



HAL
open science

Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane.

Siham Barama

► **To cite this version:**

Siham Barama. Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane.. Catalyse. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2011. Français. NNT : 10/2011-D/CH . tel-00768814

HAL Id: tel-00768814

<https://theses.hal.science/tel-00768814>

Submitted on 24 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 10/2011-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : **SIHAM BARAMA**

Thème

Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane.

Soutenue publiquement le 12-06-2011, devant le Jury composé de :

M^r M. HASSEN GUERMOUCHE, Professeur, Université USTHB

Président

M^{me} OURIDA MOHAMMEDI, Professeur, Université Saad Dahleb -Blida

Directrice de thèse

M^{me} ELISABETH RICHARD, Professeur-Émérite, Université USTL-France **Co-Directrice de thèse**

M^r HUSSEIN KHALAF, Professeur, Université Saad Dahleb -Blida

Examineur

M^r YUCEF BOUCHEFFA, Professeur, Ecole Militaire Polytechnique B.El Bahri

Examineur

M^{me} NAÏMA BOUCHNAFFA, Professeur, Université Saad Dahleb -Blida

Examinatrice

M^r AREZKI AFIR, Professeur, Université USTHB

Invité

Avant Propos

الحمد والشكر لله

Je dédie ce précieux travail aux personnes aux quelles

qui je dois vraiment tout :

A mon très cher et dévoué père Djamel-Dine

A ma très chère et précieuse mère Akila

A mon très cher et gentil frère Sofiane

Merci du fond du cœur.

Ce travail est aussi le leur.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO) de la Faculté de Chimie de USTHB en collaboration avec l'Unité de Catalyse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL Lille-France). Je remercie la Directrice du LMCCCO pour l'aide et les encouragements qu'elle a su me donner afin de mener à bien ce projet de thèse, elle a été toujours disponible malgré un emploi du temps très chargé.

Cette thèse est le résultat d'un travail de longue haleine qui constitue une expérience enrichissante, je remercie sincèrement le Gouvernement Algérien et le Ministère de l'Enseignement Supérieur pour le financement de ma thèse, ce soutien financier m'a permis de mener à terme ce travail.

Je remercie ma directrice de thèse, Madame le Professeur Ourida Mohammedi-Bakhti du Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire (Université Saad Dahlab Blida), pour m'avoir encadrée et pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, pour ses nombreux conseils, son soutien, sa confiance et ses qualités humaines très exceptionnelles. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Je remercie ma deuxième directrice, Madame le Professeur Emérite Elisabeth-Marguerite-Françoise Richard du Laboratoire UCCS (USTL Lille-France) pour m'avoir encadrée et encouragée durant mon séjour dans son laboratoire. Je la remercie pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques, pour ses nombreux conseils avisés qui m'ont facilité les travaux de recherche en France et pour ses qualités humaines qui sont hors du commun. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Hassan Guermouche, Professeur à l'USTHB, pour l'honneur qu'il me fait en président ce Jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Hussein Khalaf et Madame le Professeur Naima Bouchnaffa de l'Université Saad Dahlab de Blida de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon Jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Youcef Boucheffa, Professeur à l'Ecole Polytechniques Militaire de Bordj El Bahri de m'avoir honorée en faisant partie de mon Jury de thèse.

Je remercie tous les membres de l'Unité de Catalyse UCCS de Lille qui m'ont beaucoup aidé pendant mon séjour et en particulier :

Monsieur Axel Löfberg pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques et initiée aux techniques modernes d'analyse et pour sa disponibilité et son amitié. Je ne saurais oublier ses qualités humaines très exceptionnelles.

Je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance au Dr. Mickael Capron et à Monsieur Olivier Gardoll pour les analyses RMN, ATG/DSC et TPR/TPO et pour leur amitié. Je me dois de remercier particulièrement le Dr. Christophe Dujardin, responsable du Laboratoire Analyses-Infrarouge, pour les analyses infrarouges et pour ses nombreux conseils. J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude au Dr. Elise Berrier, responsable du Laboratoire Analyses-Raman, pour mon apprentissage à cette technique, pour ses apports et ses explications scientifiques et je la remercie pour sa grande gentillesse. Mes remerciements, les plus sincères s'adressent au Dr. Leon Gengembre pour son initiation et pour l'aide très précieuse dans les interprétations des résultats XPS, sans oublier M^{lle} Sophie Mamède pour sa contribution. Je tiens également à remercier l'ensemble du Laboratoire de Cristallographie de Lille, plus particulièrement le Pr. Rose-Noelle Vannier ; qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance ; je remercie vivement le Dr. Edouard Capoen; M^{me} Nora Djellal et M^{me} Laurence burylo, pour leur précieuses contributions en conductivités électriques, MEB/EDAX et DRX (+HT-DRX). De plus, je ne manquerais pas d'associer à ces remerciements, M^r Pascal Granger, M^{me} Noëlla Brémard, M^{me} Mireille Chevalier, Pascal Fongarland, Franck Dumeignil, sylvain Cristol, Sylvanie Debeusscher et Michel Clément. J'associe à ces remerciements l'ensemble du laboratoire UCCS de Lille pour leur bonne humeur.

Je remercie infiniment M^{me} Bacri Maryse (LMSPC, Strasbourg) et Mr Rafeh Bechara (USTL) pour les analyses de surface. Mes plus grands remerciements vont au Pr. Catherine Dupeyrat-Batiot (ESIP-Poitiers) qui m'a permis, dans une ambiance agréable et sympathique, de réaliser mes réactions catalytiques RMC.

Je tiens à remercier particulièrement M^r Sabour Smain et M^r Benatallah Lakhdar du Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université de Saad Dahleb de Blida, pour leur aide.

Je remercie enfin, tous mes collègues du Laboratoire LMCCCO pour leur amitié, leur bonne humeur et les bons moments passés dans un environnement calme. Je ne saurais oublier mes amies Hafida, Ourdia, Nora, Noura et Razika. Mes remerciements vont également à Zoubida et Djaouida, du Personnel de la Faculté de Chimie, pour leur amitié et l'accueil chaleureux qu'elles m'ont toujours réservé.

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 Analyse bibliographique

I. Introduction	7
II. Argiles naturelles et composés argileux	7
II.1. Généralité sur les argiles	8
II.1.1. Composition des argiles	9
II.1.2. Eléments structuraux de base des argiles	9
II.1.3. Classification des argiles	11
II.2. Les Smectites	13
II.3. Présentation des structures cristallines	17
II.3.1. La montmorillonite et beidellite	17
II.3.2. Le quartz	19
II.3.3. Le Feldspath	20
II.3.4. L'ion de Keggin Al_{13}^{+7} et l'argile Al-PILC	20
II.4. Propriétés physicochimiques des argiles	23
II.4. 1. Surfaces spécifiques des Montmorillonites naturelles	23
II.4. 2. Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle	23
II.5. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite	25
II.5.a. Hydratation de la montmorillonite	25
II.5.b. défloculation basique et intercalation/pontage de la montmorillonite	26
II.5.c. Réaction de greffage covalent	27
II.6. Evaluation de la lammellarité et du désordre par DRX (selon l'axe c)	28
II.7. Processus de déshydroxylation d'une montmorillonite intercalée	29
III. Famille des oxydes Molybdo-Vanado-métalliques dopés au palladium	29
III.1. Les systèmes catalytiques à base de molybdène	29
III.2. Structures cristallines des oxydes contenant le molybdène et/ou le vanadium	30
III.2.a. L'oxyde simple de molybdène MoO_3	30
III.2.b. L'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5	31
III.2.c. Les oxydes mixtes contenant le molybdène	32
IV. Applications des composés argileux et des oxydes mixtes en reformage et oxydation des hydrocarbures	35
IV.1. Applications catalytiques des composés argileux	35
IV.2. Application catalytiques des oxydes mixtes	37
Références bibliographiques.....	40

Chapitre 2 Techniques expérimentales

I. Techniques de caractérisation des catalyseurs	49
I.1. Diffraction des rayons X	49
I.1. a. La relation de Bragg	49
I.1. b. La relation de Debye-Scherrer	49
I.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	50
I.3. Mesure de surface spécifique par méthode BET	51
I.4. Mesure de Porosimétrie	51
I.4. a. Méthode B.J.H (mésoporosité)	51
I.4. b. Méthode du t-plot (microporosité)	51
I.4. c. Les différents types d'isothermes	51
I.5. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	53

I.6. Spectroscopie Raman Laser.....	55
I.7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	55
I.8. Analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD) et calorimétrique (DSC).....	57
I.9. Désorption en température programmée de l'ammoniac (TPD-NH ₃).....	58
I.10. Réduction en température programmée (TPR-H ₂).....	59
I.11. Mesure de la conductivité électrique.....	59
II. Montages catalytiques et conditions expérimentales.....	61
II.1. Test catalytique des catalyseurs argileux.....	61
II.2. Test catalytique des catalyseurs oxydes.....	63
Référence bibliographique.....	65

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

I. Préparation des catalyseurs multiphasiques.....	66
I.1. Préparation du catalyseur Mo-V-O.....	67
I.2. Préparation du catalyseur multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O.....	67
I.3. Préparation des catalyseurs multiphasiques Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-W-Pd-O.....	67
I.4. Mécanisme réactionnel en solution aqueuse.....	70
I.5. Conditions de prétraitement des catalyseurs.....	70
II. Caractérisations des catalyseurs.....	72
II.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
II.1.a. Catalyseur de référence Mo-V-O.....	73
II.1.b. Catalyseur multiphasique Mo-V-Te-Pd-O.....	74
II.1.c. Catalyseur multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O.....	78
II.1.d. Catalyseur multiphasique Mo-V-W-Pd-O.....	80
II.2. Analyse par Spectroscopies, Raman et Infrarouge.....	84
II.2.1. Analyse par spectroscopie Laser-RAMAN (LRS).....	84
II.2.2. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	90
II.3. Analyse par spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS).....	95
II.3.1–Expérimentation.....	95
II.3. 2–Valeurs caractéristiques mesurées.....	96
II.3. 3– Analyse des résultats.....	98
II. 3.3.1-Catalyseur de référence Mo-V-O.....	98
II.3. 3.1.a - Analyses après les différents traitements.....	101
II.3.3.1.b- Rapports atomiques et concentrations relatives des éléments Mo, V et O présents en surface.....	103
II.3.3.2-Catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O.....	104
II. 3.4 – Discussion et conclusion générale de l'analyse XPS des catalyseurs Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O.....	123
II.4. Analyse par EDAX/MEB des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O.....	124
II.5. Propriétés texturales des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O.....	129
Référence bibliographique.....	130

Chapitre 4 Préparation et caractérisations des matériaux multiphasiques (3 et 10)%Me/Al-PILC

I.	Préparation de catalyseurs faits d'argile brute pontée à Al.....	134
I.1.	Origines et caractéristiques de la bentonite naturelle de Maghnia.....	134
I.2.	Préparation des catalyseurs (3 et 10)% Me/Al-PILC par greffage covalent.....	137
I.2.a.	Préparation de l'argile sodique par une solution aqueuse interchangeable au sodium.....	138
I.2.b.	Synthèse du complexe d'aluminium intercalaire et pontage des couches silicatés.....	139
I.2.c.	Préparation des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC par greffage covalent de métaux sur le précurseur Al-PILC.....	143
II.	Caractérisations des précurseurs et des catalyseurs multiphasiques (3 et 10)%Me/Al-PILC.....	145
II.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	145
II.1.a.	Analyse de la bentonite naturelle de Maghnia (Natur-bent).....	145
II.1.b.	Analyses de la Na-Bent avant et après calcination.....	148
II.1.c.	Analyses de l'argile intercalée à l'aluminium (Al-PILC) avant et après calcination.....	152
II.1.d.	DRX des catalyseurs (3 et 10)% Me/Al-PILC.....	157
II.2.	Surface spécifique (BET) et porosité des catalyseurs.....	161
II.2.a.	Surface spécifique (par méthode B.E.T et t-plot).....	162
II.2.b.	Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote.....	164
II.2.c.	Détermination de la taille des pores par la méthode BJH et du volume microporeux et surface microporeuse par la méthode t-plot.....	168
II.3	Détermination de la morphologie des (3,10)Me/Al-PILC et Al-PILC par microscopie électronique à balayage (MEB).....	178
II.4	Etude des solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N) de ²⁷ Al-MAS.....	183
II.5	Etude des catalyseurs par Spectroscopie Photoémission induite par rayons X (XPS).....	189
II.6	Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	198
II.7	Spectroscopie Raman (SLR).....	208
II.8	Analyses ATG et ATD sous atmosphère oxydante suivie d'une étude DRX sous température programmée.....	208
II.8.1.	Analyse de Al-PILC.....	203
II.8.2.	Analyse des (3 et 10)%Me/Al-PILC.....	204
II.8.2. a/	Catalyseurs 3%Ni/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC.....	207
II.8.2. b/	Catalyseurs 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC.....	208
II.8.2. c/	Catalyseur 3%Ce/Al-PILC.....	209
II.9.	Analyse du précurseur Al-PILC par Thermogravimétrie (ATG) associée à l'analyse différentielle (ATD) sous vapeur H ₂ O.....	215
II.10.	Etude de la réductibilité d'Al-PILC et des (3 et 10)%Me/Al-PILC par TPR sous H ₂	217
II.11.	Caractérisation semi quantitative par EDAX.....	222
	Référence bibliographique.....	226

**Chapitre 5 Tests d'acidité, Réactivités des 02 familles catalytiques et
Conductivité électrique**

I.	Introduction.....	233
II.	Propriétés Acido-basiques des deux familles de catalyseurs.....	233
II.1.	Etude de l'acidité des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC par adsorption et désorption de NH ₃	234
II.2.	Mesures d'acidité des catalyseurs multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O, par décomposition de l'isopropanol.....	240
II.2.1.	Effet de la température sur la conversion du 2-propanol.....	241
II.2.2.	Effet de la température sur la sélectivité.....	242
III.	Mesure des activités catalytiques dans le reformage du méthane par CO ₂ (RMC).....	246
III.1.	Généralités sur le procédé de reformage sec du méthane.....	246
III.2.	Formation de carbone et désactivation des catalyseurs.....	246
III.3.	Méthodes de calcul des conversions et rendements.....	247
III.4.	Réactivité des systèmes catalytiques multiphasiques Al-PILC et (3 et 10)%Me/AlPILC.....	248
III.4.1.	Conditions opératoires de la réaction de reformage sec du méthane.....	250
III.4.2.	Comportement du réacteur vide (Test à vide).....	250
III.4.3.	Résultats des mesures d'activité.....	250
III.4.3.a/	Influence de la température de réaction sur les performances des catalyseurs.....	251
III.4.3.b/	Comparaison des activités des catalyseurs en fonction de la nature de l'élément métallique.....	259
III.4.3.c/	Stabilité des performances des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC en fonction du temps.....	260
IV.	Réactivité en RMC des systèmes catalytiques multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O.....	263
V.	Mesure de la Conductivité électrique (E.C) des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O multiphasiques.....	265
	Référence bibliographique.....	273
	Conclusion générale	278
	Annexe	



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



MoV-based catalysts in ethane oxidation to acetic acid: Influence of additives on redox chemistry

M. Roussel^a, S. Barama^a, A. Löfberg^a, S. Al-Sayari^b, K. Karim^b, E. Bordes-Richard^{a*}

^a Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR-CNRS 8181, ENSCL-USTL, Villeneuve d'Ascq, France

^b SABIC R&T, P.O. Box 42503, Riyadh, Saudi Arabia

ABSTRACT

The formation of acetic acid and/or ethylene by oxidation of ethane is strongly dependent on X additives or Y promotor added to MoVO-based catalysts. $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{X}_{0.12}\text{Y}_e\text{O}_z$ ($X=\text{Nb}$; $Y=\text{Pd}$; $e=10^{-4}$) catalysts were prepared by the slurry method and their structural properties were studied by in situ (redox conditions) XRD, Raman and XPS techniques. The reactivity during reduction and reoxidation was analysed by thermal analysis (TGA/DSC). The oxidation of ethane was carried out in a conventional fixed bed microreactor with on line analysis by gas chromatography. Results show that Nb exerts mainly a structural effect as it is responsible for the stabilisation of molybdenum (VI) by formation of solid solutions with V, and that Pd modifies the rate of reduction of the solid catalysts. The increase of selectivity to acetic acid observed by Pd promotion is likely due to the transformation of ethylene to acetic acid occurring on neighboring Pd–V active sites.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane

S. Barama^{a,c}, C. Dupeyrat-Batiot^b, M. Capron^c, E. Bordes-Richard^{c,*}, O. Bakhti-Mohammed^d

^a Laboratoire du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, 16113 Alger, Algeria

^b Laboratoire de Catalyse et Chimie Organique, CNRS-UMR 650, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 86022 Poitiers, France

^c Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, CNRS-UMR 8181, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^d Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire, Dépt. de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Saad Dahleb, Blida, Algeria

ABSTRACT

A natural Maghnia clay was pillared by Al₁₃ and impregnated by 3–10 wt.% Me (Me = Rh, Ni, Pd, Ce) to be used as catalysts in the reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas. The structural and textural properties of materials calcined at 450°C were determined by several techniques (XRD, FT-IR, ²⁷Al magic angle spinning (MAS) NMR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), BET, thermogravimetric analysis (TGA)–DSC, H₂-temperature programmed reduction (TPR) and NH₃-TPR). Although impurities are present in the Al-pillared layered clay (PILC) support, most properties are close to those of pure Al-pillared Na-montmorillonite. Impregnation and calcination leads to the plugging of most micropores by clusters or microparticles of oxides. The NMR resonances of Al^{VI} and Al^{IV} specie are not modified after impregnation, and Al^{VI}/Al^{IV} ratio only varies on loading when compared to Al-PILC. Catalytic experiments show that the most active catalyst is 3%Rh/Al-PILC on which 88 mol.% of methane is converted at 650°C with a minimum amount of carbon deposit. The conversions decrease along the 3% Rh-10% Ni > 3%Pd > 3% Ni > 3% Ce series. The H₂/CO ratio amounts to 1.1 with Rh and to 0.85 with Pd which are metallic at the temperature of reaction, but it has a lower value with Ni and Ce due to the RWGS reaction known to proceed in the presence of oxides.

Introduction générale

I. Gaz naturel : réserves et consommation mondiale

Aujourd'hui, les hydrocarbures fossiles (pétrole et gaz naturel) sont les principales matières premières pour la production d'énergie. Ainsi, 87% environ de la production mondiale d'énergie est obtenue à partir de combustibles d'origine fossile. L'utilisation du gaz naturel a connu une très forte progression pendant ces trois dernières décennies. Comme source d'énergie, il se situe au troisième rang derrière les autres énergies fossiles. Il représente environ le quart de la consommation énergétique mondiale. Grâce aux récentes découvertes des hydrates de méthane dans les volcans naturels marins, on estime des quantités encore très significatives de gaz naturel qui restent à découvrir.

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil, Tin Fouyé et In Salah. Il constitue l'une des principales richesses du pays. Il est constitué de plus de 80% de méthane, le reste étant l'éthane, le propane, le butane et des traces d'hydrocarbures C₅+. A titre d'exemple, on donne, dans le tableau 1, les compositions de deux gaz naturels, l'un issu d'un gisement algérien et l'autre d'un gisement sibérien, le gaz algérien étant plus riche en éthane mais comparé au gaz sibérien ; il contient une plus faible proportion en propane.

Tableau 1 : Compositions chimiques des G.N (*).

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ +	N ₂	H ₂ S	CO ₂
Algérie	83.7%	6.8%	2.1%	0.8%	0.4%	5.8%	/	0.2%
Sibérie	85.3%	5.8%	5.3%	2.1%	0.2%	0.9%	/	0.4%

(*) : Guy-Marie Côme, «réactions thermiques en phase gazeuse- énergie et procédés» Technosup Ed. 1999

Le gaz naturel est utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son pouvoir calorifique. Il pourrait être utilisé comme combustible directement dans les véhicules ou indirectement dans les piles à combustibles. La figure 1 illustre les différents domaines d'utilisation du gaz naturel.

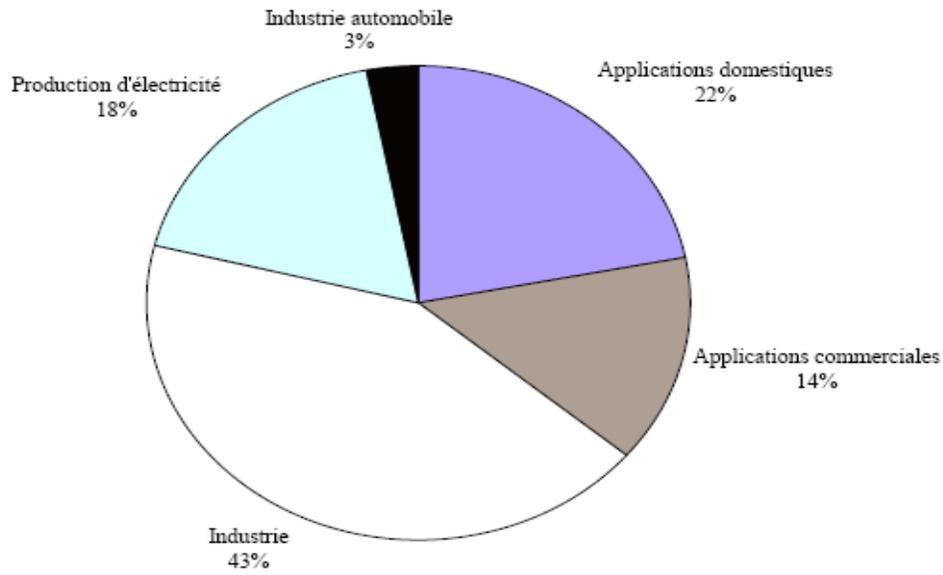


Figure 1 : Secteurs utilisateurs du gaz naturel (situation en 2002).

Les gisements de gaz sont généralement situés dans des sites assez éloignés des complexes industriels. De plus, les nouvelles découvertes gazières ont été principalement faites dans les pays en voie de développement et très peu dans les pays industrialisés. La figure 2 donne la répartition géographique des réserves du gaz naturel dans le monde (situation en 2004).

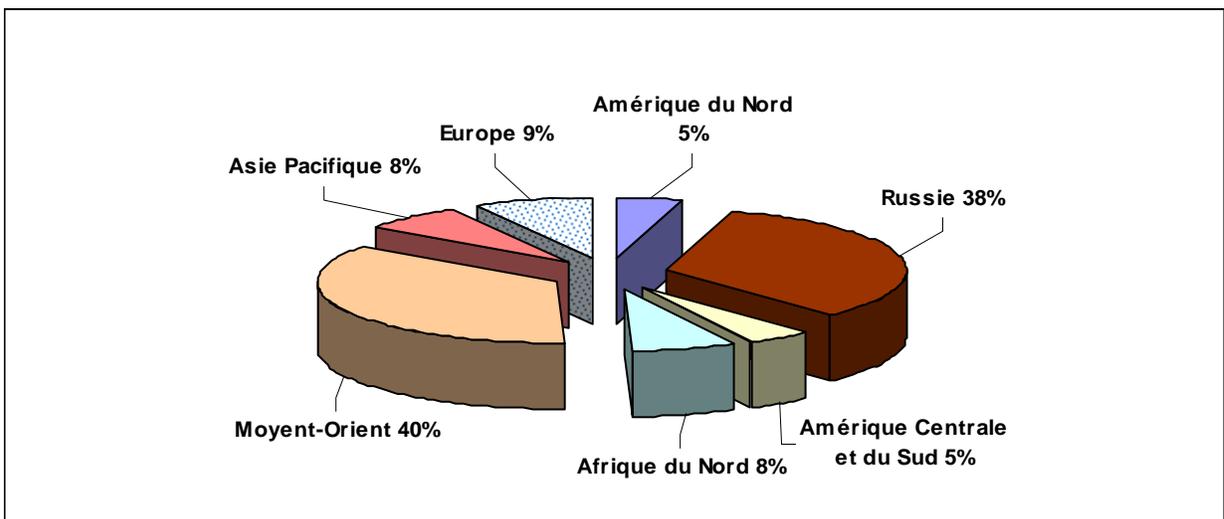


Figure 2 : Répartition géographique des réserves du gaz naturel dans le monde en l'an 2004 (Source : BP Amoco, Statistical Review of World Energy 2004).

Cet éloignement, entre les lieux de production du gaz naturel et ceux de sa consommation, entraîne des coûts de transport fort importants. L'une des solutions à ce problème consiste à le liquéfier grâce au procédé GTL (Gas to Liquids). Une autre alternative, beaucoup plus intéressante et qui semble indispensable pour une meilleure utilisation du gaz naturel, consiste à le transformer sur les lieux de production, en produits de plus grande valeur ajoutée (méthanol, formaldéhyde, éthylène, chlorométhane, gaz de synthèse, hydrogène).

II. Valorisation du méthane, production du gaz de synthèse et de l'hydrogène

Plusieurs procédés de valorisation du méthane ont été explorés et développés:

- Les procédés directs : ils consistent à convertir directement le méthane en méthanol ou en formaldéhyde par activation de la liaison C-H. Ces procédés restent peu développés car ils conduisent à de faibles rendements (%) en produits fabriqués. Ces derniers, beaucoup plus réactifs que le méthane, subissent dans les conditions de la réaction, une oxydation totale en COx.
- Les procédés indirects: ils sont fondés sur la transformation du méthane en dérivés oxygénés (méthanol, alcools supérieurs..) et hydrocarbures via le gaz de synthèse. Dans ce sens, trois voies utilisant H₂O, CO₂ ou O₂ comme agent oxydant, ont été développées pour convertir le méthane en gaz de synthèse et en hydrogène :
 - Le reformage du méthane utilisant H₂O, appelé le vaporeformage (VRM)
 - Le reformage sec du méthane utilisant CO₂ (RMC)
 - L'oxydation partielle du méthane utilisant O₂ (OPM)

Le vaporeformage est le procédé habituellement utilisé dans l'industrie pour convertir le méthane en gaz de synthèse et en hydrogène. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la réaction de reformage sec du méthane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$). D'un point de vue environnemental, ce procédé présente l'avantage de consommer deux gaz responsables de l'effet de serre (CH₄ et CO₂). De plus, il conduit à une composition en gaz de synthèse (faible rapport H₂/CO ~1) appropriée pour la production de nombreux composés oxygénés (acide acétique, méthanol, d'oxychlorure de carbone, ... etc) et pour les procédés Fisher-Tropsch.

II.1 Utilisation du gaz de synthèse

Les applications du gaz de synthèse sont très nombreuses ; la figure 3 montre quelques applications parmi les plus importantes.

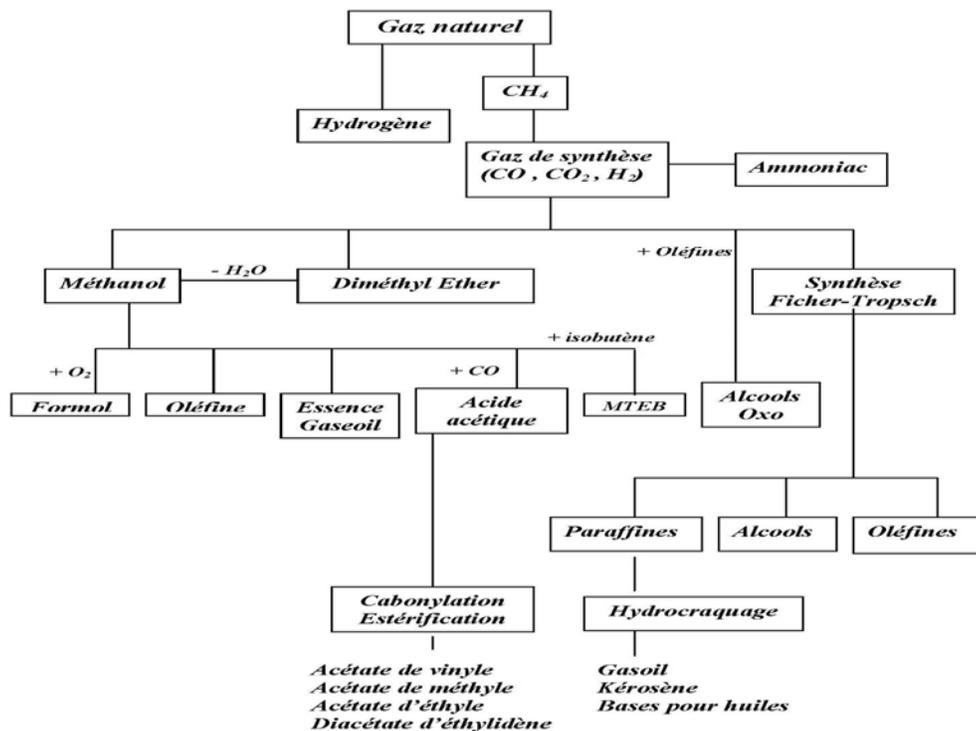


Figure 3 : Applications du gaz naturel.

II.2. Utilisation de l'hydrogène

L'hydrogène est l'une des matières de base pour l'industrie chimique et pétrochimique. Aujourd'hui, la quasi-totalité de sa production (environ 95 %) est obtenue, comme mentionné, à partir des combustibles fossiles via les réactions de déshydrogénation tel le reformage sec. Il est utilisé dans de nombreuses applications et notamment dans :

- ✓ la fabrication d'ammoniac (base d'une puissante industrie des engrais azotés) et de méthanol
- ✓ le raffinage du pétrole (réactions d'hydro-déshydrogénation, de craquage, de désulfuration)
- ✓ les secteurs de la métallurgie
- ✓ la pharmacologie
- ✓ le traitement de produits alimentaires

Pour couvrir ces besoins, 50 millions de tonnes d'hydrogène sont produites chaque année dans le monde.

L'exploitation de l'hydrogène, en tant que source d'énergie propre, est également envisagée pour lutter contre la pollution atmosphérique engendrée par des émissions de polluants (NOx,

CO₂, CO,... etc) liées à l'utilisation de combustibles fossiles. La production d'énergie, utilisant H₂ comme carburant, se fait via la pile à combustible (pile hydrogène/oxygène) dont le principe est schématisé sur la figure 4. Cette pile, siège de la réaction globale ($H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$), est un générateur qui convertit directement l'énergie du combustible H₂ en électricité par réaction électrochimique. La combustion est non polluante et ne dégage que de l'eau. Cependant l'utilisation de H₂; comme vecteur énergétique, nécessite une importante augmentation de la production de H₂ car les 50 millions de tonnes produits chaque année sont très insuffisants et ne représenteraient que 1.5% des besoins mondiaux.

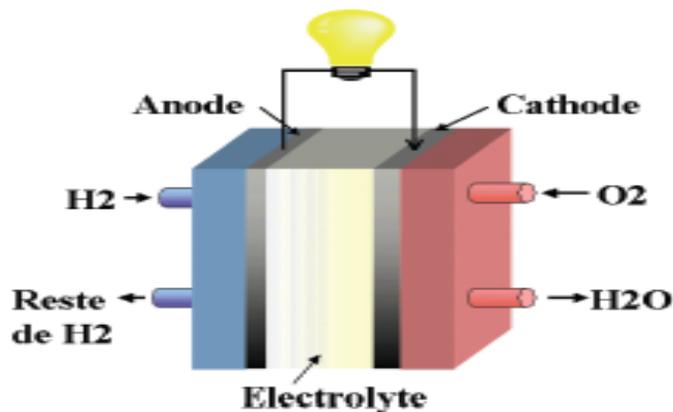


Figure 4 : Schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible H₂.

III. Matériaux élaborés dans cette étude.

Parmi les nombreuses formulations citées dans la littérature, nous nous sommes intéressés à deux séries de matériaux:

- ✓ Les systèmes à base d'éléments métalliques du groupe "d" et "f" supportés sur une argile de Maghnia ((3 et 10)%Me/Al-PILC avec Me=Rh, Pd, Ni, Ce) possédant une matrice cristalline lamellaire pouvant favoriser une adsorption/désorption rapide des produits et réactifs. Cette matrice doit être assez accessible pour permettre la création de liaisons covalentes avec les réactifs. Les différentes modifications, auxquelles seront soumis ces systèmes, permettront de se faire une idée sur les interactions possibles en surface.

- ✓ Les oxydes mixtes (bi ou multifonctionnel) comportant des sites redox (par exemple V⁵⁺/V⁴⁺ ou Mo⁶⁺/Mo⁵⁺ ou d'autres cations à valences multiples) capables de fonctionner en réaction catalytique selon un mécanisme du type Mars-Van-Krevelen et possédant des sites acides pouvant favoriser une désorption rapide des intermédiaires réactionnels ou encore capables d'augmenter la sélectivité en produits désirés. Les oxydes mixtes contenant le molybdène et le vanadium et les oxydes de type M₂ contenant le tellure ou

l'antimoine (Mo-V-Me-Pd-O (Me=Te, Sb, W)) peuvent répondre à ces critères. Au cours du processus catalytique, ces systèmes lacunaires peuvent subir des arrangements/réarrangements de surface afin de favoriser les délocalisations électroniques lors des transferts électroniques.

IV. Objectifs et plan de travail.

Les objectifs de cette étude, sont essentiellement focalisés sur **(i)** le développement d'un matériau efficace pour activer le méthane à basse température et produire des quantités importantes d'hydrogène **(ii)** la maîtrise de certains paramètres clés (tels que le pH, les concentrations des solutions, la température de chauffe, la calcination) pouvant conditionner directement la nature des différentes espèces de surface lors de l'élaboration des matériaux, **(iii)** l'identification et la caractérisation des espèces actives de surface, **(iv)** l'identification des différents états de coordination des atomes aux interfaces, **(v)** la détermination des propriétés électriques du système catalytique élaboré pour une bonne compréhension des mécanismes réactionnels en RMC.

- Dans un premier chapitre, nous donnerons un aperçu sur les travaux de la littérature se rapportant aux composés argileux et de type oxydes, leurs structures et leurs applications en RMC.
- Dans le deuxième chapitre, nous donnerons une description des différentes techniques et dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation et les mesures d'activité de nos matériaux.
- Le chapitre trois, sera axé sur la synthèse et la caractérisation physicochimique de la famille des oxydes binaires et quaternaires Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O (Me=Te, Sb, W).
- Le chapitre quatre sera consacré à la préparation des catalyseurs argileux supportés (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me=Rh, Pd, Ni, Ce) et à leurs études physico-chimiques.
- Enfin, dans le chapitre cinq, nous présenterons les résultats de la réactivité des deux familles de matériaux dans le reformage sec du méthane (RMC). Une étude sera consacrée aux tests d'acidité par NH₃-TPD et par décomposition de l'isopropanol. Un test de conductivité électrique permettra éventuellement de comprendre les délocalisations électroniques lors des transferts électroniques au cours de la réaction.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

I. Introduction

Ce chapitre comporte trois grandes parties :

- Dans la première partie, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les définitions et classification des argiles, leurs modifications, leurs structures et leurs propriétés acido-basiques.
- Dans la deuxième partie, nous présenterons quelques résultats de la littérature se rapportant aux structures des oxydes mixtes contenant le molybdène et le vanadium et les oxydes ternaires de type M2 contenant le tellure ou l'antimoine.
- Dans la dernière partie, nous présenterons certaines applications catalytiques.

II. Argiles naturelles et composés argileux

Les argiles naturelles sont les principaux constituants des sols et sédiments. On les trouve dans la plupart des environnements bruts naturels tels que les terres grasses et molles. L'argile utilisée dans notre étude provient de la région de Maghnia. La figure 1-1 illustre le profil pédologique du sol brun de Maghnia [1]. L'horizon *A* supérieur est appauvri en argile et en fer, il est clair et perméable. L'horizon *S* sous-jacent concentre l'argile et l'oxyde de fer, il est plus coloré et présente une structure polyédrique ou prismatique. L'horizon *C* le plus clair, représente la roche-mère où ont lieu les prélèvements.



Figure 1-1 : Profil pédologique du sol brun [1].

De part ses propriétés, l'argile entre en jeu dans de nombreuses applications. Elle possède d'excellentes propriétés adsorbantes, souvent utilisée en catalyse dans l'industrie du pétrole [2]. A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence...etc). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants [3-5]. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs) [6].

II.1. Généralité sur les argiles

Une argile résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches ignées et métamorphiques. A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couramment les phyllosilicates [7].

Les argiles sont caractérisées par des grains ayant une taille environ de 2 μm qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins [8, 9]. Elles se rapportent à des minéraux microporeux naturels composés de particules de texture très fine à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, ces particules sont souvent associées aux minéraux tels que le quartz, le feldspath...etc, et à l'échelle microscopique, les particules correspondent à des matériaux de structure en feuillet bidimensionnelle [7, 9]. La taille fine de ces particules et le caractère aplati de ces minéraux constitutifs, donne à l'argile une grande surface spécifique.

Une argile peut contenir plusieurs phyllosilicates ; le phyllosilicate majoritaire donnera son nom à l'argile naturelle. Par exemple, si le phyllosilicate majoritaire est une montmorillonite, l'argile sera donc «une argile-montmorillonite».

La structure de l'argile naturelle est constituée d'un empilement de feuillets lamellaires qui sont organisés en couches planes bidimensionnelles constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets [8, 10]. L'argile a une forte capacité à adsorber des composés à l'état gazeux ou liquide et à admettre de nombreux échanges cationiques dans son réseau. Ces différentes propriétés font que ces matériaux sont utilisés dans plusieurs applications industrielles telles que la séparation des gaz et la récupération des polluants atmosphériques [3, 4, 11].

II.1.1. Composition des argiles

L'argile est composé d'un mélange de minéraux naturels appelés «minéraux argileux » (quartz, feldspaths, oxyde de fer, oxyde titane, oxyde terreux et alcalinoterreux...etc.).

Dans une argile, les minéraux argileux à plus fortes teneurs sont :

- la silice (quartz, cristobalite, tridymite)
- les oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite...)
- les carbonates (dolomite, diobertite, sidérite, calcite, aragonite...)
- les minéraux ferrières (lépidocrocite, maghémite,...etc.)

Ces minéraux argileux sont évolutifs et sont caractérisés par une certaine plasticité lorsqu'ils sont mouillés et par une dureté et une compacité lorsqu'ils sont secs ; la plasticité étant l'aptitude du minéral argileux à acquérir et conserver toute forme possible au façonnage.

II.1.2. Eléments structuraux de base des argiles

Une argile est formée de plaquettes (ou *feuillet*s) de formes hexagonales irrégulières chargées négativement et d'un espace interlamellaire contenant des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) compensateurs de charges.

Un feuillet est un assemblage de couches d'octaèdres et de tétraèdres et de cavités hexagonales (figure 1-2). Les couches ou unités tétraédriques sont formées de groupements SiO_4 et les couches octaédriques sont formées d'oxydes métalliques (oxydes de : Al, Fe, Mg). Les unités tétraédriques et octaédriques existent le plus souvent dans un rapport 2/1 (2 pour les tétraèdres contre 1 pour les octaèdres) ou un rapport 1/1. Ces rapports déterminent le type des phyllosilicates (tableau 1-1).

L'arrangement des unités tétraédriques et octaédriques (figure 1-2) est basé sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [8, 12]. Les sommets des octaèdres sont occupés par des ions O^{2-} et OH^- et les sommets des tétraèdres sont occupés uniquement par les anions O^{2-} . Les éléments Si, Al, Fe, Mg s'organisent suivant un plan X, Y et Z pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine *l'épaisseur du feuillet*. L'ensemble (feuillet + espace interfoliaire) forme une unité structurale appelée *l'entre-couche*. La *distance basale* ou *équidistance* (figure 1-3), notée d_{001} , représente la distance de l'entre-couche [13-15].

Pour le système hexagonale présent dans l'argile, la distance basale correspond à la distance interréticulaire d_{hkl} associée aux plans d'indices de Miller $(hkl)=(001)$. La distance d_{001} , déterminée par DRX, est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun des cations.

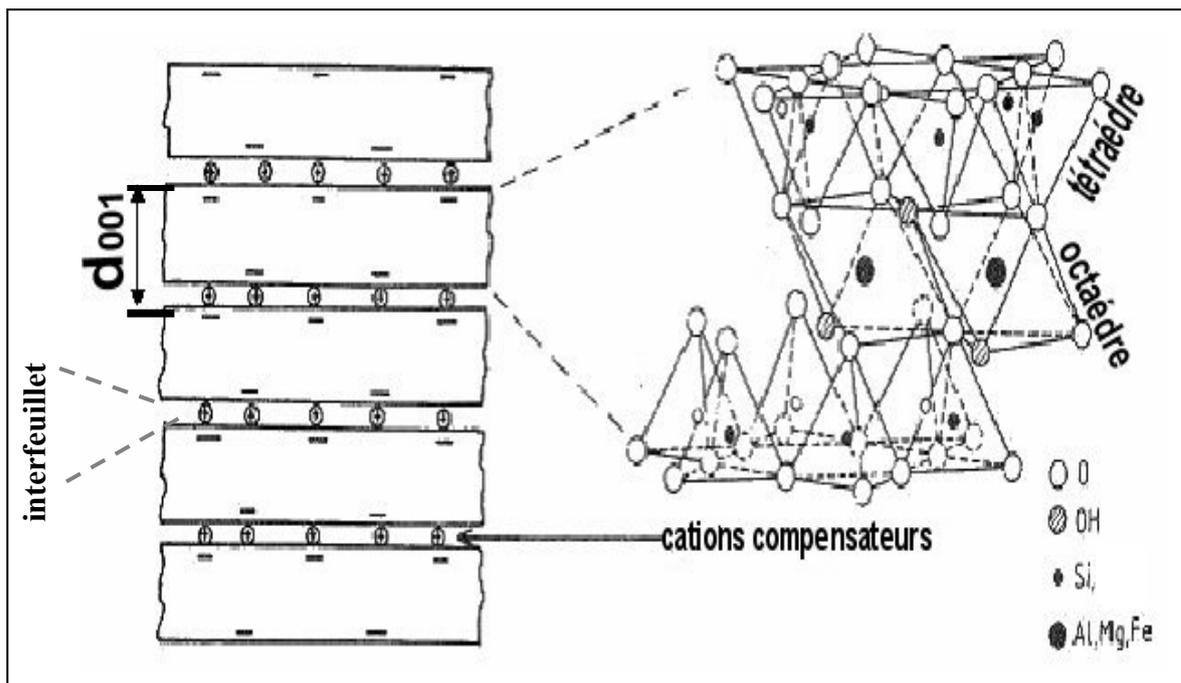


Figure 1-2 : Représentation générale de l'empilement des feuillets unitaires, de la distance basale et de l'interfeuillelet dans une argile.

La figure 1-3 de la littérature [13], illustre l'épaisseur du feuillet ou bordure du feuillet.

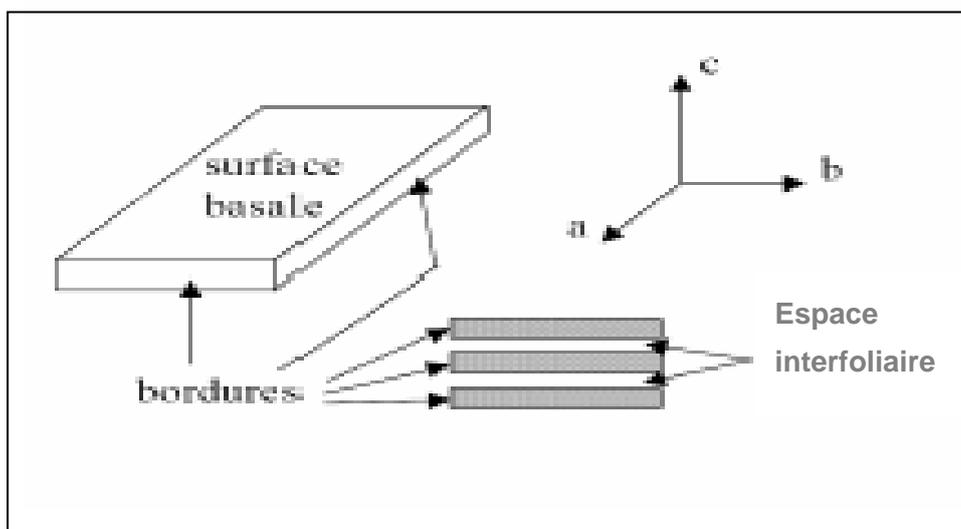


Figure 1-3 : Illustration de : l'épaisseur du feuillet (bordures), la surface basale, ainsi que l'espace interfoliaire de l'argile [13].

II.1. 3. Classification des argiles

Le critère le plus simple et le plus employé pour classer les minéraux argileux est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [7]. Trois grandes classes sont définies :

- les minéraux phylliteux
- les minéraux fibreux
- les minéraux interstratifiés

Notre argile algérienne appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique, il existe trois types d'argiles phyllosilicates [16] (tableau 1-1) :

- type 1/1 (Minéraux à 7 Å)
- type 2/1 (Minéraux à 10-18Å)
- type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å)

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser au phyllosilicate de type 2/1 car notre argile algérienne est d'origine smectite.

Tableau 1-1 : Classification des phyllosilicates [7,16] (n* =nombre de cations en couche octaédrique)

Type et équadistance entre les couches	Groupe et Charge du feuillet (z)	Sous-groupe caractère de la couche octaédrique et n*	Exemple de nature du minéral	Formules générales (minéraux hydratés; n.H ₂ O)
1/1 (T-O) Minéraux à 3 plans anioniques (distance basale ≈7 Å)	Kaolinites z=0	kaolinite dioctaédrique n=4	dichite nacrite kaolinite métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Serpentines z=0	Serpentine trioctaédrique n=6	antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2/1 (T-O-T) Minéraux à 4 ou 6 plans anioniques (distance basale entre 10 et 18 Å)	Pyrophyllites z=0	pyrophyllite dioctaédrique n=4	pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Talcs z=0	talcs trioctaédrique n=6	talcs	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites 0,25<z<0,6	smectite dioctaédrique n=4	montmorillonite beidellite nontronite	$Na_{0,3}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ $Na_{0,3}Al_2(Si,Mg)_4O_{10}(OH)_2$ $Na_{0,3}Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		smectite trioctaédrique n=6	hectorite saponite	$Si_4[(Mg)_{3-x}Li_x]O_{10}(OH)_2M^+_x$ $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_3)O_{10}(OH)_2M^+_x$
	Vermiculites 0,6<z<0,9	vermiculite dioctaédrique n=4	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
		vermiculite trioctaédrique n=6	vermiculite trioctaédrique	$(Mg,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Micas z≈1	micas dioctaédrique n=4	muscovite illite	$K_1Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ $K_xAl_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$
		micas trioctaédrique n=6	phlogopite	$K_1Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2/1/1 (T-O-T-O') (distance basale =14 Å)	Chlorites z variable	chlorite dioctaédrique n=4	sudoite	$Al_4Si_3Al_3O_{10}(OH)_8$
		chlorite trioctaédrique n=6	Plusieurs espèces différentes de Mg et Fe	$(Mg,Fe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

II.2. Les Smectites

Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait *le savon* en antiquité grecque. Les smectites ont une distance basale comprise dans le domaine $10 \leq d_{001} \leq 18 \text{ \AA}$ (tableau 1-1). La figure 1-4 représente la structure d'une smectite établie par C.J.B. Mott [17].

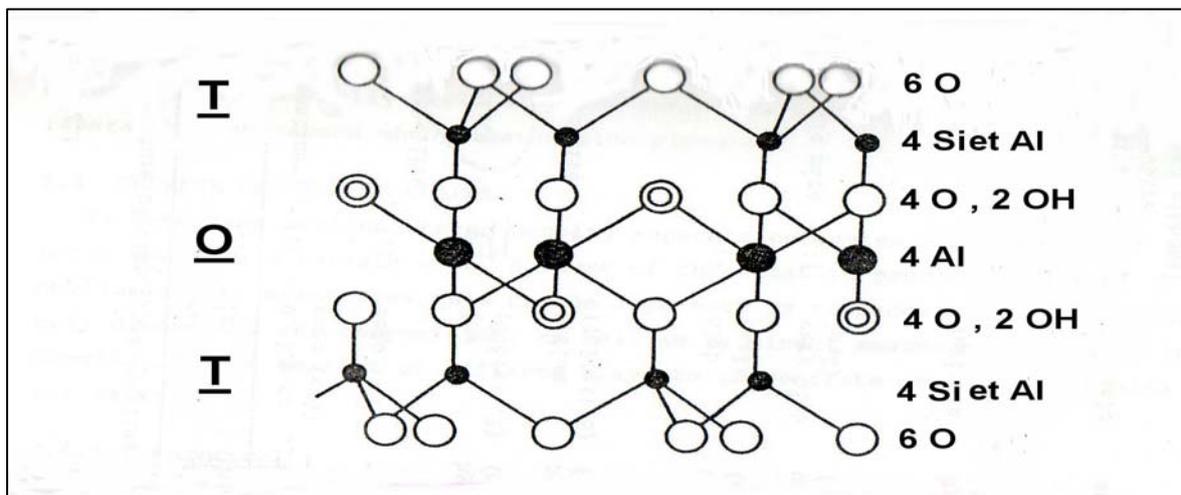


Figure 1-4 : Structure générale d'une smectite [17].

✓ Les feuillets :

Les smectites T–O–T sont constituées de feuillets composés de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, ou en d'autres termes, deux couches compactes d'oxygène prises en sandwich entre deux couches tétraédriques de silicium (rayons : $R(\text{Si}^{4+}) = 0.26 \text{ \AA}$ et $R(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$).

