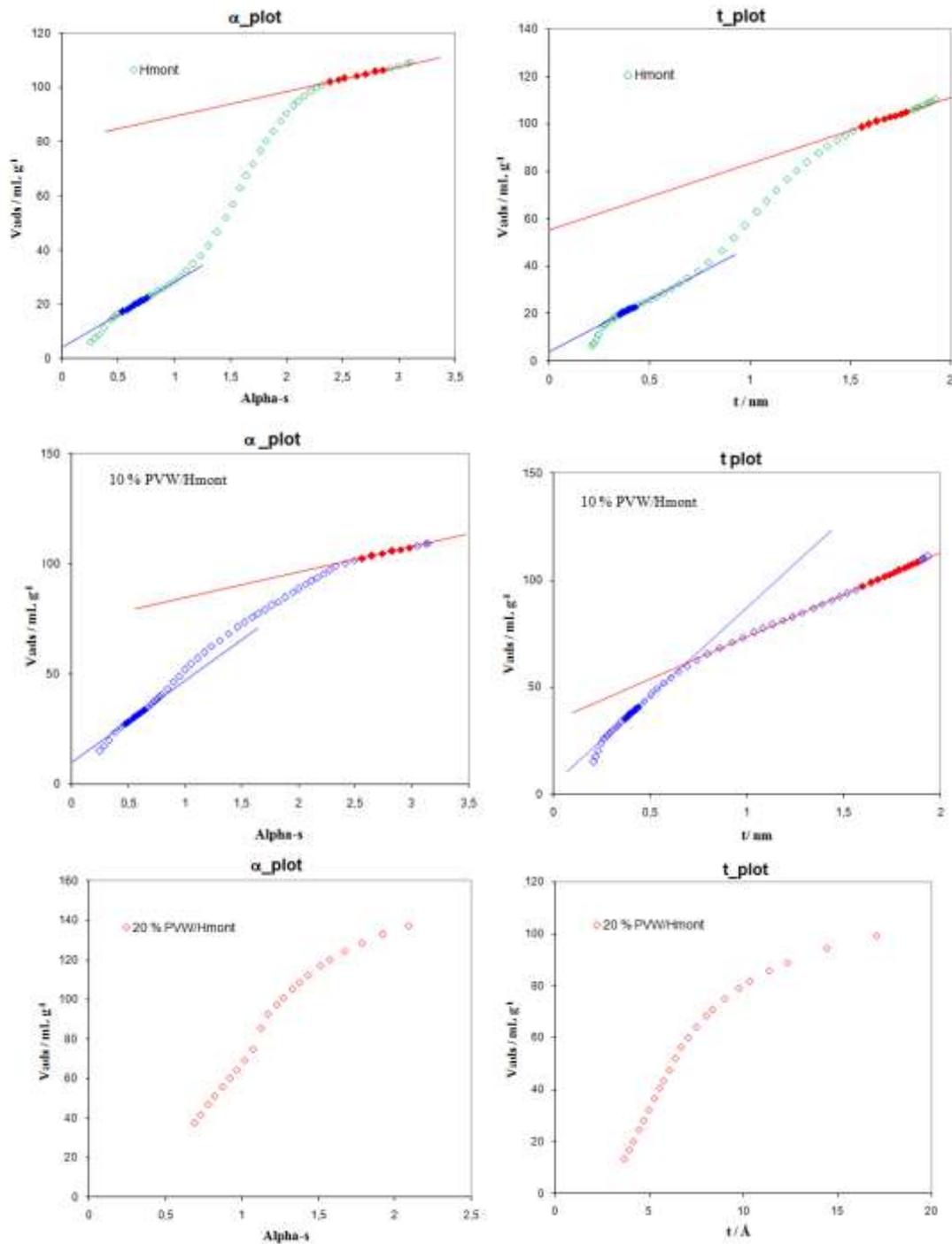
**Figure III- 1:** (a) Isothermes d’adsorption-désorption d’azote (b) Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminées par la méthode BJH.

### *III.1.1.c Détermination de la taille des pores par la méthode BJH et du volume microporeux et surface microporeuse par la méthode t-plot.*

Nous avons examiné la porosité des catalyseurs par la méthode BJH (Barrer, Joyner et Halenda) lors de la désorption de l’azote. Le profil des courbes de la distribution de la taille des pores, obtenus par la méthode désorption-BJH, sont similaires pour tous les catalyseurs. Ces solides présentent, dans l’ensemble, des tailles uniformes, cela indique des distributions homogènes. La distribution BJH prouve que les tailles moyennes des pores pour 10 % en poids de PVW sur Hmont sont dans la région microporeuse et pour 20 % PVW/ Hmont dans la région mésoporeuse.

Les courbes  $t$  et  $\alpha_s$  des matériaux sont aussi présentées dans la figure III-2, nous avons une déviation de haut en bas dans tous les cas. Les volumes de micropore calculés à partir de l’interception de la courbe  $\alpha$  avec l’axe des volumes adsorbés sont également présentés dans le tableau III-1.

Le volume microporeux du catalyseur 10 % PVW/ Hmont est plus faible que celui de Hmont. Cette diminution peut être expliquée par recouvrement partiellement de la surface de 10 % PVW /Hmont par des particules de PVW entraînant une obstruction des pores.



**Figure III- 2:** Courbes  $\alpha_s$  et  $t$  des les matériaux préparés

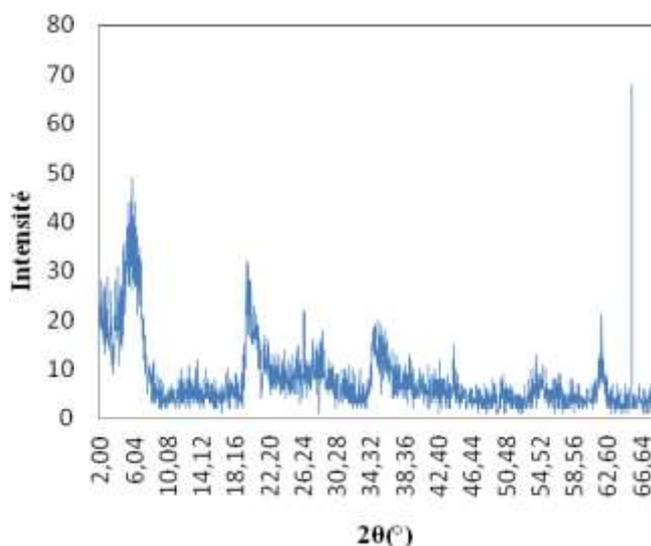
### III.1.2 Analyse structurale par diffraction des rayons DRX :

La raie  $d_{001}$ , centrée à  $2\theta = 7,15^\circ$  (Figure III-3), présente une faible intensité probablement à cause de la présence persistante d'impuretés dans l'argile. H. Drame [14] a montré que cette raie ne s'intensifie qu'après purification de la bentonite naturelle. L'interprétation qualitative primaire des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la base des

données du logiciel. L'examen du diffractogramme de la bentonite brute de gisement Roussel de Maghnia a permis d'identifier les phases suivantes:

- *M*: Montmorillonite-15A;  $Na_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$  ; structure hexagonale.
- *B*: Beidellite-12A ;  $Na_{0,3} Al_2(Si, Mg)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ; structure hexagonale (Traces).
- *Q*: quartz ( $\alpha-SiO_2$ ); structure hexagonale.
- *F*: feldspath ( $NaAlSi_3O_8$ ) ; structure triclinique (Traces).

Le quartz ( $\alpha-SiO_2$ ) et feldspath ( $NaAlSi_3O_8$ ) sont considérés comme des impuretés colloïdales et ne peuvent pas construire une nature d'argile. Seules les différentes smectites peuvent le faire. Il s'agit donc, d'une bentonite-naturelle de Maghnia d'origine montmorillonite-beidellite.



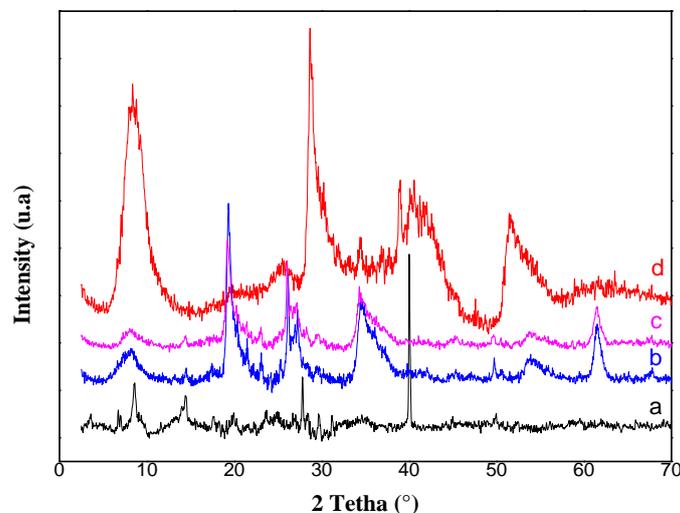
**Figure III-3** : Diffractogramme DRX de la bentonite brute.

La diffraction des rayons X en poudre est largement utilisée pour étudier les caractéristiques structurales de HPA et expliquer ses propriétés [15]. La figure III-4 montre les diffractogrammes DRX du support,  $H_4PW_{11}VO_{40}$  imprégnés sur l'argile activée par acide.

Les principales diffractions de PVW cristallin ( $H_4PVW_{11}O_{40}$ ) sont observées aux angles  $14,42^\circ$  ;  $27,75^\circ$  ;  $39,99^\circ$  qui existent dans les quatre intervalles de  $2\theta$  (c'est-à-dire  $7-10^\circ$ ,  $16-22^\circ$ ,  $25-30^\circ$ ,  $33-38^\circ$ ) caractéristiques des anions HPA avec la structure Keggin [16].

Le diffractogramme du support Hmont présente un très faible degré de cristallinité, et elle est amorphe dans la nature. Des impuretés de quartz (dénotées Q) reflétées dans les diffractogrammes DRX du Hmont par les réflexions à  $2\theta = 19,4^\circ$  ;  $27,79^\circ$  ;  $53,83^\circ$  ;  $61,71^\circ$  ;  $73,02^\circ$  ont été aussi observées [17]. Une intensité supplémentaire a été observée dans les pics DRX des échantillons supportés. Cela confirme que PVW est correctement déposé sur l'argile et a amélioré la cristallinité du catalyseur supporté [5]. En outre, l'intensité du pic à  $2\theta = 26^\circ$  est devenue significativement plus élevée avec l'augmentation du chargement PVW, qui est conforme aux résultats rapportés [18]. Cela nous aide à comprendre l'amélioration de l'activité catalytique de PVW/Hmont avec l'augmentation du chargement PVW dans les expériences suivantes.