✓ Les ions O^{2-} apicaux et groupements OH^- :

Les sites octaédriques (Al^{3+} , Fe^{3+} et Mg^{2+}) se distinguent des sites tétraédriques par la répartition des ions O^{2-} apicaux et des groupements OH^- issus de l'hydratation. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène O^{2-} apicaux et de deux groupements OH^- , c'est à dire, un octaèdre est composé de deux plans d'anions sphériques (O^{2-} , OH^-) avec des sites vacants. La figure 1-5 [7, 9, 18], montre que chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement d'anneaux pseudo-hexagonaux, avec six tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ayant chacun trois sommets en commun avec les $(\text{SiO}_4)^{4-}$ voisins. Les trois ions oxygène situés sur ces sommets partagés sont appelés "oxygènes pontants". Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre assure la liaison avec un cation de la couche octaédrique.

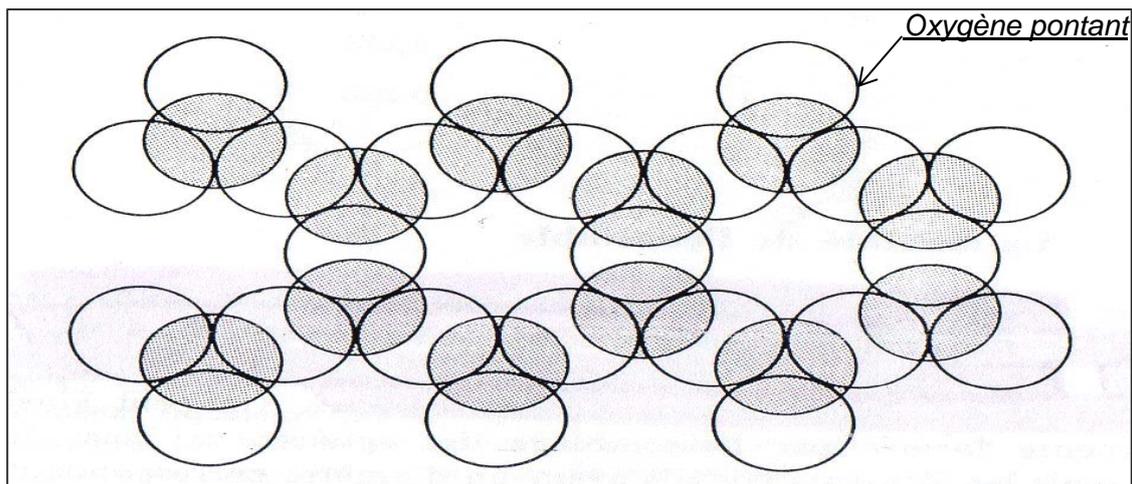


Figure 1-5 : Arrangement des anneaux pseudo-hexagonaux [7, 9, 18].

✓ Les plans anioniques X, Y et Z :

La charpente anionique des smectites peut être construite par la superposition de trois types de plans anioniques X, Y et Z disposés parallèlement en couches compactes contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyles. Ces empilements de plans sont appelés « plans anioniques ».

1- Le plan anionique X (figure 1-6) est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion O^{2-} sur deux est manquant tous les deux rangs définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale de diamètre 2,6 Å avec les dimensions des hexagones : côté=2,60Å et diagonale=5,20Å. Chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordinnence 4).

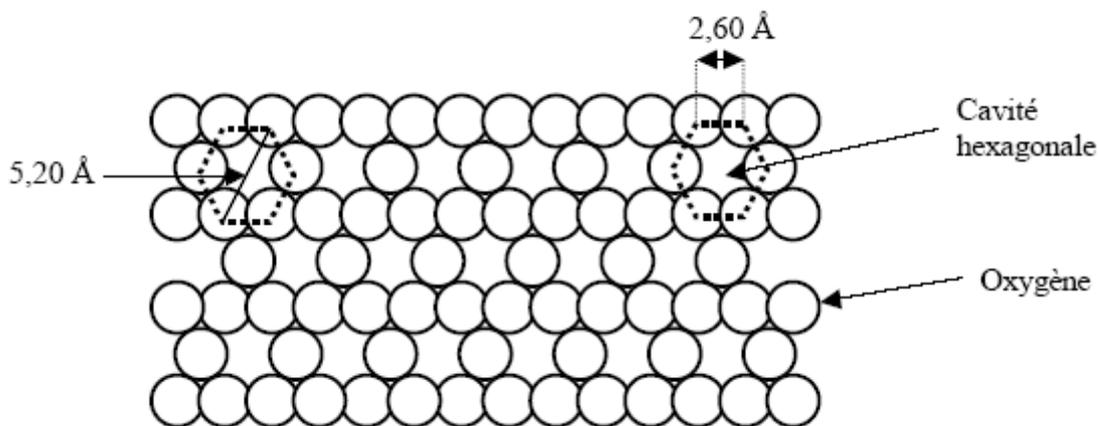


Figure 1-6 : Représentation schématique du plan anionique X.

2- Le plan anionique Y (figure 1-7) contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement OH^- . Ainsi, chaque groupement OH^- est entouré de six anions oxygène O^{2-} .

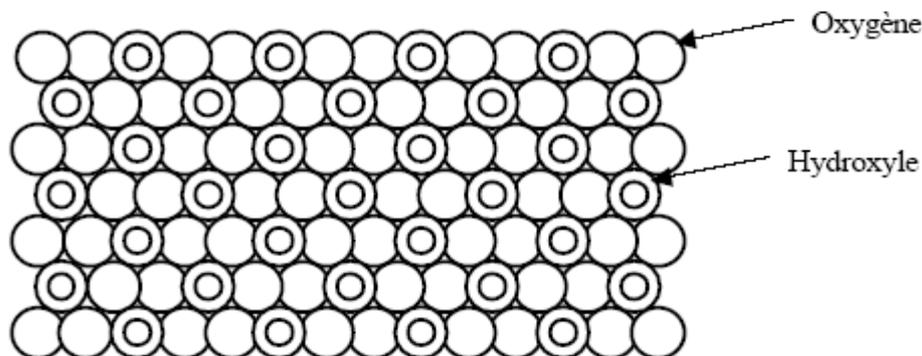


Figure 1-7 : Représentation schématique du plan anionique Y.

3- Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH^- (figure 1-8). Les groupements hydroxyles de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon, si bien que les centres de deux groupements hydroxyles d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral.

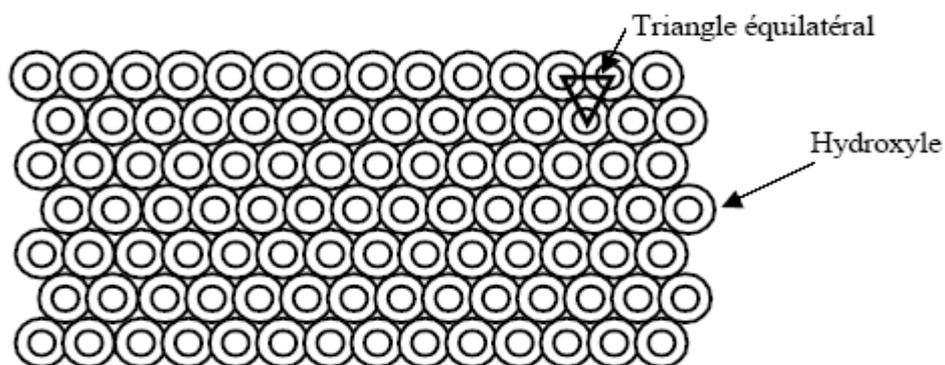


Figure 1-8 : Représentation schématique du plan anionique Z.

✓ Distribution des éléments dans les couches argileuses :

Selon S. Caillère et S. Henin [7], dans les unités tétraédriques et octaédriques des feuillets de la smectite peuvent exister des cations et anions de tailles variables. Selon ces auteurs, il existe trois types de distributions de ces ions dans les feuillets résumés comme suit (tableau 1-2):

Tableau 1-2 : Distributions des ions dans les feuillets [7].

Distribution (1)	Distribution (2)	Distribution (3)
6O	6O	6O
4Si	4Si	(4-x) Si, xAl
4O, 2OH	4O, 2OH	4O, 2OH
4Al	(4-x) Al, xMg	4Al
4O, 2OH	4O, 2OH	4O, 2OH
4Si	4Si	(4-x) Si, xAl
6O	6O	6O
pas de cations compensateurs	cations compensateurs de même nature	cations compensateurs de diverses natures

- Distribution (1) : il n'y a pas de substitutions, donc pas de cations compensateurs.
- Distribution (2) : elle correspond au remplacement de Al^{3+} en site octaédrique par Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} (substitutions $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$; Fe^{2+}) ou par un autre élément bivalent. Il en résulte un déficit de charges compensé par des cations échangeables.
- Distribution (3) : elle correspond aux substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les unités tétraédriques (substitutions $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ou $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$). Il en résulte un déficit de charges tellement important que les cations compensateurs se logent dans les cavités hexagonales et restent piégés. En effet, la substitution tétraédrique des ions Si^{4+} par Al^{3+} crée un excès de charge sur les trois oxygènes basaux et sur un oxygène apical, avec une charge additionnelle de $-1/4$ sur chacun d'eux. Un tel tétraèdre (à l'aluminium) apparaît $X/4$ fois dans la structure (X: étant la substitution tétraédrique de l'unité $Si_{4-x}Al^{3+}_x$). Par exemple, pour un feuillet tétraédrique de composition $x=1/2$, il y aura 1 sur 8 des tétraèdres possédant des oxygènes en excès de charge. Ceci peut conduire à un grand nombre de possibilités d'agencements des tétraèdres.

Ces différentes distributions correspondent à des substitutions cationiques. Celles-ci entraînent un déficit de charge qui est compensé, dans l'espace interfoliaire, par les cations compensateurs échangeables. Cet interfeuillet peut aussi accueillir des quantités variables d'eau pour hydrater ces cations. La cohésion des couches est assurée par les forces de Van der Waals et des liaisons d'hydrogène.

Ces différentes substitutions et la teneur en espèces cationiques dans l'espace interfoliaire peuvent induire d'importantes modifications des propriétés de l'argile.

Selon les minéralogistes, les smectites se divisent en deux types :

- Les smectites dioctaédriques
- Les smectites trioctaédriques

Lorsque deux cavités sur trois de l'unité octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la smectite est nommée « dioctaédrique ». Quand la *totalité* des cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques bivalents, la structure de la smectite est nommée « trioctaédrique ».

La **montmorillonite** est la smectite dioctaédrique la plus répandue dans la nature [13] et dans laquelle les substitutions cationiques sont majoritairement réalisées dans la couche octaédrique. L'ion en site octaédrique est l'aluminium ; il est remplacé par du magnésium ou du fer.

Pour la **beidellite**, les substitutions sont principalement dans les couches tétraédriques ; le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium.

Les formules stoechiométrique de la smectite dioctaédrique et trioctaédrique [19], sont respectivement :



Où, M'' est le cation interchangeable de valence «n» et les cations M et M' occupent respectivement les sites tétraédrique et octaédrique, possèdent des charges plus faibles que celle du cation de substitution M'' .

II.3. Présentation des structures cristallines

II.3.1. La montmorillonite et la beidellite:

La montmorillonite cristallise dans un système hexagonal avec un réseau *P*. Les paramètres linéaires et angulaires de la maille sont: $a=b=5.16\text{Å}$, $c=15.54\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$. Les différents plans cristallographiques sont : 00l (001, 002,...etc) ; 100 ; 105 et 300.

La figure 1-9 représente la structure cristalline de la montmorillonite proposée par P. F. Luckham et col. [20]. La montmorillonite naturelle de formule générale $(Al_{(2-x)} Mg_x) Si_4 O_{10} (OH)_2 C_x .nH_2O$ (C : représente les cations Na^+ , Ca^{2+} et K^+ compensateurs de charge) est constituée d'octaèdres aluminiques AlO_6^{9-} condensés avec des tétraèdres siliciques SiO_4^{4-} (la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans le feuillet tétraédrique est moins fréquente). Tous les tétraèdres siliciques et octaèdres aluminiques résultent de la superposition des trois plans anioniques tridimensionnels X, Y et Z contenant des anions

d'oxygène O^{2-} et des groupements hydroxyle OH^- . Dans certains sites octaédriques, les ions Fe^{3+} et Mg^{2+} se substituent à Al^{3+} (substitutions isomorphiques) ; la conséquence de cette substitution isomorphe étant la génération permanente d'un excès de charge négative sur les couches de la structure de la montmorillonite. Le déficit en charge positive est alors compensé par l'adsorption de cations échangeables. La montmorillonite est dioctaédrique, car les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} ont un taux d'occupation de 4/6. L'ion aluminium trivalent Al^{3+} hexacoordonné et les $(SiO_4)^{4-}$ forment des feuillets bidimensionnels qui s'étendent dans un plan cristallographique (001) [20]. Ces plans (001) se superposent pour aboutir à des motifs qui peuvent correspondre soit à 2 couches, 3 couches ou même 4 couches [21]. La figure 1-10 schématise 3 entre-couches, selon J.M Dominguez et M.L. Occelli [21], où la distance basale d_{001} d'une entre-couche varie entre 12.4 et 18.4Å.

Le feuillet normal de la montmorillonite possède une distance basale autour de 14Å. Selon les différentes modifications physico-chimiques de l'argile, cette distance d_{001} peut augmenter et atteindre 18 Å. Cette propriété provient du fait que la montmorillonite possède la possibilité de gonfler. En revanche, si l'on chauffe le minéral, la distance basale de la montmorillonite se réduit à 12Å (figure 1-10).

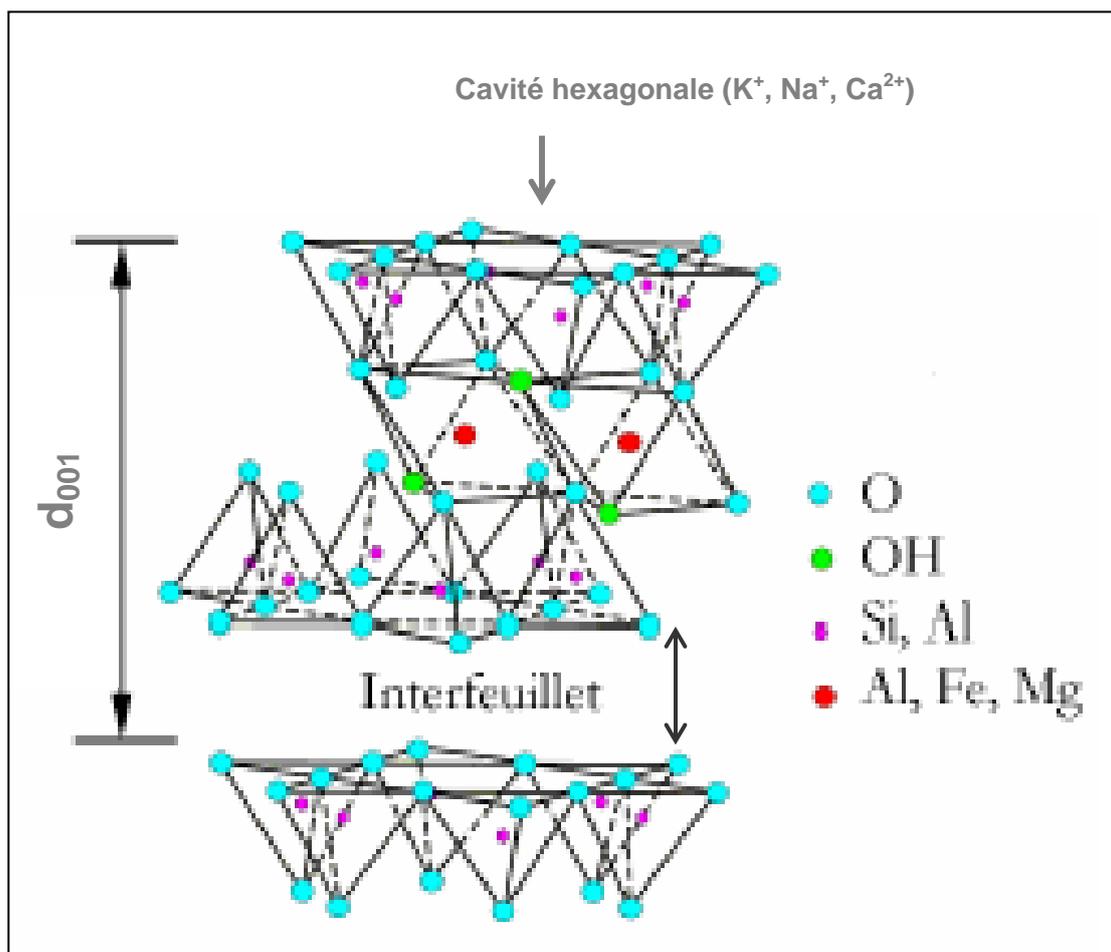


Figure 1-9 : Structure idéale de la montmorillonite et de la beidellite [20]

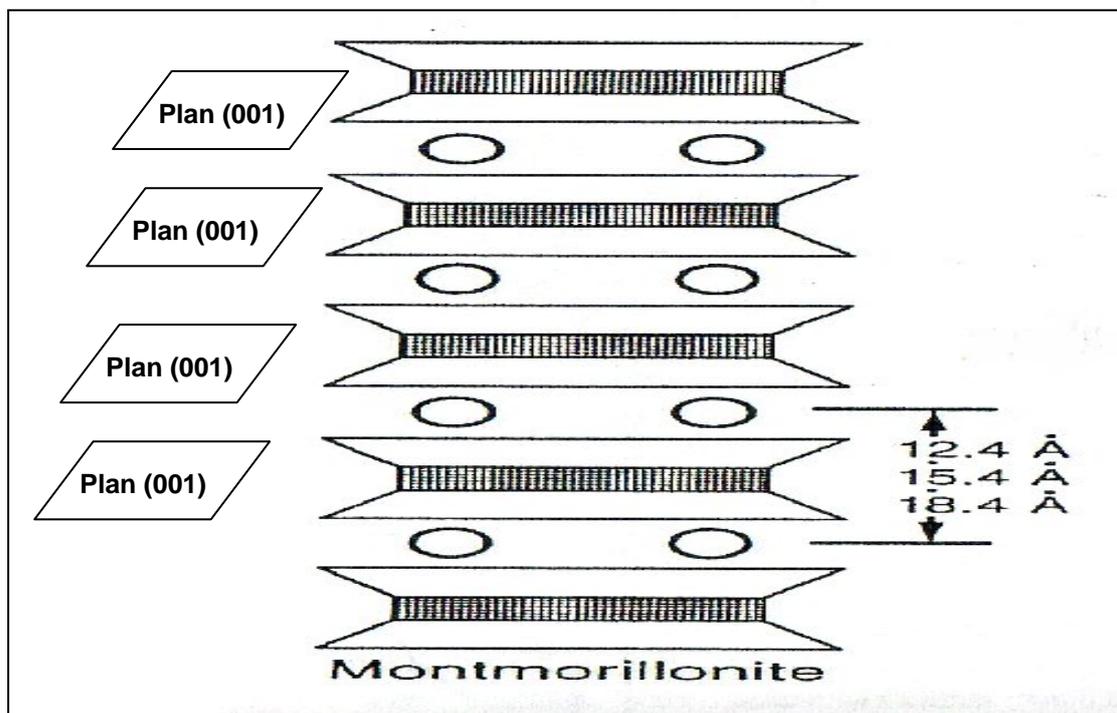


Figure 1-10 : Illustration de l'entre-couche et la variation de d_{001} d'une montmorillonite selon la superposition des plans (001) [21].

La structure de la Beidellite est similaire à celle de la montmorillonite (figure 1-9), avec cependant une abondance de positions Al-tétracoordonnée (AlO_4) par rapport aux positions Al-hexacoordonnée (AlO_6). La présence des deux positions Al est possible grâce au rapport des rayons ioniques $r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}$ qui vaut 0.430. Ce rapport est proche de 0.414 correspond au rapport frontière entre le domaine de la coordinence tétraédrique et celui de la coordinence octaédrique.

La différence entre la phase montmorillonite et la phase beidellite réside dans l'importance de la nature (octaédrique ou tétraédrique) de la substitution. En effet, pour une formule générale $(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}^{2+}_y)^{\text{O}}(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})^{\text{T}}\text{O}_{10}(\text{OH}_2)\text{C}^{+}_{x+y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec : O=octaédrique, T=tétraédrique, y=Substitution octaédrique et x=Substitution tétraédrique), quand $y \gg x$ la smectite est montmorillonite, et quand $y \ll x$ elle correspond à une beidellite. Selon la littérature [22], l'entre-couche d'une montmorillonite et d'une beidellite représente le milieu réactionnel impliqué dans : (i) les réactions catalytiques, (ii) les phénomènes d'hydratation, de gonflements et intercalations.

II.3.2. Le quartz

Dans les argiles naturelles de Maghnia, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz. Dans la nature, il existe deux formes allotropiques du quartz : la forme α et la forme β . Les deux formes de quartz appartiennent à la famille des tectosilicates. La figure 1-11 représente la structure générale bidimensionnelle du quartz et celles de ses deux

formes allotropiques qui diffèrent par l'orientation spatiale suivant le repère (x,y,z). Chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. Au sein du quartz hexagonal les liaisons Si-O n'ont pas toutes la même longueur. Deux d'entre eux sont situés à une distance Si-O=1.605Å et les deux autres à une distance Si-O=1.613Å. Les deux formes cristallisent dans le système hexagonal.

- La forme α est la forme cristalline la plus courante ; elle est stable à des températures inférieures à 573°C et à pression ordinaire [23]. Les paramètres de la maille sont: $a=b= 4.92\text{Å}$, $c=5.4\text{Å}$ et $\alpha=\beta=90^\circ$ et $\gamma=120^\circ$.
- La forme stable β existe à températures supérieures à 573°C ; elle est appelée aussi «quartz–haute–température».

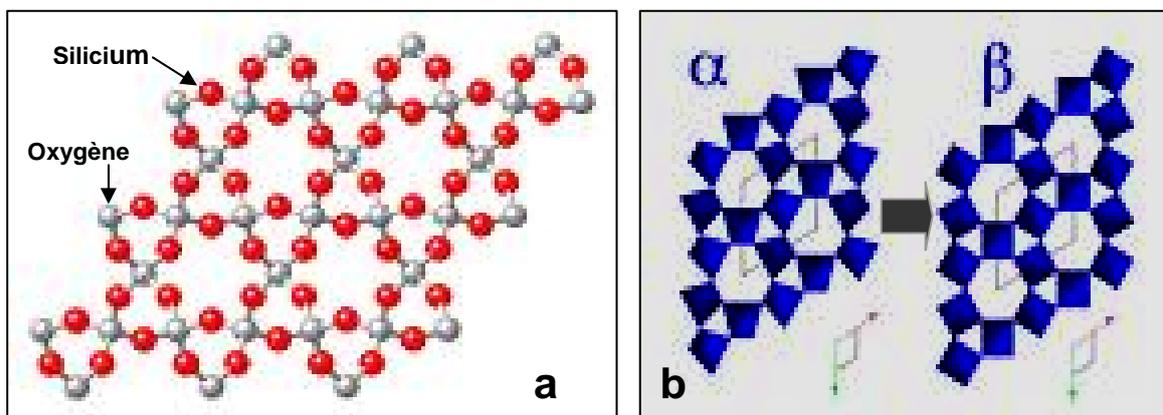


Figure 1-11 : (a) Structure générale bidimensionnelle du quartz (b) formes allotropiques α et β du quartz.

II.3.3. Le Feldspath

Le feldspath, de formule générale $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, appartient à la famille des tecto-aluminosilicates ; il cristallise dans un système triclinique de réseau « *C-1* » (face centrée). Les paramètres de la maille sont : $a=8.12\text{Å}$; $b= 12.99\text{Å}$; $c=7.16\text{Å}$ et $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=116.65^\circ$ [24]. Au cours d'un frittage ou d'un chauffage, le feldspath peut réagir avec le quartz pour se transformer en alumino silicate de sodium $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$.

II.3.4. L'ion de Keggin Al_{13}^{+7} et l'argile Al-PILC

✓ L'ion de Keggin Al_{13}^{+7}

Plusieurs travaux pionniers de la littérature [25-30], ont mis en évidence le modèle de l'ion de Keggin de composition chimique $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. C'est un complexe oligomère (polycationique) formé en solution aqueuse. La figure 1-12, schématise l'oligomère hydroxy-Al–oxo-Al en position d'intercalation entre deux feuilletts argileux. L'argile intercalée par le polycation d'aluminium sera notée *Al-PILC*.

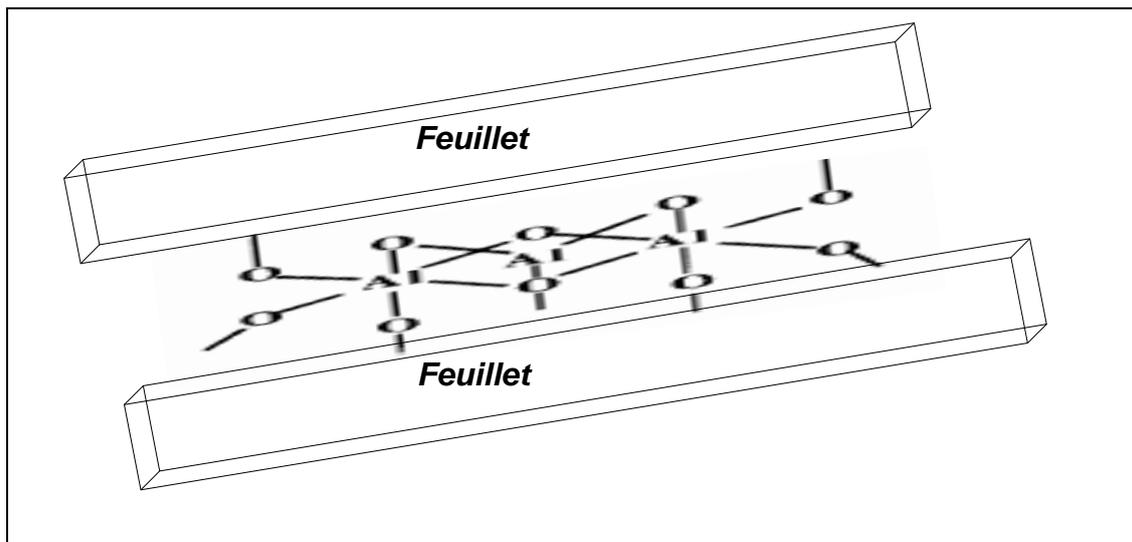


Figure 1-12 : Ion oligomère trivalent de keggin entre deux feuillets de silicates.

De nombreux auteurs ont caractérisé l'oligomère Al_{13}^{7+} par ^{27}Al RMN [31-40] ; ils démontrent que l'ion de keggin possède deux sites d'aluminium, l'un tétraédrique et l'autre octaédrique. Ces sites sont associés à la formule stoechiométrique $[(\text{Al}_1)^T \text{O}_4 (\text{Al}_{12})^O (\text{OH})_{24} (\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (avec O =site octaédrique et T =site tétraédrique).

La figure 1-13, représente la structure de l'oligomère Al_{13}^{7+} proposé par L. Allouche et col. [31]. La structure possède une unité appelée «Trimer» (de l'abréviation anglaise de tri-decamer) correspondant selon plusieurs auteurs [14, 15] à l'association de 3 octaèdres. Le Trimer constitue une unité octaédrique. Le tétraèdre central d'aluminium est entouré par quatre unités octaédriques.

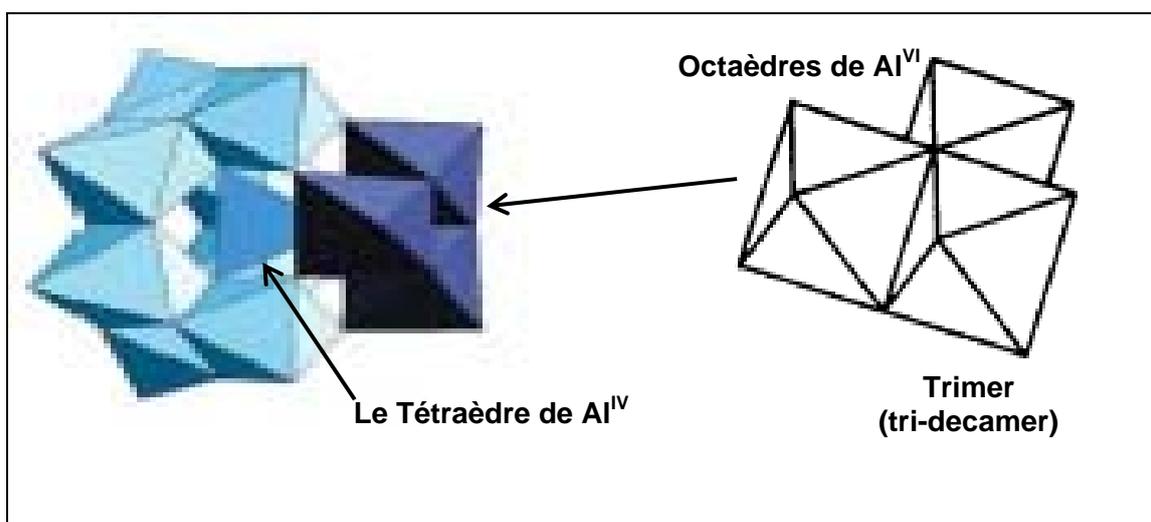


Figure 1-13 : Représentation polyédrique de l'ion trivalent de keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [31].

✓ L'argile Al-PILC

Comme déjà mentionné, l'argile Al-PILC est obtenue après intercalation du polycation trivalent Al_{13}^{7+} . Au cours de la calcination, le polycation, fortement lié à la surface des feuillets, se transforme par déshydratation et déhydroxylation en pilier d'alumine stable. Ces piliers d'oxydes d'aluminium soutiennent en permanence les feuillets silicatés empêchant ainsi l'effondrement des couches argileuses. L'intercalation des polycations entraîne une augmentation de la distance basale d_{001} . L'espacement entre les piliers déterminera la nature de la porosité du matériau argileux.

Il existe 7 formes d'alumine de transition [41] : corindon- α , oxyde d'aluminium χ , alumine κ , alumine η , oxyde d'aluminium θ et alumines de transition δ et γ .

Les formes alumines χ et κ cristallisent dans un système hexagonale, tandis que les variétés η , θ , δ et γ existent dans une structure spinelle et la forme α dans une structure orthorhombique [41]. Nos argiles pontées correspondent très probablement aux formes d'alumine χ et/ou κ à cause de leur structure hexagonale (rappelons que, la montmorillonite cristallise dans une structure hexagonale).

La figure 1-14, établie par Antonio Gil et Luis-M. Gandiã [14], illustre la représentation de Al-PILC après calcination ; les piliers représentés sous forme cylindrique correspondent à des alumines de transition.

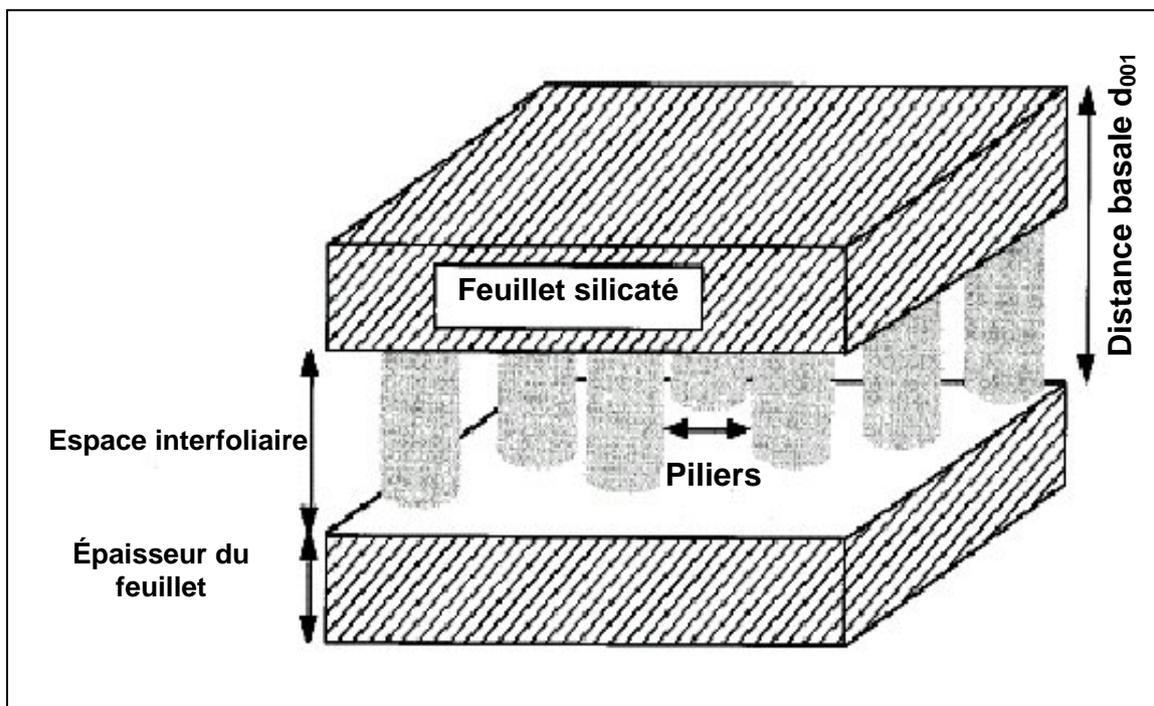


Figure 1-14 : Représentation des piliers dans Al-PILC calcinée [14].

II.4. Propriétés physicochimiques des argiles

II.4. 1. Surfaces spécifiques des Montmorillonites naturelles

La littérature [42] mentionne plusieurs montmorillonites naturelles de surfaces spécifiques comprises entre 80 et 100 m²/g. Les surfaces spécifiques, les plus répandues dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau 1-3. Elles montrent que l'aire spécifique de la montmorillonite de Maghnia est la plus élevée, comparée aux montmorillonites d'autres régions dans le monde.

Tableau 1-3 : Surfaces spécifiques de certaines montmorillonites naturelles.

<i>Origines de l'argile montmorillonite naturelle</i>	<i>Surface spécifique BET (m²/g)</i>
Maghnia (ouest d'Algérie)	70 [32, 43]
Mostaganem (nord Algérie)	56 [43]
Expansia (France)	67 [44]
Wyoming (USA)	56 [45]
Guangdong (Chine)	39 [46]

II.4. 2. Propriétés acido-basiques d'une argile naturelle

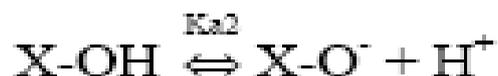
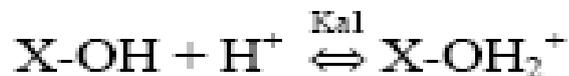
L'acidité des catalyseurs est une notion complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que :

- ✓ la nature des sites acides (Brønsted, Lewis, superacides).
- ✓ le nombre de sites acides.
- ✓ la force des sites acides et leur répartition à la surface du solide.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements silanols ou aluminols superficiels de bordure X-OH (X= Al ou Si) [11]. Le rapport Si/Al fixe le nombre de sites acides potentiels et détermine la distance moyenne entre ces sites.

▪ **Acidité de Brønsted**

Les propriétés d'acido-basicité, au sens de Brønsted, sont liées aux caractères amphotères des silanols ou aluminols superficiels X-OH (X = Al ou Si) ; elles correspondent aux réactions suivantes :



où, Ka1 et Ka2 sont les constantes d'équilibres. En milieu acide, les espèces prédominantes sont X-OH₂⁺ et en milieu basique, ce sont les espèces X-O⁻ qui prédominent. Selon la valeur du pH du milieu, la charge superficielle du minéral argileux peut être positive ou négative. Il existe une valeur de pH pour laquelle les proportions en X-OH₂⁺ et X-O⁻ sont équivalentes ; elle correspond à un point de charge nul (P.C.N). Ce P.C.N est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques précédents selon la relation suivante :

$$\text{pH}_{(\text{P.C.N})} = \frac{1}{2} (\text{pKa1} + \text{pKa2})$$

▪ **Acidité de Lewis.**

Pour les argiles, la participation directe des sites de Lewis dans l'activité catalytique n'a pas encore été prouvée de manière irréfutable. Toutefois, certains auteurs [47, 48] pensent que les sites de Lewis sont associés aux sites basiques et seraient responsables de nombreuses réactions catalytiques telle que l'isomérisation des oléfines.

▪ **Superacidité (couplage Lewis- Brønsted).**

Lors de la synthèse en solution, la force des sites de Brønsted peut être augmentée par action combinée d'un acide plus faible avec un acide de Lewis. Dans les argiles, la présence simultanée de sites de Lewis et de sites de Brønsted (sites superacides) permet d'envisager la formation d'une acidité exaltée par interaction entre les deux types de sites [49-51]. Ces sites superacides seraient responsables de la catalyse de réactions particulièrement difficiles telles que le craquage du n-hexane [52, 53] ou l'hydroconversion du benzène [54].

D'après la littérature [11], les phénomènes d'adsorption sur les composés argileux sont attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales (figure 1-15). L'approche communément admise est une approche de type Brønsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes

fonctionnels de bordure (figure 1-15). Ainsi, les atomes de silicium et d'aluminium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$) et des entités aluminols (Al-OH) ayant un comportement amphotère (AlO^-/H^+ ou Al^+/OH^-). [11].

D'autres études [55, 56] concernant le comportement des argiles en milieu aqueux (figure 1-15), considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement, tandis que les surfaces latérales seraient électriquement neutres. Sur la surface basale siliceuse, où un atome d'oxygène est lié à 2 atomes de silicium, se fixent uniquement les accepteurs d'électrons (cations ou l'hydrogène des molécules d'eau). Alors que, sur la surface latérale, contenant des groupes $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, peuvent se greffer les donneurs ou accepteurs d'électrons.

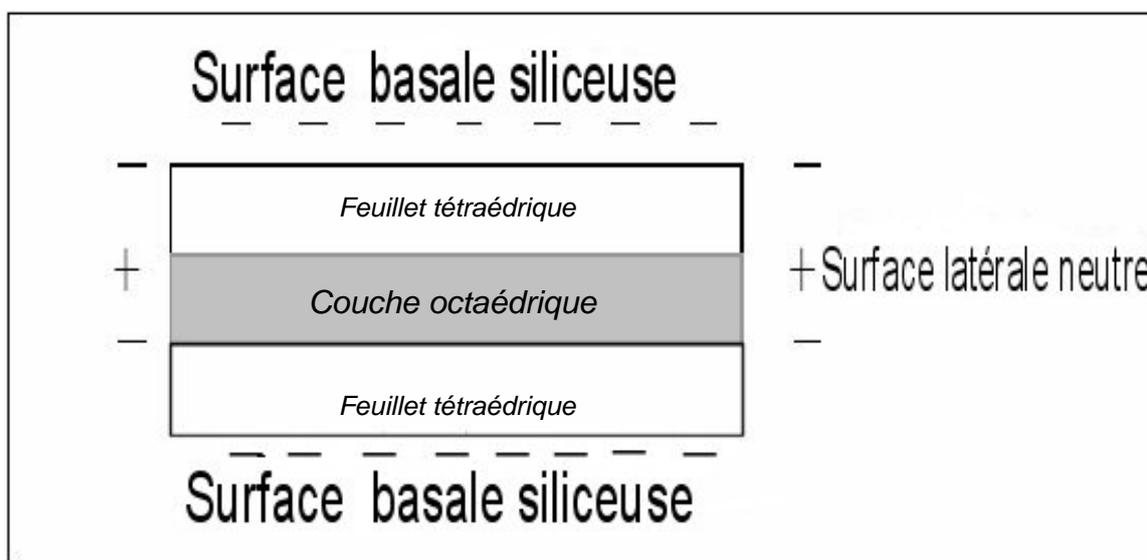


Figure 1-15 : Etats des charges de surface d'une plaquette argile 2/1 (T-O-T) [11].

II.5. Modifications physico-chimiques de la montmorillonite

II.5.a. Hydratation de la montmorillonite

A l'état anhydre, les feuillets argileux d'une montmorillonite sont accolés les uns aux autres, mais en présence d'eau ou de la vapeur d'eau, ils s'écartent par hydratation. Lorsque plus de quatre couches de molécules d'eau sont adsorbées, on appelle ce phénomène « tumescence » ou gonflement de l'entre-couche. Ce gonflement de l'entre-couche par hydrolyse sert à doubler le volume de l'argile sèche.

Des études [57, 58] ont montré que l'intensité du gonflement dépend de la nature du cation compensateur et de la quantité d'eau totale. La liaison entre le cation compensateur et les feuillets dépend, selon certains auteurs [59, 60], de l'énergie d'hydratation du cation échangeable, de sa taille ionique (rayon du cation non-hydraté) et de sa charge et

polarisabilité. Selon S.L. Swartzen-Allen et col. [61], le gonflement varie dans le même ordre que des ions compensateurs suivants: Ba < La < Mg < Cs < (NH₄) < Rb < K < Na < Li.

Deux explications ont été données comme interprétation à ce phénomène de gonflement [62] :

- La première considère que les cations de l'entre-couche dans la montmorillonite deviennent hydratés et la quantité d'énergie d'hydratation ainsi mise en jeu est largement suffisante pour inhiber les forces d'attraction (partie Annexe) existant entre les couches.
- La seconde, par contre, considère que les molécules d'eau viennent plutôt s'adsorber à la surface des oxygènes présents dans la structure pour former des ponts hydrogènes. Les forces d'attraction de type Van der Waals entre les couches sont faibles à cause de leur distance d'espacement (partie Annexe); ceci favorise alors le gonflement de la montmorillonite.

II.5.b. Déflocculation basique et intercalation/pontage de la montmorillonite:

A l'instar des molécules d'eau, les argiles montmorillonites naturelles peuvent aussi admettre des composés polaires ou ioniques dans leur entre-couche. L'adsorption de ces composés conduit aux phénomènes de purification sodique et de l'intercalation/pontage.

La figure 1-16 illustre les différentes étapes de purification sodique et d'intercalation.

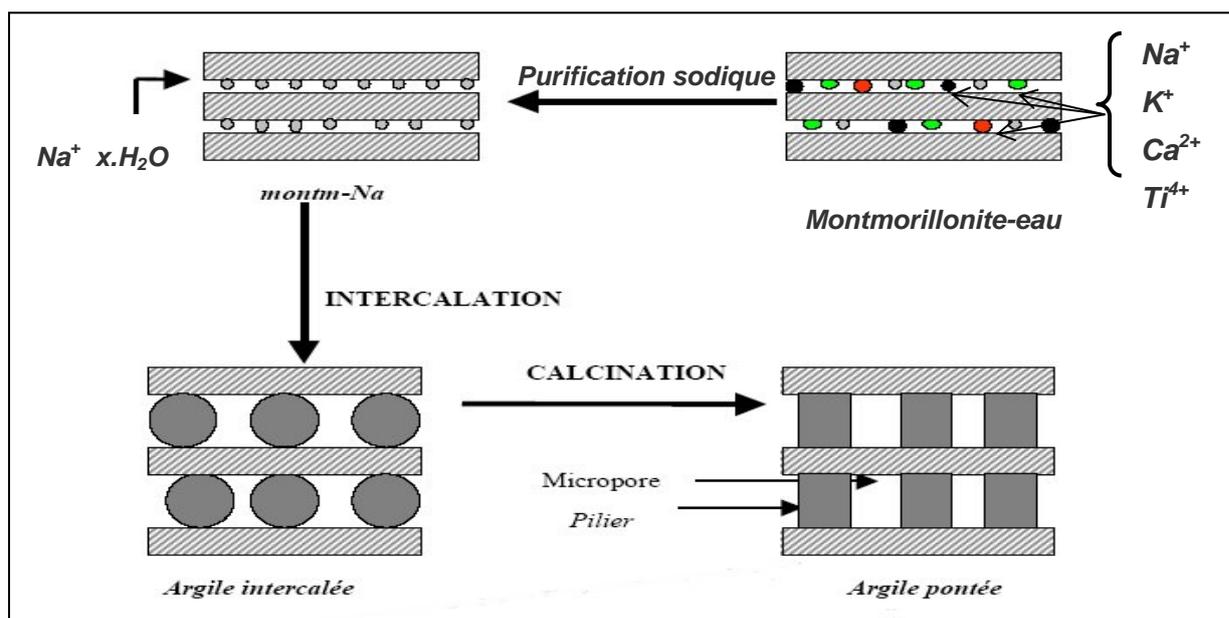


Figure 1-16 : Etapes de purification sodique et d'intercalation.

1- **Défloculation basique**

La *défloculation* est une purification sodique ; elle consiste à traiter une suspension colloïdale argileuse par une solution de NaOH (ou autre défloculant basique), et sert à remplacer tous les cations échangeables de diverses natures (K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ...etc.) présents initialement dans l'espace interfoliaire de l'argile montmorillonite, par des cations de même nature en l'occurrence Na^+ (figure 1-16). Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs à l'eau désionisée.

L'argile montmorillonite, sous sa forme sodique, est prête pour l'étape d'intercalation.

2- **Intercalation et pontage**

Le terme *intercalation* décrit l'insertion réversible d'une espèce chimique invitée entre les feuillets de la montmorillonite hôte. Dans ce processus, les cations Na^+ de la montmorillonite seront échangés par des polycations métalliques simples ou mixtes, ces derniers s'insèrent entre les feuillets en formant des ponts afin d'obtenir une argile intercalée microporeuse à structure rigide avec un grand espacement interfoliaire.

L'espacement basal d_{001} dépend de la taille des molécules du polycation métallique impliqué. Cette intercalation entraîne une perturbation des propriétés géométriques, chimiques, électroniques et optiques de la montmorillonite. Les liaisons entre polycation et montmorillonite varient largement du type dipolaire Van der Waals (pseudo-physisorption), au type métallique et ionique.

Dans l'étape de *pontage*, les molécules du polycation seront transformées, par calcination, en piliers oxydes. L'argile intercalée et calcinée est une argile pontée (fig.1-16).

Les procédés de pontages, rapportés dans la littérature, sont très nombreux. Ainsi, G.W. Brindley et col. [25] et D.E.W. Vaughan et col. [27, 28, 30] ont été les premiers auteurs ayant réalisé le pontage de la montmorillonite avec un polycation d'aluminium.

Différents cations, autres que l'aluminium, ont servi aux pontages de la montmorillonite, parmi lesquels : Zr [63, 64], Ti [65-68], Fe [69-71], Cr [72-75], Ga [76-79], V [80, 81], Si [82-85], Bi [86], Ni [87], Mg [88], La [89, 90], Pb [91, 92].

II.5.c. Réaction de greffage covalent

Il existe trois types de réactions de greffage : (i) Greffage organique, (ii) Greffage organométallique (iii) Greffage covalent. Nous nous sommes intéressés au greffage covalent très cité en littérature [93]. Les réactions de greffage covalent sont des réactions impliquant la formation de liaisons covalentes entre une espèce adsorbée (cation métallique) et les groupements fonctionnels réactifs de surface du substrat solide (argile, silice, noir de carbone, etc ...). Les molécules impliquées peuvent être de faible taille ou, au contraire, des macromolécules. Les groupements fonctionnels de surface, mis en jeu dans le greffage covalent, sont des groupements carboxyliques (-COOH), amines (-NH₂), hydroxyles (-OH)

ou thiols (-SH). Généralement, le site de greffage d'un support de type oxyde est souvent un groupe hydroxyle OH de surface [93]. Cependant, il n'est pas exclu d'envisager la possibilité d'une réaction entre d'autres oxygènes de surface tels que les oxygènes liant deux métaux greffés (par exemple: liaison de type $\text{Me}-(\text{O}^{\text{surface}})-\text{Me}$).

Pour le greffage covalent des argiles de type smectites ; l'immobilisation des groupements métalliques à la surface de l'argile peut se faire sur [93]: **(i)** des phyllosilicates naturelles, **(ii)** des smectites gonflantes **(iii)** des smectites pontées (expansibles en présence des piliers d'oxydes). L'immobilisation de cations métalliques par les phyllosilicates naturelles est un processus souvent rencontré dans le domaine de l'environnement géologique impliquant des rejets de déchets radioactifs, de métaux lourds et de polluants organiques industriels [3, 4, 16, 32, 94]. Pour le greffage covalent sur les smectites pontées [94], il peut être influencé par :

- La charge négative des couches d'argile (provoquée par les substitutions isomorphes dans les feuillets). Elle définit la capacité de l'argile à adsorber des cations métalliques.
- Le type de cation de l'entre-couche (exemple: des piliers d'oxyde d'aluminium) et la nature du cation à greffer (cation monovalent, divalent, trivalent...etc).
- La structure de l'argile (exemple : montmorillonite, beidellite ou nontronite).
- Le site d'adsorption sélectif du cation (tétraédrique, octaédrique, surface basale, sites interne de l'entrecouche et sites aux encoignures de l'entrecouche).

II.6. Evaluation de la lammellarité et du désordre par diffraction des rayons X (selon l'axe c)

Les positions des pics $(00l)$ sur le diagramme de diffraction des rayons X de la montmorillonite peuvent être utilisées pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe «c». Ces réflexions sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001]. La largeur et la position des pics (001) et (002) dépendent de la loi de distribution du nombre des feuillets. Selon B. Tchoubar et col. [95], la position de la raie basale d_{001} est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux présents au sein du minéral est grand. La distance d_{001} augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

Par ailleurs, la largeur des raies $(00l)$ permet d'estimer le degré de cristallinité de la montmorillonite, suggérant ainsi l'existence d'une relation entre le désordre dans les couches et le nombre de défauts d'empilement.

Le nombre moyen « L » de feuillets par domaine cohérent peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{00l} \cos\theta}$$

où, β est la largeur à mi-hauteur du pic ($00l$) après correction de la contribution de l'appareillage, θ est l'angle de diffraction, d_{00l} est la distance réticulaire caractéristique des plans ($00l$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K est une constante égale à 0.91.

II.7 Processus de déshydroxylation d'une montmorillonite intercalée

Il a été observé par plusieurs auteurs [94, 96, 97], que le processus de déshydroxylation des argiles intercalées est généralement une transformation associée aux pics endothermiques observés au voisinage de 100°C et 250°C avec un troisième pic situé à une température moyenne de 350°C (domaine de température qui dépend de la cristallinité, de la vitesse de traitement thermique...etc).

L'endotherme, aux alentours de 100°C, peut être attribué à l'eau de l'intercouche et à l'eau de traitement (exposition à l'humidité atmosphérique). L'endotherme à 250°C, pour les argiles intercalées, est liée à la déshydroxylation des espèces oligomériques situées dans l'espace interlamellaire mais aussi à la déshydroxylation des impuretés adsorbées à leur surface [98]. La déshydroxylation à 350°C correspond au départ de l'eau de constitution suivant un mécanisme de diffusion [99, 100].

La déshydroxylation fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées à son mécanisme. Certains auteurs [101] pensent que l'ion Fe^{3+} de bordure, de symétrie octaédrique, pourrait entraîner un désordre structural favorable à la déshydroxylation.

D'autres auteurs [102] avancent que cette déshydroxylation pourrait même débiter aux alentours des sites octaédriques occupés par les ions Fe^{3+} .

III. Famille des oxydes Molybdo-Vanado-métalliques dopés au palladium

III.1. Les systèmes catalytiques à base de molybdène

Depuis les années 60 de nombreux procédés industriels, de réactions d'oxydation des hydrocarbures, ont vu le jour. C'est pourquoi plusieurs nouveaux systèmes métalliques, capables de catalyser ces réactions, ont été développés [103-107] ; les plus efficaces sont les oxydes mixtes tels que :

- les oxydes à base de vanadium et de molybdène (systèmes V–Mo).
- les oxydes à base de tungstène et de molybdène (systèmes W–Mo).
- les oxydes à base d'antimoine et de vanadium (systèmes Sb–V).

Un premier rapport scientifique de M. Kitahar et col. [108, 109] montre l'avantage des systèmes V-Mo en catalyse hétérogène d'oxydation. Pour ces systèmes binaires V-Mo, plusieurs rapports vanadium/molybdène ont été mentionnés dans la bibliographie [110, 111]. Les systèmes les plus riches en molybdène sont les plus sélectifs en produits oxygènes (acide acétique, acide acrylique,...etc) dans les réactions : (i) d'oxydation déshydrogénante de l'éthane [112] (ii) d'oxydation du propane et d'oxydation de l'acroléine [113, 114].

Plusieurs travaux très récents se sont intéressés aux systèmes ternaires Mo–V–M–O et quaternaires Mo–V–Nb–M–O [115, 116]. L'élément métallique M est inséré pour améliorer les propriétés catalytiques acido-basiques et/ou redox des systèmes. Parmi les éléments métalliques utilisés nous citons : le tungstène, cuivre, strontium, titane, cérium, baryum, zirconium, chrome, cobalt, phosphore, tellure, antimoine, ... etc [117-119].

Dans les systèmes oxydes mixtes, les propriétés acido-basiques de surface sont modulables et peuvent être ajustées par incorporation d'un dopant (généralement un métal noble, tel : Au, Pd, Rh) ; celui-ci influencerait la mobilité des atomes d'oxygène dans le système catalytique [120]. Le palladium est le plus cité en littérature, par exemple, le dopage des systèmes ternaires Mo-V-Nb-Pd-O permet d'atteindre des conversions de 4% en oxydeshydrogénation de l'éthane avec des sélectivités de 60% en acide acétique [121].

III.2. Structures cristallines des oxydes contenant le molybdène et/ou le vanadium

III.2.a. L'oxyde simple de molybdène MoO₃

Il existe plusieurs variétés d'oxydes de molybdène [122, 123] : la phase α -MoO₃ de structure orthorhombique et les deux phases métastables h-MoO₃ (hexagonale) et β -MoO₃ (monoclinique).

- La phase orthorhombique α -MoO₃

Elle est répertoriée dans le fichier JCPDS (087-1204) et possède une structure en couches. Chaque couche peut être décrite par un empilement de chaînes d'octaèdres à deux niveaux (figure 1-17 -a). Les octaèdres d'une même couche sont reliés entre eux par leurs sommets et les couches sont liées entre elles par des forces de Van der Waals.

- La phase hexagonale h-MoO₃

Elle est répertoriée dans le fichier JCPDS (021-0569). Contrairement à la structure de α -MoO₃ celle de h-MoO₃ est lacunaire. Elle possède des cavités appelées tunnels (ou

canaux) orientés suivant l'axe c de la structure hexagonale (figure 1-17 -b). Ces larges tunnels renferment des ions cationiques compensateurs de charges tels que Na^+ , Ag^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , cations de métaux nobles,...etc. Leur charge compense les lacunes en molybdène présentes dans la structure [112, 124-126]. La présence de ces ions est jugée essentielle à la stabilité de la structure.

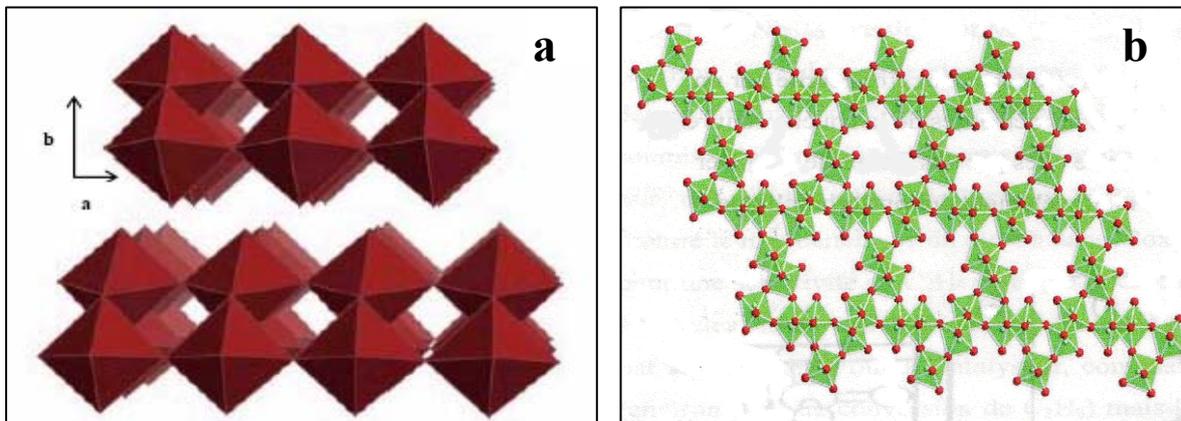


Figure 1-17 : Représentation de : **(a)** structure de $\alpha\text{-MoO}_3$ **(b)** structure de $h\text{-MoO}_3$, projections idéalisées dans l'espace tridimensionnel.

Ces deux oxydes $\alpha\text{-MoO}_3$ et $h\text{-MoO}_3$ ont été obtenus à partir d'un même précurseur commercial [122, 123]. Ils ont été préparés par précipitation à 80°C à partir d'une solution aqueuse d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ acidifiée par l'acide nitrique. Le précipité blanc obtenu est lavé puis séché à 110°C . Ce précipité correspondrait, selon les analyses DRX [123], à l'acide polymolybdique $n\text{-MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de très faible cristallinité. Après une calcination sous air à 210°C , les auteurs obtiennent l'oxyde $h\text{-MoO}_3$. La phase $h\text{-MoO}_3$ est métastable et se transforme en $\alpha\text{-MoO}_3$ quand la température augmente. La transition $h\text{-MoO}_3 \rightarrow \alpha\text{-MoO}_3$ est observée au dessus de 340°C et de façon irréversible. Certains auteurs [127-131] pensent que lorsque la phase $h\text{-MoO}_3$ est préparée à partir de l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, il se forme un décamolymolybdate d'ammonium partiellement désammoniaqué. C'est pourquoi, de nombreux auteurs s'accordent à dire que cette phase hexagonale est stabilisée par la présence d'ions NH_4^+ [124 -131].

III.2.b. L'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5

Il existe sous deux variétés [112] :

- ✓ l'oxyde $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ de structure orthorhombique ($a=11.512 \text{ \AA}$, $b=3.567 \text{ \AA}$, $c=4.368 \text{ \AA}$) appelé l'hémipentoxyde de vanadium (ou anhydride vanadique),
- ✓ l'oxyde $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ de structure quadratique ($a=b=14.259 \text{ \AA}$, $c=12.776 \text{ \AA}$). Ce dernier est obtenu à partir de $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ à 300°C . La phase V_2O_5 sous sa forme β est stable jusqu'à 600°C .

La figure 1-18 représente la structure de l'oxyde α - V_2O_5 . L'hémipentaoxyde de vanadium est le produit de l'oxydation totale [132] :

- ✓ du vanadium métallique ($V^0 \rightarrow \alpha$ - V_2O_5),
- ✓ des oxydes inférieurs (V_2O_3 , VO_2 ...etc),
- ✓ du vanadate d'ammonium ($NH_3VO_3 \rightarrow \alpha$ - V_2O_5) et des nitrures ou sulfures de vanadium chauffés à l'air.

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir α - V_2O_5 ; la plus simple étant la calcination à l'air du métavanadate d'ammonium [132]. Celui-ci, lorsqu'il est chauffé à l'air, perd de l'ammoniaque entre 134°C et 198°C et conduit à l'acide vanadique HVO_3 . La phase α - V_2O_5 est obtenue par déshydratation de l'acide au dessus de 206°C.

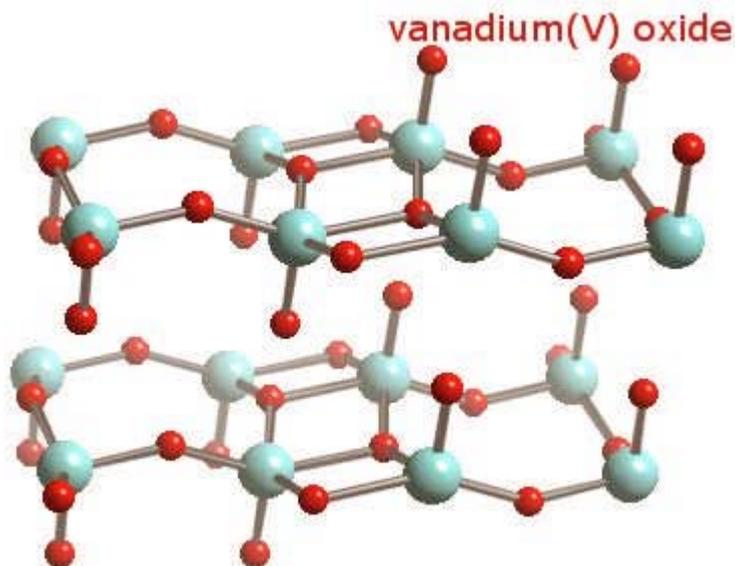


Figure 1-18 : Représentation de la structure de α - V_2O_5 .

III.2.c. Les oxydes mixtes contenant le molybdène

- ✓ L'oxyde $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.935}$

L'oxyde $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.935}$ est répertorié dans les fiches JCPDS (081-2414) des DRX (tableau 2-annexe). Un affinement de structure par diffraction de neutrons a permis d'obtenir les paramètres suivants $a=10.593\text{\AA}$ et $b=3.694\text{\AA}$. Cet oxyde, riche en molybdène, possède une structure hexagonale identique à celle de la phase h- MoO_3 . Elle a été obtenue par Hu et Davis [127] tout à fait par hasard. Ces auteurs avaient pour objectif d'obtenir la phase h- MoO_3 pure (sans impuretés logées dans les canaux). Ils ont donc tenté de combler les lacunes de la structure h- MoO_3 avec des éléments pentavalents, le vanadium en l'occurrence, pour limiter le nombre d'ions dans les tunnels et faciliter par la suite la désinsertion du vanadium. Ces auteurs [127] ont obtenu la phase $V_{0.12}Mo_{0.87}O_{2.935}$ par chauffage à 350°C de l'hydrate $H_{0.12}V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.935} \cdot nH_2O$.

✓ **L'oxyde $\text{Mo}_{0.35}\text{W}_{1.65}\text{O}_{32}$ ($\text{Mo}_{10-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_{32}$ avec $x=0.65$)**

Les systèmes Mo–W ont fait l'objet de plusieurs études mais leurs résultats ne sont pas très concordants. L'oxyde $\text{Mo}_{0.35}\text{W}_{1.65}\text{O}_{32}$, très riche en molybdène, est une phase de Magnéli [133]; elle cristallise dans un système monoclinique avec les paramètres de maille suivants $a=16.6\text{\AA}$, $b=4\text{\AA}$ et $c=18.7\text{\AA}$, avec $\beta=74^\circ$ (JCPDS 73-2198, tableau 3-annexe). Cet oxyde mixte est probablement issu de l'association des oxydes réduits MoO_2 et WO_2 qui présentent une miscibilité quasi-totale l'un dans l'autre [134, 135].

✓ **L'oxyde mixte M2 au tellure ou à l'antimoine**

Différentes phases M2 (hexagonales) et M1 (orthorhombiques), contenant le tellure l'antimoine et le niobium, ont été brevetées ces dix dernières années. La phase M2 est un oxyde mixte appelé aussi multiéléments. Les oxydes M2 les plus étudiés en littérature sont ceux de compositions stoechiométriques théoriques $\text{M}_6\text{Te}_2\text{O}_{20}$ et $\text{M}_6\text{Sb}_2\text{O}_{20}$, avec M correspondant à l'association de Mo+V+Nb [136-138]. Peu d'auteurs se sont intéressés à la structure cristallographique très complexe de la phase M2.

La figure 1-19 représente la simulation cristallographique de l'oxyde mixte M2 au tellure réalisée par le Professeur R.N. Vannier (UCCS-Université de Lille) à partir des données de littérature [135] et grâce au logiciel « Diamond-3 ». Cette structure comporte des cavités hexagonales (tunnels). Contrairement à la phase M1 orthorhombique (de stoechiométrie théorique : $\text{M}_1\text{Te}_{0.33}\text{O}_3$) toutes les cavités hexagonales de la phase M2 sont occupées. La figure 1-19 montre une structure composée d'octaèdres MoO_6 formant des chaînes parallèles à l'axe c ; ces chaînes étant reliées entre elles par des sommets d'oxygènes. La structure comporte aussi des octaèdres VO_6 . Chaque octaèdre de vanadium partage quatre arêtes avec les octaèdres MoO_6 . Selon J.M.M. Millet et col. [139], le tellure forme des chaînes oxygénées linéaires ; ces chaînes sont de type TeO_4E (E=paire électronique) et occupent les cavités hexagonales de la structure M2.

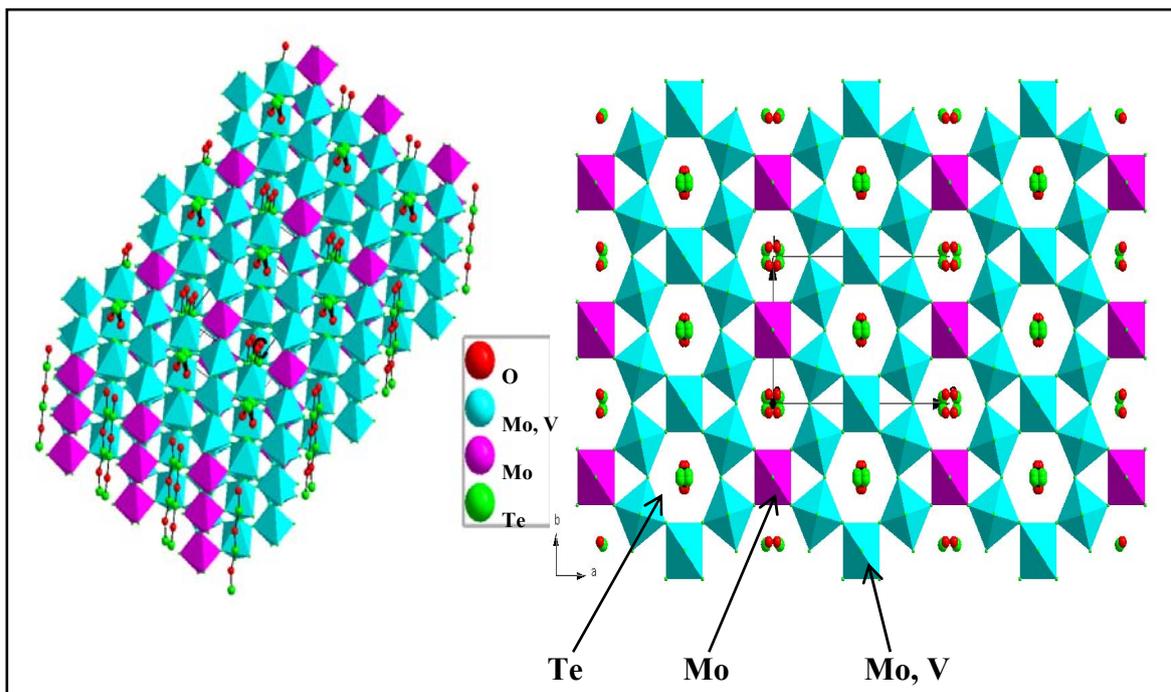


Figure 1-19 : Représentation de la structure de la phase M2 ($M_2Me_{0.66}O_{6.66}$ avec $M=Mo+V$ et $Me=Te$ [138]).

Les chaînes de Te ou de Sb (situées au centre des cavités hexagonales) sont réparties statistiquement soit entre octaèdres de MoO_6 soit entre octaèdres associés de type VO_6-MoO_6 . Certains auteurs [136-138] décrivent la phase M2 au Te ou Sb comme étant un composé lacunaire qui cristallise dans un système hexagonale, et dans lequel le molybdène et le vanadium adoptent chacun deux degrés d'oxydation différents (Mo^{VI+}/Mo^{V+} et V^{V+}/V^{IV+}). Le tellure et l'antimoine, qui occupent les cavités hexagonales, se présentent également sous forme de mélanges Te^{+VI}/Te^{+IV} et Sb^{+V}/Sb^{+III} . Ces différents degrés d'oxydation peuvent provenir, selon de nombreux auteurs [136, 139, 140, 141], de l'étape de calcination et de prétraitement. La figure 1-20 représente les différentes liaisons V-O-Mo-O et V-Te-O-Mo=O présentes dans la phase M2 et proposées par J.M. Oliver et col. [142].

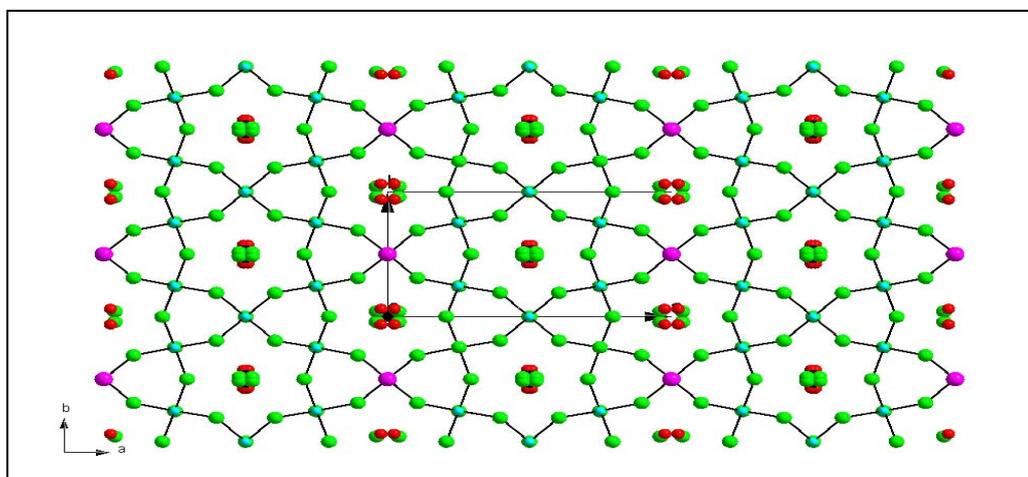


Figure 1-20 : Représentation différentes liaisons de la structure de la phase M2 [142].

IV. Applications des composés argileux et des oxydes mixtes en reformage et oxydation des hydrocarbures

De nombreux types de catalyseurs ont été étudiés dans le reformage du méthane ou l'oxydation des hydrocarbures. Ces catalyseurs sont généralement des oxydes métalliques mixtes à l'état massique ou supporté. Les supports couramment utilisés sont Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 [110, 143, 144-147]. Récemment, les argiles se sont révélées des supports potentiels pour les catalyseurs de reformage ou d'oxydation [148].

IV.1. Applications catalytiques des composés argileux

Les argiles, malgré leur disponibilité, leur prix relativement bas et leurs propriétés texturales particulièrement favorables, ont été très peu étudiées en tant que supports ou précurseurs de catalyseurs de reformage des hydrocarbures. Néanmoins, nous trouvons quelques travaux rapportés récemment dans la littérature sur les composés argileux en tant que catalyseurs supportés. Ces travaux se rapportent essentiellement à la valorisation du méthane.

S. Wang et col. [149] ont étudié le reformage sec du méthane par CO_2 (RMC) sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté sur différentes argiles: (5%)Ni/Al-PILC, (5%)Ni/Bentonite et (5%)Ni/(montmorillonite-pure). L'étude a été réalisée dans le domaine de température 500-800°C. De très bonnes performances catalytiques ont été obtenues à 800°C avec une conversion du méthane dépassant 85%. Selon ces auteurs, l'activité catalytique dépend des propriétés texturales de l'argile et particulièrement de sa structure poreuse (mésoporeuse). L'introduction du lanthane, par un échange cationique, augmente la basicité des catalyseurs et améliore leur activité. Cependant, ces catalyseurs sont sensibles à la formation de coke qui est la cause principale de leur désactivation. Le dépôt de coke, qui peut dépasser 20% en présence de la montmorillonite, est supérieur à celui observé sur un catalyseur classique à base de nickel supporté [150, 151].

K.S Hwang et col. [152] rapportent qu'une argile Laponite intercalée à l'aluminium et utilisée comme support, pourrait constituer un catalyseur prometteur pour la réaction RMC. Le rôle du support sur l'activité et la stabilité des catalyseurs au nickel dans le reformage sec du méthane par CO_2 , a été également examiné par Z. Hao et col [153]. Les auteurs ont comparé le catalyseur argileux Ni/Zr-Laponite au catalyseur classique Ni/ Al_2O_3 en terme d'activité catalytique et de stabilité. Le solide Ni/Zr-Laponite présente non seulement les meilleures performances catalytiques (avec 91% de conversion initiale de CH_4 contre 89% pour Ni/ Al_2O_3) mais également la meilleure stabilité dans le temps. Ces auteurs ont constaté aussi que l'insertion de l'atome Zr dans l'espace interfoliaire de Ni/Laponite permet d'augmenter les performances. Le meilleur système catalytique reste donc l'argile intercalée et greffée. H.Y. Zhu et col. [154] rapportent que la proportion des cations, intercalés dans une argile, peut changer les propriétés de surface ainsi que la structure poreuse.

Les composés aluminosilicates trouvent également des applications dans des réactions d'oxydation de déshydrogénation, et de déshydratation des alcools et composés aromatiques [155- 168].

Ainsi, S. Zuo et R. Zhou [163] ont étudié l'oxydation du benzène sur des catalyseurs supportés au palladium. Les supports utilisés sont une montmorillonite sodique (Na-mmt où mmt=montmorillonite), une montmorillonite intercalée à l'aluminium (Al-PILC), une Al-PILC dopée au cérium (6%Ce/Al-PILC) et une Na-mmt dopée au cérium (6%Ce/Na-mmt). La figure 1-21 illustre les différentes étapes de préparation du support 6%Ce/Al-PILC par insertion métallique. Parmi les catalyseurs étudiés, le solide 1%Pd/(6%Ce)/Al-PILC montre les meilleures activités catalytiques (jusqu'à 99% de conversion du benzène contre 15% , 20% et 40% respectivement pour Pd/Na-mmt, Pd/(6%Ce)/Na-mmt et Pd/Al-PILC).

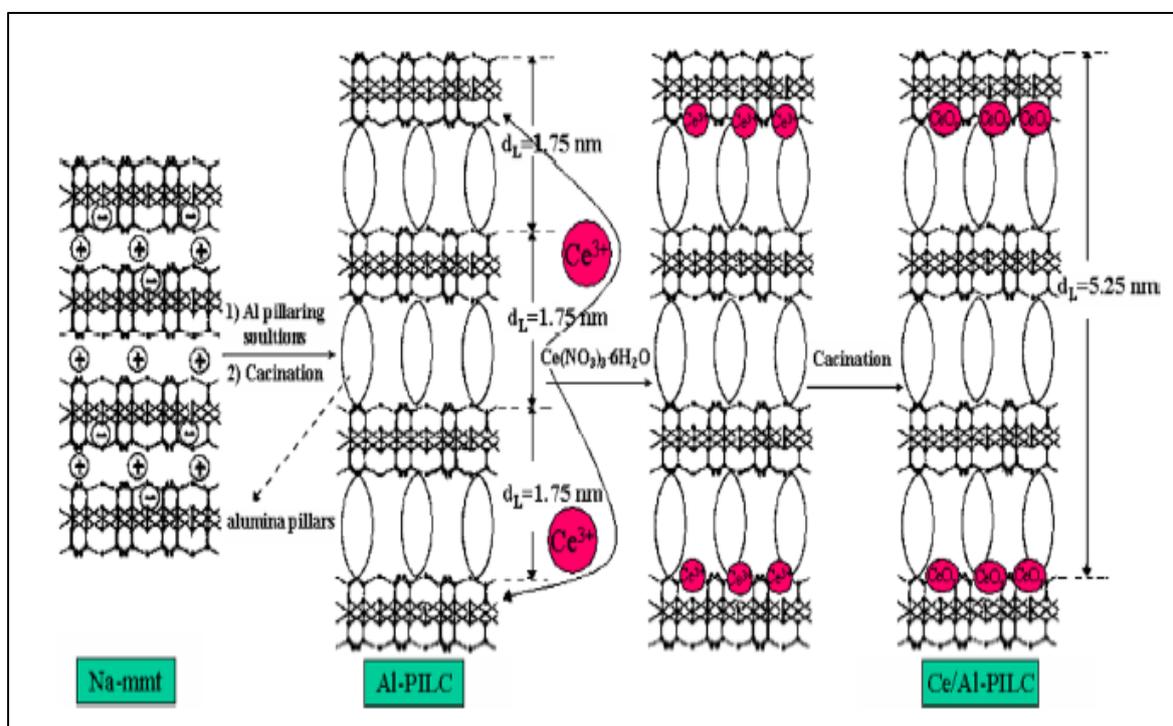


Figure 1-21: Représentation schématique du mécanisme de préparation du 6%Ce/Al-PILC [163].

Par ailleurs, R. Issaadi et col. [169] ont mis à profit les propriétés acido-basiques des catalyseurs au palladium 1%Pd/Al-MNa, 1%Pd/Al-MH et 1%Pd/Zr-MS, supporté sur des montmorillonites modifiées : *(i)* Al-MH (montmorillonite activée par acide H₂SO₄), *(ii)* Al-MNa (montmorillonite sodique intercalée par Al) et *(iii)* Zr-MS (montmorillonite sodique intercalée par Zr), dans les réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'isopropanol en propène, diisopropylether et acétone. Ces auteurs ont montré que la présence de la fonction métallique est responsable de l'activité déshydrogénante des catalyseurs conduisant à la formation de l'acétone. Selon eux, la fonction métallique possède un double rôle ; elle favorise la réaction de déshydrogénation et améliore la

stabilité du système en ajustant les propriétés acido-basiques du support. Ces catalyseurs ont été également examinés dans la thermodésorption programmée de NH_3 dans le domaine 200-500°C. La quantité de NH_3 chimisorbée montre une augmentation du nombre de sites acides dans l'ordre suivant : 1%Pd/Al-MNa < 1%Pd/Al-MH < 1%Pd/Zr-MS. Ce résultat indique l'importance de l'élément intercalé (Al-Na, Al, Zr) sur l'acidité des systèmes étudiés.

Les argiles pontées ont été mises à profit dans la dépollution atmosphérique par réduction des NO_x [170-175]. Ainsi, Mendioroz et col. [175] ont étudié la dégradation des gaz à effet serre ($\text{NO}_x + \text{CH}_4$) sur deux séries de catalyseurs : (i) catalyseurs supportés par imprégnation de AlPILC pour obtenir la série x%Rh/Al-PILC (x= 0.25-0.5) et (ii) catalyseurs dopés au rhodium x%Rh-AlPILC (x=0.45%, 1.26, 1.33). Les résultats obtenus ont montré que les performances (activité, sélectivité et stabilité) de ces matériaux dépassent largement celles de la plupart des catalyseurs conventionnels. Les résultats dépendent de la méthode de préparation mais également du pourcentage du rhodium; les meilleurs résultats sont obtenus sur le système dopé 1.33%Rh-Al-PILC qui présente à 400°C une dégradation en NO_x de 24% avec une consommation en méthane de 81.98%. Les analyses de TPD- NH_3 révèlent pour ce catalyseur, une forte concentration en sites acides ($1.06 \text{ mequiv.NH}_3.\text{g}^{-1}$) par rapport aux autres catalyseurs. Cette acidité, qui semble favorable à la dégradation des NO_x , est confirmée par les analyses XPS qui indiquent un rapport Al/Si relativement plus faible pour 1.33%Rh-Al-PILC comparé aux autres catalyseurs.

IV.2. Application catalytiques des oxydes mixtes

Les oxydes mixtes (binaires, ternaires et quaternaires), contenant majoritairement du vanadium et du molybdène dans leurs formulations chimiques, ont été rarement utilisés dans le reformage sec du méthane en présence de CO_2 ; ils catalysent beaucoup plus les réactions de déshydratation des alcools, d'oxydation de l'acroléine, d'oxydation sélective du n-butane, d'oxydation sélective du propane, d'ammoxydation du propane et de déshydrogénation sélective de l'éthane à des températures relativement basses (300–450°C).

La principale réaction d'oxydation, dans laquelle les oxydes mixtes sont performants, est l'oxydation sélective du propane en propène et/ou en composés oxygénés. Dans cette réaction la formation du propène serait liée à la présence de sites acides de Brønsted [176] ; tandis que celle des composés oxygénés impliquerait des sites acides de Lewis [176]. Généralement la formation des composés oxygénés, via l'oxydation du propane, est décrite par le mécanisme de Mars et Van Krevelen [177].

Les travaux sur l'oxydation catalytique du propane et à un degré moindre de l'éthane, utilisant des oxydes mixtes Mo-V modifiés, sont très nombreux. A titre d'exemples, nous citerons quelques travaux parmi les plus intéressants.

L'activité catalytique du solide Mo-V-Sb-Nb-O (obtenu par synthèse Redox) a été étudiée dans l'oxydation partielle du propane et comparée à celle de l'oxyde ternaire Mo-V-Nb-O [178]. D'après les résultats obtenus, la présence de l'antimoine améliore les sélectivités en propène (avec 11% pour Mo-V-Sb-Nb-O contre 8% pour Mo-V-Nb-O) et en acide acrylique (avec 47% Mo-V-Sb-Nb-O contre 39% pour Mo-V-Nb-O) mais entraîne une légère baisse de l'activité évaluée par la conversion du propane (38% pour Mo-V-Sb-Nb-O contre 42% pour Mo-V-Nb-O).

D'autres résultats intéressants sur l'oxydation catalytique de C_3H_8 en présence d'oxydes mixtes de type M1 contenant Nb et Te ou Sb (notés M1(Te-Nb) et M1(Sb-Nb)) ont été rapportés par M. Baca et col. [179]. L'activité catalytique de ces oxydes a été comparée à celles des phases M1 sans Nb (notées M1(Te) M1(Sb)). En termes d'activité catalytique, ces oxydes montrent des résultats similaires (environ 30% de conversion de C_3H_8) mais en termes de sélectivité leur comportement est différent. Ainsi, M1(Te-Nb) et M1(Sb-Nb) conduisent principalement à l'acide acrylique (jusqu'à 58% de sélectivité) tandis que M1(Te) et M1(Sb) sont plus sélectifs en acide acétique (jusqu'à 20% de sélectivité). Les auteurs ont également étudié la phase M2(Te-Nb) [180] et les mélanges de phases M1(Te-Nb)+M2(Sb), M1(Sb-Nb)+M2(Te), M1(Te-Nb)+M2(Te) et M1(Te-Nb)+M2(Te-Nb) [181] en vue d'une comparaison des performances catalytiques. Testées dans les mêmes conditions, les phases M1(Te-Nb) et M2(Te-Nb) présentent des comportements différents ; cette dernière étant beaucoup plus sélective en acide acrylique (70% de sélectivité contre 58% pour M1(Te-Nb)) mais présente, cependant, une faible activité (10% de conversion de C_3H_8 contre 30% pour M1(Te-Nb)). Pour les phases mixtes, les meilleures performances sont observées sur les solides M1(Te-Nb)+M2(Te) et M1(Te-Nb)+M2(Te-Nb) contenant le tellure et le niobium (jusqu'à 74% de sélectivité en acide acrylique). La nature des sites actifs dans la transformation du propane n'a pas été définie. Cependant selon les auteurs, la présence de Te et/ou de Nb dans la matrice de la phase M2 semble exalter l'activité des solides vers la formation de l'acide acrylique et stabiliser la phase M1(Te-Nb).

Plusieurs autres travaux sur l'oxydation du propane, utilisant comme catalyseurs des oxydes mixtes contenant des éléments de transition du groupe V du tableau périodique, ont été relevés dans la littérature [182-186]. Sur ces catalyseurs, de formulation Mo-V-Te-Nb-O, les auteurs mentionnent de bonnes performances en acide acrylique avec des sélectivités pouvant dépasser 60%. Selon D. Vitry et col. [182] la présence du niobium exalte la formation de l'acide acrylique (avec 62.4% pour Mo-V-Te-Nb-O contre 46.6% pour Mo-V-Te-O). En accord avec certains auteurs [183-186], Botella et Lopez-Nieto [141] attribuent les bonnes performances de ces solides (jusqu'à 58.5% de sélectivité en acide acrylique) à la formation d'une phase mixte Te-Nb où les éléments Te et Nb sont bien dispersés dans une même matrice. Selon ces auteurs [141], le mécanisme réactionnel (schématisé sur la figure 1-22) présente deux cinétiques parallèles. Le propène est proposé comme étant l'intermédiaire réactionnel dans la formation de tous les produits de la réaction [141].

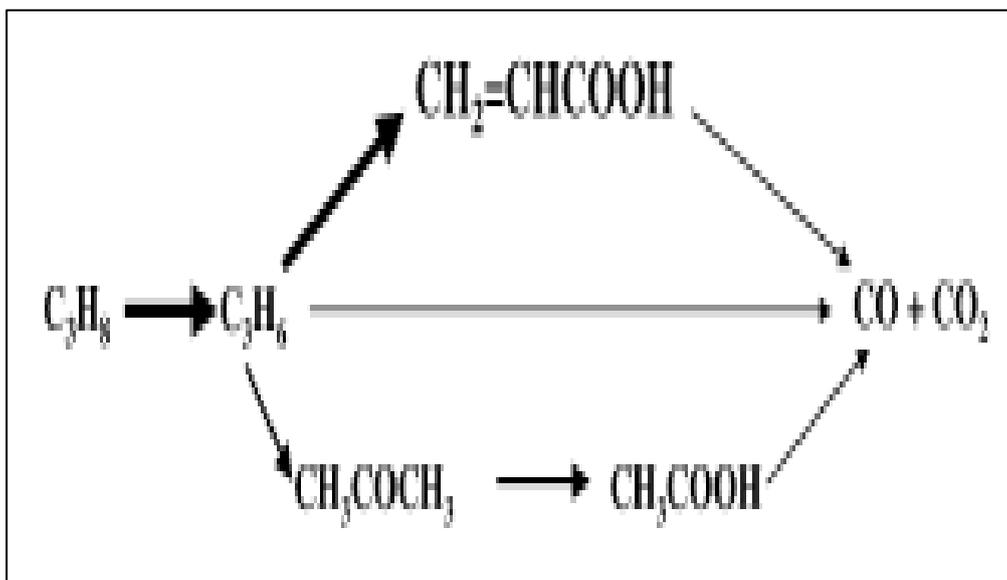


Figure 1-22 : Mécanisme réactionnel de l'oxydation partielle du propane sur l'oxyde mixte Mo-V-Te-Nb-O [141].

Ces oxydes Mo-V-Te-Nb-O ont également fait l'objet d'une étude, mise au point par les mêmes auteurs, dans l'oxydéshydrogénation de l'éthane [140]. Les catalyseurs de stœchiométries $Mo_1V_{0.4}Te_{0.17}Nb_{0.17}O_x$ et $Mo_1V_{0.2}Te_{0.17}Nb_{0.1}O_x$, obtenus par voie hydrothermale, ont conduit à basse température (380°C) principalement à la formation de l'éthylène (jusqu'à 95% de sélectivité) avec une conversion de l'éthane dépassant 36%. Les auteurs attribuent ces performances à la coprésence de la phase multifonctionnelle orthorhombique $Te_2M_{20}O_{57}$ et la phase de type θ - Mo_5O_{14} (phase de Magnéli) formée lors de la synthèse hydrothermale. Le schéma réactionnel (figure 1-23) a été proposé par les auteurs [140] ; il montre deux chemins réactionnels ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CO_x$ et $C_2H_6 \rightarrow CO_x$), la voie 3 étant favorisée à haute température.

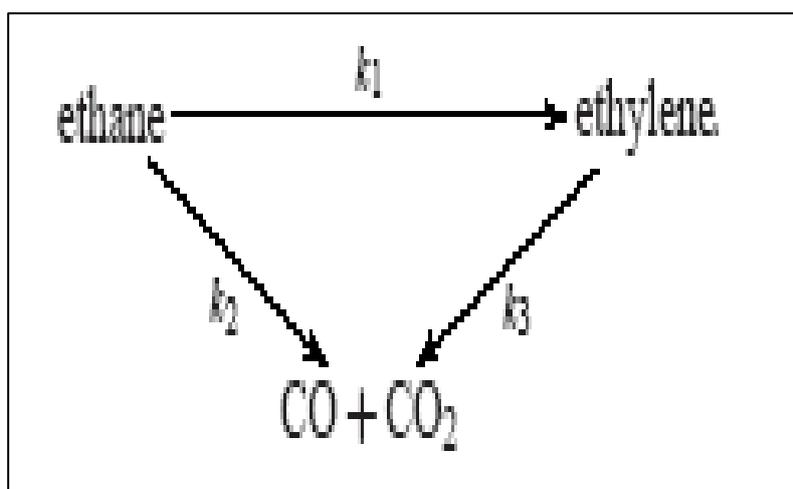


Figure 1-23 : Schéma réactionnel de l'oxydation partielle de l'éthane [140].

Toujours dans l'oxydeshydrogénation (ODH) de l'éthane, Elisabeth bordes-Richard et col. [121, 187, 188] ont étudié une série de catalyseurs Mo-V-O préparés par voie slurry et dopés par Nb, Pd ou Nb-Pd. Dans les différentes formulations obtenues (Mo-V-Nb-O, Mo-V-Pd-O et Mo-V-Nb-Pd-O), le molybdène, en forte concentration par rapport au vanadium et niobium ($\text{Mo}=2.5\times\text{V}$, $\text{Mo}=8.33\times\text{Nb}$), serait responsable des propriétés oxydeshydrogénantes accrues dans l'ODH de l'éthane. Le catalyseur Mo-V-Nb-O présente la meilleure capacité à déshydrogéner les molécules d'éthane à 280°C avec une conversion maximale de $\approx 14\%$. En revanche, le catalyseur à base de palladium Mo-V-Pd-O présente à 240°C la meilleure sélectivité en acide acétique avec environ 75% (contre $\approx 35\%$ pour Mo-V-Nb-O et $\approx 20\%$ pour Mo-V-O). Pour ce catalyseur, la proportion en produits oxygénés obtenus est relativement plus élevée par rapport aux autres catalyseurs. Les analyses XPS ont montré, pour ce catalyseur, une surface enrichie au vanadium. Tous ces résultats ont amené les auteurs à désigner les espèces vanadium comme étant les sites actifs dans l'ODH de l'éthane.



Références bibliographiques

- [1] Jacques Beauchamp, ouvrage : « Pédologie, chapitre: les argiles » Edition-2006. Université Jules Verne de Picardie.
- [2] R. Swarnaker, B. Brandtand et A. kydd, *Applied Catalysis A : General* 142 (1996) 61-71.
- [3] Julien Laurent, Thèse de Doctorat (2009), de l'Université ENSIL Limoges. Thème : « Modifications de la répartition d'espèces métalliques (Cd, Cu) induites par des prétraitements physique (ultrasons), chimique (ozone) et thermique au sein des procédés à boues activées ».
- [4] Véronique Lenoble, Thèse de Doctorat (2003), de l'Université de Limoges. Thème : « élimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants ».
- [5] Julia Berger, Thèse de Doctorat (2008), de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, et Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre. Thème : « Hydratation des argiles gonflantes et influence des bactéries. Etude expérimentale de réaction in situ ».
- [6] Kun Su, Mémoire d'Habilitation (2005), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Thème : « Contribution à l'étude du comportement mécanique et thermo-hydro-mécanique des argilites du Callovo-Oxfordien ».

- [7] S. Caillère et S. Henin, ouvrage : «Minéralogie des argiles», 1^{ère} Edition, Masson-Paris (1963).
- [8] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, ouvrage : «Minéralogie des argiles » 2^{ème} Edition, Tome-1, Masson-Paris (1982).
- [9] M.L. Occelli and H.E. Robson, ouvrage: "Expanded Clays and Other Microporous Solids", *Synthesis of Microporous Materials Volume II*, Edition: Van Nostrand Reinhold-New-York (1992).
- [10] C.A. Jouenne, Ouvrage : «Traité de céramiques et matériaux minéraux », 7^{ème} Edition Dunod-Paris (1975).
- [11] Koffi Léon KONAN, Thèse de Doctorat (2006), de l'Université de Limoges. Thème : «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium».
- [12] A. Bouchet, A. Meunier et P. Sardini, ouvrage "Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X", *Bulletin Elf Exploration Production, Mémoire 23*, p. 136, Pau, (2000).
- [13] H. Viallis-Terrisse, Thèse de Doctorat (2000), de l'Université de Bourgogne-France. Thème : «Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles»
- [14] A. Gil and L.M. Gandiã, "Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays", *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 42 (2000) (1&2), 145–212.
- [15] A. Drljaca, J. R. Anderson, L. Spiccia, and T. W. Tumezt Znorg., *Chem.* 31, (1992) 4894- 4897.
- [16] N. Jozja, Thèse de doctorat (2003), de l'Université d'Orléans. Thème : "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité."
- [17] C.J.B. Mott, "Clays minerals-An introduction", *Catalysis Today*, issues 2-3, Vol. 2 (1988)199-208.
- [18] R. BURCH, Ouvrage: "Pillared Clays", *Chemistry Department-University of Reading-U.K.*, (1987).
- [19] A. Schoonheydt, « in introduction to zeolite », *Science and Practice* (H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, Ed.s) Elsevier-Amsterdam, (1991) p.201.
- [20] P.F. Luckham, and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 82 (1999) 43-92.
- [21] J.M Dominguez and M.L. Occelli, « TEM caractérisation of pillared clays » Chapter 6, in « *Expanded Clays and Other Microporous Solids* » Volume 2, Editon 1992.
- [22] Adel Benchabane, Thèse de doctorat (2006), de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg-I. Thème : «Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères».
- [23] H. d'Amour, W. Denner, H. Schultz, *Acta. Crystallogr. Sec. B*, 35 (1979) 550.
- [24] N.I. Organova, M.I. Marsii, I.V. Rozhdenstvenskaya, T.I Ivanova, N.D. Zakharov, V.V. Nasdekin, S.B. Borisovskii, *Kristallografiya*, 44 (1999) 829.
- [25] G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clay Miner.*, 12, (1977) 229.
- [26] N. Lahav, U. Shani, and J. Shabtai, *Clays Clay Miner.*, 26, 107 (1978).
- [27] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, *U.S. Patent* 4,176,090 (1979).

- [28] D. E. W. Vaughan, and R. J. Lussier, in *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites (Naples)* (L. V. C. Rees, ed.), Heyden, London, 1980, p. 94.
- [29] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, Jr., U.S. Patent 4,248,739 (1981).
- [30] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, Jr., U.S. Patent 4,271,043 (1981).
- [31] L. Allouche, F. Taulelle, *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 1167–1170.
- [32] Omar Bouras, *Thèse de Doctorat* (2003), *Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges (France)*. Thème: «Propriétés Adsorbantes d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation».
- [33] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Microporous Materials*, 8 (1997), 141-150.
- [34] R. M. Barrer and D. M. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.*, 51, (1955) 1290.
- [35] G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 771 (1960).
- [36] W. V. Rauschband and H. D. Bale, *J. Chem. Phys.*, 40, (1964) 3391.
- [37] J. Y. Bottero, D. Tchoubar, J. M. Cases, and F. Fiessinger, *J. Phys. Chem.*, 86, (1982) 3667.
- [38] J. Y. Bottero and J. M. Cases, in *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents* (A. Dabrowski and V. A. Tertykh, eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science- Amsterdam, 99 (1996) 319.
- [39] G. Fu, L. F. Nazar, and A. D. Bain, *Chem. Mater.*, 3, (1991) 602.
- [40] J. Shabtai, *Chim. Ind.*, 61, 734 (1979).
- [41] Lionel LE Bihan, *Thèse de Doctorat* (1997), de l'Université USTL de Lille. Thème: «Synthèses par méthode Sol-Gel de catalyseurs d'hydrotraitement».
- [42] M.L. Gualtieri, A. F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, *Applied Clay Science*, 49 (2010) 269-275, issue 3.
- [43] Amar Bendjama, *Thèse de Magister* (1981) sous la direction du Pr. T. Obretenov, de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (institut de Génie Chimique). Thème : «Etude des bentonites algériennes: application à la décoloration des huiles».
- [44] L. Chirchi, I. Mrad et A. Gorbil, *J. Chem. Phys.*, 94 (1997), 1869-1882.
- [45] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouhoule, N.F. Srasra et F. Bergaya, *J. Chem. Phys.*, 96 (1999), 419-429.
- [46] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang et J.G. Guo, *Environment International*, 26 (2001), 401-407.
- [47] M. Guisnet, J.L. Lemberon, G. Perot et R. Maurel, *J. Catal.*, 48 (1977) 166.
- [48] J.L. Lemberon, G. Perot and M. Guisnet, *J. Chem. Research*, 94 (1979) 1290.
- [49] C. Mirodatos, and D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 39 (1981).
- [50] J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 78 (1968) 4163.
- [51] F. Goovaerts, E.F. Vansant, J. Philippaerts, P. De Hulsters and J. Gelan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85 (11) (1989) 3675.
- [52] F. Lonyi and J.H. Lunsford, *J. Catal.*, 136 (1992) 566.
- [53] M.A. Makarova, A. Garforth, V.L. Zholobenko, J. Drywer, G.J. Earl and D. Rowlence, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 365.
- [54] A. Chambellan, T. Chevreau, S. Khabtou, M. Mazin and J.C. Lavalley, *Zeolites*, 12 (1992) 306.
- [55] G. Sposito, book: "The surface chemistry of soils", Oxford University-Press, p. 277, (1984) Oxford-Edition.

- [56] E. Tombàcz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik et E. Klumpp, "The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles", *Organic Geochemistry*, Vol. 35, (2004) pp. 257-267.
- [57] J. Cuadro, *American Journal Of Science*, 297 (1997) 829-840.
- [58] D.W. Ruthford; C.T. Chiou; D.D. Eberl; *Clays and Clays Minerals*, (4) 45 (1997) 534-543.
- [59] C.T. Chiou; D.W. Ruthford; *Clays and Clays Minerals*, (6) 45 (1997) 867-880.
- [60] E.S. Boek and P.V. Coveney and N.T. Skipper, (*Monte Carlo*) *Journal American Chem. Soc.*, 117 (1995) 12608 -12617.
- [61] S.L. Swartzen-Allen et E. Matijevic, *Chemical Reviews*, (3) 74 (1974) 385-400.
- [62] Van-Olphen, H., *An Introduction to Clay and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [63] M.L. Occelli, *J. Mol. Catal.* 35 (1886) 377.
- [64] K. Ohtsuka, Y. Hayashi and M. Suda, *Chem Mater*, 5 (1993) 1823.
- [65] J. Sterte, *Clay Sand Clay Minerals*, 34 (1986) 658.
- [66] P. Malla, S. Yamanaka and S. Komarneni, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 354.
- [67] R.T Yang J.P. Chen, E .S. Kikkinides and L.S. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1440.
- [68] S.A. Bagshaw and R.P. Cooney, *Chem. Mater.* , 5 (1993) 1101.
- [69] D.H. Doff, N.H.J. Gangas, J.E.M. Allan and J.M.D. Coey, *Clay Minerals*, 23 (1988) 367.
- [70] S. Yamanaka, and M. Hattori, *Catal. Today*, 2 (1988) 261.
- [71] F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault and L. Gatinéau, *clay minerals*, 28 (1993) 109.
- [72] G.W. Brindley and S. Yamanaka, *Amer. Mineral*, 64 (1970) 830.
- [73] A. Moini, T.D. Brewer, M.S. Tzou, S.D. Landau, B.K. Teo and T.J. Pinnavaia, *Amer. Chem. Soc.*, (1990) 455.
- [74] A.J. Lopez, J.M. Rodriguez, P.O. Pastor, P.M. Torres et E.R. Castellon, *Clays and Clay Minerals* 41(1994) 41.
- [75] W.E. Dubbin, T.B. Goh, D.W. Oscarson, and F.C. Hawthorne, *Clays and Clay Minerals* 42(1994) 331.
- [76] A. Bellaloui, D. Plee and P. Meriaudeau, *Appl. Catalysis*, 63 (1990) L7.
- [77] A.V. Coelho, and G. Poncelet, *Appl. Catalysis* 77 (1991) 303.
- [78] F. Gonz'alez, C. Pesquera, I. Benito, and S. Mendioroz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 587 (1991).
- [79] J.T. Klopogge, E. Body, J.B. H. Jansen and J.W. Geus, *Clay Minerals* 29 (1994) 153.
- [80] B.M. Choudary, V.L.K. Valli, and A. Durga-Prasad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1990) 721.
- [81] B.M. Choudary and S. Shobha Rani, *J. Molec. Catal.* 75 (1992) L7.
- [82] G. Fetter, D. Tichit, P. Massiani, R. Dutatre, and F. Figueras, *Clays and Clay Minerals* 42 (1994) 161.
- [83] T. Endo, M.M. Mortland, and T.J. Pinnavaia, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 105.
- [84] T.J. Pinnavaia, M.M. Mortland, T. Endo, *U.S. Patent*, 4 – 367 (1983) 163.
- [85] R.M. Lewis, K.C. Ott, and R.A. Van Santen, *U.S. Patent*, 4 – 510 (1985) 257.