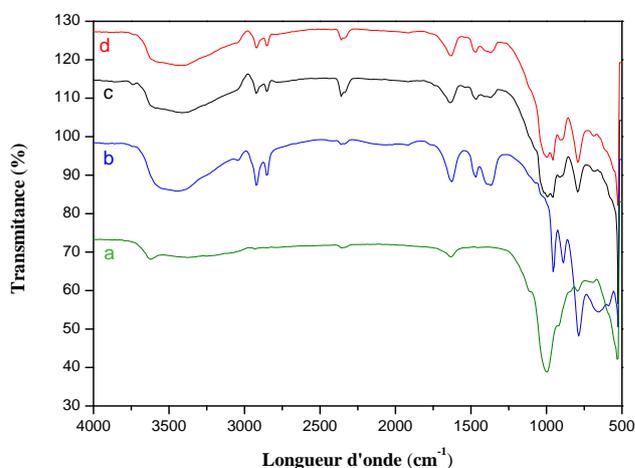
Les matériaux de PVW/HMont ont montré une réflexion, due à un espacement basal, de 15,5 Å. La diminution de l'intensité des pics de diffraction, attribuée aux argiles, a été déjà observée sur la HMont



**Figure III-4 :** Diffractogramme DRX (a) PVW, (b) 10 % PVW/Hmont, (c) 20 % PVW/Hmont, (d) Hmont

### III.1.3 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR-TF :

Les spectres infrarouges en transmittance du solide de base PVW, support (Hmont) et des deux catalyseurs 10 et 20 % PVW-Hmont ont été enregistrés à la température ambiante (figure III-5). Le tableau III-2 donne les positions des bandes et les attributions des vibrations observées.



**Figure III-5 :** Spectre IRTF du : (a) Hmont, (b) PVW, (c) 10 % PVW/Hmont, (d) 20 % PVW/Hmont

Les HPAs purs montrent un spectre IR avec les bandes spécifiques de la structure Keggin contenant les principales lignes d'absorption qui apparaissent dans la région spectrale située entre 1100 et 500  $\text{cm}^{-1}$  et cette région est caractéristique des vibrations des liaisons métal-oxygène :  $\nu(\text{W}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{V}=\text{O})$  et  $\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  [19-22]. Selon la littérature, l'absorption à 1073  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations P-O dont l'unité centrale  $\text{PO}_4$ , et 543  $\text{cm}^{-1}$  pour la vibration  $\nu(\text{O}_i-\text{P}-\text{O}_i)$ [23]. Les bandes présentes dans la région 3600–3200 et 1700–1550  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à la présence de l'eau de cristallisation.

Les bandes de vibration caractéristiques du Hmont sont observées à 3633  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1083  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des tétraèdres  $\text{SiO}_2$  [24] et 916  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la bande de déformation (O-H), respectivement [15, 25]. La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît à environ 605  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la bande de la liaison Si-O-M (M : Al, Mg et Fe situé en position octaédrique) apparaît à 474  $\text{cm}^{-1}$  [26].

**Tableau III-2:** Positions des bandes et identification des vibrations obtenues après indexation des spectres IR de la figure III-5.

Catalyseurs	P-O <sub>a</sub>	$\nu_{\text{as}}$ W -O <sub>d</sub>	$\nu_{\text{as}}$ W-O <sub>b</sub> -W	$\nu_{\text{as}}$ W-O <sub>c</sub> -W	O <sub>e</sub> -P-O <sub>e</sub>
H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1073	954	892	791	543
10% H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1076	972	899	796	570
20% H <sub>4</sub> PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	1077	972	896	794	570

O<sub>a</sub> : atome O commun entre  $\text{PO}_4$  et le groupe trimétallique  $\text{W}_3\text{O}_{13}$

O<sub>b</sub> : un oxygène attaché avec 2 groupes trimétalliques.

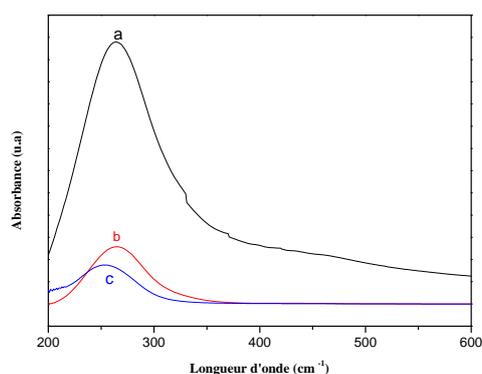
O<sub>c</sub> : atome d'oxygène reliant deux  $\text{WO}_6$  octaédriques à l'intérieur du groupe trimétallique

O<sub>d</sub> : deux atomes d'oxygènes terminaux.

O<sub>e</sub> : un oxygène interne qui relie les atomes de P et W

### III.1.4 Caractérisation par UV-visible:

La spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse est l'une des techniques spectrales principales utilisées pour caractériser la nature et la coordination du V et W dans les matériaux préparés. Les spectres UV-visible en RD des catalyseurs préparés sont représentés dans la figure III-6.



22

**Figure III- 6 :** Spectre UV-vis en réflexion diffuse des catalyseurs:

(a) montmorillonite, (b) 10 % PVW/Hmont, (c) 20 % PVW/Hmont

L'argile activée par acide montre la présence d'une large bande centrée à environ 250 nm assignée à ( $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{OH}_2$ ) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite [27, 28].

Le spectre d'UV-visible en réflexion diffuse de l'hétéropolyanion PVW (Figure III-6) montre une absorption à 270 nm due au transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  dans le cas où les atomes W sont localisés dans W-O-W entre le bord partageant les octaèdres  $\text{WO}_6$  [29-31].

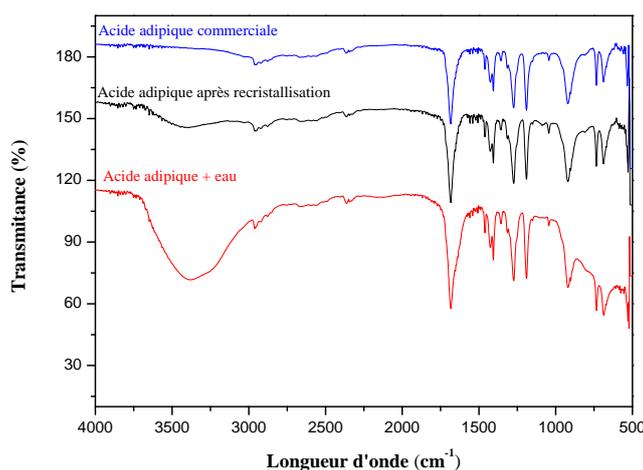
### III.2. Activités catalytiques des catalyseurs préparés :

La réaction d'oxydation de la cyclohexanone et/ ou cyclohexanol a été effectuée par action d'un oxydant sur le substrat en présence d'un catalyseur. L'acide adipique (AA) est le produit principal, tandis que l'acide glutarique (GA), l'acide succinique (SA) et les acides valériques (VA) sont les produits mineurs dans la réaction d'oxydation [32].

#### III.2.1 Oxydation de la cyclohexanone et/ou cyclohexanol

Afin d'évaluer l'activité catalytique, une première étude a été réalisée utilisant les catalyseurs PVMo et PW dans la réaction d'oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-3 :

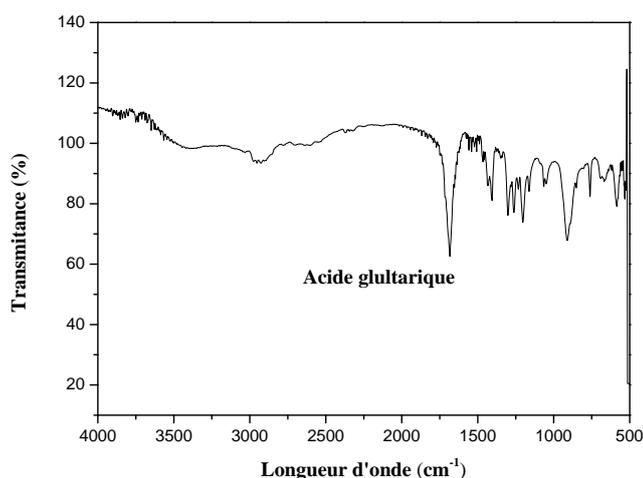
Afin de vérifier la structure du produit formé, les cristaux obtenus après recristallisation ont été analysés par IRTF. Les figures III-7 et III-8 montrent le spectre infrarouge du produit obtenu ainsi que l'acide adipique commercial.



**Figure III-7** : Spectre IRTF de l'acide adipique

Comme nous pouvons le constater à travers le spectre IRTF (figure III-7), l'acide adipique présente des bandes de vibration caractéristiques dont la longueur d'onde est de  $2945 \text{ cm}^{-1}$  et  $2860 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérisent les vibrations  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . La bande à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'absorption de vibration du carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ , ce qui démontre l'existence de  $-\text{COOH}$ . Les bandes correspondantes pour  $\text{C}-\text{O}$  dans AA pourraient également être détectées à des positions respectives de  $1153 \text{ cm}^{-1}$  et  $1058 \text{ cm}^{-1}$ . D'autres bandes à environ  $913 \text{ cm}^{-1}$  et  $783 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux bandes d'absorption de  $\text{C}-\text{H}$ . Toutes ces vibrations sont en accord

avec celles de l'acide adipique standard rapportées dans la littérature [33]. La bande de vibration située à  $3416\text{ cm}^{-1}$  est celle de la liaison O-H [34].



**Figure III-8** : Spectre IRTF de l'acide glutarique

**Tableau III-3** : Oxydation du cyclohexanol et / ou la cyclohexanone en présence des matériaux préparés

Catalyseur	Substrat	Rendement AA (%)
PVMo	Cyclohexanol	Pas de réaction
	Cyclohexanone	Pas de réaction
	Cyclohexanol-cyclohexanone	Pas de réaction
PW	Cyclohexanol	3,00
	Cyclohexanone	12,00
	Cyclohexanol-cyclohexanone	10,39

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,0625g du catalyseur, T<sub>(Reflux)</sub> = 90° c , agitation : 800 tr/min , 20 h.

Les données du tableau III-3 montrent que **PW<sub>11</sub>** est plus efficace pour la conversion du cyclohexanol et de la cyclohexanone en acide adipique. L'efficacité de ces catalyseurs est liée à l'existence des espèces peroxy à la surface des nanoparticules originaires de l'interaction du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec le catalyseur. Tandis que **PVMo** n'a pratiquement pas d'activité catalytique pour la conversion de la cyclohexanone et le cyclohexanol. Cela peut être dû à la diminution du pouvoir oxydant des sites actifs, ou par une forte résistance pour former les groupes peroxy de surface [35, 36]. Ces résultats sont confirmés par ceux de J. Alcáñiz-Monge et *al.* qui ont suggérés que l'utilisation de POM avec l'atome addenda substitué par d'autres métaux de transition (PCoMo, PNiMo, PFeMo, PVMo), généralement utilisés dans les réactions d'oxydation sont inappropriés lorsque H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisé comme oxydant, car ils accélèrent considérablement cette décomposition [35].

### III.2.2 Oxydation de la cyclohexanone

Nous avons réalisé une deuxième étude permettant d'analyser l'influence de plusieurs paramètres sur le rendement en acide adipique en oxydation de la cyclohexanone. Les paramètres de réaction comme la nature du HPA, le pourcentage de la phase active HPA, la vitesse d'agitation, la quantité de catalyseur et le rapport entre le cyclohexanol et la cyclohexanone sont criblés pour sélectionner les conditions optimales de la réaction.