- [86] S. Yamanaka, G. Yamashita, and M. Hattori, *Clays and Clay Minerals* 28 (1980) 281.
- [87] S. Yamanaka, G.W. Brindley, *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 21.
- [88] G.W. Brindley, C.C. Kao, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 435.
- [89] A.K. Lavados and P.J. Pomonis, *5th Int. Symp. Louvain-La Neuve, Belgium*, 131 (1990).
- [90] S.P. Skaribas, P.J. Pomonis, P. Grange and B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 88 (1992) 3217.
- [91] M. Uehara, A. Yamazaki, R. Otsuka, S. Tsutsumi, *Clays Science* 9 (1993) 1.
- [92] M. Uehara, A. Yamazaki, M. Suzuta, S. Tsutsumi, *Clays and Clay Minerals* 43 (1993) 744.
- [93] Khaled Charradi, *Thèse Doctorat en Cotutelle (2010), de l'Université 7-Novembre de Carthage et de l'Université de Grenoble. Thème : « Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires».*
- [94] Drame Harouna, *Thèse de Doctorat ès-Sciences (1998) de l'Institut de Chimie de l'Université d'Ottawa-Carleton (CANADA). Thème: «Modifications physico-chimiques des argiles de type smectite, caractérisation et perspectives environnementales comme catalyseurs et adsorbants».*
- [95] Tchoubar B., Plançon A., Brahim J. B., Clinard C., Sow C., *Bull. minéralogie*, 105, (1982) 477-491.
- [96] Pierre PIALY, *Thèse de Doctorat (2009), de l'Université de Limoges. Thème: «Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité».*
- [97] Aurélie MICHOT, *Thèse de Doctorat (2008), de l'Université de Limoges. Thème: «Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C».*
- [98] C. J. Goss, *Mineralogical Magazine*, 51(1987) 437-451.
- [99] R. Pampuch, *Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest*, 143 (1968).
- [100] F. Toussaint, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, *J. Phys. Chem.*, 67, (1963) 26-30.
- [101] P.A. Schroeder., R.J. Pruett., *American Mineralogist*, 81 (1996) 26-38.
- [102] I. Matyash., E.V. Pol'shin, "Investigation of Effect of Thermal Treatment on Hydromica by Radiospectroscopy", *Geochemistry Inter.*, 6, (1969) 676-680.
- [103] *U.S Brevets Americain, U.S 5 807 531 (1998).*
- [104] K. Karim, M. Al-Hazmi, E. Mamedov, *US Patent 5,907,056 (1999), to SABIC.*
- [105] K. Karim, M. Al-Hazmi, A. Khan, *US Patent 6,028,221 (2000), to SABIC.*
- [106] T.V. Andrushkevich, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (2) 213 (1993).
- [107] J. Tichy, *Applied Catalysis A: General* 1957 (1997) 363.
- [108] M. Kitahar, K. Tsuboyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70 (1967) 895.
- [109] M. Kitahar, K. Tsuboyama, *Ind. Chim. Belg. (Spec. N°.)*, 32, (1967) 698.
- [110] N. Haddad, E. Bordes-Richard and A. Barama, *J. of Catal.* 142 (2009), 215-219.
- [111] Andreas H. Adams, Frank Haaf, Thorsten Buhrmester, Jan Kunert, Jörg Ott, Herbert Vogel, Hartmut Fuess, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216 (2004) 67-74.

- [112] Naima Akrou-Haddad, *Thèse de Doctorat (2008), de l'Université des Sciences et de la Technologie de Houari Boumediene (USTHB). Thème : « Structure et réactivité dans l'oxydation ménagée de l'éthane, des catalyseurs à base de molybdène modifiés par vanadium et phosphore ».*
- [113] G. Y. Popova, A.A. Davydov, I.I. Zakharov, T.V. Andrushkevich, *React. Kinet. Katal.*, 23 (3) (1982) 692.
- [114] J. Svachula, L.J. Alemany, M.A. Larrubia, J. Tichy, *React. Kinet. Lett.*, 49 (1) (1993) 145.
- [115] W. Ueda, K. Oshihara, *Applied Catalysis A: General* 200 (2000) 135–143.
- [116] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catalysis Today* 96 (2004) 241–249.
- [117] W. Ueda, N.F. Chen, K. Oshihara, *Chem. Commun.*, 517 (1999).
- [118] Nippon Shokubai, *Brevet Européen*, EP 0293 859 B1 (1988).
- [119] V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, T.P. Gorshkova, G. Y. Popova, A.A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 12 (1) (1979) 25.
- [120] J.M.M. Millet, I.C. Marcu, J.M. Herrmann, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 111–117.
- [121] M. Roussel, M. Bouchard, K. Karim, S. Al-Sayari, E. Bordes-Richard, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 62–74.
- [122] J. Guidot, Y. Arnaud, J.E. Germain, *Bull. Soc. Chim, Fr.* 5-6 (1980) I-209.
- [123] J.M. Tatibouet, J.E. Germain, *C.R. Acad. Sc ; Paris* 290 (1980) 321.
- [124] ICDD, 1998 JCPDS International Center for Diffraction Data, PCPDFWIN, v.2.00.
- [125] T.G. Kuznetsova, G.K. Boreskov, T.V. Andrushkevish, L.M. Plyasova, N.G. Maksimov, I.P. Olenkova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (4) (1979) 531.
- [126] W. Ueda, N.F. Chen, K. Oshihara, *Kinet. Katal.*, 40 (3) (1999) 447.
- [127] Y.T Hu, P.K. Davis, *J. Solid State Chem.*, 105, (1993) 489.
- [128] E.M. McCarron, D.M. Tomas, J.C. Calabress, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 370.
- [129] B. Krebs, I. paulat-Böschen, *Acta Crystallogr. Sect. B*32, (1987)1697.
- [130] N. Sotani, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 48 (6), (1975) 1820.
- [131] J. Guo, P. Zavalij, M.S. Whittingham, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31, (1994) 833.
- [132] Olivier Mougin, *Thèse de doctorat (2001) de l'Université de Sabatier de Toulouse. Thème : « Contribution à l'étude des systèmes V-Mo-O et V-Mo-W-O. Application à la catalyse de l'oxydation ménagée de l'acroléine en acide acrylique ».*
- [133] B. Blomberg, L. Kihlborg, A. Magnéli, *Arkiv Kemi*, 6 (1953) 133.
- [134] D. Gloeikler, F. Jannot, C. Gleitzer, *Journal of the Less Common Metals*, 36, (1974) 41.
- [135] B.O. Marinder, A. Magnéli, *Acta. Chem, Scand*, 12 (1958) 1345.
- [136] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 77–92.
- [137] Q. Xie, L. Chen, W. Weng, H. Wan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 191–196.
- [138] P.Jr. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Jr. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 219 (2004) 152-165.

- [139] J.M.M. Millet, M.Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J.L. Dubois, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 359–370.
- [140] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez and J. González-Calbet, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 428–438.
- [141] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud and F. Mázquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445–455.
- [142] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Applied Catalysis A: Generale*, 257 (2004) 67-76.
- [143] H. Boukhlof, R. Benrabaa, **S. Barama**, A. Barama, « Study of Unsupported and Al₂O₃ or SiO₂-Supported Nickel Molybdate for Oxireforming of Ethane », *Thin Films and Porous Materials, Materials Science Forum* 609 (2009), 145-148.
- [144] S. Hannemann, J-D. Grunwaldt, N.Van Vegten, A. Baiker, P. Boye, C.G. Schroer, *Catal. Today*, 126, (1-2), (2007) 54-63.
- [145] M. Nagai, K. Nakahira, Y. Ozawa, Y. Namiki, Y. Suzuki, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 4998 –5000.
- [146] R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Chérifi, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A: General* 264 (2004)161-168.
- [147] J.R. Rostrup-Nielsen, and B. Hansen, J.-H., *J. Catal.* **144**, 38 (1993).
- [148] **S. Barama**, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammedi, “Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane”, *Catalysis Today* 141 (2009) 385–392.
- [149] S. Wang, H. Y. Zhu, and G. Q. (Max) Lu, *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 128–134.
- [150] Abdelhamid DJAIDJA, *Thèse de Doctorat (2006) de l’Université USTHB. Thème : « Production d’hydrogène par reformage du méthane en présence de systèmes catalytiques à base de Nickel, magnésium et Aluminium »*.
- [151] A. Djaidja, A. Kiennemann, A. Barama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 162 (2006) 945.
- [152] K.S. Hwang, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, *Catal. Today* 68 (2001) 183.
- [153] Z. Hao, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 275–286.
- [154] H.Y. Zhu, S. Yamanaka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 477.
- [155] E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J.-M. Tatibouët, *Appl. Catal. B: Environmental* 44 (2003) 1–8.
- [156] A. Gil, H.L. Del Castillo, J. Masson, J. Court, P. Grange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 107 (1996) 185-190.
- [157] I. Kirksi, h-p. Molnh, I. Phlinkbb, A. Fudala, J. B. Nagy, *Solid State Ionics* 101-103 (1997) 793-797.
- [158] J. Barrault, J.-M. Tatibouet, N. Papayannakos, *Surface chemistry and catalysis: Chimie des surfaces et catalyse*, 3 (2000) 777–783.
- [159] S. Lettaef, B. Casal, P. Aranda, M. Angeles M.-L., E. Ruiz-Hitzky, *Applied Clay Science* 22 (2003) 263– 277.
- [160] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J.M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N.H. Gangas, *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) L225–L230.

- [161] C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Miehe-Brendle, R. Le Dred, *Water Research* 37 (2003) 1154–1160.
- [162] J.G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J.M. Tatibouet, S. Moreno, *Applied Clay Science* 22 (2003) 303–308.
- [163] S. Zuo, R. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 472–480.
- [164] M. Kurian, S. Sugunan, *Catalysis Communications* 7 (2006) 417–421.
- [165] J. Pan, C. Wang, S. Guo, J. Li, Z. Yang, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176–181.
- [166] L. Khalfallah Boudalia, A. Ghorbela, H. Amrib, F. Figueras, *Surface chemistry and catalysis* 4 (2001) 67–72.
- [167] A. Gil, H.L. Del Castillo, J. Masson, J. Court, P. Grange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 107 (1996) 185–190.
- [168] A.K. Ladavos, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106 (1996) 241–254.
- [169] R. Issaadi, F. Garin, C.-E. Chitour, *Catalysis Today* 113 (2006) 166–173.
- [170] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, A. Romero, *Applied Catalysis B: Environmental* 43 (2003) 43–56.
- [171] R.T. Yang, W. Li, *J. of Catal.* 155 (1995) 414–417.
- [172] R.Q. Long, R.T. Yang, *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 87–95.
- [173] L.S. Cheng, R.T. Yang, and N. Cheny, *J. Of CATAL.* 164, (1996) 70–81.
- [174] L. Chmielarz, P. Ku'strowski, M. Zbroja, W. Łasocha, R. Dziembaj, *Catalysis Today* 90 (2004) 43–49.
- [175] S. Mendioroz, A.B. Martin-Rojo, F. Rivera, J.C. Martin, A. Bahamonde, M. Yates, *Appl. Catal. B: Environmental*, 64 (2006) 161–170.
- [176] L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, M. Gubelmann-Bonneau, J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 32, 5 (1996) 7.
- [177] P. Mars, D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl.* 3 (1954) 41.
- [178] Jamal N. Al-Saeedi, V.V. Gulians, O. Guerrero-Pérez and M.A. Banares, *J. of Catalysis*, 215 (2003) 108–115, issue1.
- [179] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Catalysis Communications* 6 (2005) 215–220.
- [180] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Topics in Catalysis*, 23 (2003) 1–4.
- [181] M. Baca, A. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 234–241.
- [182] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Appl. Catal. A. General* 251 (2003) 411–424.
- [183] J.M. Lopez Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catalysis Today*, 81(2003) 87–94
- [184] B. Solsona, J.M. Lopez Nieto, J.M. Oliver, P. Botella, *Catalysis Today*, 91–92 (2004) 247–250
- [185] J.M. Oliver, J.M. Lopez Nieto, P. Botella, *Catalysis Today*, 96 (2004) 241–249
- [186] P. Botella, P. Concepcion, J.M. Lopez Nieto, Y. Moreno., *Catalysis Today*, 99(2005) 51–57.

- [187] *M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, Catalysis Today 99 (2005) 77–87.*
- [188] *M. Roussel, S. Barama, A. Lofberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard, “MoV-based catalysts in ethane oxidation to acetic acid: Influence of additives on redox chemistry”, Catalysis Today 141 (2009) 288–293.*

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

I. Techniques de caractérisation des catalyseurs

I.1. Diffraction des rayons X

I.1. a. La relation de Bragg

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé. Elle est basée sur la relation de Bragg [1] :

$$2 d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda \dots\dots\dots \text{équation (1)}$$

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å.

θ : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés.

λ : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å (pour $K\alpha$ du cuivre, $\lambda=1,54$ Å).

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique un déplacement de la source RX et du détecteur formant toujours des angles θ de Bragg égaux avec le support. Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ .

I.1. b. La relation de Debye-Scherrer

Quand le cristal étudié est très petit (micronique), le phénomène de diffraction se traduit sur le spectre de diffraction par un élargissement des pics passant d'un profil de Dirac à un profil de type Lorentzien. La mesure de cet élargissement permet de remonter à la taille moyenne des cristallites. La relation de Debye-Scherrer [2] donne la taille des différentes cristallites t_{hkl} , selon l'équation suivante :

$$t_{hkl} = 0.9 \times \lambda / (\Delta\theta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}) \dots\dots\dots \text{équation (2)}$$

t_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl, exprimée en Å,

K : constante de Scherrer égale à 0.9,

$\Delta\theta_{hkl}$: largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction relatif au plan réticulaires (hkl) exprimée en radian,

θ : angle de Bragg, exprimé en degrés,

λ : longueur d'onde du rayonnement X monochromatique incident (en Å).

Toutefois, il faut tenir compte de l'élargissement expérimental dû aux imperfections physiques du montage instrumental (focalisation du faisceau non exacte, ouverture

instrumentale,...etc) ; c'est pourquoi, la valeur calculée précédemment est corrigée en retranchant la contribution instrumentale à l'élargissement des pics [1]. L'équation devient :

$$t_{hkl}^{corr.} = 0,9 \times \lambda / [(\Delta\theta_{hkl}^{exp})^2 - (\Delta\theta_{hkl}^{théo})^2]^{1/2} \times \text{Cos}\theta_{hkl} \dots\dots \text{équation (3)}$$

$[(\Delta\theta_{hkl}^{exp})^2 - (\Delta\theta_{hkl}^{théo})^2]^{1/2}$ étant la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, après correction.

Cette dernière équation (notée 3), ne permet pas de calculer la taille de petites particules (< 5 nm) ; toutefois l'effet d'élargissement des pics de diffraction est sensible pour des cristallites dont la taille reste inférieure à 200 nm.

Les enregistrements des diagrammes RX (UCCS-USTL) ont été effectués avec deux diffractomètres ; le premier diffractomètre utilisé est de modèle HUBER GUINIER G670 et le second diffractomètre programmé en température est le modèle SIEMENS D5000. Les deux diffractomètres sont équipés d'une anticathode en cuivre utilisant la raie $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1,5406\text{\AA}$. Les conditions d'acquisition pour le diffractomètre HUBER correspondent à un intervalle d'angle 2θ variant de 8 à 100° et consiste en la collection de 20000 points avec une résolution de 0,005° (en 2θ). Pour le diffractomètre SIEMENS D5000, les paramètres adaptés sont les suivants :

- pas de mesure égale à 0,02° (en 2θ).
- temps d'acquisition ou une durée d'intégration (un temps de comptage) de 5 secondes.
- radiation : Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$).

Par méthode semi-quantitative, les positions et les intensités des raies de diffraction obtenues ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données du Logiciel EVA-2007 (fiches JCPDS=Joint Committee Powder Diffraction Standards) ; ce logiciel EVA (appelé DIFFRACT-Plus) nous permet une estimation des quantités relatives de chaque phase en pourcentage.

I.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDAX

La microscopie électronique, à balayage et à transition, utilise un faisceau électronique au lieu du rayonnement lumineux comme pour les microscopes optiques. Le MEB permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres, à l'inverse du microscope électronique à transmission (MET) qui donne des échelles de quelques nanomètres. Ceci est impossible sous une lumière blanche car l'objet observé doit au moins être deux fois plus grand que la longueur d'onde du rayonnement. Cette limite théorique est imposée par le critère de Rayleigh, et découle directement des relations d'incertitude de Heisenberg. Le microscope électronique à balayage analyse les électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement du catalyseur par un canon à électrons ; ce canon étant soumis à une tension accélératrice de 15kV. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons

Auger. Ces émissions permettent l'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDAX), qui est couplée à la microscopie électronique à balayage. Cette dernière analyse (EDAX) est une méthode qui permet de connaître la composition chimique du matériau. Elle utilise les électrons rétrodiffusés et s'effectue à partir de l'observation de l'échantillon. Cette méthode est beaucoup moins précise que l'analyse élémentaire mais reste très efficace.

La microscopie électronique à balayage et les analyses EDAX (USTL-Lille), ont été réalisées à l'aide de l'appareil JEOLJ SM-5300. Les échantillons ont été recouverts au préalable d'une fine couche d'or (entre 20 et 30Å) afin d'augmenter leur conductivité électrique.

I.3. Mesure de surface spécifique par méthode BET

Les mesures des surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). La surface spécifique d'un solide est donnée par la relation:

$$S_{BET} = (\sigma \times V_s \times N) / V_m \dots\dots\dots\text{équation (4)}$$

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat, égale à 16,2 Å² à 77K pour l'azote.

N : nombre d'Avogadro (6.023 10⁺²³ molécules).

V_m : volume molaire (22,4 litres).

V_s : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

Les mesures ont été effectuées à USTL-Lille et à l'ULP-Strasbourg, à l'aide d'un même appareil Quantarsorb Junior (Anskersmit). Les échantillons sont dégazés à 150°C et à 250°C pendant ≈ 2 heures. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé d'azote à 99.99% (adsorbat) et de 70% d'hélium à 99.99% (gaz vecteur).

I.4. Détermination de la Porosimétrie

KELVIN a montré [4] qu'il existait une relation simple entre le rayon de pores d'un solide et la pression. Elle est exprimée comme suit :

$$R_p = t + C_1 / [\ln (P / P_0)] \dots\dots\dots\text{équation (5)}$$

R_p : rayon de pore.

t : épaisseur de la couche adsorbée.

C_1 : constante caractéristique de la couche adsorbée.

A chaque valeur de pression P est associé un volume de vapeur absorbé par le solide. Il est donc possible d'écrire une relation entre le volume absorbé à la pression P et le rayon des pores, résultante de l'équation (5). Cette relation, notée $V = f(R_p)$, donne le volume de gaz

nécessaire afin de remplir (après condensation) tous les pores du solide ayant un rayon égal à R_p . En dérivant cette fonction $V = f(R_p)$, nous obtiendrons la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores.

Les mesures de porosimétrie, ont été réalisées à l'école européenne de chimie de Strasbourg sur le porosimètre Coulter SA 3100.

I.4. a. Méthode B.J.H (mésoporosité)

Afin de calculer le rayon des pores R_p (équation (5) de Kelvin), quelques conditions ont été définies par Barrett, Joyner et Halenda (méthode B.J.H) [5], à savoir la présence de pores de forme cylindrique ouverts aux deux extrémités, et la prise des mesures de pressions relatives P/P_0 sur l'isotherme de désorption. Cette méthode B.J.H est la plus utilisée pour déterminer la distribution de taille des mésopores. Pour cette méthode, l'isotherme de désorption utilisée est considérée comme étant la plus représentative de l'équilibre de l'adsorbant aux états gazeux et condensé par capillarité. Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pore sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique propre à la forme de pore. La distribution poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dR_p en fonction de R_p .

I.4. b. Méthode du t-plot (microporosité)

Le nombre de couches moléculaires gazeuses adsorbées sur le solide (à la pression P), est donné par un rapport entre le volume V de vapeur adsorbée à chaque pression P et la valeur V_m du volume de la monocouche. L'épaisseur « t » d'un film est donnée par la relation suivante :

$$t = e * (V/V_m) \dots\dots\dots\text{équation (6)}$$

« e » représente l'épaisseur statique d'une couche monomoléculaire.

La méthode du t-plot, établit une relation entre l'épaisseur « t » d'un film adsorbé et la pression relative P/P_0 ($t=f(\ln(P/P_0))$). Cette méthode permet de déterminer le volume microporeux V_{micro} et de connaître la valeur de la surface microporeuse externe S_{ext} d'un solide [6].

I.4. c. Les différents types d'isothermes

Brunauer et col. [3] ont classé les différentes isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles notées de I à V et représentés dans la figure 2-2. Cette classification a été réemployée, depuis, dans de nombreux articles étudiant ces phénomènes d'adsorption de gaz par un solide [7-9].

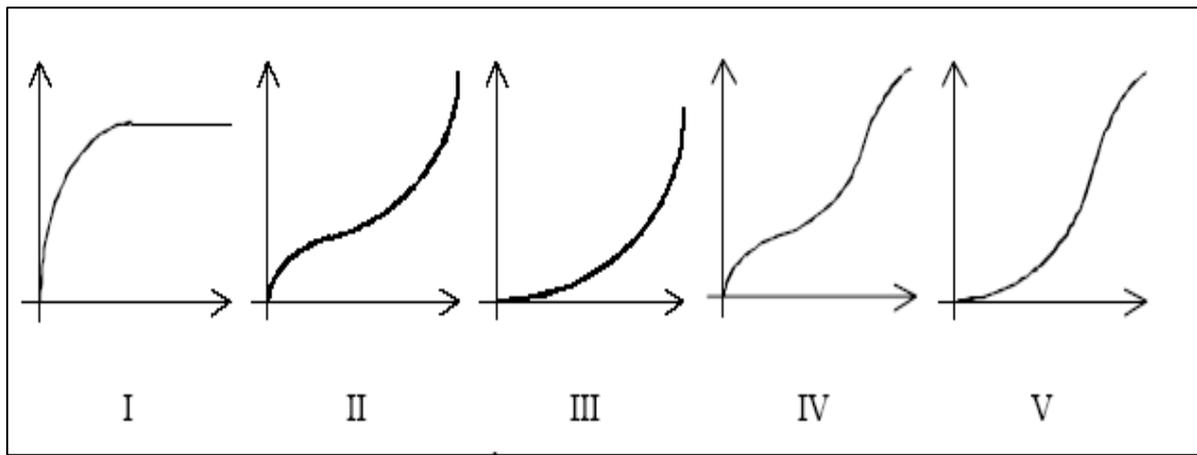


Figure 2-2 : Les cinq types d'isothermes (Volume de gaz absorbé en cm^3/g de solide en abscisse, et P/P_0 en ordonnée).

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau ; établie selon la dimension des pores ; c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux ; c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5nm.
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux ; c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50nm.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50nm. Pour ces solides ; la différence réside dans la force des interactions adsorbant adsorbé.

I.5. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique de spectroscopie appliquée à la détection des atomes qui ont un spin nucléaire non nul (rappelons qu'un spin est nul quand le nombre de protons et de neutrons correspond à un nombre pair). Seuls les noyaux atomiques ayant un spin non nul peuvent être observés en RMN.

Le phénomène RMN est basé sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière ; l'atome considéré absorbe les rayonnements électromagnétiques d'une fréquence spécifique grâce à la présence d'un fort champ magnétique. Ce rayonnement électromagnétique absorbé est de l'ordre des ondes radio, plus précisément de l'ordre du méga Hertz (MHz).

Le rayonnement électromagnétique est placé dans une chambre où est créé un vide ; il contient une partie électrique correspondant à un quadripôle («quadropole» en anglais). Nous pouvons donc parler d'une fréquence-quadripôle du rayonnement électromagnétique. Aux fortes fréquences, le quadripôle électrique (figure 2-3) est généré par quatre électrodes hyperboliques avec une distance $2 \times R_0$ équivalente entre chaque deux pôles ; le potentiel entre

ces électrodes étant égale à la somme $U + V.\cos(\omega.t)$. Le quadripôle est composé d'une haute fréquence alternante à la matière et au voltage.

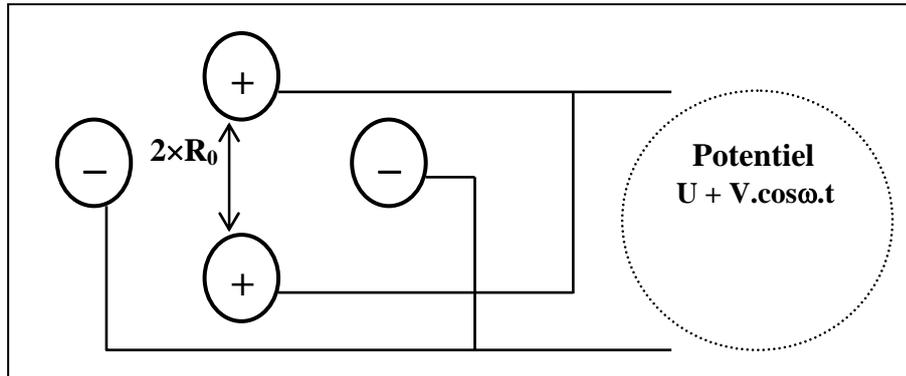


Figure 2-3 : Représentation du quadripôle électrique.

Il est possible d'assimiler le comportement de noyaux ayant un spin à celui d'un petit aimant comme l'indique la figure 2-4. D'un point de vue physique, le moment cinétique de rotation du noyau confère à celui-ci un moment magnétique qui lui est proportionnel (figure 2-4).

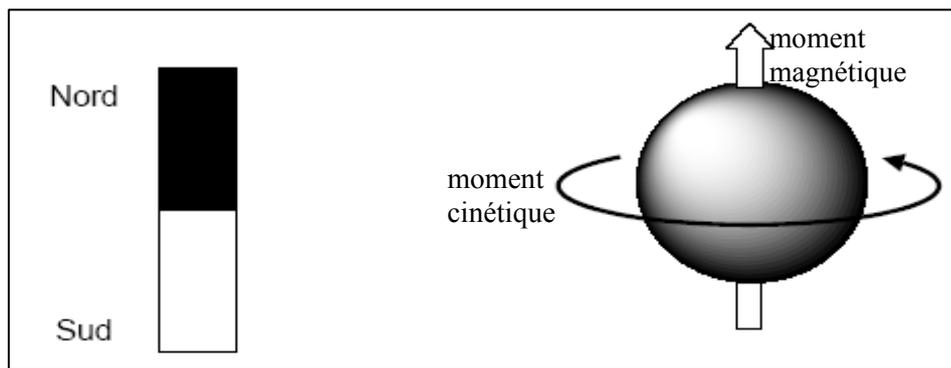


Figure 2-4 : Représentation symbolique du spin d'un noyau.

Dans la matière et en absence de champ magnétique, le moment magnétique résultant de la somme vectorielle des moments magnétiques de tous les noyaux est nul car le système est en équilibre. En revanche, sous l'action d'un champ magnétique B_0 , les spins vont s'orienter parallèlement et antiparallèlement au champ, de telle sorte que leur somme vectorielle sera finalement non nulle et parallèle au champ appliqué B_0 .

$$\nu_0 = \gamma_0 \times (B_0 / 2\pi) \dots\dots\dots \text{équation (7)}$$

- ν_0 : fréquence du rayonnement absorbé dite « fréquence de Larmor »,
- γ_0 : constante gyromagnétique : caractéristique du noyau étudié,
- B_0 : champ magnétique appliqué.

Une onde électromagnétique, en présence de B_0 , va pouvoir être absorbée et faire passer le spin du noyau de parallèle à antiparallèle [10]. Un spectre RMN est obtenu en

balayant en fréquence jusqu'à absorption, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'équation (7) précédente soit satisfaite.

La notion de déplacement chimique « δ » traduit l'énergie de liaison de chacun des électrons d'un atome et dépend de l'environnement de coordination de cet atome, de la nature chimique des atomes et du nombre d'atomes (environnement structural) qui l'entourent.

La RMN- ^{27}Al a été réalisée dans ce travail avec l'angle magique. Le terme « angle magique » désigne l'angle entre l'axe de rotation de l'échantillon et le champ magnétique B_0 . Celui-ci est nécessaire afin de supprimer ou diminuer les interactions anisotropiques telles que les interactions dipolaires que présentent les composés en phase solide [11, 12]. Avant de passer les échantillons en analyse, ceux-ci sont hydratés pendant une nuit dans un humidificateur constitué d'un dessiccateur contenant un bêcher rempli d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl , afin de conserver une atmosphère humide dans le dessiccateur.

Les analyses des échantillons ont été effectuées à l'UCCS (USTL-Lille), sur un spectromètre ASX-Bruker ASX400, ayant un champ magnétique B_0 de 9,4 Tesla, ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 104.3 MHz pour le noyau ^{27}Al . Le solide est introduit dans un rotor en zircone ayant un diamètre externe de 4 millimètre-magic angle spinning (MAS). Les spectres ^{27}Al -MAS-NMR sont enregistrés avec une fréquence de 20 ou 14 kHz utilisant une excitation avec faible pulse (p/12).

I.6. Spectroscopie Raman Laser

La diffusion Raman provient du transfert d'une partie de l'énergie de la lumière Laser excitatrice aux molécules de l'échantillon ; sous forme d'énergie de vibration. Les molécules de l'échantillon analysé réémettent des photons de moindre énergie que ceux ayant servi à les exciter. La différence d'énergie entre les photons absorbés et les photons réémis est constante.

Les spectres Raman sont obtenus avec la microsonde Raman Infinity (XY, Jobin Yvon Dilor) dans la zone spectrale $140\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. L'échantillon est disposé sur une plaque de borosilicates avant analyse. La longueur d'onde excitatrice choisie a été la raie à 532nm. Le Laser vert monochromatique à Argon, est de puissance de 100mW. Des filtres Notch holographiques modernes ; ont été utilisés pour diminuer cette forte puissance. L'appareil (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille) est équipé d'un détecteur CDD refroidi à l'azote liquide ; ce détecteur est constitué de plusieurs barrettes de 1024 diodes.

I.7. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX)

La spectroscopie SPX est une méthode physique de surface permettant d'une part d'identifier la nature chimique d'une espèce (atome émetteur) et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation, et d'autre part, de déterminer par analyse semi-quantitative *(i)* la concentration relative (erreur relative de 10%) des différents constituants d'un catalyseur dans les premiers couches superficielles (2 à 10 nm) *(ii)* la stoechiométrie de surface.

Le principe de cette technique réside dans l'analyse sous ultraviolet d'un échantillon soumis à un flux de rayons X provenant le plus souvent de l'émission $K\alpha$ d'une anode en aluminium ($E=1486.6\text{eV}$) ou en magnésium ($E=1253.6\text{eV}$). L'impact de ce faisceau monoénergétique de photon X provoque l'émission de photoélectrons (électrons de valence et électrons internes) des niveaux énergétiques atomiques de chaque élément présent. Ces photoélectrons passent par un analyseur qui les détecte en énergie. Cet analyseur est hémisphérique électrostatique de type CHANNELTRON. Il est constitué de deux demi-sphères entre lesquelles est appliqué une différence de potentiel $\Delta V=13\text{keV}$. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre. De plus, l'énergie cinétique (E_C) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison ($E.L$) des électrons en orbitales spécifiques. La loi de conservation d'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$:

$$h\nu = E.L + E_C \Rightarrow E.L = h\nu - E_C \dots\dots\dots \text{équation (8)}$$

$h\nu$: est l'énergie incidente du faisceau de rayons X.

E_C : est l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon.

$E.L$: est l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome.

Connaissant l'énergie incidente du faisceau de rayons X et l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon, nous en déduisons grâce à l'équation (8), l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome qui est une constante physico-chimique de l'élément.

D'un point quantitatif la composition atomique entre deux atomes A et B, est déduite par l'équation suivante :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \times \left[\frac{E_c(B)}{E_c(A)} \right]^{-0.23} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \dots\dots\dots \text{équation (9)}$$

σ est la section efficace, E_c est l'énergie cinétique et I est l'intensité des phototopics.

Le spectre obtenu est un spectre de raies basé sur un fond continu. Les électrons éjectés, qui subissent des interactions inélastiques avant d'atteindre la surface du matériau, perdent une partie de leur énergie cinétique. Ce sont ces électrons « freinés » qui contribuent à former le bruit de fond du spectre XPS. En revanche, les électrons qui parviennent à sortir de la matière sans aucune interaction inélastique forment les pics photoélectriques ; ces électrons conservent leurs énergies cinétiques i.e. « l'empreinte » de l'environnement chimique de l'atome dont ils proviennent. La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur. Ils peuvent ainsi être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition) et quantifiés grâce au logiciel « Casa-XPS ». Les échantillons subissent

d'abord un balayage global (survey) en énergie pour de déterminer les éléments présents dans l'échantillon analysé. Ensuite, des accumulations sont effectuées sur les pics principaux pour obtenir des spectres à haute résolution énergétique.

Le phénomène physique, qui est à l'origine des pics satellites, s'appelle *Shake-Up* (qui signifie: secouer). Ce phénomène est une photoionisation sur un niveau de coeur (le bulk d'une orbitale 4f par exemple) ; il crée un état final avec une très grande énergie d'excitation, dont une partie peut être communiquée aux électrons de valence faiblement liés. Ce phénomène va exciter et secouer ces électrons de valence. Ainsi, si un niveau inoccupé se trouve à une énergie suffisamment proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé un électron occupant ces orbitales peut être excité et envoyé sur un niveau inoccupé. L'énergie de transition de shake-up ($\Delta E^{\text{shake-up}}$) est à retrancher à l'énergie cinétique de l'électron émis ; ce dernier étant émis avec une énergie cinétique différente de celle du pic principal et inférieure de $\Delta E^{\text{shake-up}}$. Par conséquent, le pic satellite apparaît vers les énergies de liaison plus élevées par rapport au pic principal.

Le spectromètre XPS (UCCS, Lille) utilisé dans cette étude est de modèle Vacuum Escalab 220XL ; il est équipé d'une source d'aluminium ($E_{K\alpha}=1486,6\text{eV}$). L'hémisphérique (pièce du spectromètre) joue le rôle de filtre en énergie cinétique des photoélectrons et possède un rayon moyen de 150mm. L'analyseur XPS fonctionne à énergie et résolution constantes (énergie de passage fixée à 27eV, résolution de 0,8eV, mode FAT: mode Fixed Analyser Transmission). Un vide poussé (ultravide) est nécessaire dans la chambre d'analyse de l'appareil XPS pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons ; il est de l'ordre de 10^{-8} psi-torr. L'ensemble des spectres photoélectroniques est ainsi balayé en énergie avec un pas de 0.2 eV.

I.8. Analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD) et calorimétrique (DSC).

➤ L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière ; elle permet la mesure des variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Pour effectuer ce type d'analyse des dispositifs, appelés thermobalances, enregistrent les variations de poids soit en fonction du temps à température constante, soit en fonction d'une élévation graduelle de la température. L'analyse ATG dépend de cinq facteurs :

- la nature de l'échantillon
- la masse de l'échantillon utilisée
- le temps de l'analyse
- la température maximale
- l'environnement étudié

➤ L'analyse thermique différentielle ATD est une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques à cinétique rapide, dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout

instant en fonction de la température. La substance et le matériau référence sont soumis au même programme de température contrôlé. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t . L'intégration de cette différence de température pendant la durée de la transformation permet d'accéder à l'enthalpie de la transformation si l'analyse a été pratiquée à la pression atmosphérique. Cette analyse apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

➤ La méthode DSC repose sur la mesure de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. Tout changement de phases de cristallisation consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon et fait apparaître une différence entre la température de cet échantillon et son environnement (échange de chaleur entre l'échantillon et l'air oxydant). L'analyse DSC oriente vers une étude thermodynamique basée sur l'équilibre suivant: *catalyseur*^(initial) + Gaz \leftrightarrow *catalyseur*^(final). Cette étude réclame beaucoup d'attention car la transformation du catalyseur se fait sous pression d'équilibre P pour une température T . L'enthalpie de réaction ΔH_R lors du changement, est donnée par la relation :

$$\Delta H_R = \frac{R \times T^2}{dT} \frac{d(\ln P^{\text{gaz}})}{dT} \dots\dots\dots \text{équation (10)}$$

Ces changements d'énergies en DSC, peuvent provenir des différentes situations suivantes :

- pertes d'eau (eau adsorbée ou de constitution)
- phénomènes de décomposition, d'oxydation et de réduction
- réactions avec un gaz actif comme l'oxygène (généralement des réactions de surface)

Les analyses ATG-ATD, ATG-DSC ont été effectuées avec l'appareil SDT 2960 T.A-instrument (ESIP-Poitiers, UCCS-Lille). Toutes les analyses ont été programmées sous flux d'air (débit=100mL/min, vitesse de montée=10°C/min) de la température ambiante jusqu'à 900°C.

I.9. Désorption en température programmée de l'ammoniac (TPD-NH₃).

La TPD-NH₃ est employée pour déterminer l'acidité des solides. Elle comporte les étapes suivantes :

1. l'échantillon est placé dans un réacteur en quartz, puis séché in-situ sous un flux d'hélium (25cm³/min) pendant 30minutes à 300°C, pour élimination l'eau d'hydratation,
2. après l'étape de séchage, l'échantillon est refroidi jusqu'à 25°C, puis soumis à un flux de 20% NH₃ dilué dans 80% d'hélium (débit total= 25cm³/min). Cette adsorption de NH₃ dure 30minutes,
3. après l'étape de saturation, l'ammoniac non-adsorbé est éliminé par un flux d'hélium (25cm³/min) pendant 120min à 25°C,

4. l'échantillon, est finalement chauffé de 25°C à 700°C (avec une vitesse de montée=10°C.min⁻¹) pour la désorption de NH₃.

La quantité d'ammoniac adsorbée par l'échantillon et la température à laquelle les désorptions ont lieu, est enregistrée par spectrométrie de masse.

Les mesures TPD-NH₃ (ESIP-Poitiers) ont été réalisées avec l'appareil Micromeritric Autochem II (2910).

I.10. Réduction en température programmée (TPR-H₂)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et du support et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée. La connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que de la température correspondante aux maxima de réduction constitue une véritable empreinte du matériau solide [14]. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations. La réduction en température programmée sous H₂ a été réalisée en trois étapes :

1. calibration de la consommation d'hydrogène.
2. prétraitement de l'échantillon sous argon, de la température ambiante à la température 250°C, afin d'éliminer l'eau et les impuretés de surface.
3. réduction en température programmée en utilisant l'hydrogène dilué dans l'argon (5% Vol. H₂) avec un débit de 2ml/min d'hydrogène et 50ml/min d'argon, dans un domaine 30-900°C.

Le dispositif expérimental de la TPR (ULP-strasbourg) est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H₂) reliées à un régulateur de type BROOKS 5878 qui contrôle les flux entrant, par l'intermédiaire de débitmètres massiques, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection TCD et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommé sont enregistrées de manière continue.

I.11. Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique (notée E.C), ont été effectuées sur le montage réalisé par le Dr. Edouard Capoen (UCCS, Université USTL de Lille) [15], représenté sur la figure 2-5. Dans ce système, un mélange gazeux (gaz vecteur + gaz oxydant) circule dans l'enceinte, ayant une pression partielle d'oxygène gazeux donnée pour chaque température (intervalle de température 25°–650°C). Le montage E.C comprend :

- une cellule E.C contenant l'échantillon (catalyseur pastille),
- une bouteille de gaz vecteur (N_2 ou Ar) permettant un travail en dynamique,
- une bouteille de l'oxydant (O_2),
- une pompe électrochimique qui impose une pression partielle en oxygène,
- une jauge électrochimique pour la mesure la pression partielle en oxygène,
- un circuit de gaz en tubes inox (1/8e) utilisant des raccords de type LEYBOLD,
- un four vertical,
- un spectromètre d'impédance (Impédancemètre) avec lequel sont réalisées les mesures de conductivités électriques en fonction des pressions partielles d'oxygène. L'acquisition automatique des signaux par informatique, donne des diagrammes d'impédance.

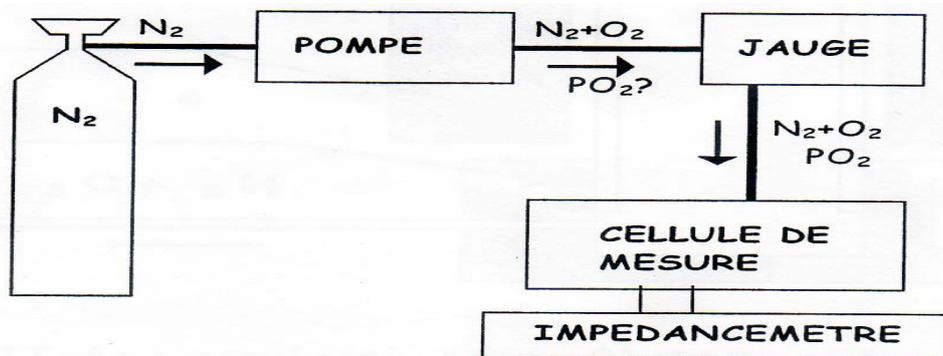


Figure 2-5 : Schéma du montage expérimental pour les mesures Log-Log Plots de E.C.

Dans la cellule de mesure E.C, représentée sur la figure 2-6, le porte échantillon situé dans le four permet de réaliser des mesures sur trois échantillons simultanément. Les trois échantillons, testés en E.C, se présentent sous forme d'un fritté cylindrique préalablement calciné sous air à 650°C . Après calcination, les frittés cylindriques ont été placés dans un pulvérisateur-Au dans le but de métalliser les deux facettes de chaque fritté (le pulvérisateur-Au diffuse des nanoparticules d'or sur les deux surfaces). L'échantillon est, ensuite, disposé dans le porte échantillon de la cellule électrique où il sera maintenu entre deux électrodes en or. La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 0.5Volt avec une fréquence de balayage (fréquence d'impédance) située dans le domaine 1Hz-1MHz.

L'étanchéité de la cellule est assurée par l'emploi d'un tube étanche en alumine placé dans le four vertical de manière à maintenir les échantillons dans la zone isotherme du four. La température est contrôlée par un thermocouple.

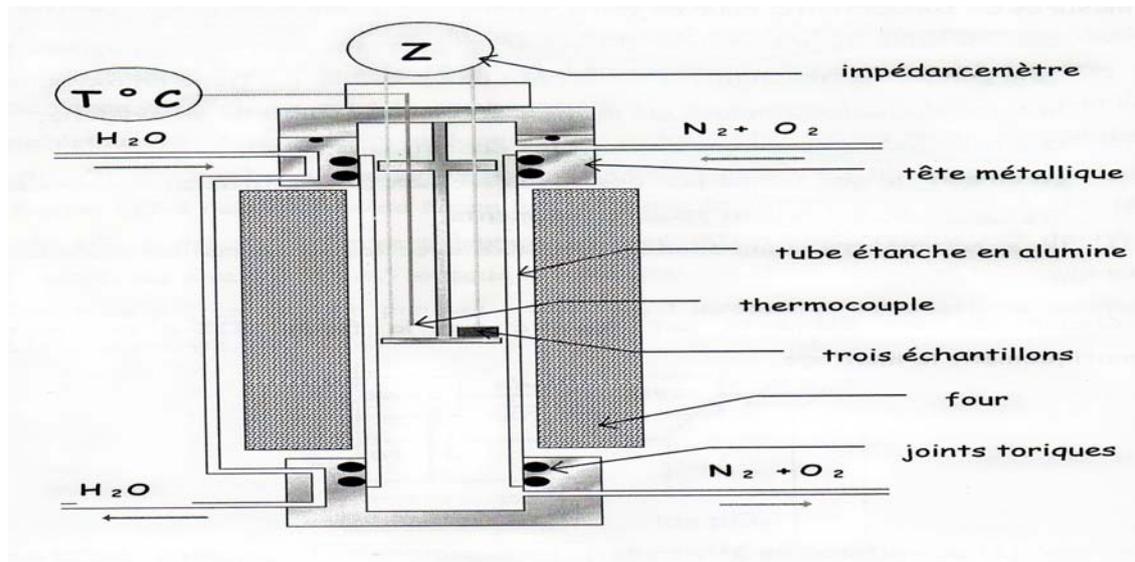


Figure 2-6 : Vue schématique de la cellule de mesure E.C.

Pour réaliser les mesures, nous disposons d'un impédancemètre de marque SOLARTON de modèle 1260, relié à la cellule de mesure E.C par des câbles ; ces derniers étant couplés à un micro-ordinateur qui permet de piloter les mesures grâce à un logiciel Windows. Lorsque nous avons fait varier la pression d'oxygène, nous observons la variation de la conductivité électrique totale. L'acquisition informatique tracera la courbe Log-Log représentant la variation de $\text{Log}\sigma_{\text{totale}}$ (logarithme de la conductivité électrique totale) en fonction de la variation du logarithme de la pression partielle d'oxygène gazeux ($\text{Log}P^{\text{O}_2}$). Rappelons, qu'un semiconducteur peut être de nature :

1. « extrinsèque » de type n ou p (le type «n» correspond à la dérivée $\delta(\log\sigma)/\delta(\log P^{\text{O}_2}) < 0$ et le type «p» caractérise une dérivée $\delta(\log\sigma)/\delta(\log P^{\text{O}_2}) > 0$)
2. « intrinsèque » qui traduit une dérivée $\delta(\log\sigma)/\delta(\log P^{\text{O}_2}) = 0$

II. Montages catalytiques et conditions expérimentales

II.1. Test catalytique des catalyseurs argileux

Le montage catalytique de la RMC, présenté sur la figure 2-7, a été mis au point par le Professeur Catherine Dupeyrat-Batiot (LACCO, ESIP de Poitiers). Ce test catalytique comporte:

- des bouteilles étalons: 50%(CH₄-CO₂) et 50%(CO-H₂),
- des bouteilles : CH₄ (99%), CO₂ (99%) et He (99%),
- un Réacteur tubulaire en quartz et four vertical de réaction,
- trois débitmètres massiques (régulateurs) de type BROOKS pour les réactifs (CH₄, CO₂) et gaz vecteur (He),

- deux programmeurs de températures connectés à deux thermocouples, l'un interne et l'autre externe au réacteur,
- un voltmètre,
- un Analyseur spectromètre de masse à quadripôle avec microprocesseur,
- deux pompes à vide (Turbomoléculaire et Trivac) pour la chambre d'analyse du spectromètre de masse.