#### III.2.2.a Effet de la nature du HPA :

Nous nous sommes intéressés par l'évaluation de l'impact de la nature du HPA sur le rendement en acide adipique. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-4 :** Effet de la nature du HPA

Catalyseur	Rendement en AA (%)
<b>PVMo</b>	0,38
<b>PW</b>	10,32
<b>PRuW</b>	10,28
<b>PVW</b>	12,79

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,05g du catalyseur, T<sub>(Reflux)</sub> = 90°C, agitation : 800 tr/min, 20 h.

En comparant les résultats de la réactivité des différents catalyseurs, les expériences réalisées dans les mêmes conditions ont montré que le catalyseur Tungstovanadophosphorique **PVW** possède une activité catalytique meilleure que celle du **PVMo**, **PRuW** et **PW** pour la conversion de la cyclohexanone. D'autre part, le **PVMo** n'a pas eu d'activité catalytique pour la conversion de la cyclohexanone en acide adipique en raison de l'atome addenda. Warangkana Kanjina et al . [37] ont suggéré que la nature de l'atome addenda (Mo ou W) a eu un effet sur l'activité catalytique. Les hétéroplytungstates présentent une activité plus élevée que celle des hétéropolymolybdates en raison d'une acidité plus élevée.

#### III.2.2.b Effet du pourcentage de la phase active HPA la nature du POMs :

L'influence de la quantité du HPA déposé sur l'argile activée par acide sur la réaction d'oxydation de la cyclohexanone est aussi étudiée. Les résultats ont été résumés dans le tableau III-5.

**Tableau III-5 :** Oxydation de la cyclohexanone en présence des matériaux préparés

Catalyseur	Rendement en AA (%)
10%PVW/Hmont	18,26
20% PVW/Hmont	40,29

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,05g du catalyseur, T<sub>(Reflux)</sub> = 90°C, agitation : 800 tr/min, 20 h.

Le rendement en acide adipique a été obtenu 40 % en utilisant 20 % PVW / H-mont comme catalyseur. Il est clair que l'augmentation du rendement a été observée avec l'augmentation du pourcentage de catalyseur déposé sur l'argile de 10 à 20 %. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la disponibilité et le nombre des sites catalytiquement actifs, ce qui est en accord avec les résultats de DRX.

### III.2.2.c Effet de la masse du catalyseur :

La masse du catalyseur est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur le rendement en acide adipique. Ces essais ont été réalisés avec le catalyseur 20%PVW /Hmont avec cinq masses distinctes : 0,015g, 0,025 g, 0,050 g, 0,075 g, 0,1 g. Les résultats obtenus pour les différentes masses sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III-6 :** Rendement d'acide adipique en fonction du poids du catalyseur

masse du catalyseur (g)	Rendement AA (%)
0,015	13,80
0,025	26,00
0,050	40,29
0,075	17,20
0,100	5,00

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,05g du catalyseur, T<sub>(Reflux)</sub> = 90°C, agitation : 800 tr/min, 20 h.

D'après ces résultats, nous avons remarqué que lorsque la masse du catalyseur augmente de 0,015 à 0,025g, le rendement en AA passe de 13,8 à 26 %. En passant à une quantité plus élevée du catalyseur, une augmentation supplémentaire du rendement a été observée qui atteint 40,29 % (dans le cas du 50 mg du catalyseur). Cela confirme qu'il est possible d'accélérer la vitesse de la réaction en utilisant un catalyseur avec des propriétés redox améliorées. Alors que lorsqu'une masse du catalyseur dépasse les 50 mg, le rendement en AA diminue progressivement jusqu'au 5%. Ce résultat a été expliqué par un effet d'agrégation des particules qui empêche le transfert des réactifs de la surface externe vers l'intérieure des pores.

### III.2.2.d Effet de la vitesse d'agitation :

Un autre facteur qui a été étudié est l'impact de la vitesse d'agitation sur l'évolution de la réaction d'oxydation. Le tableau suivant montre les résultats obtenus :

**Tableau III-7 :** Rendement d'acide adipique en fonction d'agitation

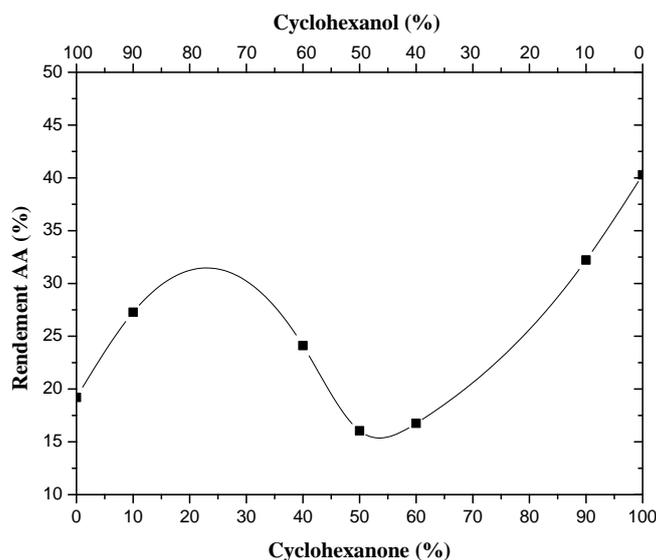
Vitesse d'agitation (tr/min)	Rendement AA (%)
400	18,00
600	26,50
800	40,29

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,05 g du catalyseur, T<sub>(Reflux)</sub> = 90 °c, 20 h.

Nous constatons que le rendement maximal en AA est obtenu avec un taux d'agitation élevé (800 tr/min). De nombreuses recherches recommandent également l'utilisation d'un taux d'agitation vigoureux du mélange réactionnel [32, 38]. Ce résultat a été aussi rencontré par M.Moudjahed et al [39] qu'ils ont remarqué qu'une augmentation du taux d'agitation de 400 à 800 tr / min a conduit à une augmentation du rendement en acide adipique de 56 à 59 % .