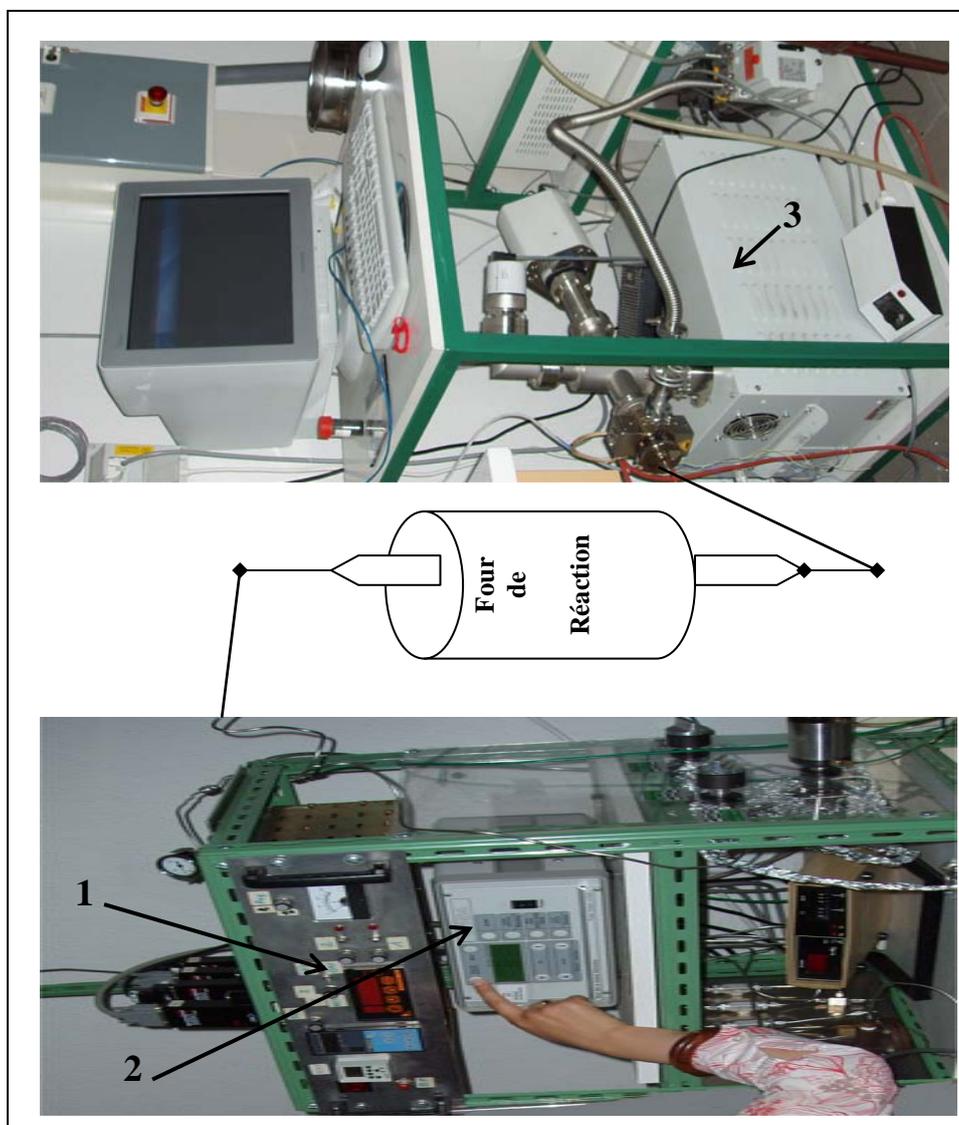


Figure 2-7 : Montage catalytique de la réaction RMC, (réalisé par le Pr. C. Dupeyrat-Batiot, ESIP-Poitiers). (1) : régulateur des débitmètres massiques (2) programmeur de température (3) Analyseur spectromètre de masse à quadripôle relié à microprocesseur.

Dans le réacteur catalytique s'effectue l'activation du catalyseur et la réaction RMC. C'est un tube quartz d'environ 35cm de longueur avec un diamètre interne de 5mm. La masse catalytique est déposée entre deux disques de laine de quartz. L'échantillon est placé approximativement à mi-hauteur du réacteur, de manière à pouvoir être idéalement dans la zone où le gradient de température du four est maximal.

Le spectromètre de masse à quadripôle de la compagnie Leybold, a été utilisé pour analyser les produits et réactifs de la réaction reformage sec du méthane (RMC). Une partie (quelques ml/min) du mélange gazeux à la sortie du réacteur est aspirée par un tube capillaire jusqu'à une zone de vide primaire (créée par la pompe Trivac-Leybold). Ce flux est régulé à l'aide d'une vanne micrométrique avant son entrée dans la zone de vide secondaire (créée par la pompe Turbomoléculaire-Turbovac50). La pression de cette zone est inférieure à 10^{-6} psi-torr. La pression dans la zone de vide est mesurée à l'aide :

- d'une jauge de PIRANI (fourni par la compagnie HPS),
- d'un détecteur à cathode froide (fourni par la compagnie HPS).

Les fragments ionisés détectés sont traités par un programme informatique et les pressions partielles (en mPa) sont converties directement en nombres de moles (en μmoles).

A chaque instant, le débit des gaz circulant dans le système, à savoir CH_4 (10ml/min), CO_2 (10ml/min) et He (80ml/min), peut être ajusté grâce à des contrôleurs de flux massique de type BROOKS et deux vannes à pointeau. Le rapport des réactifs CH_4/CO_2 a été fixé à 1. Le volume de la boucle d'injection est égal à 0.1 cm^3 .

L'étalonnage s'est fait par injection de volumes gazeux à partir de bouteilles étalons à 50%(H_2 -CO) et 50%(CH_4 - CO_2). Pour chaque gaz, l'amplitude relative du signal est fonction de la qualité de gaz et des facteurs de réponse (par exemple $f_{(\text{gaz}/\text{CH}_4)}$ et $f_{(\text{gaz}/\text{CO}_2)}$). Tous les facteurs de réponse permettent de calculer les quantités sorties du réacteur et de faire le bilan matière de la réaction.

II.2. Test catalytique des catalyseurs oxydes mixtes.

La réaction RMC des oxydes mixtes a été effectuée au laboratoire LMCCCO (Faculté de Chimie-USTHB) [16], le dispositif expérimental comprend:

- Un réacteur-dynamique-sous-pression (RDP), c'est un appareil de mesure de pression de type «SOTELEM -RDP 830», connecté à l'entrée et sortie du réacteur.
- Des régulateurs de débits.
- Des vannes à pointeau.
- Un four vertical.
- Un réacteur catalytique en quartz.
- Un système analytique de détection à conductivité thermique (TCD) connecté à un microprocesseur de quantification des produits gazeux formés.
- Des bouteilles CH_4 et CO_2 (99%) et He (99%). L'alimentation en CH_4/CO_2 est réalisée à la pression atmosphérique.
- La régulation précise des débits se fait par un débitmètre massique de type BROOKS 5878.
- Le chauffage de l'ensemble des accessoires de l'appareillage (four, capillaires, canalisation) est assuré par quatre enceintes thermostatées.

Le mélange gazeux ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{He}$) est envoyé dans le réacteur en quartz de forme «U» (0,6cm de diamètre interne) dans lequel est placé l'échantillon sur un fritté en quartz. Un thermocouple en platine (fig. 2-8) est connecté au réacteur et à un programmeur de

température (Carbolite). La détection des produits de réaction s'effectue à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (type "Perkin Elmer" GC Clarus 500), piloté par un ordinateur permettant la quantification et l'enregistrement. Le système de détection est constitué d'un catharomètre (TCD) la réponse obtenue est proportionnelle à la différence de la conductibilité thermique entre le flux entrant et le flux sortant du réacteur. Les conditions d'analyse sont :

- Température du détecteur= 200°C,
- Température de l'injection= 230°C,
- Température d'analyse= 100°C,
- Le temps total d'analyse= 50 min.

Le chromatographe est équipé d'une colonne carboxène-1000 (longueur 15m, diamètre 1/8 inch) et d'une colonne contenant un tamis moléculaire de 60/80mesh.

Le circuit catalytique permet l'introduction des gaz selon deux directions, soit par l'injection des gaz dans le réacteur, soit par leur envoi directement vers l'analyse afin de les quantifier avant la réaction (injection à blanc) :

1. quand V14, V15 sont fermées et V11, V16, V22, V23 sont ouvertes et les réactifs sont analysés sans passer par le réacteur (à blanc),
2. quand V16 est fermée et V11, V14 V15, V22, V23 sont ouvertes, le mélange réactionnel passe par le réacteur avant d'être analysé.

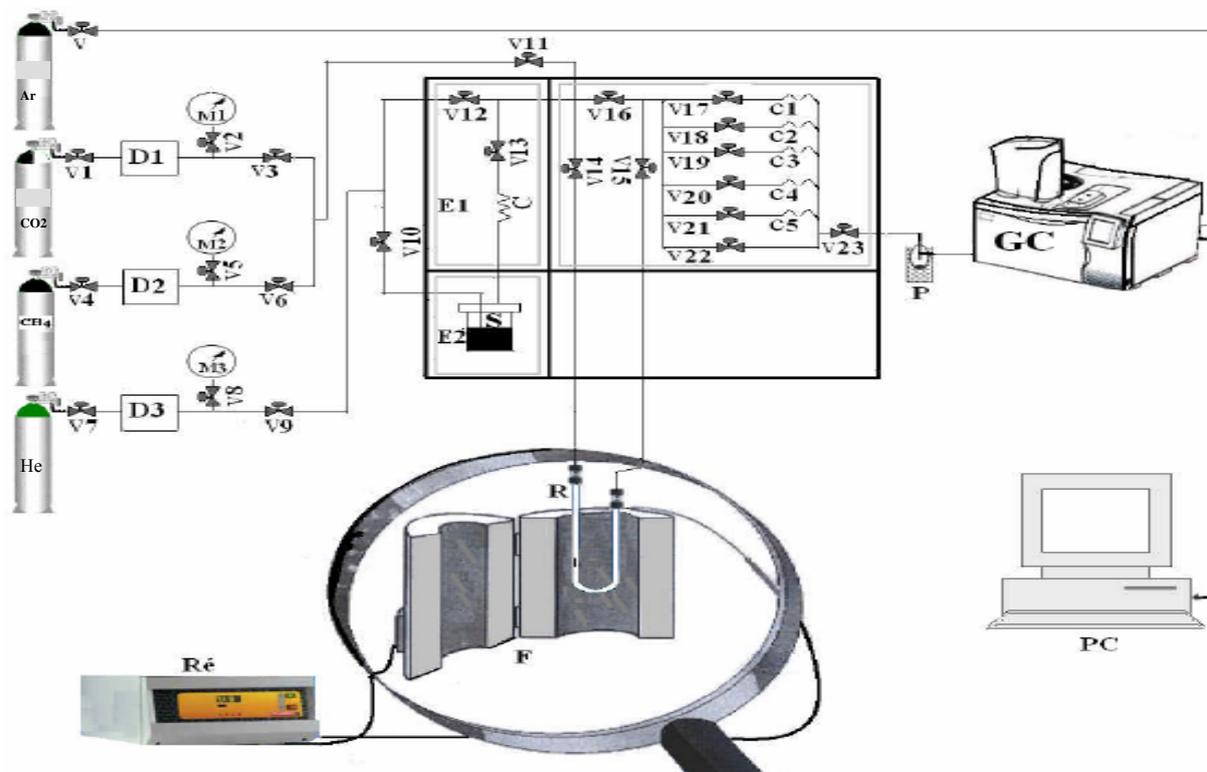


Figure 2-8: Appareillage du test catalytique. **R** : Réacteur contenant le catalyseur, **D**: Débitmètre, **GC**: Chromatographe en phase gazeuse, **S**: Saturateur, **Ré**: Régulateur de la température du four, **C**: Condenseur, **C1, C2,...**Capillaires, **V**: Vanne, **E**: Enceintes thermostatées, **F**: Four, **P**: Piège à eau, **M**: manomètre.

L'étalonnage du détecteur est nécessaire. Cet étalonnage [16], consiste à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz (noté «i»), grâce à la formule suivante:

$$f_i = \frac{S_{\text{étalon}}}{S_i} * \frac{V_i}{V_{\text{étalon}}}$$

$S_{\text{étalon}}$ et S_i sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i.

$V_{\text{étalon}}$ et V_i sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i, assimilés parfaits.

Référence bibliographique :

- [1] J.P., Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod (1989).
- [2] Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc., (1966).
- [3] S. Brunauer, P.H Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
- [4] A. Lecloux, *Mém. Soc. Roy. Sci., Bel., 6e série, 1(4)*, 169, (1971).
- [5] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373, (1951).
- [6] R.S.H. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, *J. Coll. Int. Sci.*, 26, 45 (1968).
- [7] B.P. Bering, M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky, *J. Colloid and Interface Int. Sci.*, 21, 378 (1966).
- [8] S.J. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity (2nd edition)*, Eds Acad Press, (1982).
- [9] K.S.W. Sing, *J. Por. Mat.*, 2, 5 (1995).
- [10] P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, Dunod, 15e édition (1990).
- [11] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature*, 182, 1659 (1958).
- [12] I.J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 285, 1959.
- [13] F. Rouessac et A. Rouessac, ouvrage : «Analyse chimique» Dunod-6^{ème} Edition paris (2004).
- [14] S.D. Robertson, B.D. Mc Nichol, J.H. De Baas, S.C. Kloet and J.W. Jenkins, *J. Catal.*, 37 (1975) 424.
- [15] Edouard Capoen, *Thèse de Doctorat (2002)*, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Thème : «Etude de composés oxydes conducteurs mixtes anioniques et électroniques, pour leur utilisation en tant que matériaux membranaires pour la séparation sélective de l'oxygène de l'air».
- [16] Noura Touahri Barkahoum, *thèse de Magister (2008)*, USTHB. Thème : «Reformage du méthane sur des catalyseurs à base d'hexaaluminates substitués au nickel et au rhodium».

Chapitre 3

Préparation et caractérisations

de la famille multiphasique

Mo-V-Me-Pd-O

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une série de catalyseurs dopés au palladium et composée d'un mélange d'oxydes de métaux de transition (Mo, V, W) et d'oxydes de métalloïdes (Sb, Te) dans le but de synthétiser l'oxyde mixte désigné dans la littérature par «phase M2» de composition $M_2Me_{0,66}O_{6,66}$ ($M=Mo+V$ et $Me= Sb$ ou Te). Cet oxyde mixte est très étudié actuellement mais la synthèse de la phase M2 pure relève du défi expérimentale. L'intérêt de ce composé repose aussi sur l'analyse des réactions/interactions possibles entre éléments de transition et métalloïdes. L'intérêt et l'originalité de la phase M2 sont dus aux nombreuses applications auxquelles elle peut être associée et en particulier en oxydation ou amoxydation du propane pour la production d'acide et de dérivés acryliques [1-4] et en oxydation de l'éthane pour la production de l'éthylène [5].

Les systèmes multiphasiques élaborés sont notés dans l'ensemble du travail Mo-V-Me-Pd-O et Mo-V-O ($Me= Te, Sb, W$). Afin d'examiner l'influence prépondérante du couple Mo, V deux compositions stœchiométriques (appelées ici « théoriques ») pour ces systèmes ont été choisies :

- ✓ $Mo_1V_{0,4}O_n$
- ✓ $Mo_1V_{0,4}Me_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$ ($Me = Te, Sb, W, Nb$)

Ces matériaux multiphasiques sont fort intéressants et prometteurs tant par leurs propriétés physico-chimiques que par leurs applications en catalyse hétérogène [6-9]. Nous avons pensé à une application catalytique en reformage sec du méthane avec du CO_2 pour la production d'hydrogène. En accord avec les travaux de M. Baerns et col. [10], nous avons inséré le palladium comme dopant, lors de la préparation des systèmes dans le but d'améliorer leurs propriétés catalytiques, en particulier leur activité. Le palladium est connu pour être très actif dans les réactions de reformage sec des hydrocarbures C_1-C_3 [11-17]. L'importance du dopage palladium a été également relevée en oxydation ménagée de l'éthane sur les oxydes mixtes $Mo_1V_{0,4}Nb_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$ [18,19].

Tous les matériaux ont été synthétisés par la méthode dite «slurry» et caractérisés par différentes techniques physico-chimiques en vue de déterminer leurs propriétés texturales et structurales, en volume et en surface.

I. Préparation des catalyseurs multiphasiques

Le catalyseur de référence $Mo_1V_{0,4}O_n$ (noté Mo-V-O) et les catalyseurs de formule théorique $Mo_1V_{0,4}Me_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$ (notés Mo-V-Me-Pd-O, avec $Me= Sb, Te, W$), possèdent une stœchiométrie plus chargée en Molybdène. Les rapports théoriques établis par rapport au Mo sont : $Mo/V= 2,5$; $Sb/Mo= Te/Mo= W/Mo= 0,12$; $O/Mo < 4$; $Pd/Mo= 0.000398$.

L'objectif principal de la méthode slurry étudiée, est d'obtenir la phase pure M2. Le principe cette technique slurry est décrit dans la partie Annexe.

I.1. Préparation du catalyseur Mo-V-O :

L'étude de ce catalyseur, ne contenant ni le palladium ni aucun des éléments métalliques W, Te et Sb, nous permettra de comprendre et de mettre en évidence le rôle de ces éléments sur la structure des catalyseurs étudiés. Le catalyseur Mo-V-O a été préparé à partir d'une suspension de métavanadate d'ammonium et d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium selon le protocole du Pr. E. Richard [19].

I.2. Préparation du catalyseur multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O:

Les différentes étapes de la synthèse de Mo-V-Sb-Pd-O (schématisées sur la figure 3-1) sont les suivantes :

- À 21.3 ml d'une suspension de métavanadate d'ammonium (contenant 2.25 moles de NH_4VO_3) sont ajoutés $1.36 \cdot 10^{-2}$ g de PdCl_2 . L'ensemble obtenu de couleur jaune est placé sous agitation et chauffé à 80°C pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution, notée «solution ①».
- À 250 ml d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0.068 M on ajoute 103 ml d'une solution de Sb_2O_3 (pureté=99.99%) de concentration 0.07 M. L'ensemble est placé sous agitation pendant 20 minutes à la température ambiante jusqu'à ce que la solution devienne complètement transparente et sera notée «solution ②».
- La solution ② est ajoutée goutte à goutte, à la solution ① sous forte agitation pendant 20 min à la température ambiante (solution③).
- Pour abaisser le pH de la solution③, une acidification par ajout d'un volume entre 60 et 80 ml d'une solution de HCl 2 M est effectuée. Le Ph passe de 6,50 à 2,50 et la solution de couleur brun sombre passe au brun clair. La solution ③ acidifiée est abandonnée pendant 72 heures dans un bain de sable à 120°C pour une lente évaporation qui permet l'obtention du solide $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ après aspiration du surnageant à l'aide d'un rotavapor. Après lavage et séchage à l'étuve à 80°C , nous obtiendrons une poudre fine de couleur vert-olive.

I.3. Préparation des catalyseurs multiphasiques Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-W-Pd-O :

La préparation de ces catalyseurs suit les mêmes étapes décrites précédemment (figure 3-1). La source de tellure utilisée est l'acide orthotellurique H_6TeO_6 ; celle du tungstène est le paratungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Les masses des différents sels précurseurs, les volumes et les concentrations des différentes solutions salines utilisées ainsi que les variations de pH sont résumés dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Masses (m), volumes (V) et concentrations (C) utilisés dans la préparation des catalyseurs.

produits commerciaux	NH ₄ VO ₃	PdCl ₂	Sb ₂ O ₃	H ₆ TeO ₆	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₀ .5H ₂ O	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	HCl	ΔPh
	m (g) V (ml)	m (g)	m (g) C (M)	m (g) C (M)	m (g) C (M) V (ml)	m (g) C (M) V (ml)	C (M) V (ml)	
Mo-V-Sb-Pd-O	5.6187	1.362.10 ⁻²	2.1001	/	/	21.2	2	6.5-2.50
	21.3		0.07			0.068 250	70	
Mo-V-Te-Pd-O	1.4179	3.4.10 ⁻³	/	0.835	/	5.35	2	4.86-2.18
	407.4			0.07		0,22 20.0	80	
Mo-V-W-Pd-O	1.8475	4.4.10 ⁻³	/	/	1.1705	6.9910	3	5.80-2.50
	161.2				0.07 5.7	0.25 22.6	70	
Mo-V-O	1.8480	/	/	/	/	6.9908	/	2.5
	23.9					22.5		

m (g) : masse du sel commercial en gramme ±0.0002 grammes,

C (M): concentration de la solution de sel en mol/l,

V (ml): volume de l'eau distillée en millilitres ±0.2 millilitres.

La figure 3-1 résume les différentes étapes de préparation des catalyseurs.

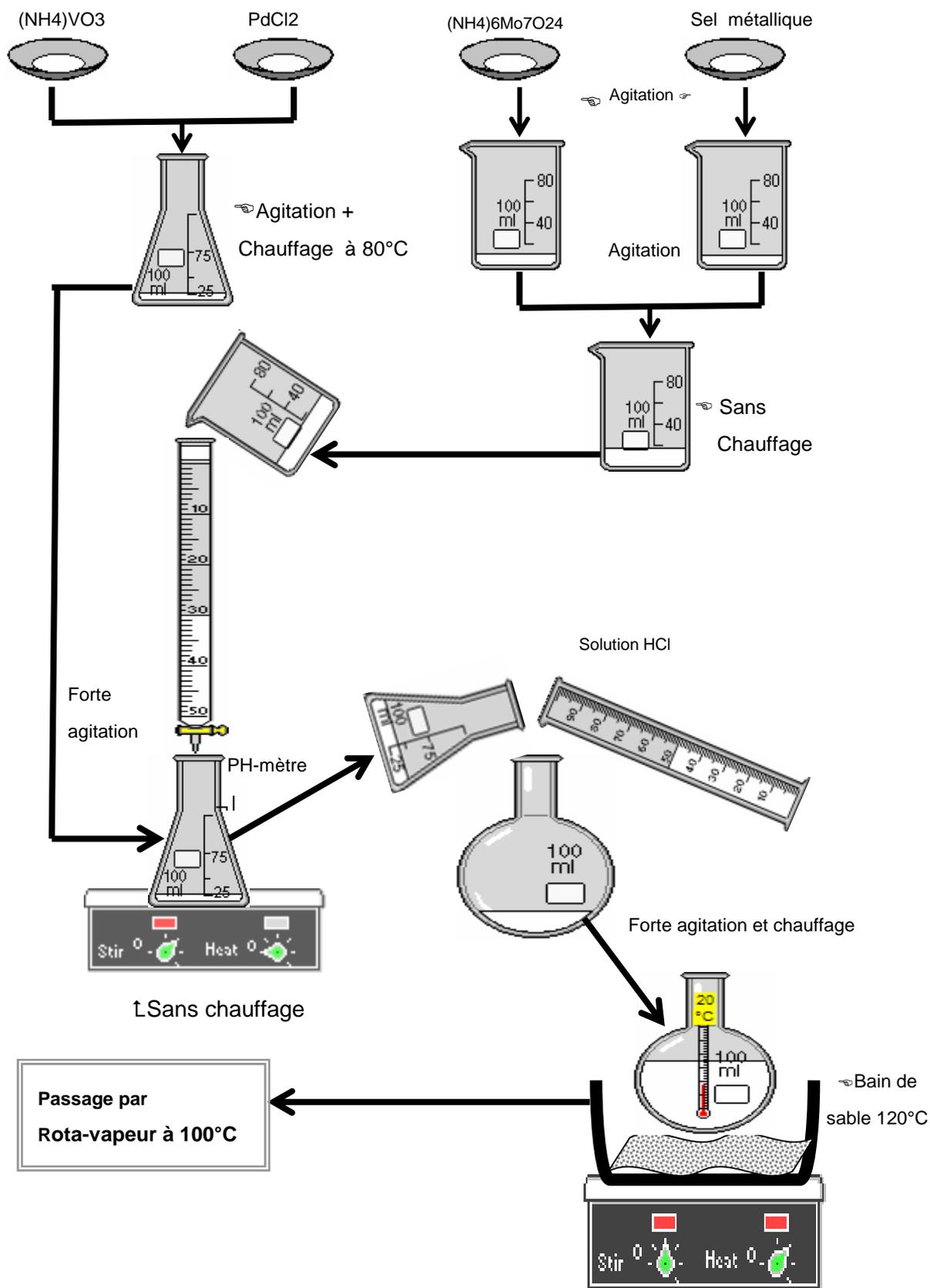
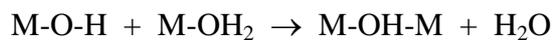


Figure 3-1 : Les différentes étapes de préparation des catalyseurs.

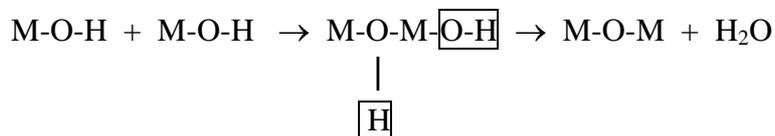
I.4. Mécanisme réactionnel en solution aqueuse :

En solution aqueuse, les cations d'ions de transition peuvent se condenser pour former des entités neutres ou chargées dans lesquelles sont liés entre eux par des ligands oxo (O^{2-}) ou hydroxo (OH^-). Les composés ainsi formés, précipitent sous forme d'oxydes ou hydroxydes s'ils sont neutres, mais ils restent en solution s'ils sont chargés. Ce processus de condensation est fonction de la nature du cation et des conditions physico-chimiques du milieu et peut s'effectuer de deux façons selon les mécanismes [20] :

- Par une réaction d'olation (mécanisme SN1) :

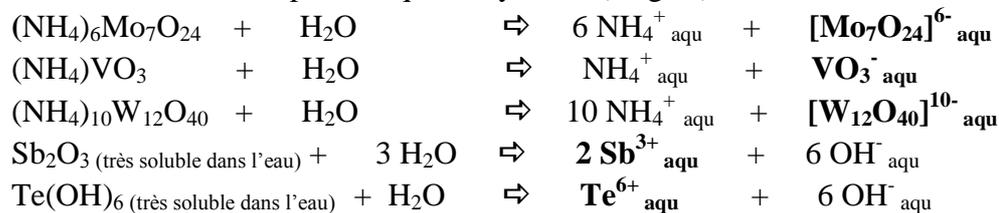


- Par une réaction d'oxolation (mécanisme SN2):



La formation des matériaux Mo-V-Me-Pd-O via la méthode slurry passe par 02 étapes :

- La première étape de dissolution en milieu aqueux des sels et la formation de cations/anions ou complexes aqueux hydratés (en gras):



- La seconde étape, oriente vers la présence de ligands de type hydroxo dans la sphère de coordination du cation/anion aqueux considéré et vers leur participation dans le mécanisme (exemple: le mélange de la solution contenant $[Mo_7O_{24}]^{6-}_{\text{aqu}}$ et solution contenant Te^{6+}_{aqu}).
- Enfin, la forte agitation et le chauffage (72 heures) sont indispensables pour la formation du composé mixte final, très hydraté.

I.5. Conditions de prétraitement des catalyseurs :

Les échantillons multiphasiques préparés par la technique slurry sont calcinés sous air dans le domaine de températures 25-280°C avec un palier de deux heures à 280°C. Ce traitement oxydant est suivi d'un prétraitement sous N_2 entre 280 et 350°C avec un palier de deux heures à 350°C comme l'indique sur la courbe de la figure 3-2.

Le cycle thermique peut être résumé comme suit :

- Rampe de 5°C/min (programmation pilotée par informatique),
- Palier de 2 h à 280°C sous air,
- Palier de 2 h à 350°C sous azote (rampe de 5°C/min),
- Refroidissement sous N₂ par inertie du four.

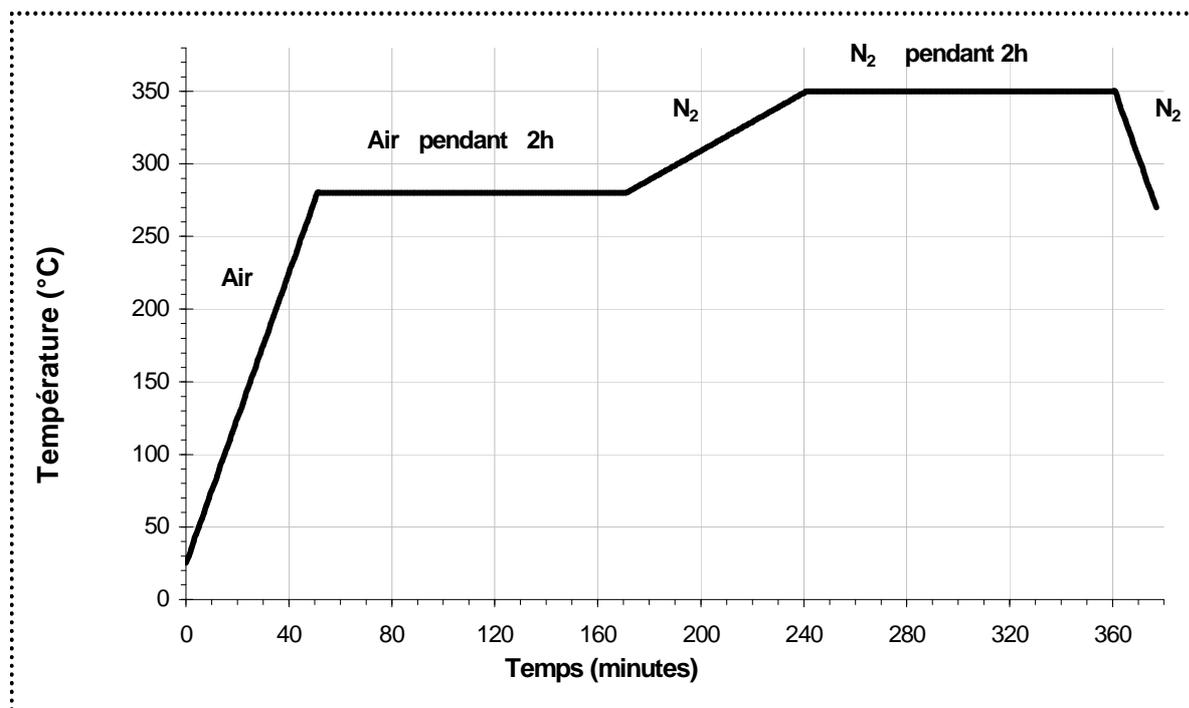


Figure 3-2 : Protocole suivi pour la calcination des Mo-V-Me-Pd-O.

Nos catalyseurs seront comparés aux catalyseurs multiphasiques industriels/SABIC (Saudi Arabia Basic Industries Corporation), préparés par la méthode slurry et possédant une composition stoechiométrique similaire à celle de nos solides (tableau 3-2). Ces catalyseurs, notés Mo-V-O/Sabic, Mo-V-Nb-O/Sabic, Mo-V-Pd-O/Sabic et Mo-V-Nb-Pd-O/Sabic [18, 19, 21, 22] ont été caractérisés par notre équipe [23].

Tableau 3-2 : Compositions chimiques des catalyseurs SABIC calcinés sous air à 350°C/2h.

Notation	Say 1 (*)	Say 5 (*)	Say 3 (*)	Say 9 (*)
Composition chimique	Mo ₁ V _{0,398} O _n X	Mo ₁ V _{0,398} Pd _{0,00039} O _n X	Mo ₁ V _{0,398} Nb _{0,125} O _n X	Mo ₁ V _{0,398} Nb _{0,125} Pd _{0,00039} O _n X

(*): X est une substance de nature confidentielle ; inerte ; inactive et en très faible quantité (coefficient molaire de X < 7,08.10⁻⁶).

II. Caractérisations des catalyseurs

Les solides ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse :

- La diffraction du rayonnement X à température ambiante effectuée sur les échantillons a permis d'identifier les phases cristallines constitutives des solides.
- La spectroscopie Raman, qui se produit par diffusion d'un rayonnement Laser, a permis d'identifier les espèces moléculaires. Les nombres d'ondes du rayonnement-Raman enregistrés, sont exprimés en cm^{-1} , et reliées aux énergies de vibration d'une molécule. Ils dépendent aussi des atomes mis en jeu, des constantes de force et des distances interatomiques d'une structure cristalline. Chaque spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet de caractériser la structure primaire du catalyseur. Le domaine spectral accessible est compris entre 120 et 1400cm^{-1} .
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (réalisée sur des pastilles d'échantillons solides dilués dans du KBr) permet d'identifier le type ou la nature des vibrations des liaisons. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .
- La spectroscopie des photons X associés aux électrons (XPS) est une technique d'analyse qualitative et semi-quantitative, qui permet de déterminer : (1) la composition des atomes présents à la surface d'un solide, (2) la stoechiométrie chimique de surface, et de fournir des informations sur l'environnement des espèces en fonction de la nature et des degrés d'oxydation des différents éléments situés à la surface du solide. Les signaux des spectres sont enregistrés en fonction des énergies de liaisons (E.L) exprimées en eV.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse EDAX fournit des informations sur la morphologie texturale et la composition chimique superficielle des catalyseurs.
- La méthode BET donne des informations sur l'aire spécifique. Les surfaces sont mesurées par la méthode dynamique de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide.

II.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les diffractogrammes DRX des échantillons ont été enregistrés après traitement thermique. Tous les solides présentent plusieurs phases (polyphasiques) :

- L'oxyde mixte M2 de stœchiométrie théorique $\text{M}_2\text{Me}_{0,66}\text{O}_{6,66}$ (avec $\text{M} = \text{Mo}+\text{V}$ et $\text{Me} = \text{Te}$ ou Sb)

- Les oxydes binaire $\text{Mo}_{0.35}\text{W}_{1.65}\text{O}_{32}$ et $\text{V}_{0.12}\text{Mo}_{0.88}\text{O}_{2.94}$
- Les oxydes simples $\alpha\text{-MoO}_3$ hydraté, h-MoO_3 et V_2O_5 .

II.1.a. Catalyseur de référence Mo-V-O

La figure 3-3 présente le diffractogramme et le cliché MEB et permet de visualiser la forme des cristaux du composé de référence $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{O}_n$. Les phases identifiées par DRX dans l'échantillon Mo-V-O après calcination à 280°C sont des hydrates $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28.6}\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$ et les sels $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, tous de structure triclinique, à l'exception de $(\text{NH}_4)_{14}\text{H}_{14}\text{Mo}_{37}\text{O}_{112}$ de structure monoclinique.

Le tableau-1-annexe résume les caractéristiques cristallographiques de chacune des phases ammoniacuées pures.

Des études bibliographiques montrent que:

- Dans les structures ammoniacuées, le cation NH_4^+ comble les cavités ou tunnels des structures hexagonales [24]. Les résultats de la littérature [25, 26], démontrent que les structures peuvent être stabilisées par l'ion ammonium de faible rayon cationique (diamètre cationique effectif de $\text{NH}_4^+ = 2,86 \text{ \AA}$, soit un rayon de 1.43 \AA) ou par des protons.
- Les diffractogrammes des échantillons industriels Mo-V-O/Sabic et Mo-V-Pd-O/Sabic calcinés à 350°C sous air pendant 2 h [18, 19] n'indiquent aucun signal caractéristique des composés ammoniacués. En revanche, les phases $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24.4}\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $(\text{NH}_4)_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_3$ et NH_4VO_3 , identifiées avant calcination dans les deux échantillons Mo-V-O/Sabic et Mo-V-Pd-O/Sabic sont bien ammoniacuées [18, 19]. Pour l'échantillon industriel Mo-V-Pd-O/Sabic contenant le palladium et calciné à 350°C [19], la DRX ne montre aucune présence du dopant Pd^{2+} (absence des raies de l'oxyde PdO). Ces résultats laissent supposer que les raies caractéristiques du palladium, présent en faible quantité (coefficient stoechiométrique= 4.10^{-4}), seraient très faibles et non détectables. Par ailleurs, le palladium (II), ayant un rayon ionique relativement faible ($R_{\text{Pd}^{2+}}=0,65\text{\AA}$), serait présent à l'intérieur de l'une des structures plutôt que sous forme d'espèce oxyde libre [27]. Cette hypothèse traduirait une légère déformation des paramètres angulaires de la maille contenant le palladium [28].

Bien que notre échantillon Mo-V-O et celui de l'industrie Mo-V-O/Sabic aient été préparés dans des conditions similaires, les résultats DRX montrent des différences entre les deux composés. Nous avons attribué ces différences aux conditions de prétraitement (sous azote, température inférieure à 400°C). Les structures ammoniacuées que nous avons détectées sur notre échantillon Mo-V-O après une calcination de 280°C , seraient donc peu stables et se décomposeraient sous air à 350°C .

Le cliché MEB de Mo-V-O (fig.3-3) montre principalement des agglomérats irréguliers de tailles entre 25-50 μ .

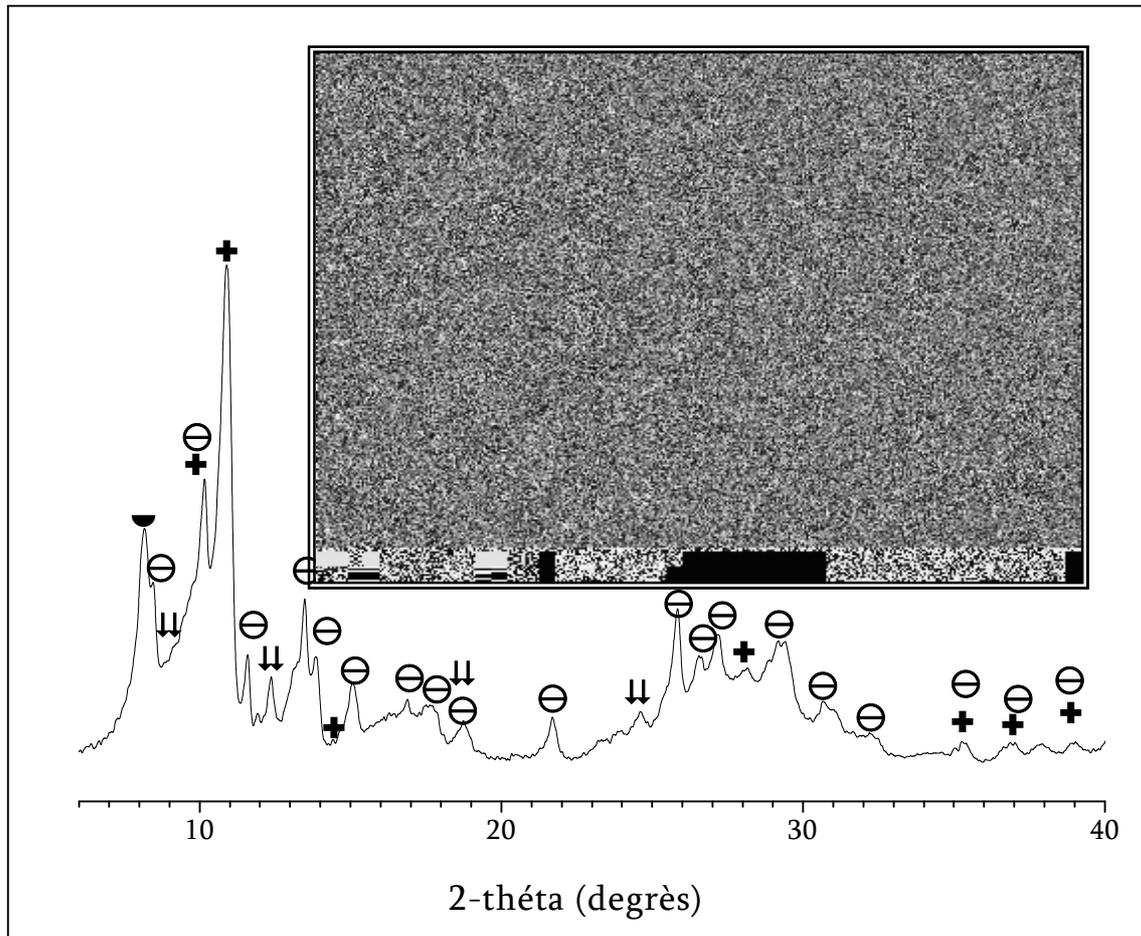


Figure 3-3 : Diffractogramme RX (25°C) et cliché MEB du catalyseur multiphasique de référence Mo-V-O calciné à 280°C et prétraité à 350°C. (+) $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oxyde d'Ammonium-vanadium hexahydraté, Triclinique, JCPDS:082-0481. (◐) $(\text{NH}_4)_{14}(\text{H}_{14}\text{Mo}_{37}\text{O}_{112})$ oxyde d'Ammonium hydrogene-molybdene, Monoclinique, JCPDS:0881483. (⊖) $(\text{NH}_4)_8(\text{Mo}_{10}\text{O}_{34})$, oxyde d'Ammonium de molybdène, Triclinique JCPDS:078-1773. (⇓) $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})$, oxyde d'Ammonium de molybdène, Triclinique ; JCPDS:080-0757.

II.1.b. Catalyseur multiphasique Mo-V-Te-Pd-O

La figure 3-4 montre le diffractogramme et le cliché MEB du catalyseur Mo-V-Te-Pd-O. Le tableau 3.3 donne une estimation des intensités relatives pour les phases détectées.

Le solide polyphasique est composé des phases suivantes : $\text{V}_{0.12}\text{Mo}_{0.88}\text{O}_{2.94}$ hexagonale ($2\theta^{(100\%)} = 9,16^\circ$), h-MoO_3 hexagonale ($2\theta^{(100\%)} = 9,16^\circ$), $\alpha\text{-MoO}_3$ orthorhombique ($2\theta^{(100\%)} = 16,78^\circ$) et de la phase M2 ($2\theta^{(100\%)} = 28,34^\circ$) de stoechiométrie $\text{M}_2\text{Te}_{0.66}\text{O}_{6.66}$ (M=Mo+V), qui est selon la littérature de symétrie hexagonale [3, 29-31].

Les caractéristiques cristallographiques de ces phases sont résumées dans le tableau 2-annexe. Aucun signal caractéristique dû au palladium n'a été observé, en raison de

la très faible quantité. Ces résultats rejoignent ceux des catalyseurs industriels SABIC contenant le palladium [19].

La phase hexagonale $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$ [18, 19, 23], observée dans nos échantillons calcinés à 280°C est très connue en littérature ; elle a été observée par Tan Yee Wean et col. [32] sur le diffractogramme de l'échantillon Mo-V-O calciné à 300°C.

La phase MoO_3 (c.f. §III.2.a, chapitre 1) accompagne souvent les oxydes mixtes contenant du molybdène ; elle a été nettement observée en DRX d'oxydes mixtes [33, 34]. Elle se forme probablement lors d'un excès de Mo en solution.

Pour l'identification de la phase M2, nous avons utilisé le diffractogramme DRX de la phase pure (figure 3-4) rapporté dans la littérature [1]. En effet, la récente phase M2-hexagonale ($M_2Te_{0.66}O_{6.66}$, avec $M=Mo+V$), bien que très étudiée dans la littérature [1-3, 29-31], n'est pas encore répertoriée dans les fiches JCPDS/DRX du logiciel EVA-2007. Cette phase est souvent accompagnée d'autres phases [3, 23, 35], que nous avons observé également. La phase M2 est caractérisée sur la figure 3-4 par les raies les plus intenses mentionnées ci-dessous :

- ❶ $2\theta = 22,29^\circ$ ($d_{002}=3,98\text{\AA}$) d'intensité relative égale à 85,5%, plan (002)
- ❷ $2\theta=27,13^\circ$ ($d_{142}=3,28\text{\AA}$), plan (142)
- ❸ $2\theta=28,34^\circ$ ($d_{560}=3,14\text{\AA}$) d'intensité relative égale à 100%, plan (560)
- ❹ $2\theta=36,37^\circ$ ($d_{631}=2,46\text{\AA}$) plan (631)

Ces valeurs sont en parfait accord avec celles de la littérature [1, 31, 36].

Selon de nombreux auteurs [37], le tellure est un élément essentiel dans la formation de structures orthorhombiques et hexagonales. D'après nos propres résultats et ceux de la littérature [37], l'utilisation de l'acide H_6TeO_6 (fiche JCPDS:01-070-1524, partie Annexe), comme précurseur de nos formulations oriente majoritairement et préférentiellement vers la formation de la phase M2 hexagonale (présence de l'ion Te^{6+} de faible rayon ionique : $R_{Te^{6+}}=0.89\text{\AA}$).

L'absence des raies de TeO_2 (JCPDS 00-008-0484, partie Annexe) et de TeO_3 (JCPDS 01-070-4382, partie Annexe), indique que le tellure est complètement inséré dans la structure de la phase M2. Par ailleurs, l'absence de V_2O_5 (JCPDS 085-2422, partie Annexe), témoigne de la participation de la quasi-totalité du vanadium dans la formation des deux structures $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$ et M2.

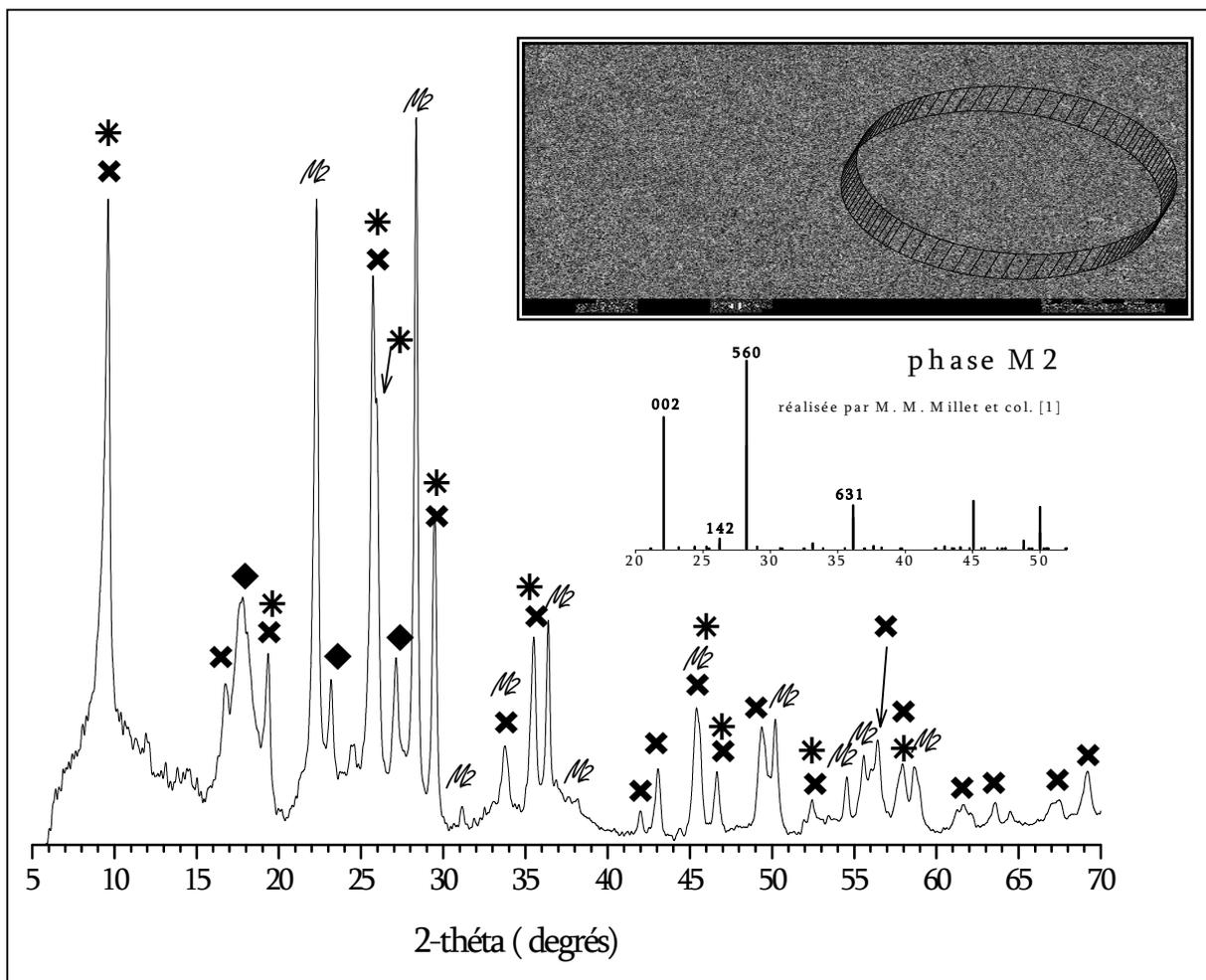


Figure 3-4: Diffractogramme RX obtenu (298K) et le micrographe ($\times 350$) du catalyseur multiphasique Mo-V-Te-Pd-O calciné. Fiche cristallographique indiquant les principales raies de la phase M2 pure construite par M.M. Millet et col. [1]. (x) $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$, oxyde de Molybdène-vanadium; hexagonale; JCPDS: 081-2414 (Annexe). (*) h-MoO₃, oxyde de molybdène, hexagonale; JCPDS: 021-0569 (Annexe). (◆) α -MoO₃(H₂O)_{0.33}, oxyde de molybdène hydraté, orthorhombique, JCPDS: 087-1204 (Annexe). (M2) $M_2Te_{0.66}O_{6.66}$ (sous-stoechiométrie théorique avec M=Mo et V), phase-M2, Hexagonale, 55098-ICSD [36].

Les raies de diffraction les plus intenses, reportées sur le tableau 3-3, d'intensités relatives de 100% et 85,5% correspondant aux plans de diffraction (560) et (002) sont caractéristiques de la phase M2. Par conséquent, nous pensons que les cristaux du solide Mo-V-Te-Pd-O sont composés majoritairement par la phase M2 par rapport aux trois autres phases (h-MoO₃, $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$ et α -MoO₃(H₂O)_{0.33}).

Pour quantifier cette tendance à l'orientation préférentielle du solide, nous définissons un indice d'orientation préférentielle « $n_{O,P}$ » par le rapport de l'intensité du pic le plus intense :

$$n_{O,P}^{(hkl)} = \frac{I^d(hkl)}{I^d(560)}$$

$n_{O,P}$: indice d'orientation préférentielle ;

$I^d(hkl)$: Intensité du pic de diffraction correspondant au plan (hkl)

$I^d(560)$: Intensité du pic de diffraction le plus intense correspondant au plan (560)

Rappelons qu'en général dans une poudre une phase non texturée ou faiblement texturée possède un indice $n_{O,P}$ de valeur standard égale à **0,4**. Pour une texturation privilégiée la valeur $n_{O,P}$ doit être supérieure à la valeur standard ($n_{O,P} > 0,4$).

Dans nos travaux, l'intensité du pic de diffraction correspondant aux plans (560) est égale à $I^d(560)=1881$ et l'intensité du pic correspondant aux plans (002) est égale à $I^d(002)=1608$ ceci est en accord avec les travaux de M.M. Millet et col. [1]. Une estimation de l'indice d'orientation préférentielle pour les plans (002) de la phase M2, donne le calcul suivant :

$$n_{O,P} = 1608 / 1881 = 0.885 \quad (0.885 > \text{à la valeur standard})$$

Les résultats de cette estimation sont schématisés sur la figure 3-5. Ils montrent bien que la phase M2 dans Mo-V-Te-Pd-O est fortement texturée. Les statistiques de la figure 3-5, montrent 46.5% de phase M2 contre 38.6% du mélange hexagonal ($h\text{-MoO}_3 + V_{0.12}\text{Mo}_{0.88}\text{O}_{2.94}$), et 14.9% des traces de $\alpha\text{-MoO}_3$.