### III.2.2.e Effet du rapport : one /ol

Sur la base des recherches précédentes, l'influence de l'addition du cyclohexanol (10-90 %) au mélange réactionnel constitué de cyclohexanone et de catalyseur sur le rendement en AA a été étudiée. Les résultats sont illustrés dans la figure suivante.



**Figure III-9:** Rendement de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanone / cyclohexanol à différents pourcentages

(30 mmol substrat, 15,56 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, m = 0,05g, T<sub>(Reflux)</sub> = 90 °C, agitation : 800 tr/min, 20 h)

Les résultats indiquent qu'en l'absence de l'alcool, le système catalytique présente l'activité catalytique la plus élevée pour l'oxydation du mélange cyclohexanone-cyclohexanol. Au contraire, une augmentation du pourcentage de -ol de 40 à 60% dans le mélange réactionnel a provoqué une diminution du rendement en AA de 24,12 à 16,05 %. En présence du cyclohexanol seul, le rendement obtenu en acide adipique est d'environ 19,2%. Ce résultat peut être expliqué par le faible taux d'oxydation de l'alcool en AA par rapport à celui de l'oxydation de la cétone (-ol → -one → AA) [40] puisque la cétone (-one) est directement oxydée en produits acides, tandis que l'alcool (-ol) est oxydé initialement en (one) ensuite en produits acides [38]. Ces résultats sont démontrés par les travaux de S. Benadji et al. qu'ils ont conclu que l'alcool inhibe l'oxydation de la cyclohexanone [41].

### III.2.4. Les conditions optimales

A partir des résultats précédents, on peut noter que les conditions optimales pour obtenir un rendement plus élevé sont :  $n(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) \approx 4$ ,  $m_{\text{catalyseur}} = 0,05 \text{ g}$ ,  $T_{(\text{Reflux})} = 90^\circ\text{C}$ , et 20 heures de réaction.

### III.3. Activités des catalyseurs dans les conditions optimales :

La réaction d'oxydation de la cyclohexanone a été effectuée avec tous les catalyseurs préparés (PVW, 10%PVW/Hmont, 20%PVW/Hmont, PVMo, 10%PVMo/Hmont, 20%PVMo/Hmont, PW, PRuW, 10%PRuW/Hmont et 20%PRuW/Hmont) par voie d'imprégnation sous les conditions optimisées. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8 :** Oxydation de la cyclohexanone en présence des matériaux préparés

Catalyseur	Rendement en AA (%)
PVW	12,79
10%PVW/Hmont	18,26
20% PVW/Hmont	40,29
PVMo	0,38
10% PVMo/Hmont	1,07
20% PVMo/Hmont	1,27
10% PRuW/Hmont	13,11
PW	10.32
PRuW	10,28
20% PRuW/Hmont	15,07

Conditions opératoires : 30 mmol substrat, 15,56 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,05g du catalyseur,  $T_{(\text{Reflux})} = 90^\circ\text{C}$ , agitation : 800 tr/min, 20 h.

Les catalyseurs **PRuW** et **PW** présentent une faible activité catalytique pour convertir la cyclohexanone, le catalyseur **PVMo** n'a montré aucune activité catalytique ce qui est déjà le cas avec les travaux de Aldes Lesbani et *al.* [34].

Ces résultats peuvent être expliqués par la présence d'un acide dans ce système catalytique. Les hétéropolyanions avec la structure de Keggin tels que **PRuW**, **PW** et **PVW** contiennent du phosphore (P), du phosphore ruthénium (PRu) et du phosphore vanadium (PV) dans leur cadre comme hétéroatome et cet atome a donné effet à la conversion de la cyclohexanone en acide adipique. Le phosphore vanadium (PV) peut agir comme un acide de Lewis plus efficacement que le phosphore ruthénium ou le phosphore seul (P) ce qui indique que l'activation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nécessite un hétéroatome plus acide [34, 42]. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature rapportant que la synthèse AA provenant de l'oxydation du cyclohexène, de la cyclohexanone ou du cyclohexanol en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$

n'est pas seulement une réaction d'oxydation, mais aussi une réaction catalysée par un acide [41].

D'autre part, le **PVMo** n'a pas eu d'activité catalytique pour la conversion de la cyclohexanone en acide adipique en raison de l'atome addenda **M**. Warangkana Kanjina et al. [37] ont suggéré que la nature de l'atome addenda (Mo ou W) a eu un effet sur l'activité catalytique. Les hétéroplytungstates présentent une activité plus élevée que les hétéropolymolybdates en raison d'une acidité plus élevée.

### III.4. Conclusion

Le but de ce chapitre est de caractériser les catalyseurs à base des polyoxométalates (hétéropolyanions) de type Keggin et les argiles, préparés par voie d'imprégnation. La présence de la structure de Keggin de l'espèce PVW a été confirmée par les différentes techniques de caractérisation.

Les matériaux préparés sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation de la cyclohexenone et/ou cyclohexanol avec l'eau oxygénée 30 % comme oxydant. Les résultats des tests catalytiques montrent que l'augmentation du pourcentage de l'hétéropolyanion imprégné sur l'argile activée ainsi que la substitution d'un atome de tungstène de l'acide  $H_4PW_{12}O_{40}$  par le vanadium ont conduit à une meilleure activité et les conditions opératoires de cette réaction ont été optimisées.

### Références bibliographiques

- [1] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. van Bekkum, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 114 (1996) 287-298.
- [2] N. Mizuno, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Journal of Catalysis* 163 (1996) 87-94.
- [3] H.Y. Zhu, W.H. Gao, E.F. Vansant, *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995) 377-385.
- [4] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, *Applied Clay Science* 53 (2011) 347-352.
- [5] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 285 (2008) 155-161.
- [6] G.D. Yadav, N. Kirthivasan, *Applied Catalysis A: General* 154 (1997) 29-53.
- [7] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *RSC Advances* 5 (2015) 6853-6863.
- [8] K. Nowińska, W. Kaleta, *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 91-100.
- [9] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews* 37 (1995) 311-352.
- [10] A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz, M.M. Amini, *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 32-38.
- [11] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.

- [12] T. Mishra, K.M. Parida, S.B. Rao, *Journal of Colloid and Interface Science* 183 (1996) 176-183.
- [13] J.B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*, Elsevier, 2006.
- [14] H. Drame, Thèse de doctorat, *Modifications physicochimiques des argiles de type smectite, caractérisation et perspectives environnementales comme catalyseurs et adsorbants* Institut de Chimie de l'Université d'Ottawa-Carleton (CANADA), 1998.
- [15] D.S. Tong, X. Xia, X.P. Luo, L.M. Wu, C.X. Lin, W.H. Yu, C.H. Zhou, Z.K. Zhong, *Applied Clay Science* 74 (2013) 147-153.
- [16] T. Huang, X. Wu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, *Functional Materials Letters* 08 (2015) 411-414.
- [17] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Applied Clay Science* 53 (2011) 263-271.
- [18] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 1209-1217.
- [19] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kis, R. Marinkovic-Neducin, J. Halasz, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 9 (2007) 3645-3650.
- [20] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catalysis Today* 81 (2003) 87-94.
- [21] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445-455.
- [22] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, *Catalysis Today* 61 (2000) 353-360.
- [23] D. Rusu, O. BĂBAN, I. Hauer, D. Gligor, L. David, M. Rusu, *Rev. Roum. Chim* 55 (2010) 843-850.
- [24] A. Liu, B. Liu, Y. Wang, R. Ren, Z. Zhang, *Fuel* 117, Part A (2014) 68-73.
- [25] E.E. Yalçinkaya, M. Balcan, Ç. Güler, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2013) 380-386.
- [26] A. Corma, H. García, *Chemical Reviews* 102 (2002) 3837-3892.
- [27] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I.L. Kim, D.-W. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204-211.
- [28] G.R. Rao, B.G. Mishra, *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 110-115.
- [29] X. Tong, N. Tian, W. Zhu, Q. Wu, F. Cao, W. Yan, *Journal of Alloys and Compounds* 544 (2012) 37-41.
- [30] P. Sami, N. Mariselvi, K. Venkateshwari, A. Sarathi, K. Rajasekaran, *Journal of Chemical Sciences* 122 (2010) 335-340.
- [31] P. Sami, T.D. Anand, M. Premanathan, K. Rajasekaran, *Transition Metal Chemistry* 35 (2010) 1019-1025.
- [32] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 39-45.
- [33] L. Meng, S. Zhai, Z. Sun, F. Zhang, Z. Xiao, Q. An, *Microporous and Mesoporous Materials* 204 (2015) 123-130.
- [34] L. Aldes, F. Fitriliana, M. Risfidian, *Indones. J. Chem.* 15 (2015) 64-69.
- [35] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, A. Garcia-Garcia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394 (2014) 211-216.
- [36] A. Rahman, M. Mupa, C. Mahamadi, *Catalysis Letters* 146 (2016) 788-799.
- [37] W. Kanjina, W. Trakarnpruk, *Silpakorn University Science and Technology Journal* 3 (2009) 7-12.

- [38] W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catalysis Communications* 9 (2008) 551-555.
- [39] M. Moudjahed, L. Dermeche, S. Benadji, T. Mazari, C. Rabia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 414 (2016) 72-77.
- [40] S.-g. Zhang, H. Jiang, H. Gong, Z.-l. Sun, *Petroleum Science and Technology* 21 (2003) 275-282.
- [41] S. Benadji, T. Mazari, L. Dermeche, N. Salhi, E. Cadot, C. Rabia, *Catalysis Letters* 143 (2013) 749-755.
- [42] A. Lesbani, S. Sumiati, M. Mardiyanto, N.A. Fithri, R. Mohadi, *Makara Journal of Science* (2015) 85-90.

# *Conclusion Générale*

L'objectif de ce mémoire repose sur l'étude des performances des hétéropolyanions dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et/ ou le cyclohexanol.

Les catalyseurs hétérogènes ont été préparés par voie d'imprégnation avec un pourcentage de 10 à 20 % en poids. Le support utilisé est une argile (montmorillonite) activée par un acide.

Les différentes techniques d'analyse utilisées pour identifier notre catalyseur tel que IR, UV-Visible, DRX et BET ont confirmé que l'acide Tungstovanadophosphorique  $H_4[PW_{11}VO_{40}]$  est préparé avec succès et que ce dernier possède bien une structure de Keggin comme il est rapporté dans la littérature.

On a montré au cours des tests préliminaires, que la réaction d'oxydation de la cyclohexanone et /ou le cyclohexanol a bien marché en absence du solvant et sans l'ajout d'un acide ou d'un agent de transfert de phase.

Les résultats des tests catalytiques montrent que les rendements obtenus à partir de l'oxydation de l'alcool (cyclohexanol) sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus à partir de l'oxydation de la cétone correspondante (cyclohexanone).

L'activité catalytique la plus élevée est obtenu avec une quantité de 0.05g du catalyseur 20 %PVW/Hmont à reflux de 90°C.

La substitution des atomes de W par des atomes de V a conduit à une forte augmentation du rendement en acide adipique.