La figure 3-5 et le tableau 3-3 font appel aux données du fichier de Hanawalt (Eva-2007), où les phases sont regroupées par classement décroissant.

D'après les données du tableau 3-3 :

- ✓ La première raie intense, située à $2\theta=28,348^\circ$ avec $I^{100\%}$, correspond aux plans 560 de la phase M2 hexagonale.
- ✓ La deuxième raie, classée en deuxième position dans l'ordre décroissant d'intensité, est située à $2\theta=22,29^\circ$ et correspond aux plans (002) de la phase M₂ hexagonale.
- ✓ La troisième raie intense située à $2\theta=9,63^\circ$ de périodicité (100) et de hauteur relative égale à 83% est classée en troisième position et correspond à un mélange de deux phases hexagonales : $h\text{-MoO}_3$ et $V_{0.12}\text{Mo}_{0.88}\text{O}_{2.94}$, la distance commune entre les plans réticulaires est égale à $d_{100}=9,16\text{\AA}$ (raie cristallographiquement pure), est liée à un système cristallin hexagonal et possédant un ensemble de paramètres différents.

Tableau 3-3 : Attribution du logiciel EVA-2007 des intensités DRX du Mo-V-Te-Pd-O établies par valeurs décroissantes de $\langle d_{hkl} \rangle$ (les lignes noircies correspondent aux trois raies les plus intenses).

Angle 2-Théta (°)	d(Å)	Intensité (count)	I %
9,638	9,1695	1561	83
16,784	5,27794	378	20,1
17,702	5,00629	602	32
19,472	4,55498	448	23,8
22,291	3,98505	1608	85,5
25,963	3,42908	1023	54,4
28,348	3,14581	1881	100
29,438	3,03174	826	43,9
45,435	1,99461	330	17,6

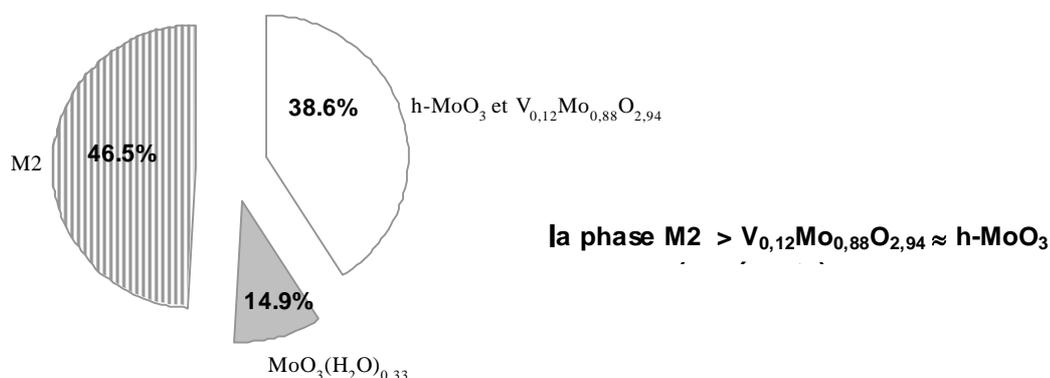


Figure 3-5 : Estimation des concentrations relatives des phases dans l'échantillon multiphasique Mo-V-Te-Pd-O selon la méthode du classement d'intensité de Hanawalt.

Le micrographe de la figure 3-4 (agrandissement $\times 350$), réalisée sur un échantillon du catalyseur multiphasique Mo-V-Te-Pd-O calciné et prétraité, montre une surface hétérogène formée de particules de forme et de taille différentes (entre 10-125 μ).

II.1.c. Catalyseur multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O

Le diffractogramme RX du solide Mo-V-Sb-Pd-O (figure 3-6) permet d'identifier quatre phases tout à fait similaires à celles observées pour l'échantillon multiphasique au tellure :

- ✓ Le mélange de phases hexagonales V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94}+ h-MoO₃,
- ✓ Des traces de α -MoO₃-0,33.H₂O orthorhombique,
- ✓ La phase M2 ($2\theta = 22,291^\circ$; $d = 3,98505 \text{ \AA}$) de symétrie hexagonale et de stoechiométrie théorique M₂Sb_{0,66}O_{6,66} avec M = Mo+V [29].

Les diffractogrammes RX des deux solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O présentent des similitudes mais également des différences :

- Similitudes : présence de phases orthorhombiques et hexagonales avec la coexistence des deux variétés de trioxyde de molybdène h-MoO₃ et α-MoO₃·0,33.H₂O. La phase h-MoO₃ se forme aux basses températures (200°C < T° < 250°C) et la phase α-MoO₃(H₂O)_{0,33} orthorhombique plus stable est obtenue à partir de la transformation sous air de h-MoO₃ au dessus de 340°C (c.f. §III.2.a, chapitre 1).
- Différences : intensités relatives des pics. Pour le solide à l'antimoine, contrairement à celui au tellure, la raie de diffraction la plus intense (intensité relative de 100%), située à 2θ=9,57° correspond aux plans de diffraction (100) de la structure hexagonale (V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94} et/ou h-MoO₃). En présence de l'antimoine, on note une nette diminution de la raie principale de la phase M2 (observée sur le diffractogramme du solide au tellure à 2θ = 28,34°/d₅₆₀ = 3,14Å avec une intensité relative de 100%). Cette diminution traduit un changement d'orientation préférentielle. Par ailleurs, si pour certaines raies, les angles de diffraction et largeurs des pics à mi-hauteur restent quasiment inchangés lorsqu'on remplace Te par Sb, la raie (560) subit des modifications, en devenant moins large à mi-hauteur en présence de Sb. Cette évolution, liée à l'incorporation de l'antimoine, peut être attribuée à la distorsion de la phase M2 hexagonale suivant l'orientation spatiale des plans (560).

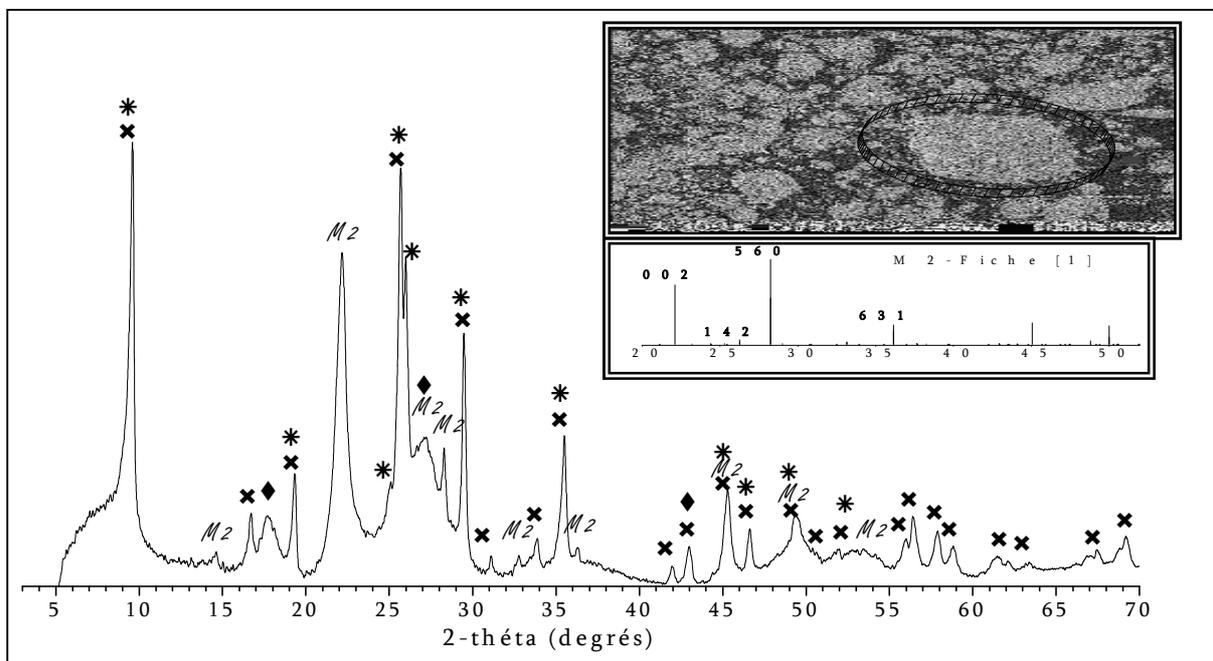


Figure 3-6 : Diffractogramme RX (25°C) et cliché MEB obtenus du catalyseur calciné Mo-V-Sb-Pd-O et la fiche M2 construite par J. M. Millet et col. [1]. (x) V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94} hexagonale (JCPDS :081-2414). (*) h-MoO₃ hexagonale (JCPDS -021-0569). (◆) α-MoO₃·0,33.H₂O orthorhombique (JCPDS -087-1204). (M2) phase hexagonale de sous-stoechiométrie théorique M₂Sb_{0,66}O_{6,66}(M=Mo+V) [1].

La figure 3-7 donne une estimation des concentrations relatives des différentes composantes du solide multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O. La présence de l'antimoine favorise les structures hexagonales métastables (52.92% de $V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94} + h-MoO_3$) au détriment des structures stables (39.19% M2 et 7.88% $\alpha-MoO_3$) privilégiées en présence du tellure.

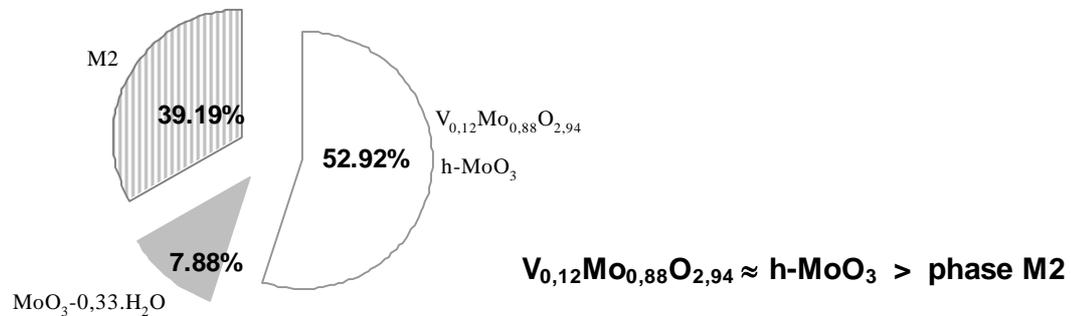


Figure 3-7 : Estimation des concentrations relatives des phases dans l'échantillon multiphasique Mo-V-Sb-Pd-O selon la méthode du classement d'intensité de Hanawalt (les raies les plus intenses).

La microscopie électronique à balayage (agrandissement $\times 350$) montre, pour le solide polyphasique Mo-V-Sb-Pd-O (figure 3-6), une morphologie semblable à celle du catalyseur multiphasique au tellure Mo-V-Te-Pd-O (figure 3-4) avec une surface hétérogène formée de particules de forme et de taille différentes. Il apparaît à la surface des deux échantillons, une grosse cristallite avec une surface non lisse poreuse. Selon la littérature [20] la présence des pores après calcination sur une surface, est due au départ de traces d'ammoniac ($NH_{3\text{gazeux}}$) provenant des ions NH_4^+ résiduels qui n'ont pas été éliminés par le lavage et la calcination.

II.1.d. Catalyseur multiphasique Mo-V-W-Pd-O

La figure 3-8 illustre le diffractogramme RX et le micrographe obtenus avec l'échantillon Mo-V-W-Pd-O de formulation catalytique théorique $Mo_1V_{0,4}W_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$.

L'allure du diffractogramme de l'échantillon multiphasique à base de tungstène est assez complexe ; les raies sont larges et se présentent sous forme de massifs composés de plusieurs pics. Leur indexation révèle un matériau polyphasique comportant, comme les matériaux étudiés précédemment, quatre phases cristallographiques.

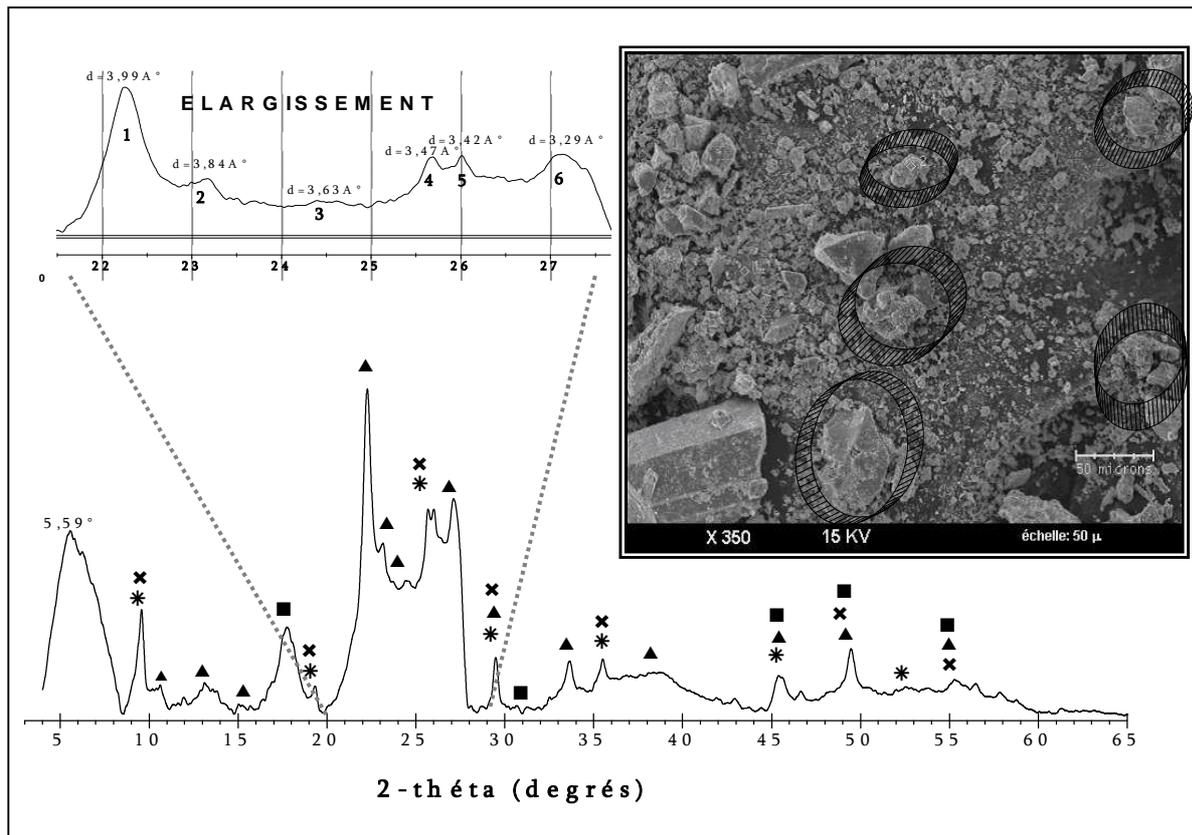


Figure 3-8 : Diffractogramme RX (à 298 K) du catalyseur calciné Mo-V-W-Pd-O et son micrographe ($\times 350$). Elargissement du domaine DRX : $2\theta=20^{\circ}$ - 28° . (✕) $V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94}$, oxyde de Molybdène-vanadium; Hexagonale; JCPDS : 081-2414. (*) h-MoO₃, oxyde de molybdène; Hexagonale; JCPDS: 021-0569. (▲) Mo_{9,35}W_{1,65}O₃₂, oxyde de Molybdène-tungstène ; Monoclinique; JCPDS : 073-2198 (voir Partie Annexe). (■) γ -V₂O₅, oxyde de vanadium; Orthorhombique; JCPDS : 085-2422

Parmi les phases, nous retrouvons les phases hexagonales observées en présence du tellure et de l'antimoine : $V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94}$ et h-MoO₃. Cependant, contrairement aux diffractogrammes précédents, il ne montre aucun signal caractérisant la phase M2. L'absence de cette phase, de composition théorique $M_2X_{0,66}O_{6,66}$ (avec $M = (Mo+V)$ et où X est supposé être W), s'expliquerait par la taille du complexe aqueux $[W_{12}O_{40}]^{10-}$ présent dans la sphère de coordination (cf. mécanisme réactionnel de la préparation slurry).

Pour ce système, la raie la plus intense du spectre ($I=100\%$) est situé à $2\theta = 22,21^{\circ}$ et la raie classée troisième par ordre décroissant d'intensité ($I=48,6\%$) est positionnée à $2\theta = 27^{\circ}$. Ces deux raies correspondent respectivement aux plans (010) et (311) avec des distances réticulaires $d_{010}=3,99\text{\AA}$ et $d_{311}=3,29\text{\AA}$ (tableau 3-4) ; elles sont caractéristiques de l'oxyde Mo_{9,35}W_{1,65}O₃₂ de structure monoclinique(avec Mo/W=5.66), qui est une phase de Magnéli [38] riche en molybdène.

Tableau 3-4 : Paramètres de réflexions : $2\theta_{hkl}$, d_{hkl} et intensité relative (I%) des raies les plus intenses du spectre DRX du système Mo-V-W-Pd-O (les lignes grisées correspondent aux raies les plus intenses).

Angle 2-Theta (°)	d (Å)	Intensité (count)	I%
9,60	9,20141	1968	43,7
17,75	4,99193	1381	30,7
22,21	3,99825	4500	100
23,09	3,84899	2026	45
24,49	3,63091	1339	29,8
25,61	3,47535	2348	52,2
26,00	3,42435	2360	52,4
27,06	3,29172	2187	48,6

Contrairement aux deux échantillons précédents, l'échantillon au tungstène présente, dans les domaines $2\theta=15-20^\circ$ et $2\theta=45-60^\circ$, des raies caractéristiques de l'oxyde libre V_2O_5 de structure orthorhombique (JCPDS 085-2422). La raie d'intensité relative 30,7% située à $2\theta=17,75^\circ$ ($d_{200} = 4,99\text{Å}$) (tableau 3-4), est théoriquement la raie la plus intense de la phase V_2O_5 . La présence de cet oxyde à l'état libre peut être liée à l'absence de la phase M2 dans cet échantillon.

Nous donnons en annexe (tableau-3-annexe), toutes les caractéristiques cristallographiques des phases pures identifiées dans Mo-V-W-Pd-O.

En utilisant les intensités relatives des raies de diffraction (tableau 3-4), nous avons donné, sur la figure 3-9, une estimation des concentrations relatives des différentes phases constitutives de l'échantillon Mo-V-W-Pd-O. La phase de Magnéli de composition stœchiométrique $Mo_{9,35}W_{1,65}O_{32}$, est la plus présente, elle représente 54.68% de la composition du solide.

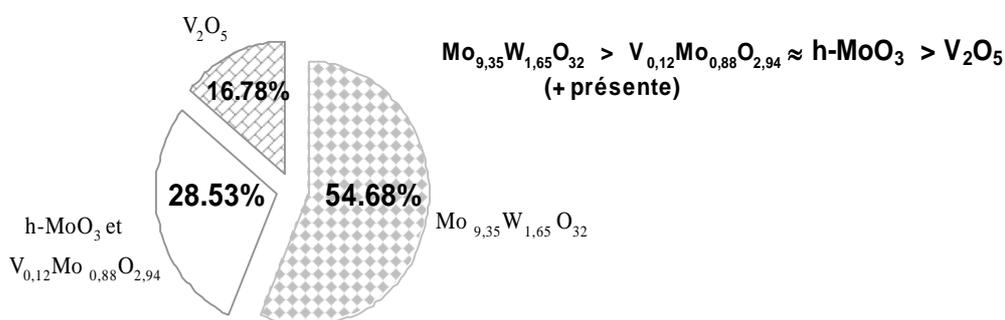


Figure 3-9 : Estimation des concentrations relatives des phases dans l'échantillon multiphasique Mo-V-W-Pd-O selon la méthode du classement d'intensités de Hanawalt (les raies les plus intenses).

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Le micrographe (agrandissement $\times 350$) de l'échantillon multiphasique Mo-V-W-Pd-O (figure 3-8), enregistré dans les conditions similaires à celles des micrographes de Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O, montre une surface hétérogène présentant des agglomérats de tailles différentes. On observe, de manière plus précise, des agrégats (indexés par des cercles) composés de minuscules cristaux soudés entre eux et dont l'aspect est du type « rose de sable » ceci est en accord avec certaines observations reportées dans la littérature [39]. Cette morphologie est attribuée, selon les travaux de la littérature, à un empilement d'oxydes métalliques mixtes ou à l'association de plusieurs oxydes métalliques. Une seconde morphologie est attribuée à des cristallites sous forme de polyèdres irréguliers et une troisième morphologie à des agrégats allongés sous forme d'aiguilles de section hexagonale. Ces trois morphologies viennent probablement expliquer la coexistence des trois différentes structures (monoclinique, hexagonale et orthorhombique).

Conclusions des analyses DRX.

A partir des analyses DRX des systèmes multiphasiques Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O, nous pouvons conclure que :

- *Tous les échantillons sont polyphasiques,*
- *Les échantillons au tellure et à l'antimoine sont bien cristallisés, en revanche, le catalyseur Mo-V-W-Pd-O présente une faible cristallinité,*
- *Les échantillons au tellure et à l'antimoine présentent des similitudes. La présence de ces deux éléments conduit majoritairement à la formation de la phase M2 de structure hexagonale et aux phases $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$ et $h-MoO_3$ de symétrie hexagonale. L'incorporation du tellure oriente préférentiellement vers une phase M2 tandis que celle de l'antimoine oriente préférentiellement vers la formation des structures hexagonales $h-MoO_3$ et $V_{0.12}Mo_{0.88}O_{2.94}$,*
- *Contrairement au tellure et à l'antimoine, le tungstène inhibe totalement la formation de la phase M2 dans l'échantillon Mo-V-W-Pd-O. Il semblerait donc que le vanadium, le molybdène et le tungstène ne peuvent coexister dans une même structure cristallographique à cause probablement de la taille du complexe aqueux. Dans cet échantillon (Mo-V-W-Pd-O), le tungstène semble être totalement incorporé dans la structure monoclinique de la phase de Magnéli $Mo_{9.35}W_{1.65}O_{32}$,*
- *L'absence des oxydes libres des éléments Te, Sb et W, laisse supposer que ces éléments sont entièrement insérés dans une structure,*
- *La présence de l'oxyde V_2O_5 à l'état libre, uniquement dans le cas de Mo-V-W-Pd-O, serait probablement liée à l'absence de la phase M2 dans cet échantillon,*
- *Le palladium, présent en proportion très faible dans les trois échantillons, n'est pas détecté ; il est soit très dispersé dans le solide, soit incorporé dans l'une des structures détectées.*

II. 2. Analyse par Spectroscopies Raman et Infrarouge

II. 2. 1. Analyse par spectroscopie Laser-RAMAN (LRS)

Le tableau 3-5 regroupe quelques données de la littérature qui nous serviront de référence pour l'interprétation de nos résultats. Il s'agit des bandes Raman typiques des composés : α -MoO₃ ; γ -V₂O₅ et WO₃ observées par plusieurs auteurs [40-49]. Les bandes Raman caractéristiques des précurseurs purs (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (HMA), Sb₂O₃, H₆TeO₆ (acide tellurique) et Nb₂O₅ que nous avons obtenues dans ce travail sont également reportées dans ce tableau. Les spectres des précurseurs purs sont donnés sur la figure-1-annexe.

Tableau 3-5 : Bandes Raman de : α -MoO₃ ; γ -V₂O₅ ; WO₃ ; (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O(HMA) ; Sb₂O₃ et H₆TeO₆; selon nos résultats et ceux de la littérature.

<i>Composé</i>	<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Attribution de la vibration</i>	<i>Référence</i>
α -MoO ₃	993 , 995 ti 812 , 815 maxi 660 mi 365 , 380 mi 328 , 340 fi 274, 285, 290 mi 228, 245 fi	v (Mo=O) v (Mo-O-Mo) v (O-Mo ₃) un oxygène partagé δ (M=O) δ (O-Mo ₃) δ (Mo-O ₃) δ (Mo-O-Mo)	[40, 41]
V ₂ O ₅	993 ti 706 ti 528 mi 403- 482 fi 305 ,308 fi 284 mi 146 maxi	v (V=O) v (V-O-V) v (V-O-V) v (V-O-V) ; δ (V=O) δ (V-O) δ (V-O-V) δ (V-O)	[40, 42-44]
WO ₃	825-930 ou 980-1000 fi 805 maxi 715 ti 572 fi 324 mi 270 , 324 ti 130,180 fi	v _{symétrique} (W=O) v _{assymétrique} (W=O) v (W-O-W) δ (W=O) δ (W=O) δ (W-O-W) δ (W-O-W)	[45, 46]
HMA (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ . 4H ₂ O	937 maxi 894 ti 367 mi 224 ti	v (NH ₄ ⁺Mo=O) v (Mo-O-Mo.....NH ₄ ⁺) δ (NH ₄ ⁺Mo=O) δ (Mo-O-Mo.....NH ₄ ⁺)	Figure-1-annexe
Sb ₂ O ₃	975, 1030 maxi 600 fi 435 mi 236 maxi	v (Sb=O) v (O-Sb ₃) un oxygène partagé δ (Sb=O) δ (O-Sb ₃) un oxygène partagé	Figure-1-annexe
H ₆ TeO ₆ (acide tellurique)	666 maxi 422 fi 390 fi 369 fi	v (HO-Te ₃) v (Te-O-Te) δ (HO-Te ₃) δ (Te-O-Te)	Figure-1-annexe

v : vibration d'élongation; **δ** : vibration de déformation; **maxi** : la plus intense du spectre; **ti** : très intense ; **mi** : moyennement intense ; **fi** : faiblement intense

Pour chaque échantillon, nous avons examiné l'influence de la puissance du rayonnement laser sur le comportement de l'échantillon. Le contrôle de la puissance du rayonnement Laser est possible grâce à l'utilisation de filtre noté Dn ($0.3 < n < 4$). En général, aucun signal n'est observé en présence du plus petit filtre D4 (< 0.1 mW). Beaucoup de spectres se présentent sous forme de bandes larges dues à une addition de résonance Raman, c'est pourquoi, seuls les résultats jugés intéressants et obtenus avec des filtres qui répondent à l'excitation Raman seront exploités.

Les spectrogrammes de diffusion Raman ($\lambda = 532.19$ nm) de l'échantillon de référence Mo-V-O et des échantillons Mo-V-Me-Pd-O (Me=Te, Sb, W) sont reportés sur les figures 3-10 à 3-12.

1. Mo-V-O.

L'indexation du spectre Raman de l'échantillon Mo-V-O (figure 3-10), en présence du filtre le plus fort montre la présence de bandes intenses et moyennement intenses caractéristiques des vibrations de déformation et/ou d'élongation situées à : $247,7\text{cm}^{-1}$ [$\delta(\text{Mo-O-Mo})$], 898cm^{-1} [$\nu(\text{Mo=O})$], 980cm^{-1} [$\nu(\text{V=O})$], $695,7\text{cm}^{-1}$ [$\nu(\text{V-O-V})$] elles sont attribuées aux structures ammoniaquées respectives: $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ et $(\text{NH}_4)_{14}\text{H}_{14}\text{Mo}_{37}\text{O}_{112}$. En l'absence de filtre on note une évolution dans l'allure du spectre avec un déplacement des positions spectrales et un changement dans l'intensité relative des bandes de vibrations. Par exemple, l'intensité de la bande située vers $142,8\text{cm}^{-1}$, attribuée à la vibration de déformation $\delta(\text{V-O})$, subit une augmentation considérable. Ces résultats nous semblent assez complexes et difficiles à interpréter. Cependant, nous pourrions attribuer l'évolution du spectre à un changement de structure suite à la décomposition des phases ammoniaquées et au départ de NH_3 causés par l'impact du rayonnement Laser.

2. Mo-V-Me-Pd-O (Me = Te ou Sb).

L'incorporation du tellure ou de l'antimoine dans l'échantillon de base conduit aux deux spectres de diffusion Raman de la figure 3-11 enregistrés sans filtres. Les solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O présentent plusieurs bandes de vibration situées aux nombres d'ondes: 142cm^{-1} , $196,3\text{cm}^{-1}$, $197,8\text{cm}^{-1}$, 281cm^{-1} , 407cm^{-1} , $408,2\text{cm}^{-1}$, 466cm^{-1} , $475,5\text{cm}^{-1}$, $528,41\text{cm}^{-1}$, $691,16\text{cm}^{-1}$, $695,7\text{cm}^{-1}$, 855cm^{-1} , $822,24\text{cm}^{-1}$, 987cm^{-1} et 998cm^{-1} . De plus, en dessous de $197,8\text{cm}^{-1}$, une bande fine de forte intensité domine les deux spectres, et au dessus de $197,8\text{cm}^{-1}$ et jusqu'à $691,16\text{cm}^{-1}$, les spectres ne présentent que des bandes de très faible intensité, hormis la bande à 855cm^{-1} qui possède une intensité notable. Les oxydes TeO_3 et Sb_2O_3 ne sont pas observés ce qui est en accord avec la DRX. L'indexation des deux spectres expérimentaux de diffusion Raman conduit à :

- ◆ La bande à 142cm^{-1} qui correspond à un mouvement de déformation $\delta(\text{V-O})$ appartenant à la phase M2
- ◆ Les bandes $196,3$ et $197,8\text{cm}^{-1}$ associées à la vibration de déformation $\delta(\text{Mo-O-Mo})$ de la phase M2 et/ou de la phase MoO_3

- ◆ La bande à 281 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation angulaire $\delta(\text{Mo-O}_3)$ de la phase M2 et/ou de la phase MoO_3 ; elle est aussi attribuée à la vibration de déformation $\delta(\text{V-O-V})$ appartenant à la phase M2
- ◆ Les deux bandes situées à 407 et 408.2 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration de déformation $\delta(\text{V=O})$ de la phase M2
- ◆ Les bandes à 466 ; 475.5 et 528.41 cm^{-1} correspondent à un mouvement d'élongation $\nu(\text{V-O-V})$ appartenant à la phase M2
- ◆ Les bandes 691.16 et 695.7 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation $\nu(\text{V-O-V})$ de la phase M2, et pourraient correspondre à la vibration $\nu(\text{Te-O})$ appartenant à la phase M2 dans l'échantillon au tellure
- ◆ La paire de bandes 855 et 822.24 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ de la phase M2 et/ou de la phase MoO_3
- ◆ Les bandes de haute fréquence situées à 987 et 998 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation $\nu(\text{Mo=O})$ appartenant à la phase M2 et/ou à la phase MoO_3

La présence de toutes ces bandes, caractéristiques des phases M2 et/ou de l'oxyde de molybdène MoO_3 , semble aller dans le sens de nos analyses DRX. Pour l'échantillon contenant le tellure, des bandes, situées à $890\text{-}898\text{ cm}^{-1}$ et à 495 cm^{-1} (figure-2-annexe) et observées en présence des filtres, disparaissent quand la puissance du Laser augmente; elles correspondraient à un mouvement d'élongation symétrique $\nu(\text{Mo-O-V})$ de la phase métastable $\text{V}_{0.12}\text{Mo}_{0.88}\text{O}_{2.94}$ [18, 47] qui aurait subi une décomposition sous l'effet du rayonnement laser de forte puissance.

3. Mo-V-W-Pd-O.

Pour l'échantillon au tungstène, les spectres Raman (figure 3-12) restent très complexes et difficiles à exploiter et ce quelle que soit la puissance du laser utilisée. Aux filtres *D1* et *D0,6*, les bandes sont larges et mal résolues; ceci est probablement dû à une additivité des résonances apparue lors de l'analyse. En effet, la diffusion de la lumière Laser-Raman dans un mélange de composés peut conduire à des bandes larges formées de plusieurs signaux qui se superposent ou se combinent [48]. Cependant, des bandes moyennement intenses sont distinguées avec les filtres *D1* et *D0.6* autour de 980 cm^{-1} . D'après des études de Wachs et col. [40, 44], de telles bandes sont caractéristiques de la vibration d'élongation $\nu(\text{Mo=O})$ et/ou de la vibration d'élongation $\nu(\text{V=O})$ associées à la présence des composés MoO_3 et V_2O_5 (identifiés par DRX). Quand l'intensité du laser augmente, on note une légère évolution du spectre.

En absence de filtre, les bandes ne changent quasiment pas de position mais sont légèrement plus intenses. La partie haute du spectre de diffusion Raman est dominée par une bande intense à 817 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(\text{Mo-O-Mo})$ et qui est attribuée à l'oxyde MoO_3 ; la bande 984 cm^{-1} , associée au mode de vibration d'élongation $\nu(\text{Mo=O})$ et/ou $\nu(\text{V=O})$, est caractéristique des oxydes MoO_3 et V_2O_5 . Le pic, localisé à 710 cm^{-1} , est attribué à la vibration $\nu(\text{V=O})$ de la phase V_2O_5 et le pic à 279 cm^{-1} est associé à $\delta(\text{Mo-O}_3)$ ou à $\delta(\text{V-O-V})$ dans les oxydes MoO_3 et V_2O_5 . La dernière bande située à 141 cm^{-1} est purement caractéristique de la vibration $\delta(\text{V-O})$ de V_2O_5 . Sur nos spectres Raman, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de bande de vibration $\nu(\text{W=O})$ caractéristique de la phase de Magnéli $\text{Mo}_{9.35}\text{W}_{1.65}\text{O}_{32}$ (observée par DRX). Celle-ci apparaîtrait, selon Wachs et col. [45], entre 817 et 984 cm^{-1} .

Les nouvelles conditions d'analyse sans filtre n'améliorent pas l'allure du spectrogramme, les bandes se superposent toujours et nous n'observons pas clairement tous les modes de vibrations de chaque phase en raison de cette superposition aux nombres d'ondes élevés. En accord avec les travaux de G. Mestl et col. [34]; de René Poilblanc et François Crasnier [48] cette interaction de bandes est responsable en partie des effets harmoniques produits par le spectromètre sur cet échantillon est due à la composition de l'échantillon comportant plusieurs éléments et à sa faible cristallinité.

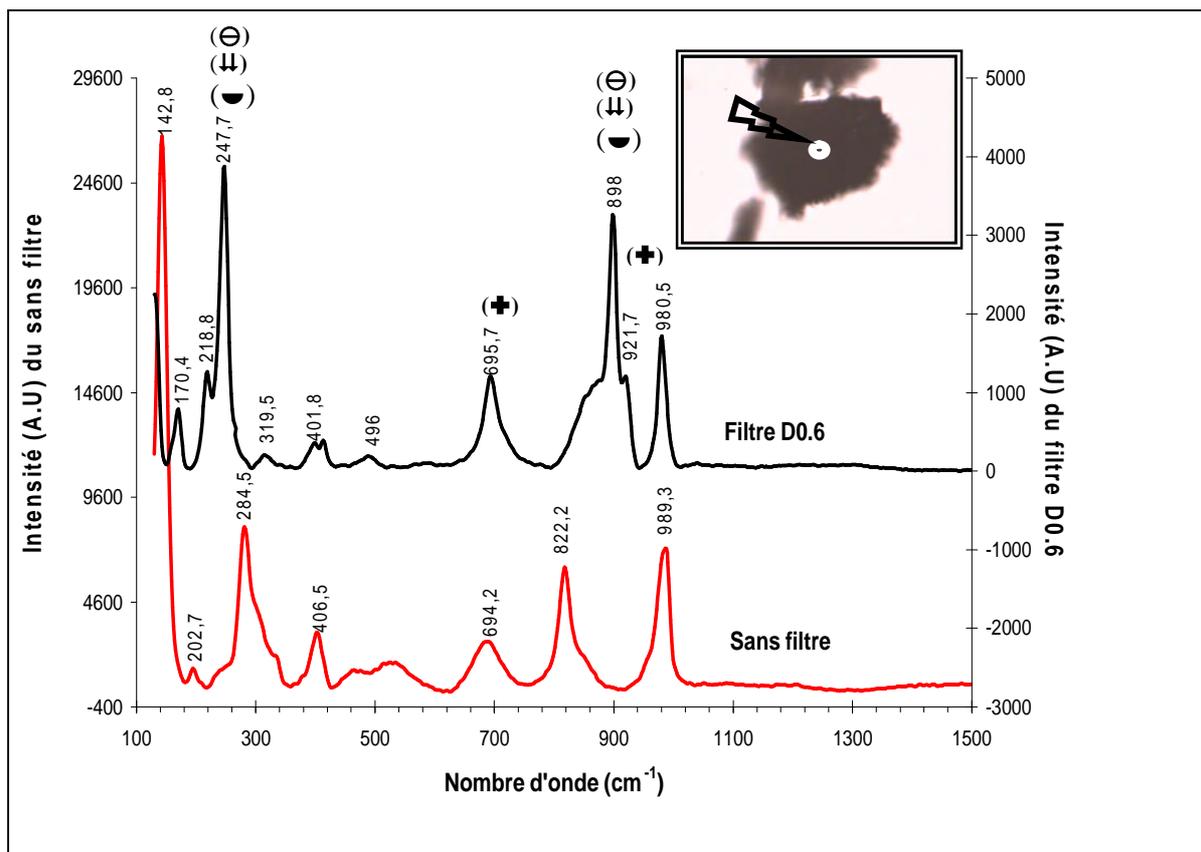


Figure 3-10 : Cartographie et spectres Raman d'un grain du composé de référence Mo-V-O (D0,6= 1,05mW et sans Filtre= 4,06mW}. (⊖) $(\text{NH}_4)_8(\text{Mo}_{10}\text{O}_{34})$ (⊕) $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})$; (⊕) $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de symétries triclinique; (⊖) $(\text{NH}_4)_{14}\text{H}_{14}\text{Mo}_{37}\text{O}_{112}$ de symétrie monoclinique.

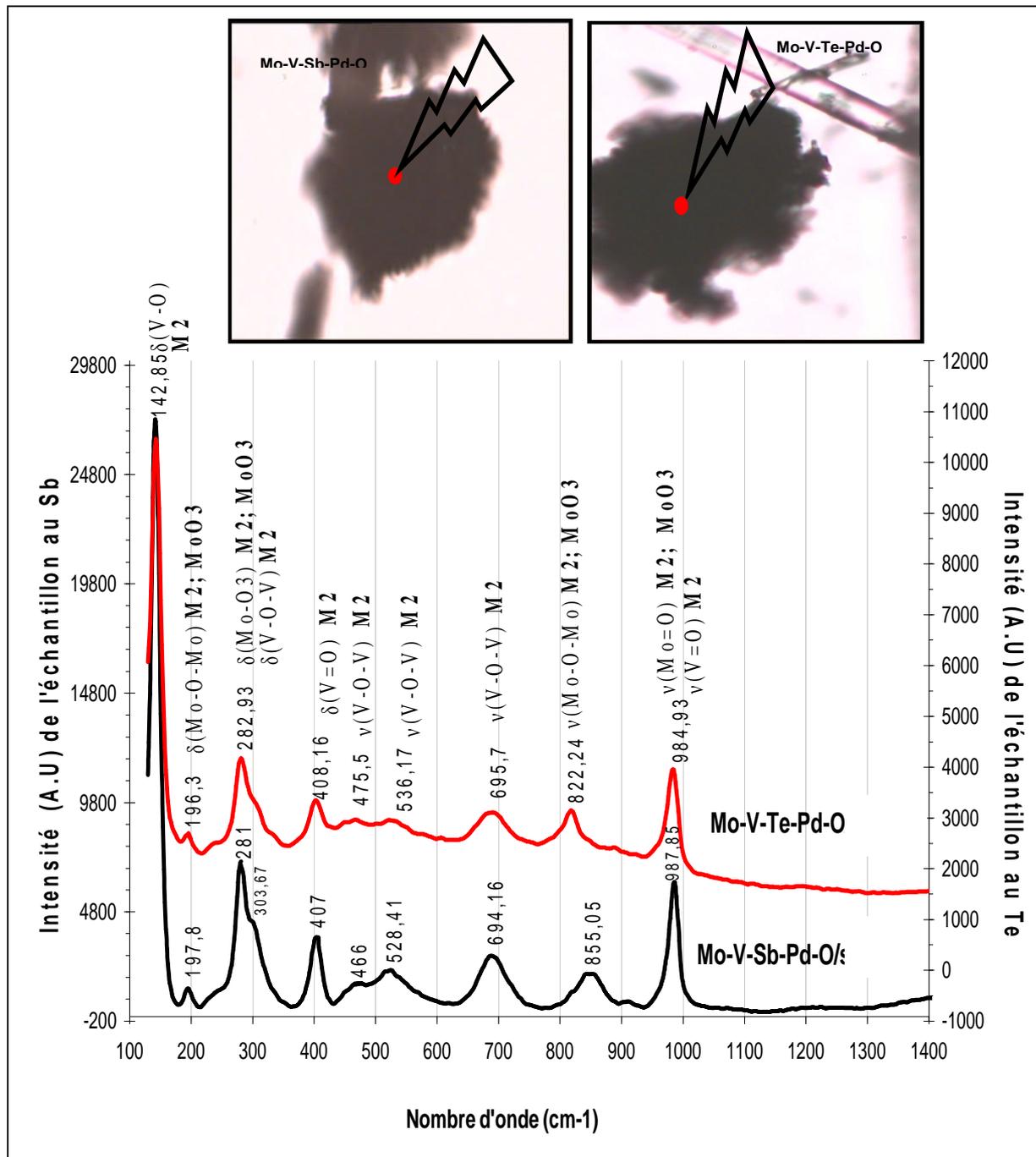


Figure 3-11 : Cartographies et spectres Raman de deux grains de Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O (les 02 spectres sont sans Filtre avec la puissance du laser à la sortie de l'émetteur=4,06mW). (M2) l'oxyde mixte M2 et (MoO₃) le trioxyde de molybdène.

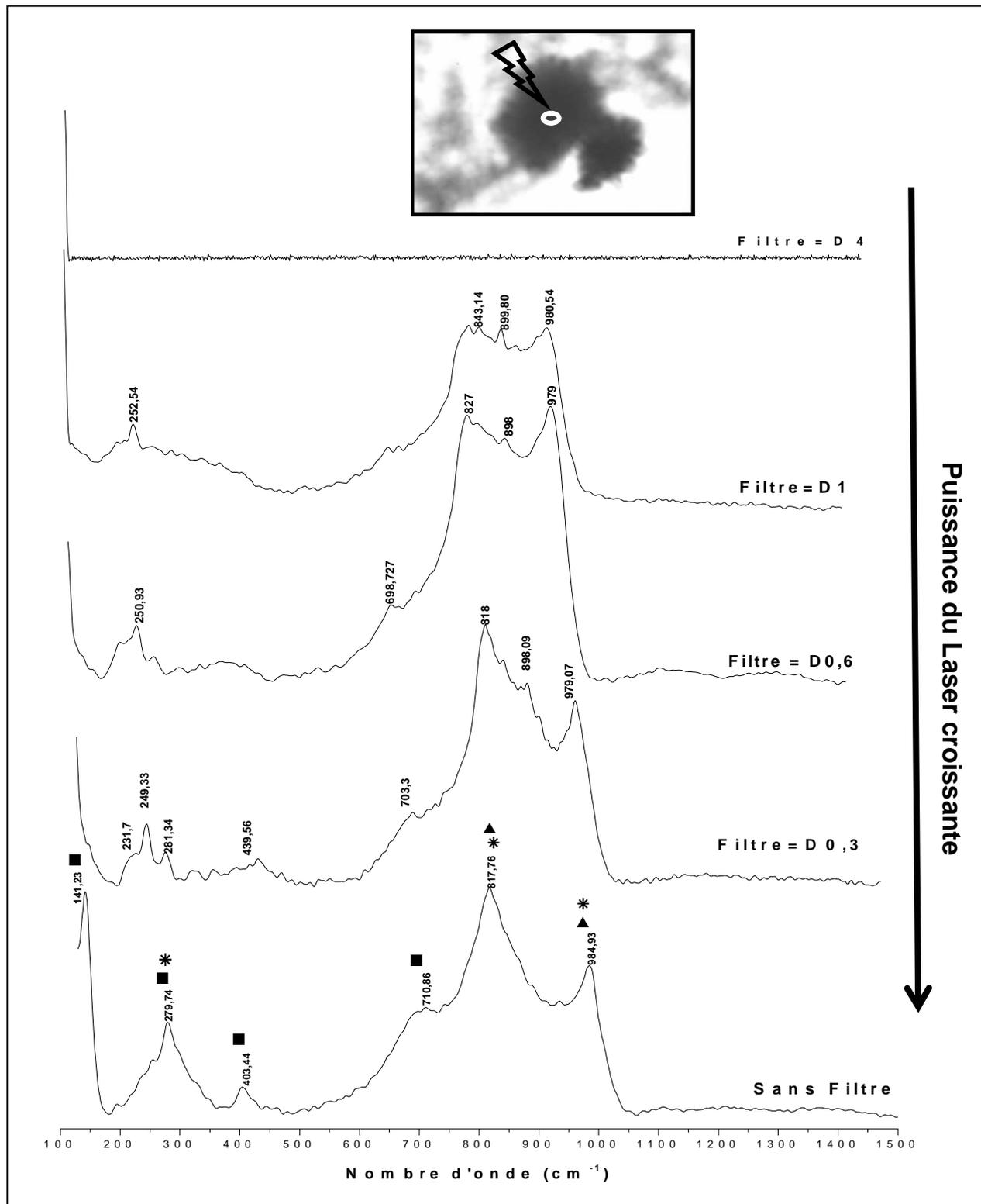


Figure 3-12 : Cartographie Raman d'un grain du catalyseur Mo-V-W-Pd-O calciné et ses spectres Raman obtenus avec différents filtres-Laser. Puissance Laser à la sortie des filtres : D4 < 0,1 mW ; D1 = 0,33mW ; D0,6 = 1,05mW ; D0,3 = 2,07mW ; Sans Filtre = 4,06mW. (*) trioxyde de molybdène. (▲) phase $\text{Mo}_{9,35}\text{W}_{1,65}\text{O}_{32}$. (■) phase V_2O_5 .

Conclusion des analyses Raman :

Les analyses Raman sont en accord avec les résultats DRX. Elles mettent en évidence la présence de bandes de vibration associées aux différentes phases détectées en DRX. Une évolution des profils des spectrogrammes est observée quand l'intensité du rayonnement Laser augmente ; elle est probablement liée à une évolution de structure et/ou à la décomposition des phases présentes dans l'échantillon analysé.

- *Pour le système de base Mo-V-O, l'évolution du spectre a été interprétée par la décomposition, sous l'effet du Laser, des phases ammoniacuées métastables.*
- *Les spectres Raman des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O (Me= Te, Sb), enregistrés sans filtre, sont similaires ; ils présentent diverses bandes attribuées aux phases stables : M2 (hexagonale) et MoO₃. La phase métastable V_{0,12}Mo_{0,88}O_{2,94}, observée en présence des filtres D2 et D1 (faible excitation), disparaît en absence du filtre (forte excitation) suite à sa destruction par le rayonnement Laser.*
- *Le catalyseur Mo-V-W-Pd-O a révélé la présence de bandes très larges, particulièrement vers les nombres d'onde élevés. Elles correspondent à un mélange assez complexe de composés et seraient constituées de plusieurs bandes qui se superposent et interagissent les unes sur les autres. Cette interaction de bandes rappelle et rejoint celle observée avec les pics de la DRX que nous avons attribuée à la faible cristallinité du solide.*

II. 2. 2. Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouge en absorption du solide de base Mo-V-O et des trois échantillons Mo-V-Me-Pd-O (Me = Te, Sb, W) ont été enregistrés à la température ambiante (figure 3.13). Le tableau 3-6 donne les positions des bandes, les attributions des vibrations et les phases observées.

Le tableau 3-7 rassemble les différentes régions spectrales dans le domaine infrarouge situées entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec les bandes de vibration correspondantes (en s'appuyant sur les différentes data bases IR [49]).

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-6 : Positions des bandes et identification des vibrations obtenues après indexation des spectres IR de Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O.