Tout comme nous l'avons souhaité, le catalyseur 20% PVW/Hmont préparé nous a assuré des rendements élevés par rapport aux autres hétéropolyanions utilisés, cependant ce rendement reste tout de même faible, ne dépassant pas les 50 %.

## *Recommandations*

---

Les recommandations suivantes sont proposées comme un moyen possible pour améliorer notre étude :

Au cours de cette étude, nous avons confirmé que le catalyseur PVW est synthétisé avec succès, or les propriétés catalytiques de ce dernier n'étaient pas vraiment vérifiées quantitativement et qualitativement, la raison pour laquelle nous souhaitons de :

- Tester la stabilité de notre catalyseur.
- Réaliser l'analyse GC-MS afin de pouvoir identifier tous les produits issus de l'oxydation du cyclohexanone et /ou cyclohexanol et calculer la sélectivité et la conversion.
- Envisager d'autres expériences afin de diminuer la température, le temps de la réaction....
- Caractérisation in-situ des matériaux.

En ce qui concerne l'acide adipique, il nous faudra un moyen pour le séparer du mélange d'acides (qui pourrait être obtenu) afin de récupérer la quantité maximale formée et déduire le rendement en acide adipique pur.

Dans le but de minimiser le nombre d'expériences et augmenter la productivité, nous aurions dû réaliser cette étude utilisant le plan d'expérience.

## Résumé

Les polyoxométalates de type Keggin et de formule  $H_4PW_{11}VO_{40} \cdot 8 H_2O$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13 H_2O$  et  $H_5PW_{11}O_{39}Ru(H_2O) \cdot 13H_2O$ , ont été synthétisés et supportés sur montmorillonite activée par acide (Argile de Hammam Boughrara, Maghnia, Algérie), par imprégnation humide. Les catalyseurs préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X, BET, la spectroscopie infrarouge transformée par Fourier et UV-visible en réflexion diffuse. Les matériaux synthétisés sont utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation en phase liquide du cyclohexanol, de la cyclohexanone et du mélange cyclohexanol / cyclohexanone pour former de l'acide adipique en présence de peroxyde d'hydrogène, sans solvant, sans agents de transfert de phase et sans addition d'acide organique ou inorganique. En outre, le présent travail a tenté d'identifier les paramètres réactionnels les plus influents pour obtenir des rendements élevés en acide adipique. Les conditions optimales ont été obtenues pour la masse du catalyseur = 0,05 g, 30 mmol de cyclohexanone, température = 90 ° C, temps de réaction = 20 h, avec 20% de PVW en tant que phase active et peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

**Mot clés :** Cyclohexanol-Cyclohexanone, acide adipique, Argile activée par acide, synthèses Verte, Polyoxométalates, Keggin type.

## Abstract

Keggin-type POMs series of formula  $H_4PW_{11}VO_{40} \cdot 8 H_2O$ ,  $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13 H_2O$  and  $H_5PW_{11}O_{39}Ru(H_2O) \cdot 13H_2O$ , have been synthesized and supported on acid activated montmorillonite (clay from Hammam Boughrara, Maghnia, Algeria), by witness impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, BET, Fourier-transformed infrared spectroscopy and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy. The synthesized materials have been used as catalysts for the liquid phase oxidation of cyclohexanol, cyclohexanone and cyclohexanol/cyclohexanone mixture to form adipic acid in presence of hydrogen peroxide without solvent, without phase-transfer agents and without addition of organic or inorganic acid. Also, the present work tried to identify the most influent process parameters to obtain high yields in adipic acid. The optimal conditions were obtained for the catalyst weight = 0.05 g, 30 mmol cyclohexanone, temperature = 90 °C, reaction time = 20 h, with 20%PVW as active phase, and hydrogen peroxide as oxidant.

**Keywords:** Cyclohexanol-Cyclohexanone, Adipic acid, Acid activated clays, Green synthesis, Polyoxometalate, Keggin type.

## ملخص

سلسلة polyoxométalates من نوع Keggin والتي تحمل الصيغة  $H_4PMo_{11}VO_{40} \cdot 13 H_2O$ ،  $H_4PW_{11}VO_{40} \cdot 8 H_2O$  و  $H_5PW_{11}O_{39}Ru(H_2O) \cdot 13H_2O$ ، تم تصنيعها ودعمها على الطين المنشط بالحمض (الطين من الحمام بوغرارة، مغنية، الجزائر)، باستعمال طريقة التحميل. وتم تشخيص المحفزات المحضرة بمختلف التحاليل كالأشعة السينية، وBET، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR، والتحليل الطيفي الانعكاسي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. وقد استخدمت المواد المركبة كمحفز لأكسدة cyclohexanol و cyclohexanone ومزيج cyclohexanol / cyclohexanone لتشكيل حمض الأديبيك (acide adipique) في وجود الماء الأكسجيني بدون مذيب، بدون عوامل نقل المرحلة وبدون إضافة حمض عضوي أو غير عضوي. أيضا، في هذا العمل الحالي حاولنا التعرف على العوامل الأكثر تأثيرا للحصول على مردود عالي من حمض الأديبيك (acide adipique). تم الحصول على أفضل الشروط التجريبية وهي كالاتي: كتلة المحفز = 0.05 غرام، 30 ميلي مول سيكلوهيكسانون، درجة الحرارة = 90 درجة مئوية، زمن التفاعل = 20 ساعة، مع استعمال 20٪ من المادة النشطة PVW، والماء الأكسجيني كمؤكسد.

**الكلمات المفتاحية:** Cyclohexanol-Cyclohexanone، حمض الأديبيك (acide adipique)، الطين المنشط بالحمض، التحضير الأخضر، Polyoxométalates، Keggin.