Catalyseurs	Nombre d'onde ou domaine spectral (cm ⁻¹)	Type de vibration Infrarouge et attribution des phases
Mo-V-O	580..... 619 ; 674..... 869 ; 898..... 977..... 1384 ; 1403..... 1612..... 2852 ; 2921..... 3461..... 3710 ; 3777.....	$\nu(V=O) \Rightarrow (NH_4)_6V_{10}O_{28}.6H_2O$ $\nu(V-O-V)$ assymétrique $\Rightarrow (NH_4)_6V_{10}O_{28}.6H_2O$ $\nu(Mo-O-Mo)$ assymétrique $\Rightarrow (NH_4)_2(Mo_4O_{13})$; $(NH_4)_8(Mo_{10}O_{34})$ et $(NH_4)_{14}H_{14}Mo_{37}O_{112}$ $\nu(Mo=O)$ assymétrique $\Rightarrow (NH_4)_2(Mo_4O_{13})$; $(NH_4)_8(Mo_{10}O_{34})$ et $(NH_4)_{14}H_{14}Mo_{37}O_{112}$ $\delta(O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Constitution $\delta(H-O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Cristallisation $\nu(N-H)$ de NH_3 $\nu(O-H)$ liés \Rightarrow hydratation de Constitution $\nu(O-H)$ isolés \Rightarrow hydratation de Cristallisation
Mo-V-Te-Pd-O	349..... 588..... 858 ; 909..... 978..... 1383 ; 1411..... 1614..... 2922.....	$\nu(Mo-OH)$; $\nu(V-OH)$; $\nu(Te-OH) \Rightarrow M2$; MoO_3 $\nu(V=O) \Rightarrow M2$ $\nu(Mo-O-Mo)$ assymétrique $\Rightarrow M2$; MoO_3 $\nu(Mo=O)$ assymétrique $\Rightarrow M2$; MoO_3 $\delta(O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Constitution $\delta(H-O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Cristallisation $\nu(N-H)$ de NH_3
Mo-V-Sb-Pd-O	340 ; 375 ; 425..... 575..... 860..... 1381..... 1631..... 1877..... 2922..... 3439.....	$\nu(Mo-OH)$; $\nu(V-OH)$; $\nu(Sb-OH) \Rightarrow M2$; MoO_3 $\nu(V=O) \Rightarrow M2$ $\nu(Mo-O-Mo)$ assymétrique $\Rightarrow M2$; MoO_3 $\delta(O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Constitution $\delta(H-O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Cristallisation $\nu(C-O)$ de CO_2 $\nu(N-H)$ de NH_3 $\nu(O-H)$ liés \Rightarrow hydratation de Constitution
Mo-V-W-Pd-O	375..... 592..... 865..... 1261..... 1384 ; 1403..... 1623..... 2922..... 3444.....	$\nu(Mo-OH)$; $\nu(V-OH)$; $\nu(W-OH) \Rightarrow MoO_3$; V_2O_5 ; $Mo_{9,35}W_{1,65}O_{32}$ $\nu(V=O) \Rightarrow V_2O_5$ $\nu(Mo-O-Mo)$ assymétrique $\Rightarrow MoO_3$ $\delta(N-H)$ de NH_3 $\delta(O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Constitution $\delta(H-O-H)$ de $H_2O \Rightarrow$ hydratation de Cristallisation $\nu(N-H)$ de NH_3 $\nu(O-H)$ liés \Rightarrow hydratation de Constitution

Tableau 3-7 : Différents domaines et positions spectraux et type de vibrations IR correspondantes (Data Base IR [49]).

Position et domaine spectral (cm^{-1})	Type de vibration Infrarouge
2000 à 2500 (asymtr.)	Bandes harmoniques
1645 (symtr.)	Vibration de déformation angulaire de l'eau ($\delta_{\text{defor}}\text{H}_2\text{O}$) (groupements hydroxyle liés par liaison hydrogène)
3500 (symtr.)	Vibration d'élongation des groupements hydroxyle liés par liaison hydrogène ($\nu_{\text{élong}}\text{H}_2\text{O}$)
3700 à 3900 (symtr.)	Vibration d'élongation des groupements hydroxyle isolés <u>et/ou</u> terminaux
3540 à 3400	Vibration d'élongation des groupements de l'ammoniac NH_3
1210 à 745	Vibration de déformation des groupements de l'ammoniac NH_3
2390 à 2240	Vibration d'élongation des groupements du dioxyde de carbone CO_2
700 à 630	Vibration de déformation des groupements du dioxyde de carbone CO_2

Symtr. : symétriques ; **asymtr.** : asymétriques ;

$\nu_{\text{élong}}$ & δ_{defor} : désignent respectivement les vibrations d'élongation et de déformation angulaire.

Les quatre échantillons étudiés après calcination présentent des bandes similaires :

- Les bandes de vibration, situées vers les hautes fréquences dans les domaines 3400 et 3800 cm^{-1} et vers les basses fréquences entre 1612 et 1623 cm^{-1} , observées sur l'ensemble des solides, sont associées aux groupements de l'eau physisorbée [37]. Ainsi, les bandes situées à 3783 cm^{-1} et à 3712 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration d'élongation $\nu_{\text{élong}}(\text{O-H})$ attribuée aux liaisons des groupements hydroxyles isolés ou terminaux de H_2O [37]. La bande située à 3439-3481 cm^{-1} est caractéristique de la vibration symétrique $\nu_{\text{élong}}(\text{O-H})$ des groupements hydroxyles liés par des liaisons hydrogène. La bande spectrale, située dans le domaine 1612-1623 cm^{-1} , est attribuée à la vibration de déformation liée aux groupements de l'eau. Dans le spectre du catalyseur au tellure les intensités des bandes de vibration d'élongation et de déformation liées aux groupements de l'eau, sont les plus faibles. Ce résultat semble suggérer que le catalyseur au Te est le solide le moins hydraté comparé aux autres solides.

- La région $300-1000\text{cm}^{-1}$ est caractéristique des vibrations des liaisons métal-oxygène : $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, $\nu(\text{V}=\text{O})$ et $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{Me})$ [24, 33, 50]. La présence de ces bandes conforte nos observations LSR. La bande de vibration $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ est détectée vers 978cm^{-1} [33] alors que la bande de vibration $\nu(\text{V}=\text{O})$ est observée dans le domaine spectral $865-909\text{cm}^{-1}$. La région spectrale $575-592\text{cm}^{-1}$ correspondrait aux bandes de vibrations $\nu(\text{V}-\text{O})$, $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ asymétrique, et probablement aux vibrations $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{Me})$ et $\nu(\text{Mo}-\text{Me})$ (Me=Te, Sb) [24, 33, 50]. Les spectres des échantillons, contenant Te, Sb ou W, révèlent deux bandes supplémentaires par rapport au spectre de Mo-V-O. Elles sont positionnées dans la région spectrale $300-400\text{cm}^{-1}$ et sont liées à la vibration $\nu(\text{Me}-\text{O})$ symétrique et asymétrique des liaisons Me-OH (Me=Te, Sb, W) [33].
- Sur le spectre de l'échantillon Mo-V-Te-Pd-O, nous observons, en plus des bandes caractéristiques de $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ et de $\nu(\text{V}=\text{O})$ attribuées surtout à la phase M2 [33], des bandes d'intensité relativement faibles situées entre 349 et 375cm^{-1} . Nous avons attribué ces bandes aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Te-O-H de la phase M2. Sur le spectrogramme du solide Mo-V-Sb-Pd-O, les bandes de très faibles intensités situées à 425 , 375 et 340cm^{-1} appartiennent, en accord avec les données de J.C Védrine et col. [51], aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison Sb-O-H, (pour notre part, de la phase M2).
- Sur le spectre du solide Mo-V-W-Pd-O, les bandes situées à 375cm^{-1} et à 298cm^{-1} pourraient être attribuées, selon la littérature [52], à la vibration d'élongation de la liaison W-O-H. La bande localisée à 592cm^{-1} est caractéristique, d'après les travaux de J.C Védrine et col. [51] à la vibration $\nu(\text{V}=\text{O})$ du composé V_2O_5 (observé par DRX). Par ailleurs, la bande de forte intensité localisée à 865cm^{-1} , correspondrait, d'après les données de la littérature publiées par K. Oshihara et col. [53], à la vibration $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ de l'oxyde MoO_3 . La vibration $\nu(\text{W}=\text{O})$ du composé $\text{Mo}_{0,35}\text{W}_{1,65}\text{O}_{32}$ est observée, par M.J. Nash et col. [54], dans le domaine spectral $500-600\text{cm}^{-1}$. Pour notre part, l'additivité des absorbances dans ce domaine de faibles nombres d'ondes, enregistrée sur l'ensemble de nos spectres, ne nous permet pas de faire clairement cette observation. Les bandes, situées entre 2000 et 2500cm^{-1} , correspondent aux effets harmoniques ; ces effets étant observés uniquement dans l'échantillon au W et confortent les harmoniques observées en spectroscopie Raman dans cet échantillon.

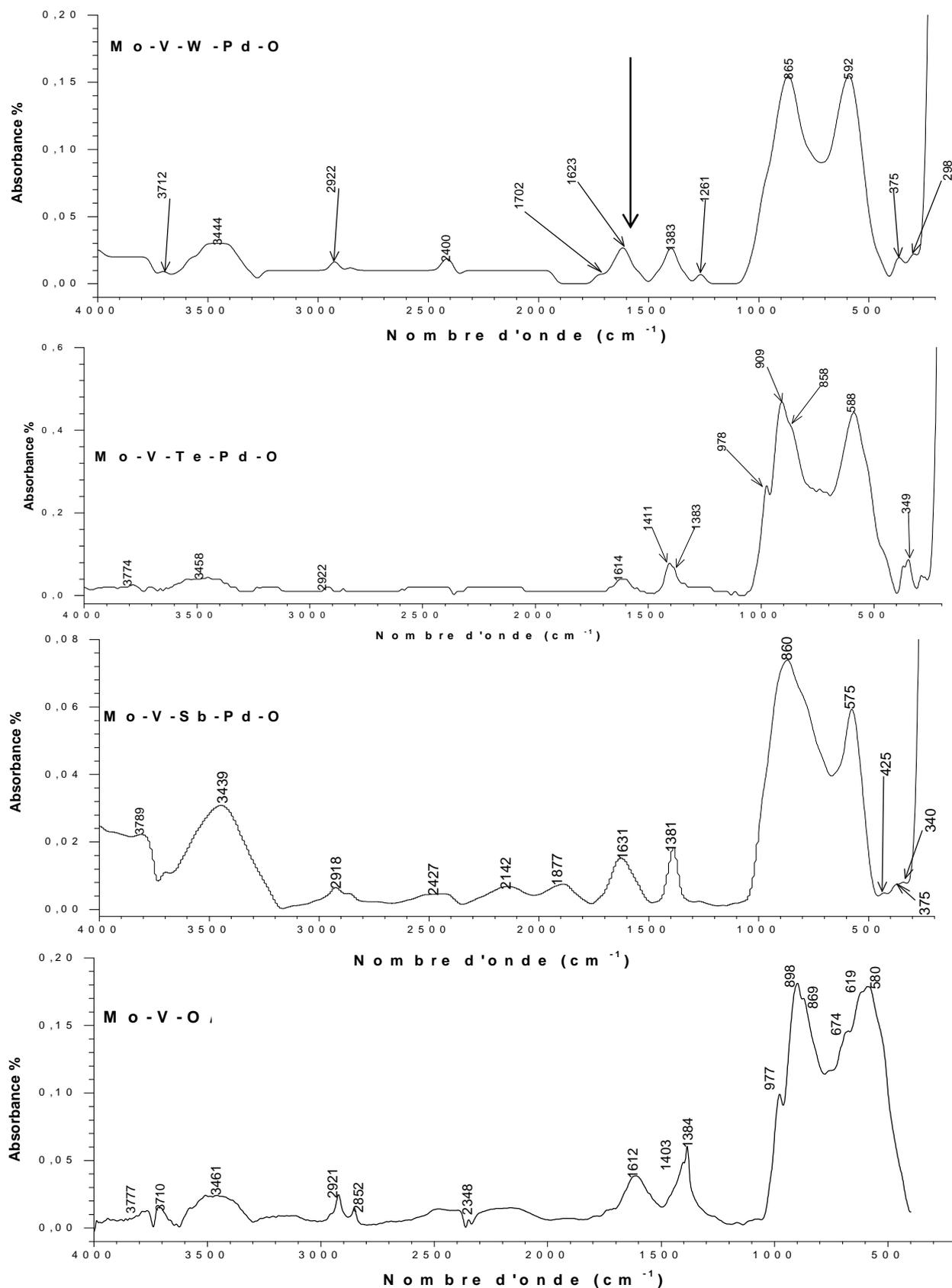


Figure 3-13 : Comparaison des spectres Infrarouge des solides : Mo-V-O ; Mo-V-Sb-Pd-O ; Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O ; Domaine IR=250-4000 cm⁻¹.

Conclusion de la spectroscopie IR :

La comparaison des quatre spectres a permis de mettre en évidence les fréquences de vibration des trois modes de vibrations $\nu(\text{Me-O})$, $\nu(\text{V-O-Me})$ et $\nu(\text{Mo-Me})$ caractéristiques, permettant de les différencier. La région du spectre IR nous donne des renseignements supplémentaires et complémentaires à ceux obtenus en spectroscopie Raman, tels les vibrations des liaisons Me-oxygène et Mo-Me (Me=Te, Sb, W) et le taux d'hydratation (cristallisation+constitution).

II.3. Analyse par spectroscopie de photoémission induite par rayons X (XPS)

La photoémission X est une technique d'analyse de surface (cf. § I.8, chapitre 2). Elle permet de déterminer le degré d'oxydation et les concentrations relatives des différentes espèces situées dans les premières couches superficielles entre 2 et 10 nm. Elle permet également de mettre en évidence les modifications subies par la surface des solides lors des différents traitements oxydo-réducteurs (redox) des échantillons.

II.3.1 Expérimentation

L'analyse XPS a été effectuée selon un protocole oxydo-réducteur schématisé sur la figure 3-14 et mis au point par le Professeur E. Bordes-Richard (UCCS, Université USTL de Lille) [18, 23].

Les solides Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O sont d'abord calcinés à 280°C et prétraités sous azote à 350°C. Puis ils subissent le traitement oxydo-réducteur dans la chambre de traitement attenante au spectromètre (Figure 3-14).

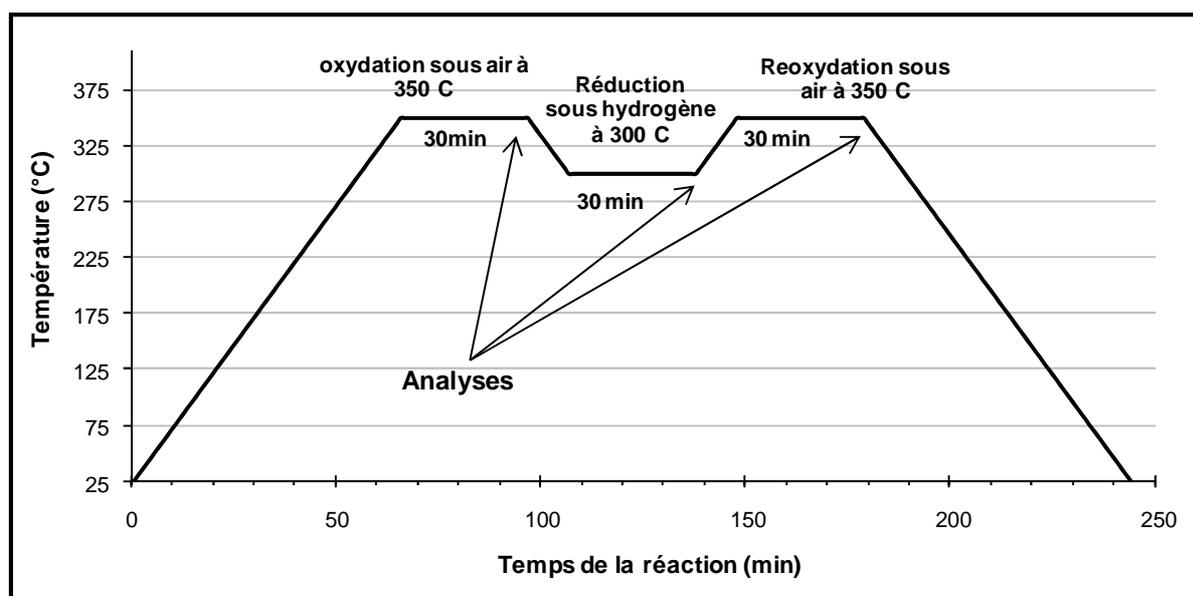


Figure 3-14 : Protocole de prétraitement oxydo-réducteur pour les catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O et Mo-V-O (vitesse de chauffe 5°C/min ; réducteur = 5% H₂/N₂ ; oxydant = air) [18, 23].

Après chaque traitement (oxydant, réducteur, réoxydant) le solide est introduit dans le spectromètre au moyen d'une canne de transfert, sans remise à l'air.

Cette étude oxydo-réductrice comporte :

1. Une oxydation sous air dans le domaine 25-350°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un palier de 30 min à 350°C. Après l'analyse et l'acquisition du spectre, l'échantillon est refroidi sous vide dans la chambre jusqu'à 300°C. L'intérêt de ce traitement oxydant est d'éliminer toute trace d'espèce réduite (Moⁿ⁺ avec n<6) susceptible de coexister avec les espèces Mo⁶⁺ [18],
2. Une réduction à 300°C sous hydrogène (dilué dans l'azote) pendant 30 min pour évaluer le taux de réduction des espèces. Après l'acquisition du spectre, la chambre d'analyse est chauffée sous vide de 300 à 350°C (5°C/min),
3. Une réoxydation sous air à 350°C pendant 30 min. Le but recherché ici est de montrer si la réoxydation permet le retour à l'état initial (avant l'étape de réduction).

II.3.2 Valeurs caractéristiques mesurées

Dans cette étude redox, nous avons analysé et quantifié les raies les plus intenses du spectre de photoémission à l'aide du logiciel Casa-XPS 2007 et aux tables des données NIST-XPS [55]. Les énergies de liaison des photopics du molybdène, vanadium, tellure, antimoine et tungstène, dans leurs différents états d'oxydation [55], qui nous serviront de référence, sont reportées dans le tableau 3-8.

- **Les raies 3d du molybdène** sont les raies les plus intenses du spectre de photoémission du molybdène. Elles sont composées du doublet $3d3/2-3d5/2$ ($3d5/2$: pic principal et $3d3/2$: pic satellite) dû au couplage spin-orbite dont la variation d'énergie de liaison $\Delta(E.L) = 3.2 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ [56-58] et le rapport des intensités $\text{Int}_{.3d5/2}/\text{Int}_{.3d3/2} = 3/2$; avec $\text{Int}_{.3d5/2} > \text{Int}_{.3d3/2}$.

Selon M. Labaki [59], l'apparition d'un pic satellite au voisinage d'un pic principal est liée à la perturbation engendrée par le départ de photoélectron après photoémission. Ainsi d'après l'auteur, la perte d'un photoélectron engendre la réorganisation des électrons restants laquelle peut s'accompagner de l'excitation d'un électron de valence selon le processus dit « shake-up ».

Pour le molybdène ce phénomène est traduit expérimentalement par la présence d'un pic satellite $3d3/2$ de plus basse énergie cinétique que la raie photoélectronique principale $3d5/2$. Les énergies de liaison du doublet $3d$ varient en fonction du degré d'oxydation du cation de molybdène Mo^{n+} ($n = 6, 5, 4, \dots$) [56].

- **La raie 2p du vanadium** se présente sous la forme d'une seule raie $2p3/2$ [56, 60]. L'énergie de liaison varie en fonction du degré d'oxydation du cation vanadium V^{n+} (avec $n = 5, 4, 3, \dots$) disposés en surface [60]. Le signal V2p est de très faible amplitude comparé à l'ensemble des raies.

- **La raie 3d du tellure** comporte un pic principal $\text{Te}3d5/2$ et un pic satellite $\text{Te}3d3/2$. Les deux composantes sont bien séparées. Le photopic $\text{Te}3d5/2$ le plus intense représentera l'élément Te^{6+} [3, 29, 61].

- **La raie 3d de l'antimoine** de manière similaire à Te est composée d'un pic principal $\text{Sb}3d5/2$ et d'un pic satellite $\text{Sb}3d3/2$. Cependant il y a interférence entre la raie O1s et la raie $\text{Sb}3d5/2$ et seule la raie satellite $3d3/2$ pourra être prise en considération pour les calculs de stœchiométrie [3, 29, 56].

- **La raie 4f de tungstène** est formée d'un pic principal $4f7/2$ et un pic satellite $4f5/2$ que nous pouvons séparer par déconvolution spectrale [34, 46].

Tableau 3-8 : Valeurs des énergies de liaison des niveaux Mo3d (5/2+3/2), V2p3/2, Te3d5/2, Sb3d3/2 et W4f7/2 en fonction du degré d'oxydation des éléments [55].

Niveaux	Energie de liaison (E.L± 0,1 eV)
O1s (-II) dans les oxydes	530.9
Mo ⁴⁺ 3d3/2 (+IV) dans MoO ₂	232.6
Mo ⁴⁺ 3d5/2 (+IV) dans MoO ₂	229.7
Mo ⁵⁺ 3d5/2 (+V) dans MoO ₃	235.8
Mo ⁶⁺ 3d3/2 (+VI) dans MoO ₃	235.8
Mo ⁶⁺ 3d5/2 (+VI) dans MoO ₃	232.7
V ⁴⁺ 2p3/2 (+IV) dans V ₂ O ₄	516.6–515.9
V ⁵⁺ 2p3/2 (+V) dans V ₂ O ₅	517.7 –517.0
W ⁴⁺ 4f7/2 (+IV) dans WO ₂	33
W ⁵⁺ 4f7/2 (+V) dans W ₁₈ O ₄₉	34.3
W ⁶⁺ 4f7/2 (+VI) dans WO ₃	36.6
Te ⁴⁺ 3d5/2 (+IV) dans TeO ₂	576.6
Te ⁶⁺ 3d5/2 (+VI) dans TeO ₃	577.3
Sb ⁴⁺ 3d3/2 (+V) dans Sb ₂ O ₄	541
Sb ⁵⁺ 3d3/2 (+V) dans Sb ₂ O ₅	540.6

Pour la comparaison des trois spectrogrammes XPS nous nous sommes intéressés aux deux paramètres suivants :

- L'intensité du photopic exprimée en coups/seconde (CPS/S). Elle correspond au nombre de photoélectrons traversant l'analyseur. Ces photoélectrons possèdent une énergie cinétique correspondant à une énergie de liaison notée E.L. La variation de l'intensité du photopic indique une évolution de structure et/ou une variation de charge à la surface du solide.
- La largeur à mi-hauteur du photopic sera notée L.M.H (F.W.H.M en notation anglaise). Elle correspond, après photoémission, à la différence d'énergie de liaison $\Delta(E.L)$ entre les deux niveaux d'énergie (initial et final) du spectre d'émission de l'atome ($\Delta E.L = L.M.H$)

II.3.3– Analyse des résultats.

II.3.3.1- *Catalyseur de référence Mo-V-O*

Les spectres XPS de la figure 3-16 ont été enregistrés dans le domaine spectral 0-1400 eV après une oxydation, une réduction et une réoxydation de l'échantillon (figures 3-15 et 3-16 et tableaux 3-9 et 3-10).

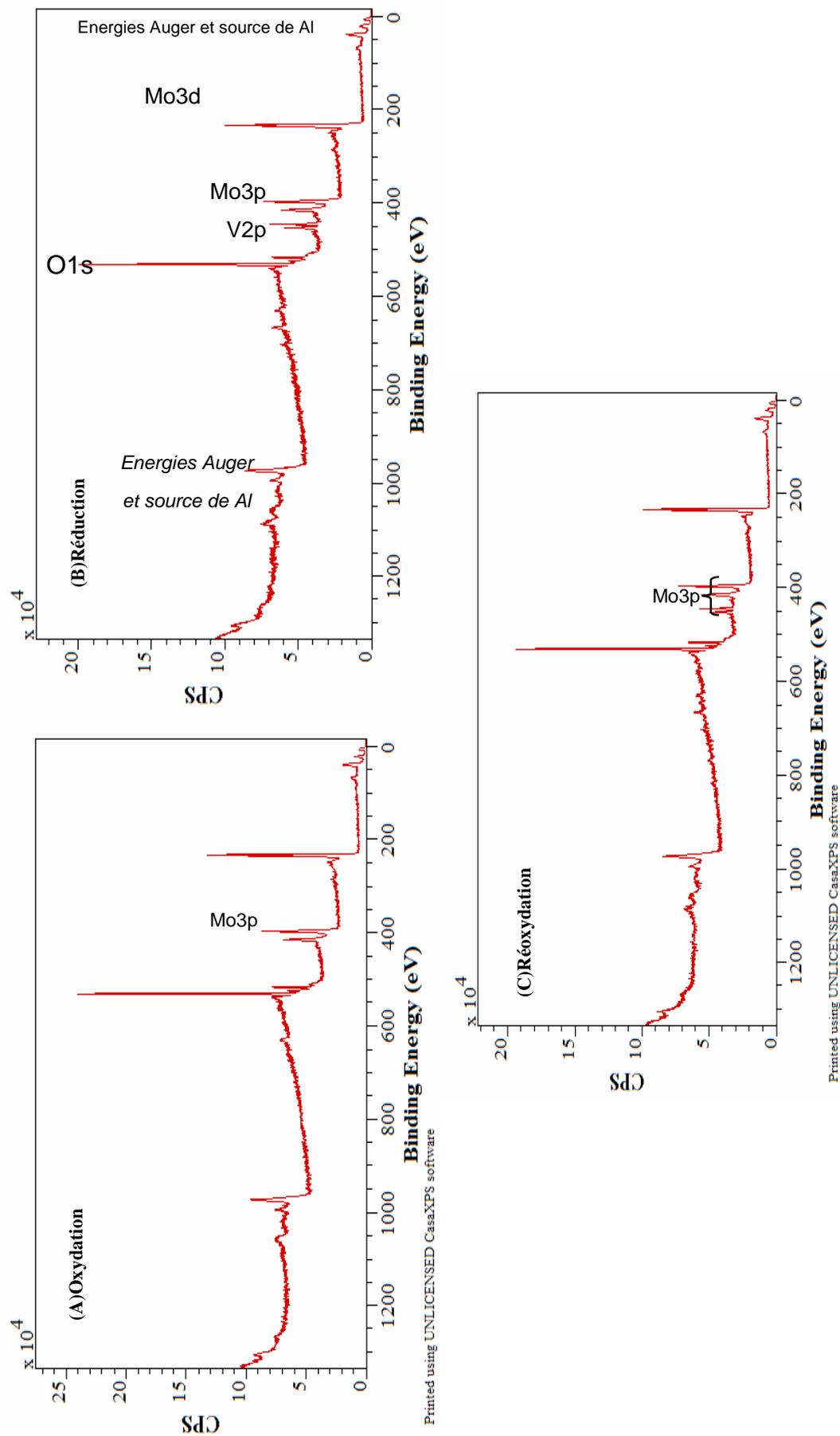


Figure 3-15 : Spectres généraux XPS du catalyseur Mo-V-O dans le large domaine d'énergie de liaison: 0-1400 eV après : (A) oxydation (B) réduction ; (C) réoxydation.

La figure 3-16 représente le spectre de photoémission des niveaux d'énergie Mo3d, V2p et O1s du système Mo-V-O après les différents traitements redox et après déconvolution des raies. Le tableau 3-9 résume l'évolution de la surface du solide au cours de ces traitements.

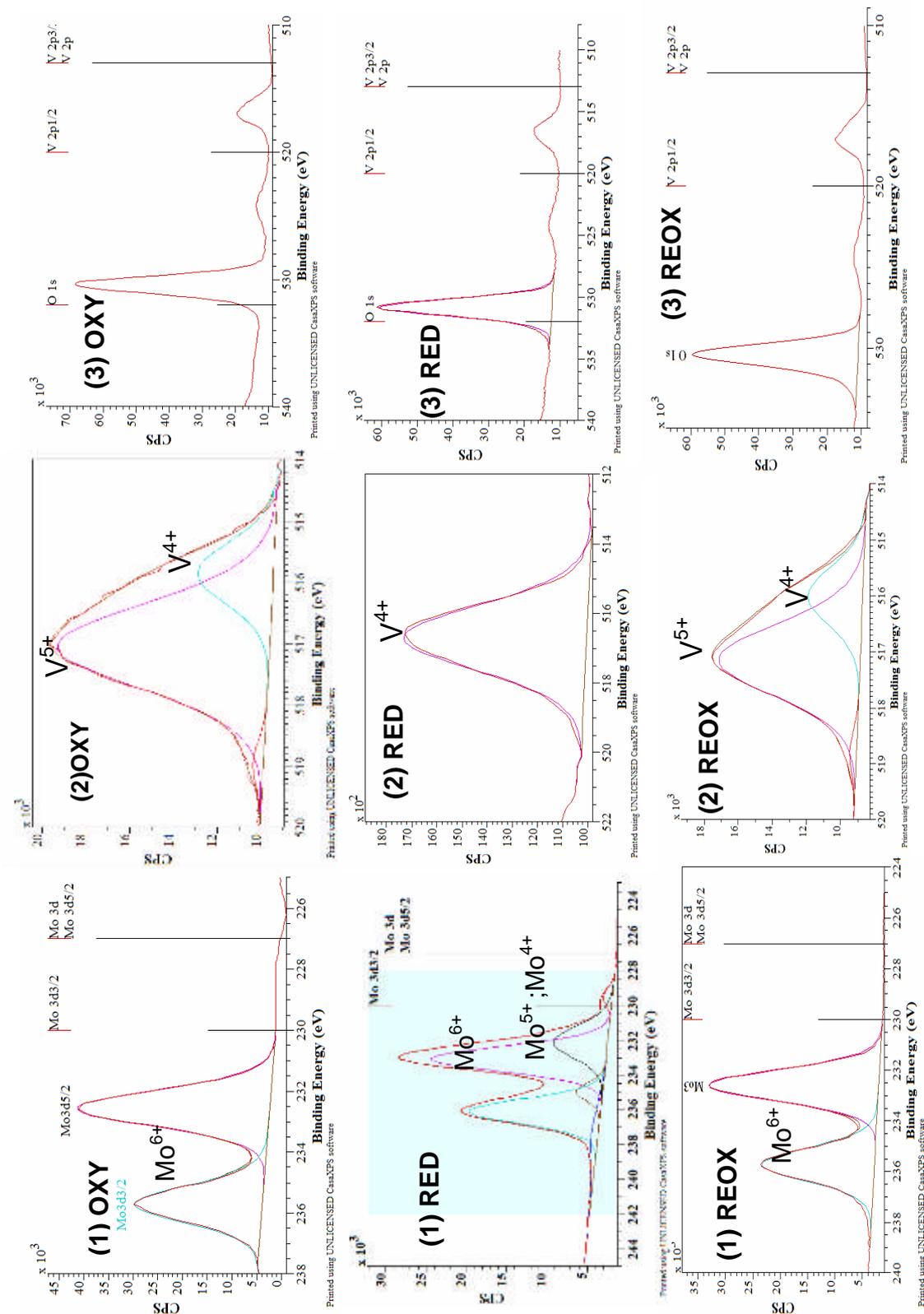


Figure 3-16 : Spectres XPS des niveaux : (1) Mo3d ; (2) V2P ; (3) O1s du catalyseur Mo-V-O après : oxydation (OXY); réduction (RED); réoxydation (REOX)

Tableau 3-9: Energie de liaison (E.L), paramètres de quantification (aire* du pic+ pourcentage ionique) des photopics Mo3d, V2p et rapports des espèces ioniques de surface pour le catalyseur Mo-V-O.

Etat du catalyseur Mo-V-O	Mo ⁿ⁺ 3d _{5/2} -3d _{3/2} (+n) : E.L (eV) % ionique Aire*	Rapport superficiel Mo ⁶⁺ /Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺ /Mo ⁴⁺	V ⁵⁺ 2p _{3/2} E.L (eV) % ionique Aire*	V ⁴⁺ 2p _{3/2} E.L (eV) % ionique Aire*	Rapport superficiel V ⁵⁺ /V ⁴⁺
Oxydé	(+6) : 232.55-235.69 100% 58524.7-40123.8	/	517.03 77.67% 17126	515.84 22.33% 4487	3.82
réduit	(+6) : 233.06-236.11 73.20% 39640.1-29678.5	3.42	/	516.68 100% 17253.5	/
	(+5) : 232.09-234.97 21.42% 15859.2-4427		0.0	2.187	
	(+4) : 229.52-237.65 5.37% 1451.8-3637.3 1.09-4.15	3.98	/		
réoxydé	(+6) : 232.59 100% 48160.8	/	517.14 74.51% 13484.9	515.99 25.49% 4260.6	3.16

II.3.3.1.a - Analyses après les différents traitements

- Après oxydation

- Le spectre de photoémission des raies Mo3d (figure 3-16) présente un doublet unique dont la position en énergie est caractéristique de l'espèce Mo⁶⁺. La valeur de l'énergie de liaison Mo⁶⁺ (E.L(Mo3d5/2)=232.55 eV), le couplage spin orbite (3.2±0.1eV) [19] et la largeur à mi-hauteur L.M.H sont en accord avec les données de la littérature [34].
- Le vanadium est présent sous forme V⁵⁺ (E.L(V2p) = 517.033 eV) et V⁴⁺ (E.L(V2p)=515.84 eV) dans une proportion V⁵⁺/V⁴⁺= 3.82. La valeur des énergies de liaison, le couplage spin orbite (1±0.1eV) et la largeur à mi-hauteur (L.M.H) sont en accord avec les données de la littérature [34]. La présence des espèces réduites V⁴⁺, dans un échantillon ayant subi un traitement oxydant au préalable, semble une anomalie. Pour

l'expliquer, deux hypothèses ont été envisagées dans la littérature :

- 1° De nombreux auteurs [18, 19, 23] ont observé, dans des échantillons au vanadium traités dans les mêmes conditions d'oxydation utilisées pour ce travail, la coexistence des deux espèces V^{5+} et V^{4+} . Selon ces auteurs, la présence de V^{4+} peut être attribuée à la grande stabilité de certains sites octaédriques contenant ces espèces qui opposent une grande résistance au traitement oxydant.
- 2° Selon M. Prévost [63], le départ de l'eau de constitution sous l'effet du chauffage génère des protons. L'association de ces derniers avec l'oxygène gazeux (agent oxydant utilisé), serait responsable de la formation de lacunes en oxygène du réseau. Sous l'effet de l'ultravide (XPS), ces lacunes en oxygène favorisent la conduction d'espèces du réseau chargées négativement (exemple: espèces O^{2-}); les électrons de ces espèces négatives ont une mobilité importante dans le réseau cristallin. Cette mobilité serait responsable de la réduction de certaines espèces de vanadium V^{5+} en V^{4+} selon la réaction $V^{5+} + e^- \rightarrow 4 V^{4+}$.

- Le spectre de l'oxygène se présente sous forme d'une raie unique dont l'énergie de liaison est à 530.40 eV.

- Après réduction

- Après réduction, le spectre de photoémission des raies Mo3d (fig.3-16) est constitué de trois doublets $3d3/2-3d5/2$ correspondant aux espèces Mo^{6+} (E.L(Mo3d5/2)=233.06 eV), Mo^{5+} (E.L(Mo3d5/2)= 232.09 eV) et Mo^{4+} (E.L(Mo3d5/2)=229.52 eV) et indiquant une réduction partielle du molybdène $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{+V} \rightarrow Mo^{+IV}$. La réduction du molybdène s'accompagne d'un élargissement du photopic Mo3d (1.389-1.433 \rightarrow 1.676-1.66) et de son déplacement vers les hautes énergies (232.55-235.69 \rightarrow 233.06-236.11 eV). Selon les travaux de C. Desquilles [64], ce glissement de la position du photopic Mo3d traduit une augmentation de l'énergie cinétique alors que son élargissement est un écartement de la vallée entre les deux composantes $3d5/2$ et $3d3/2$ du molybdène.

Cet élargissement serait le résultat d'une réduction partielle du molybdène Mo^{+6} en molybdène Mo^{+4} . Selon la littérature [6] la présence du vanadium permet la réoxydation du Mo et stabilise son degré d'oxydation +VI, il serait donc responsable de la faible réduction des espèces Mo^{+VI} . La réduction de Mo^{+VI} ne conduit pas à la formation du molybdène métallique Mo^0 (E.L(Mo3d5/2) = 227.9 e.V) dans nos conditions d'analyse (300°C). Selon les données bibliographiques, l'état métallique du molybdène n'est observé qu'à partir de 700°C [65].

- Le vanadium, initialement présent sous forme de deux composantes $V^{5+}2p$ et $V^{4+}2p$, est totalement réduit en vanadium V^{4+} (E.L(V2p) = 516.68 eV). Aucun autre état d'oxydation du vanadium (V^{+III} ou V^0) n'est détecté [62].

- Aucune évolution dans le spectre de l'oxygène n'est observée.

- Après réoxydation

Après la réoxydation in-situ du solide Mo-V-O, le molybdène est réoxydé en Mo^{6+} (E.L(Mo3d)=232.59 eV) et une partie du vanadium est réoxydée en V^{5+} (E.L(V2p)= 517.14 eV) [18, 19, 23]. La proportion $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 3.16$ est du même ordre de grandeur de celle observée après oxydation ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 3.81$). La présence des espèces V^{4+} dans l'échantillon Mo-V-O/réoxydé tend à conforter l'hypothèse selon laquelle certains sites octaédriques contenant le vanadium V^{4+} sont stables vis-à-vis du traitement redox [18, 19, 23].

II.3.3.1.b- Rapports atomiques et concentrations relatives des éléments Mo, V et O présents en surface

Le tableau 3-10 donne les rapports des concentrations atomiques relatives des éléments Mo, V et O ainsi que les stœchiométries expérimentales superficielles. Il montre l'effet des différents traitements redox sur la dispersion des éléments Mo, V et O.

- Après oxydation, le rapport $V_{\text{total}}/\text{Mo}_{\text{total}} = 0.36$ est légèrement inférieur au rapport théorique (stœchiométrie initiale) qui est fixé à 0.4 ; ceci suggère que les espèces Mo sont un peu plus présentes en surface que les espèces vanadium.
- L'effet de la réduction sur la composition de surface du solide Mo-V-O est assez significatif comme en témoignent les rapports $V_{\text{total}}/\text{Mo}_{\text{total}}$ et $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$. En accord avec la littérature [18], le rapport $V_{\text{total}}/\text{Mo}_{\text{total}}$ diminue de 0.36 (cas du catalyseur oxydé) à 0.30 (cas du catalyseur réduit) traduisant probablement une diffusion du vanadium de la surface vers le bulk. Par ailleurs, le vanadium est totalement réduit à l'état d'oxydation V^{4+} (rapport $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}=0$).
- La réoxydation ne permet pas de retrouver tout à fait l'état initial (état oxydé). En effet, le rapport $(\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+})^{\text{réoxydation}}$ reste inférieur au rapport $(\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+})^{\text{oxydation}}$, ce qui pourrait nous ramener une fois de plus, vers l'hypothèse émise dans la littérature [34, 62] et selon laquelle des sites octaédriques contenant les espèces V^{4+} seraient stables vis-à-vis du traitement redox.

Tableau 3-10 : Différents rapports XPS expérimentaux de surface et stœchiométrie superficielle de Mo-V-O

catalyseur $Mo_1V_{0.4}O_n$	Rapport ¹ théorique V/Mo	Rapport ² expérimental V_{totale}/Mo^3	Rapport expérimental * V^{5+}/V^{4+}	Rapport ² O/Mo ³	Stœchiométrie superficielle expérimentale
Oxydé	0.4	0.36	3.81	3.597	$Mo^{totale}_1V^{5+}_{0.290}V^{4+}_{0.076}O_{3.6}$
Réduit	0.4	0.296	0.0	3.398	$Mo^{totale}_1V^{4+}_{0.3}O_{3.4}$
Réoxydé	0.4	0.361	3.16	3.737	$Mo^{totale}_1V^{5+}_{0.274}V^{4+}_{0.086}O_{3.7}$

1 : rapport théorique, fixé lors de la préparation

2: rapport expérimental, calculé en analyse XPS

3: $Mo=Mo^{6+} + Mo^{5+} + Mo^{4+} =$ molybdène total

*: rapport expérimental, calculé après déconvolution

II.3.3.2- Catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O

Les échantillons Mo-V-Te-Pd-O ; Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O ont été analysés par XPS après les différents traitements mentionnés précédemment (figure 3-15). La figure 3-17 illustre les spectres généraux des trois catalyseurs.

Pour la détermination de la stœchiométrie superficielle des catalyseurs, nous nous intéresserons seulement à la déconvolution et à la quantification des photopics les plus intenses des spectres généraux. Ces raies sont :

- Mo-V-Te-Pd-O : Mo3d(d5/2+d3/2), V2p3/2, Te3d(d5/2+d3/2) et O1s
- Mo-V-Sb-Pd-O : Mo3d(d5/2+d3/2), V2p3/2, Sb3p3/2, Sb3d3/2 et O1s
- Mo-V-W-Pd-O : Mo3d(d5/2+d3/2), V2p3/2, W4f7/2, W4d(d5/2+d3/2), et O1s

Les raies Mo3p, V2p1/2, Te3p Sb3p et W4d, de plus faibles intensités, observées sur ces spectres, ne seront pas quantifiées. Les résultats de déconvolution sont donnés sur les figures 3-18- (A, B, C) ; 3-19-(A, B, C) et 3-20-(A, B, C) et reportés dans les tableaux de 3-11 à 3-16. Les lettres **A, B et C** correspondent respectivement aux différents états d'oxydation, de réduction et de réoxydation des échantillons soumis à l'analyse.

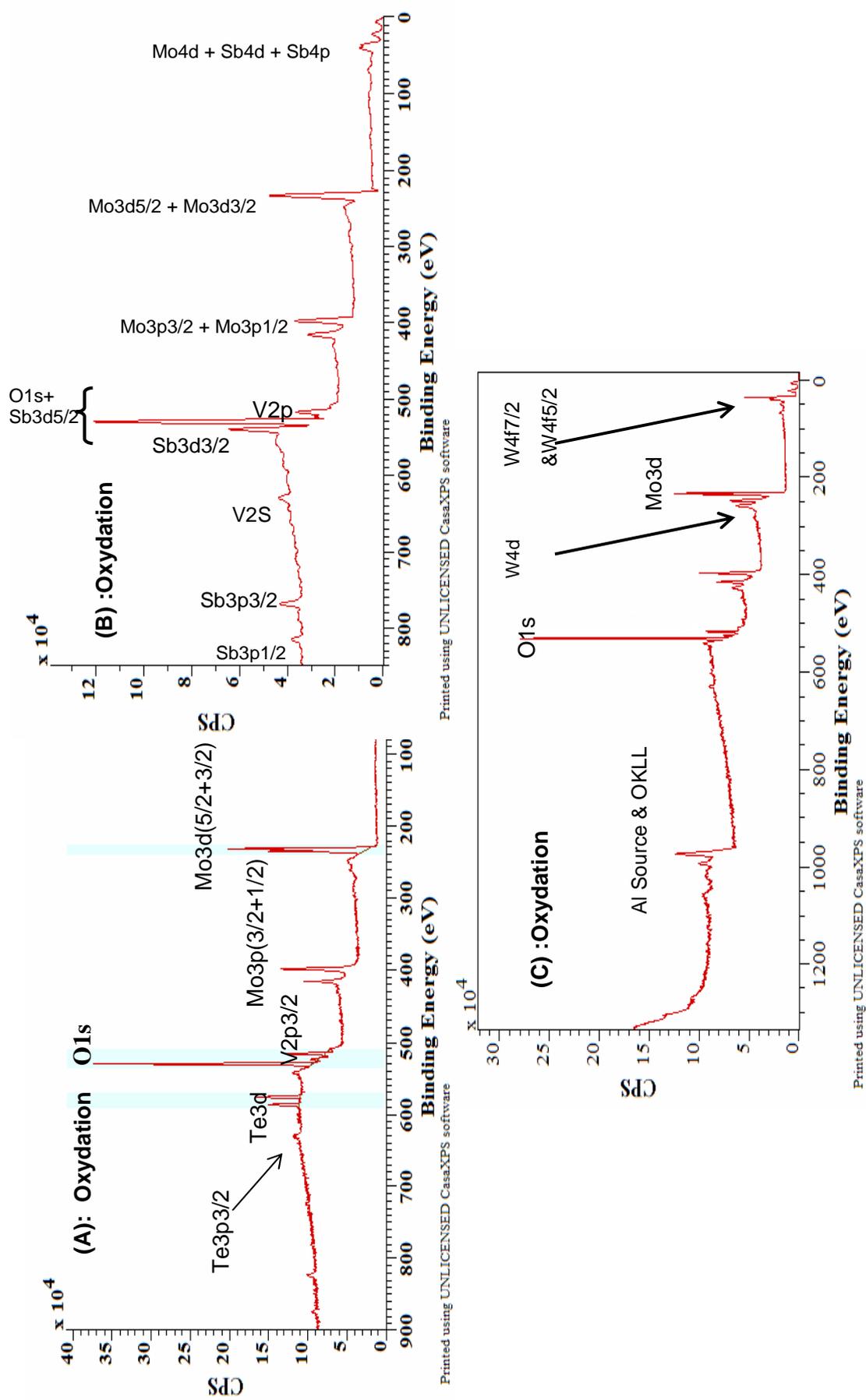


Figure 3-17 : Spectres généraux XPS après oxydations sous air de : (A) Mo-V-Te-Pd-O ; (B) Mo-V-Sb-Pd-O ; (C) Mo-V-W-Pd-O

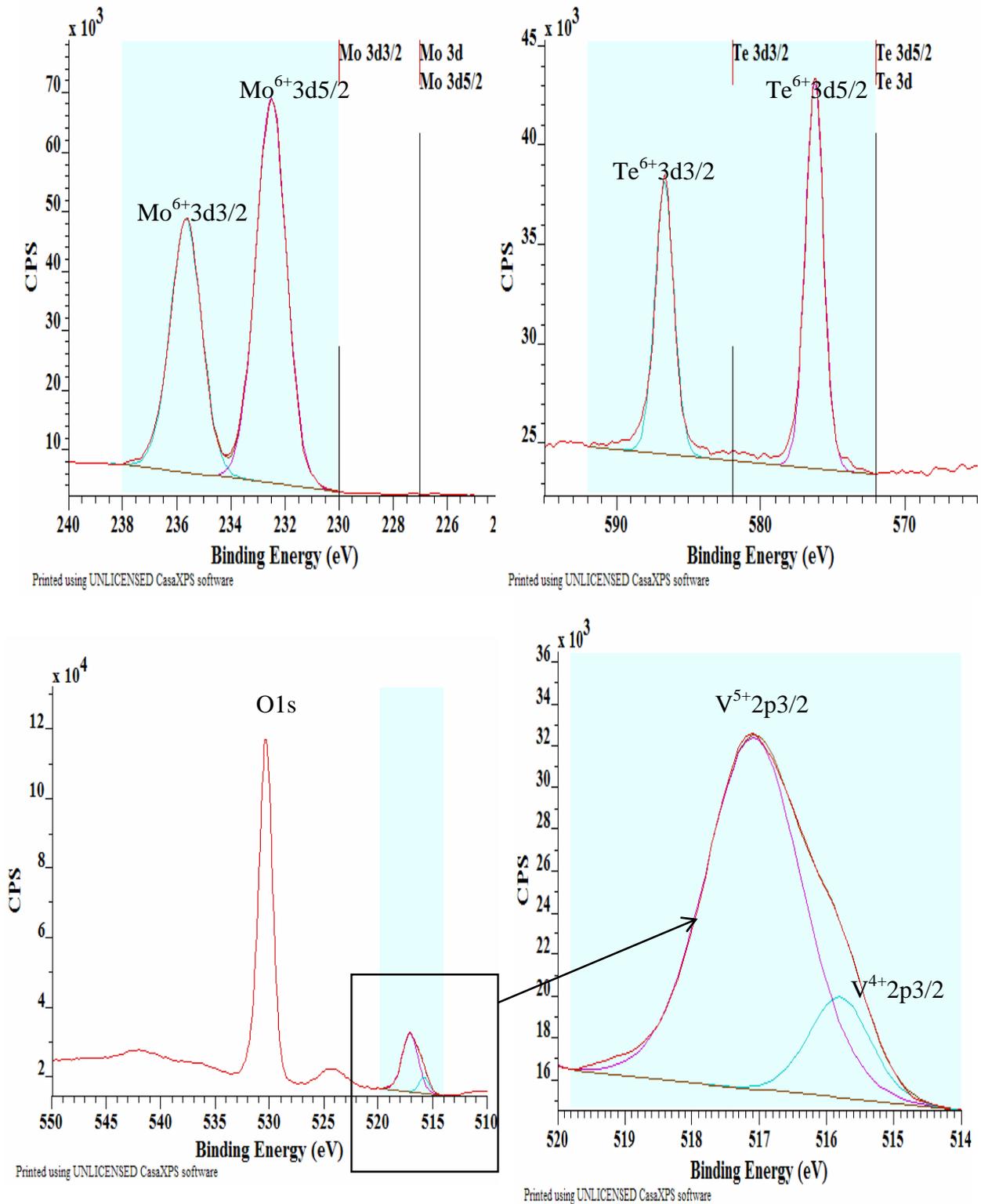


Figure 3-18-A : Spectres XPS des niveaux : Mo3d; Te3d; O1s, et V2p de *Mo-V-Te-Pd-O* après *oxydation* sous air à 350°C/ 30min.

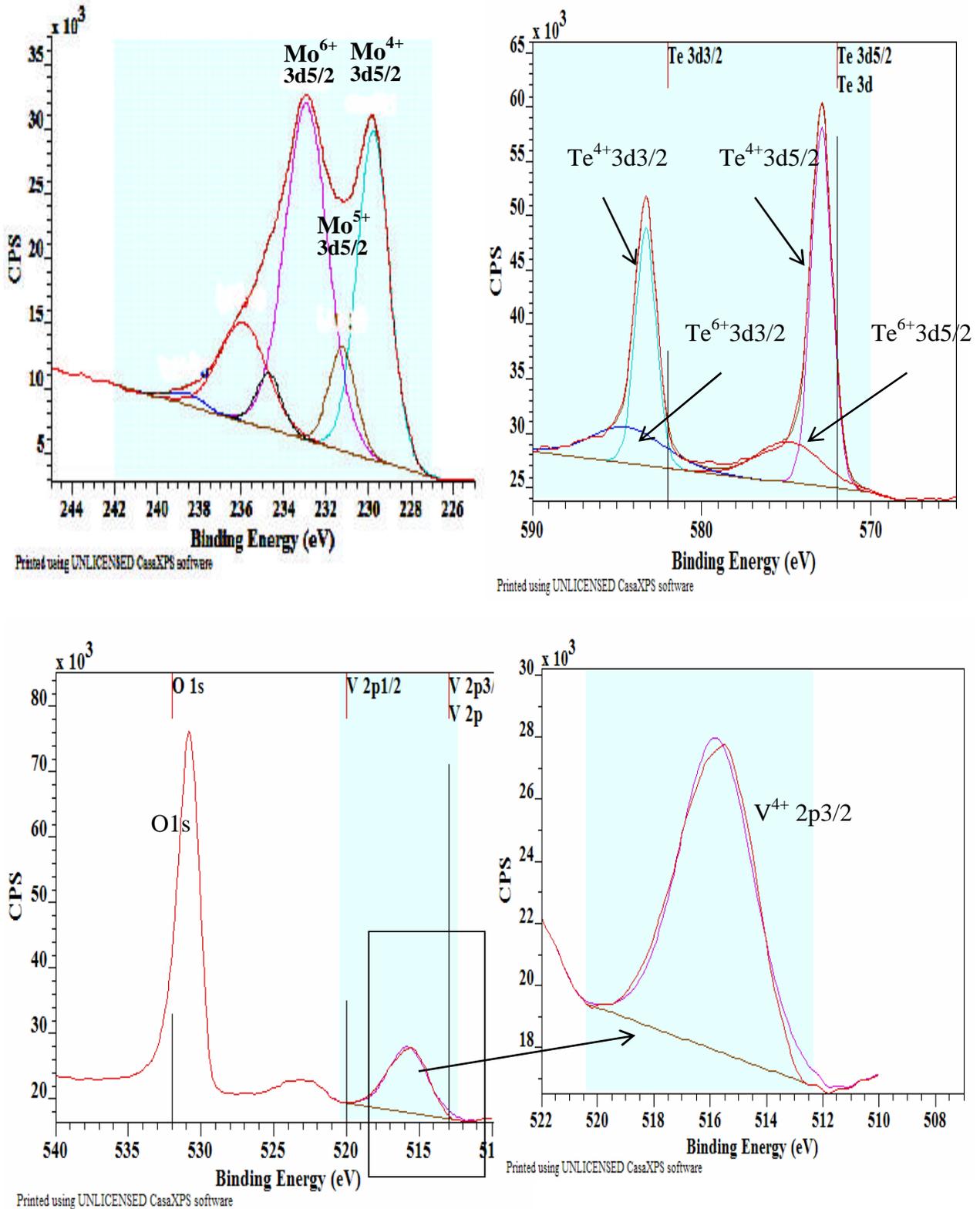


Figure 3-18-B : Spectres XPS des niveaux : Mo3d; Te3d; O1s, et V2p de *Mo-V-Te-Pd-O* après réduction sous H₂ à 300°C/ 30min.

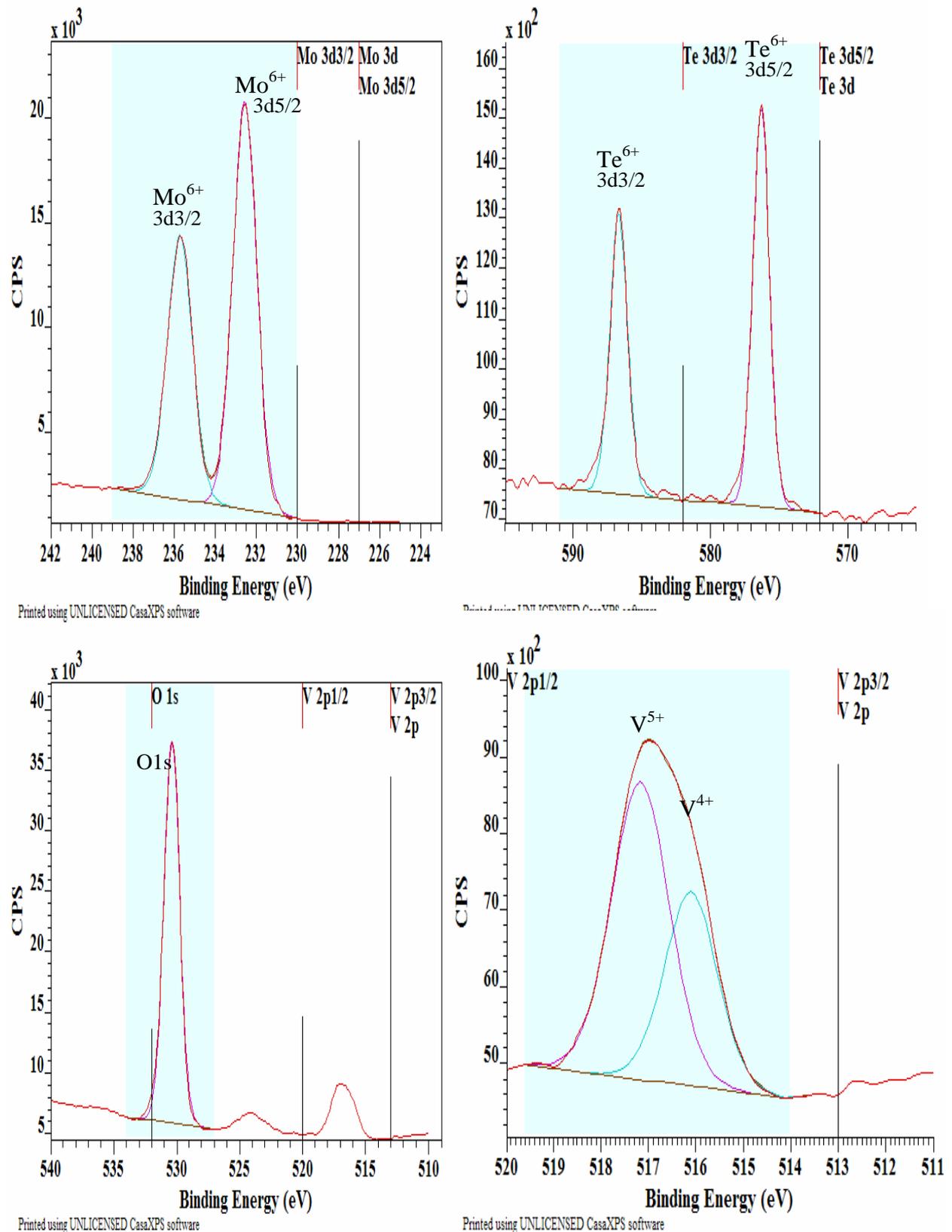


Figure 3-18-C : Spectres XPS des niveaux : Mo3d; Te3d; O1s, et V2p de *Mo-V-Te-Pd-O* après réoxydation sous air à 350°C/ 30min.

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-11 : Paramètres de quantification XPS du : Mo3d5/2(+6,+5,+4), V2p3/2(+5,+4) et Te3d5/2(+6,+4) avec rapports V^{5+}/V^{4+} de surface correspondant à Mo-V-Te-Pd-O.

Etat du catalyseur au tellure	Mo ⁿ⁺ 3d5/2 -3d3/2 (+n) : E.L (eV) % ionique Aire du pic	V ⁵⁺ 2p3/2 E.L (eV) % ionique Aire du pic	V ⁴⁺ 2p3/2 E.L (eV) % ionique Aire du pic	rapport V ⁵⁺ /V ⁴⁺	Te ⁿ⁺ 3d5/2 -3d3/2 (+n): E.L (eV) % ionique Aire du pic
Oxydé	(+6) : 232.5-235.65 100% 92340.8-63057.3	517.07 85.76% 31491.9	515.799 14.24% 5233.6	6.017	(+6) : 576.27-586.67 100% 29379.1-22533.8
Réduit (Mo ⁶⁺ /Mo ⁵⁺ = 5.24 & Mo ⁶⁺ /Mo ⁴⁺ = 1.36) (Te ⁶⁺ /Te ⁴⁺ = 1.55)	(+6): 232.22-235.91 55.82% 67289.7-21978.0	/	515.77 100% 33287.4	/	(+6) : 572.91-575.7 58.96% 51544.0-18495.4
	(+5): 231.23-234.7 32.06% 12824.4-6566.7				(+4) : 583.28-584.30 42.03% 33126.7-15390.2
	(+4): 229.77-238.6 12.12% 49347.3-1982.4				
réoxydé	(+6): 232.55-235.7 100% 28500-19445.5	517.17 62.64% 6019.4	516.1 37.36% 3591.1	1.67	(+6) : 576.30-586.56 100% 25164.6-16993.7

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-12 : Différents rapports XPS expérimentaux de surface et stœchiométrie superficielle de Mo-V-Te-Pd-O (Mo=Mo⁶⁺+Mo⁵⁺+Mo⁴⁺=molybdène total)

État du catalyseur Mo-V-Te-Pd-O/ pourcentage atomique de surface	Rapport V _{totale} /Mo de surface	Rapport V ⁵⁺ /V ⁴⁺ de surface	Rapport Te _{totale} /Mo de surface	Rapport O/Mo de surface	Stœchiométrie superficielle expérimentale
oxydé/ [Mo]% = 19.45% [V]% = 7.352% [Te]% = 2.294% [O]% = 70.9%	0.378	6.017	0.11	3.64	Mo ^{totale} ₁ V ⁵⁺ _{0.31} V ⁴⁺ _{0.053} Te _{0.11} O _{3.64}
réduit/ [Mo]% = 24.51% [V]% = 8.718% [Te]% = 5.903% [O]% = 60.86%	0.355	0.0	0.24	2.48	Mo ^{totale} ₁ V ⁴⁺ _{0.35} Te _{0.24} O _{2.48}
réoxydé/ [Mo]% = 19.06% [V]% = 6.263% [Te]% = 3.016% [O]% = 71.66%	0.338	1.67	0.15	3.75	Mo ^{totale} ₁ V ⁵⁺ _{0.20} V ⁴⁺ _{0.12} Te _{0.15} O _{3.75}

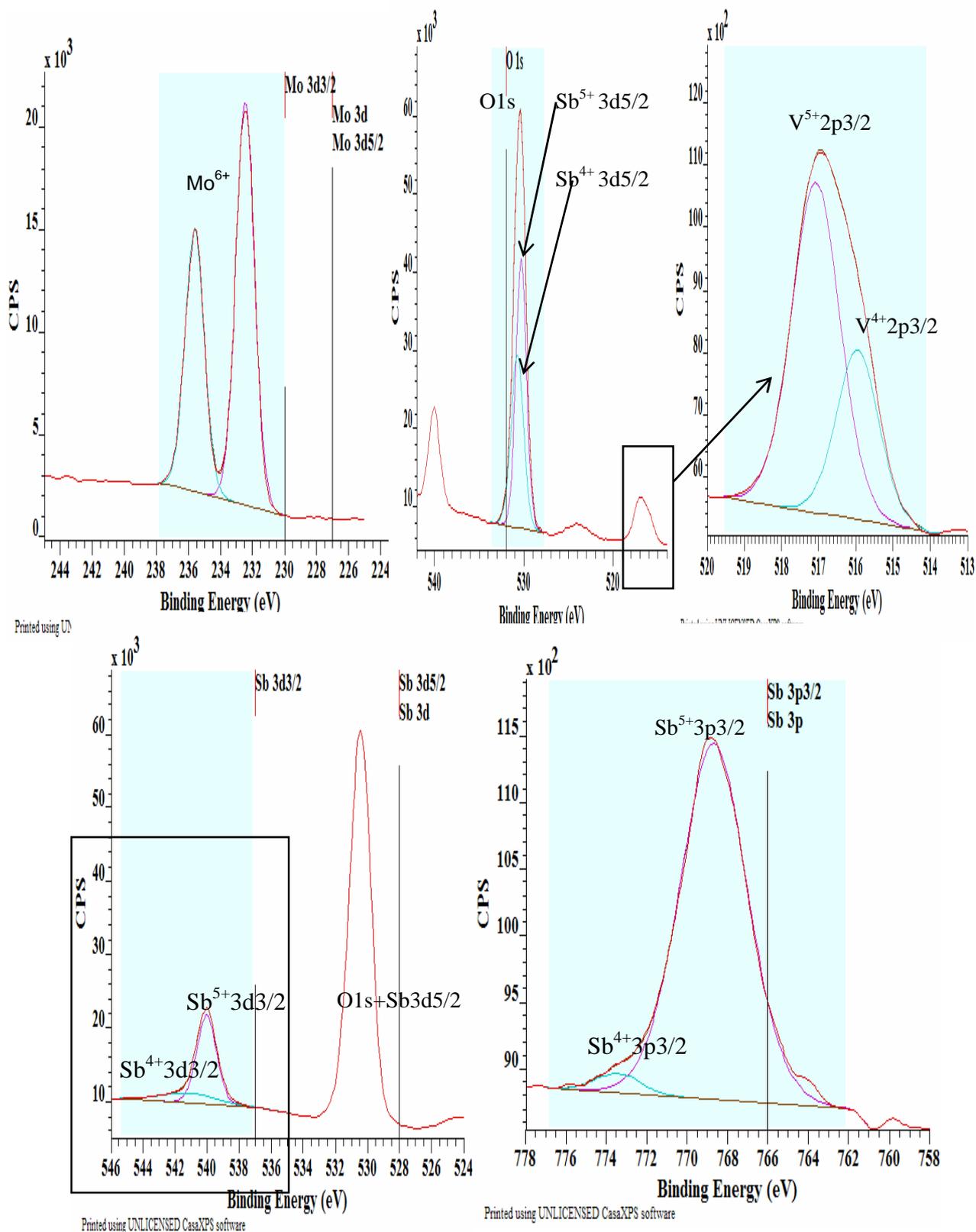


Figure 3-19-A : Spectres SPX des niveaux : Mo3d; O1s (interférence O1s avec la Sb 3d5/2), V2p, Sb3d3/2 et Sb3p3/2 de *Mo-V-Sb-Pd-O* après oxydation sous air à 350°C/ 30min.

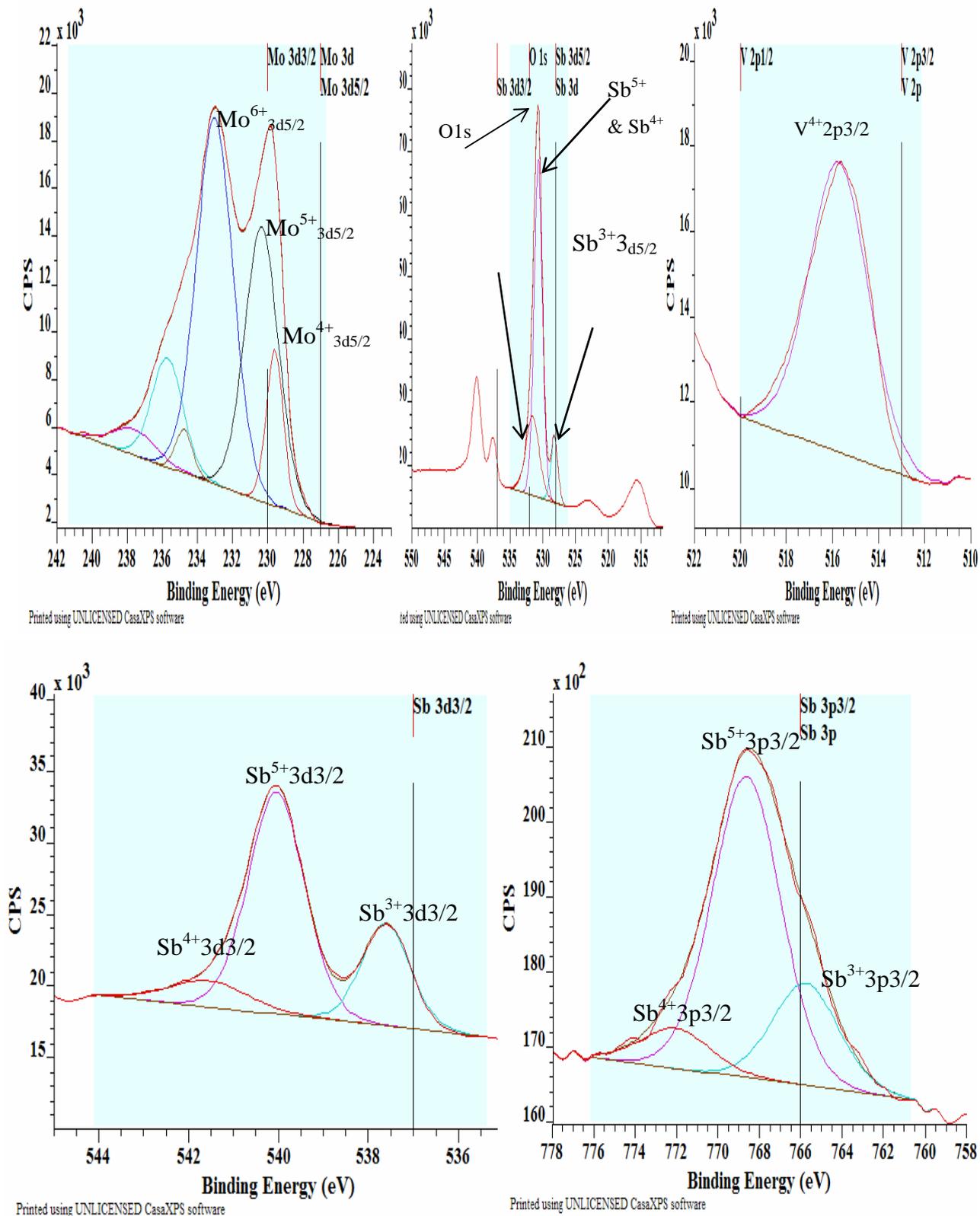


Figure 3-19-B : Spectres SPX des niveaux : Mo3d; O1s (interférence O1s avec la Sb 3d5/2), V2p, Sb3d3/2 et Sb3p3/2 de *Mo-V-Sb-Pd-O* après réduction sous H₂ à 300°C/ 30min.

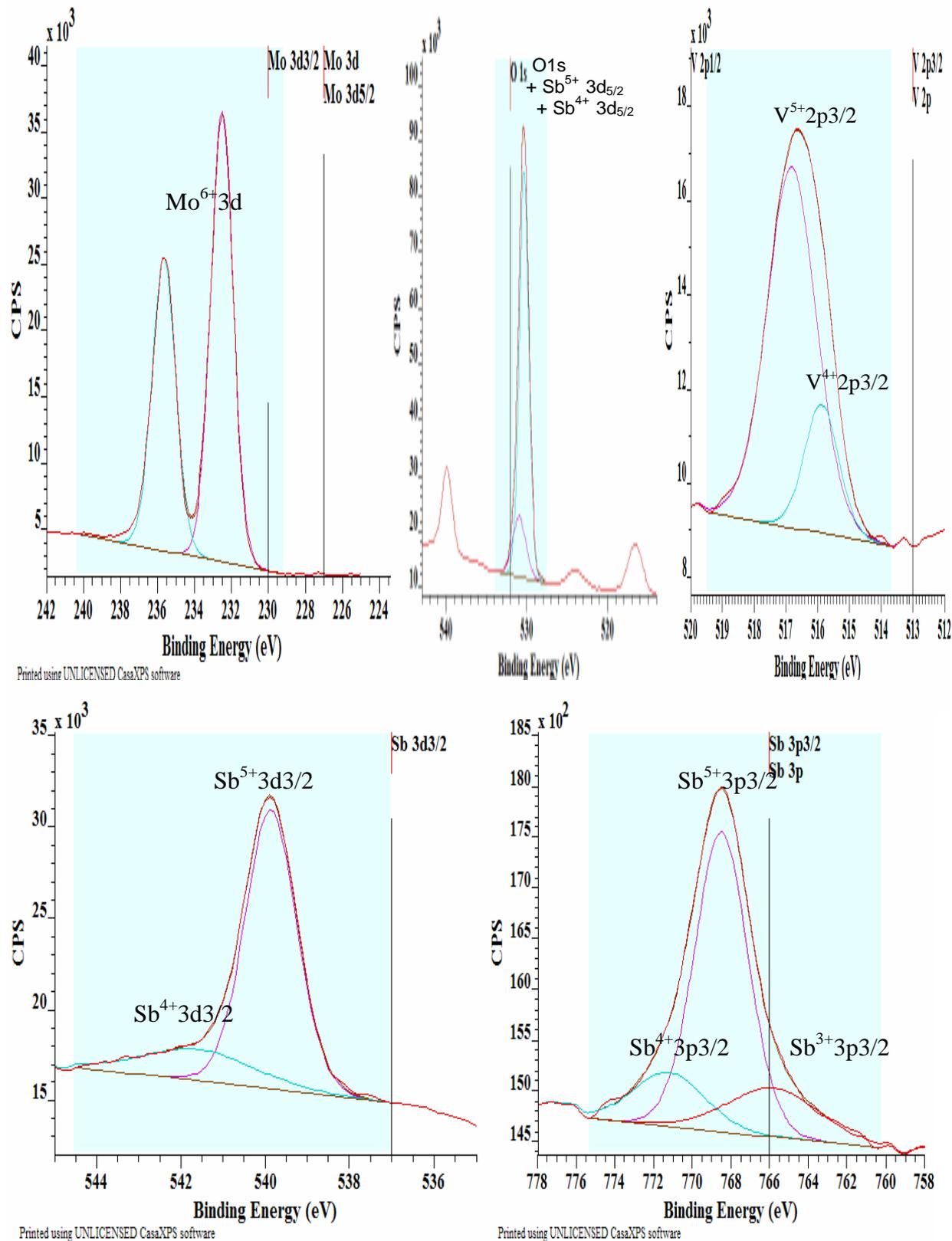


Figure 3-19-C : Spectres SPX des niveaux : Mo3d; O1S (interférence O1S avec la Sb 3d5/2), V2p, Sb3d3/2 et Sb3p3/2.de Mo-V-Sb-Pd-O après réoxydation sous air à 350°C/ 30min.

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-13 : Paramètres de quantification XPS du : Mo3d_{5/2} (+6,+5,+4), V2p_{3/2}(+5,+4) et Sb3d_{3/2}(+5,+4,+3), Sb3p_{3/2}(+5,+4,+3) et V⁵⁺/ V⁴⁺ de surface correspondant à Mo-V-Sb-Pd-O.

Etat du catalyseur à l'antimoine	Mo ⁿ⁺ 3d _{5/2} - 3d _{3/2} (+n) : EL (eV) %ionique Aire du pic	V ⁵⁺ 2p _{3/2} EL (eV) %ionique Aire-pic	V ⁴⁺ 2p _{3/2} EL (eV) %ionique Aire-pic	Rapport V ⁵⁺ /V ⁴⁺	Sb ⁿ⁺ 3d _{3/2} (+n): EL (eV) %ionique Aire-pic
Oxydé (Sb ⁵⁺ /Sb ⁴⁺ =3.34)	(+6) : 232.45-235.6 100% 28939.8-19478.6	517.07 68.97% 8748.8	516 31.03% 3937.3	2.222	(+5): 540.02 76.96% 18643 <hr/> (+4): 541.13 23.04% 5578.1
Réduit (Mo ⁶⁺ /Mo ⁵⁺ = 1.61 Mo ⁶⁺ /Mo ⁴⁺ = 4.99) (Sb ⁵⁺ /Sb ⁴⁺ = 6.24 Sb ⁵⁺ /Sb ³⁺ = 2.54)	(+6) : 233.0-235.7 54.91% 40510.7-10288.9 <hr/> (+5) : 230.34-237.61 34.09% 28101.4-3454.4 <hr/> (+4) : 229.52-234.75 11.00% 7978.8-2220.4	0.0	515.72 100% 22214.0	0.0	(+5) : 540.043 64.37% 24827.9 <hr/> (+4) : 541.544 10.31% 3974.7 <hr/> (+3) : 537.61 25.31% 9773.3
Réoxydé (Sb ⁵⁺ /Sb ⁴⁺ =4.14)	(+6) : 232.50-235.64 100% 51933.2-35576.6	516.81 80.06% 15120.8	515.87 19.94% 3766.9	4.014	(+5) : 539.86 80.56% 23958.7 <hr/> (+4) : 541.583 19.44% 5775.9

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-14 : Différents rapports XPS expérimentaux de surface et stoechiométrie superficielle de Mo-V-Sb-Pd-O.

Etat du catalyseur Mo-V-Sb-Pd-O / pourcentages atomiques	Rapport $V_{\text{totale}}/\text{Mo}$ de surface	Rapport V^{5+}/V^{4+} de surface	Rapport $\text{Sbd}_{3/2}/\text{Mo}$ de surface	Rapport O/Mo de surface	Stoechiométrie superficielle en prenant $\text{Sb3d}_{3/2}$ (raie la + intense de Sb) et avec $x=\text{Sb3d}_{5/2}$
Oxydé/ [Mo]% = 11.39% [V]% = 4.828% [$\text{Sbd}_{3/2} + \text{p}_{3/2}$]% = 8.023% [O + $\text{Sb3d}_{5/2}$] = 75.75%	0.42	2.222	0.41	6.65	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.28}^{5+}\text{V}_{0.13}^{4+}\text{Sb}_{0.41}\text{O}_{6.6-x}$
Réduit/ [Mo]% = 13.53% [V]% = 5.45% [$\text{Sbd}_{3/2} + \text{p}_{3/2}$]% = 10.14% [O + $\text{Sb3d}_{5/2}$] = 70.88%	0.40	0.0	0.40	5.23	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}^{4+}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_{5.2-x}$
Réoxydé/ [Mo]% = 13.49% [V]% = 4.827% [$\text{Sbd}_{3/2} + \text{p}_{3/2}$]% = 6.87% [O + $\text{Sb3d}_{5/2}$] = 74.81%	0.357	4.014	0.32	5.54	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.28}^{5+}\text{V}_{0.07}^{4+}\text{Sb}_{0.32}\text{O}_{5.5-x}$

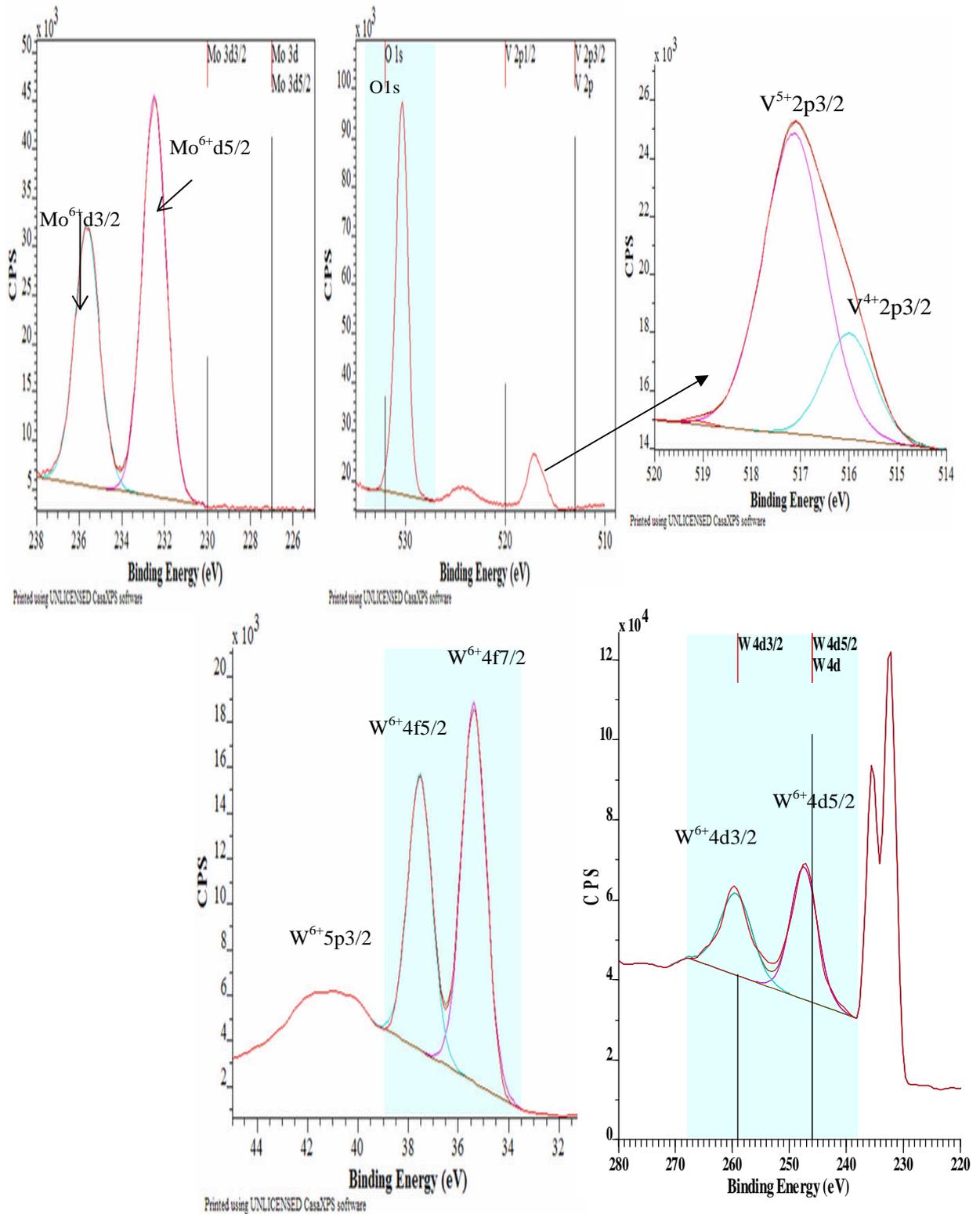


Figure 3-20-A: Spectres SPX des niveaux : Mo3d; V2P ; O1s, W4f7/2 et W4d5/2 de *Mo-V-W-Pd-O* après oxydation sous air à 350°C/ 30min.

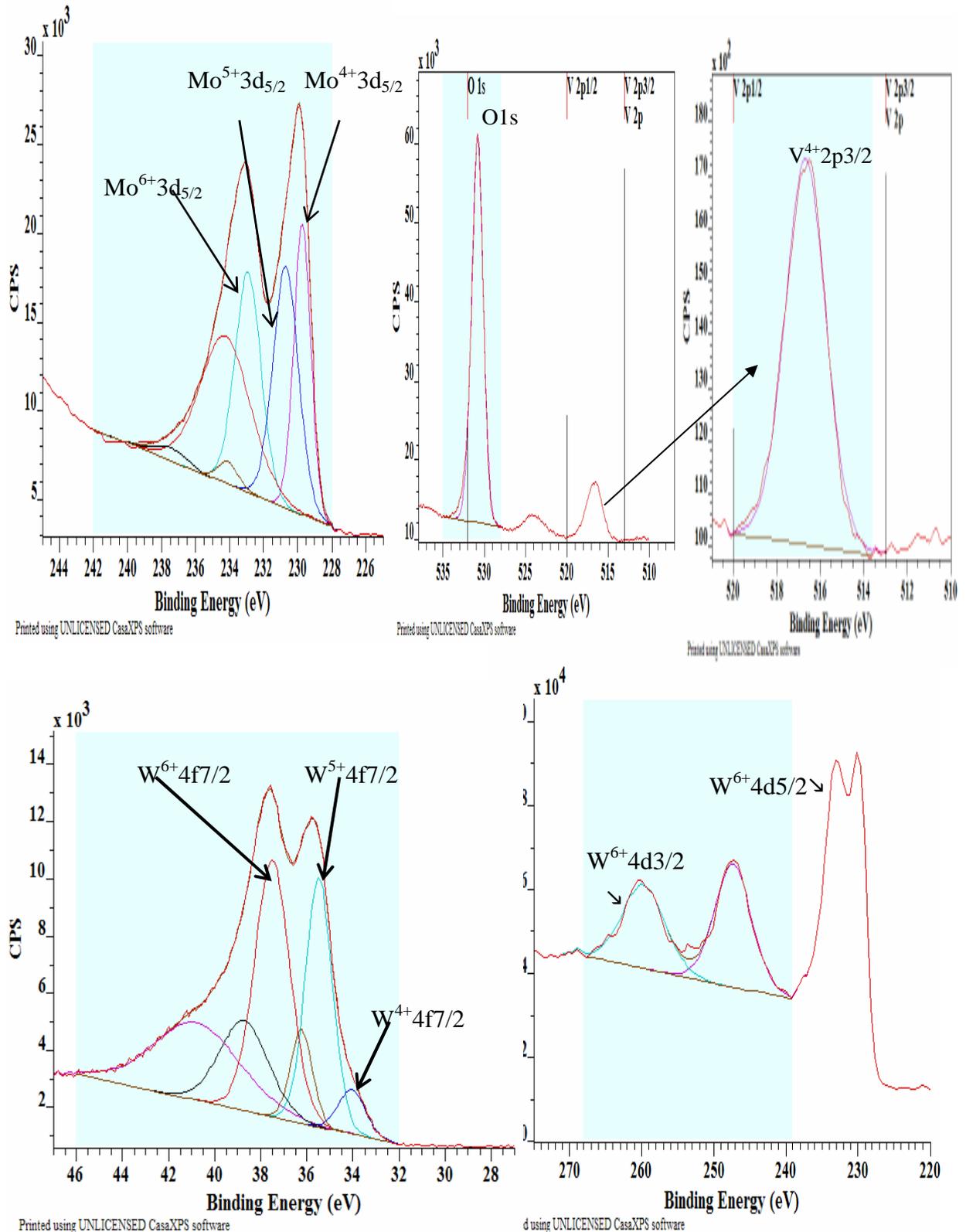


Figure 3-20-B: Spectres SPX des niveaux : Mo3d; V2P ; O1s, W4f7/2 et W4d5/2 de *Mo-V-W-Pd-O* après réduction sous H_2 à 300°C/ 30min.

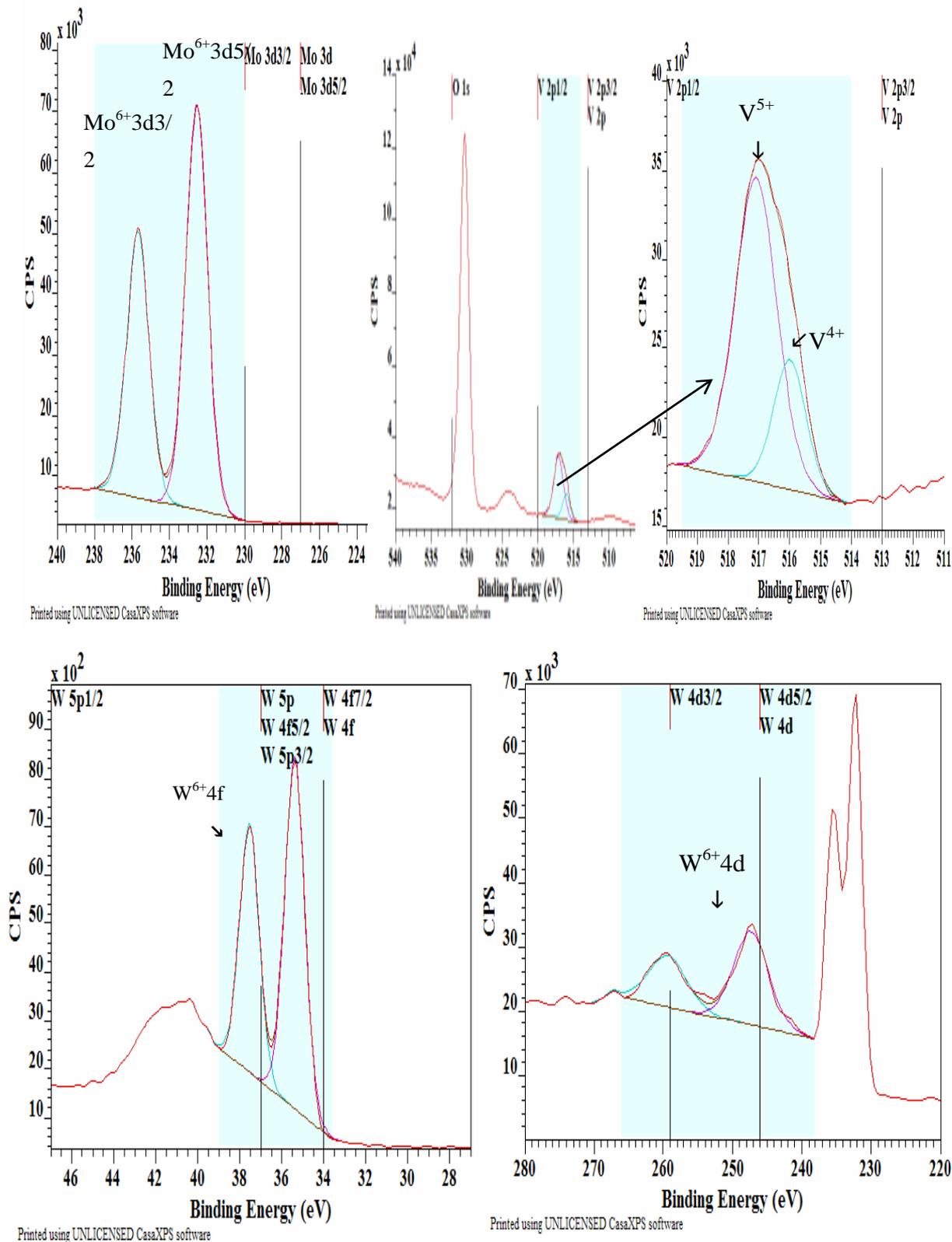


Figure 3-20-C: Spectres SPX des niveaux : Mo3d; V2P ; O1s, W4f7/2 et W4d5/2 de *Mo-V-W-Pd-O* après réoxydation sous air à 350°C/ 30min.

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-15 : Paramètres de quantification XPS de Mo3d_{5/2}(+6,+5,+4), V2p_{3/2}(+5,+4) et W4f_{7/2}(+6,+4), W4d_{5/2}(+6,+4) avec rapport V⁵⁺/ V⁴⁺ de surface correspondant à Mo-V-W-Pd-O.

Etat du catalyseur au tungstène	Mo ⁿ⁺ 3d _{5/2} -3d _{3/2} (+n) : EL (eV) % ionique Aire du pic	V ⁵⁺ 2p _{3/2} EL (eV) % ionique Aire du pic	V ⁴⁺ 2p _{3/2} EL (eV) % ionique Aire du pic	Rapport V ⁵⁺ /V ⁴⁺	W ⁿ⁺ 4f _{7/2} -4f _{5/2} (+n): EL (eV) % ionique Aire du pic
Oxydé	(+6) : 232.48-235.63 100% 58105.3-38767.1	517.13 77.82% 16589.8	515.99 22.18% 4755.0	3.488	(+6) : 35.37-37.52 100% 20406.2-14494.7
Réduit (Mo ⁶⁺ /Mo ⁴⁺ =1.37 Mo ⁶⁺ /Mo ⁵⁺ =0.73)	(+6) : 232.94-236.16 32.36% 25286.8-7481.1	0.0	516.65 100% 17316.5	0.0	(+6) : 37.5-40.78 53.31% 17551.5-12933.6
(W ⁶⁺ /W ⁵⁺ = 1.45 W ⁶⁺ /W ⁴⁺ =5.26)	(+5) : 230.3-234.2 44.08% 21978.9-22676.0				(+5) : 35.47-38.73 36.57% 12823.5-8429.3
	(+4) : 229.6-231.3 23.56% 13200.3-10679.1				(+4) : 34.05-36.23 10.12 2292.7-3925.6
Réoxydé	(+6) : 232.54-235.69 100% 98907.7-66549.2	517.095 75.15% 29503.3	515.99 24.85% 9758.1	3.023	(+6) : 35.38-37.53 100% 8665.1-5976.3

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Tableau 3-16 : Différents rapports XPS de surface et stoechiométrie superficielle de Mo-V-W-Pd-O

Etat du catalyseur MoV-W-Pd-O/ pourcentage atomique de surface	Rapport V_{total}/Mo	Rapport V^{5+}/V^{4+}	Rapport W^{6+}/W^{5+} & W^{5+}/W^{4+}	Rapport W_{total}/Mo	Rapport O/Mo	Stoechiométrie superficielle expérimentale
Oxydé/ [Mo]=15.252% [V]=5.355% [W]=7.926% [O]=71.46%	0.35	3.48	/	0.519	4.68	$Mo_1V^{5+}_{0.27}V^{4+}_{0.078}W^{6+}_{0.52}O_{4.7}$
Réduit/ [Mo]=18.391% [V]=5.481% [W]=9.631% [O]=66.49%	0.29	0.0	1.45 5.26	0.523	3.61	$Mo_1V^{4+}_{0.3}W^{6+}_{0.258}W^{5+}_{0.2}W^{4+}_{0.065}O_{3.6}$
Réoxydé/ [Mo]=15.925% [V]=5.542% [W]=6.791% [O]=71.74%	0.348	3.02	/	0.426	4.50	$Mo_1V^{5+}_{0.26}V^{4+}_{0.086}W^{6+}_{0.426}O_{4.5}$

Pour l'ensemble des trois oxydes mixtes Mo-V-Me-Pd-O, la raie 1s de l'oxygène présente la même allure et ne varie quasiment pas en fonction de la nature de l'élément métallique (Me). Sa position en énergie se situe à :

- EL \approx 530,4 e.V, après oxydation et réoxydation
- EL \approx 530.8 e.V, après réduction

Elle se présente sous forme d'une seule composante qui correspond à l'oxygène du réseau O^{2-} .

Nous notons pour le catalyseur à l'antimoine, il y a une interférence entre la raie O1s et la raie Sb3d5/2 ce qui rend complexe les calculs de la stoechiométrie pour Mo-V-Sb-Pd-O. Nous donnerons, pour ce catalyseur, une stoechiométrie approximative.

- Analyse des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O après oxydation

■ **Mo3d et V2p:**

Comme dans le cas du catalyseur de référence Mo-V-O, les photopics Mo3d, illustrés sur les figures de 3-18-A à 3-20-A présentent après 30 minutes de traitement oxydant à 350°C, la même espèce Mo⁶⁺. Le vanadium se présente sous forme de deux espèces V⁵⁺2p3/2 et V⁴⁺2p3/2 dans un rapport V⁵⁺/V⁴⁺ influencé par la nature de l'élément métallique Me (tableaux : 3-12 ; 3-14 ; 3-16). Ce rapport varie comme suit :

$$\underline{V^{5+}/V^{4+}}: 6.017 (\text{Mo-V-Te-Pd-O}) > 3.48 (\text{Mo-V-W-Pd-O}) > 2.222 (\text{Mo-V-Sb-Pd-O})$$

Cette variation montre que la proportion en surface des espèces V⁵⁺ est relativement plus importante en présence du tellure qui semble mieux stabiliser le degré d'oxydation (+V) du vanadium, en comparaison avec l'antimoine et au tungstène.

■ **Te3d, Sb3d et W4f:**

Le tellure et le tungstène, dans les catalyseurs Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O (figures 3-18A, 3-19A, 3-20A), se présentent comme le molybdène, sous forme de deux pics Te3d5/2 et Te3d3/2 (EL=576.27-586.67eV) pour le tellure, et W4f5/2 et W4f7/2 (EL=35.37-37.52eV) pour le tungstène. La position en énergie de ces pics est caractéristique des espèces Te⁶⁺ et W⁶⁺.

Par contre, à la surface de Mo-V-Sb-Pd-O, l'antimoine présente deux espèces satellites comportant deux degrés d'oxydation : Sb⁵⁺3d3/2 (EL=540.02) et Sb⁴⁺3d3/2 (EL=541.13) dans une proportion Sb⁵⁺/Sb⁴⁺ = 3.34. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus et en accord avec les résultats de la littérature [29, 56], les deux composantes principales Sb⁵⁺3d5/2 et Sb⁴⁺3d5/2 interfèrent avec la raie 1s de l'oxygène ce qui rend leur exploitation peu probable.

- Analyse des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O après réduction

Comme prévu, le traitement réducteur entraîne une évolution de la surface des solides qui subit une réduction partielle.

■ **Mo3d et V2p:**

Après 30 minutes de traitement réducteur à 300°C, la séparation des niveaux Mo3d5/2 et Mo3d3/2 devient difficile suggérant, la présence de plusieurs espèces de molybdène Moⁿ⁺ (n=6,5,4). Après déconvolution (figures : 3-18-B ; 3-19-B ; 3-20-B), le spectre du molybdène sera constitué, en plus du doublet 3d5/2 et 3d3/2 de l'espèce Mo⁶⁺, de deux autres doublets supplémentaires dont la position en énergie de la raie principale 3d5/2 (tableaux: 3-11, 3-13, 3-15) est attribuée aux espèces : Mo⁵⁺ (230.3 ≤ EL(eV) ≤ 231.2) et Mo⁴⁺ (229.5 ≤ EL (eV) ≤ 229.7) lesquelles sont issues de la réduction partielle du molybdène (Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺ → Mo⁴⁺). La réductibilité des solides dépend de la nature de l'élément métallique ; elle traduit la proportion des Mo⁶⁺ restants et varie dans l'ordre suivant :

32.36 % Mo^{6+} (Mo-V-W-Pd-O) > 54.91% Mo^{6+} (Mo-V-Sb-Pd-O) > 55.82% Mo^{6+} (Mo-V-Te-Pd-O).

Les rapports Mo^{6+}/Mo^{5+} et Mo^{6+}/Mo^{4+} dépendent également de la nature de l'élément métallique. La présence du tellure favorise la formation de l'espèce Mo^{4+} (34.93% de Mo^{4+} contre 9.25% de Mo^{5+}) alors que l'antimoine et le tungstène stabilisent plutôt l'espèce Mo^{5+} (11.00% de Mo^{4+} contre 34.09% de Mo^{5+} pour l'antimoine et 23.56 de Mo^{4+} contre 44.08% de Mo^{5+} pour le tungstène). Ces résultats (tableaux 3-12, 3-14, 3-16) peuvent être résumés comme suit :

Mo^{6+}/Mo^{5+} : **5.25 (Mo-V-Te-Pd-O) > 1.44 (Mo-V-Sb-Pd-O) > 1.15 (Mo-V-W-Pd-O)**

Mo^{6+}/Mo^{4+} : **5.07 (Mo-V-Sb-Pd-O) > 1.91 (Mo-V-W-Pd-O) > 1.36 (Mo-V-Te-Pd-O)**

Pour les trois solides, le spectre de photoémission V2p est composé exclusivement des espèces de vanadium V^{4+} . Dans nos conditions de prétraitement (réduction par H_2 à 300°C pendant 30 min), le vanadium V^{5+} est donc totalement réduit en V^{4+} .

■ **Les raies Te3d, Sb3d et W4f:**

Le spectre de photoémission des raies Te3d (Te3d5/2 et Te3d3/2) obtenu après réduction, se présente sous forme de deux doublets (figure 3-18-B) caractéristiques des espèces Te^{6+} et Te^{4+} et traduisant une réduction du tellure $Te^{6+} \rightarrow Te^{4+}$. Compte tenu de la valeur du rapport $Te^{4+}/Te^{6+}=1.55$ (tableau 3-11), calculé à partir de la composante principale $Te^{6+}3d5/2$, la réduction semble très avancée.

Le spectre de la raie Sb3d3/2 de l'antimoine (figure 3-19-B) présente, en plus des deux composantes $Sb^{5+}3d3/2$ et $Sb^{4+}3d3/2$, une troisième composante $Sb^{3+}3d3/2$ indiquant la réduction plus facile de l'antimoine selon les réactions $Sb^{5+} \rightarrow Sb^{4+} \rightarrow Sb^{3+}$ ($Sb^{5+}/Sb^{4+}=6.24$ et $Sb^{5+}/Sb^{3+}=2.54$).

Le tungstène W4f se comporte comme le molybdène Mo3d ; il existe sous forme de trois espèces W^{6+} , W^{5+} et W^{4+} dans des proportions $W^{6+}/W^{5+} = 1.36 < W^{6+}/W^{4+} = 7.65$.

- Analyse des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O après réoxydation

■ **La raie Mo3d et V2p :**

Les espèces de molybdène réduites (Mo^{5+} et Mo^{4+}) sont totalement réoxydées. Pour les trois catalyseurs, l'énergie de liaison de la composante principale Mo3d5/2 est de ≈ 232.5 eV (tableaux : 3-11, 3-13, 3-15) et est identique à celle observée après l'étape d'oxydation.

Pour le vanadium, la réoxydation ne permet pas de retrouver l'état initial. Le rapport V^{5+}/V^{4+} est généralement différent du rapport observé après oxydation ; il dépend de l'élément

métallique « Me », et varie comme suit :

V^{5+}/V^{4+} : **4.014 (Mo-V-Sb-Pd-O) > 3.02 (Mo-V-W-Pd-O) > 1.69 (Mo-V-Te-Pd-O)**

La présence du tellure semble inhiber la réoxydation du vanadium ($V^{5+}/V^{4+} = 1.69$ après réoxydation contre $V^{5+}/V^{4+} = 6$ après oxydation), tandis que celle de l'antimoine semble la faciliter ($V^{5+}/V^{4+} = 4$ après réoxydation contre $V^{5+}/V^{4+} = 2$ après oxydation).

■ **Les raies Te3d, Sb3d et W4f:**

Après 30 minutes de traitement réoxydant à 350°C, nous avons observé que :

- Le spectre de photoémission des raies 3d du tellure (figure 3-18-C) présente de nouveau un doublet caractéristique des espèces Te^{6+} , indiquant une réoxydation totale des espèces Te^{4+} observées après réduction ($Te^{4+} \rightarrow Te^{6+}$),
- Sur le spectre de Mo-V-Sb-Pd-O (figure 3-19-C), nous notons la disparition des espèces $Sb^{3+}3d_{3/2}$, formées après réduction, et le retour vers l'état initial,
- Le tungstène (figure 3-20-C) se comporte comme le molybdène. Avec la réoxydation totale des W^{4+} et W^{5+} en espèces W^{6+} , le spectre de photoémission des raies W4f du tungstène est pratiquement identique à celui observé après l'étape d'oxydation.

II. 3.4 – Discussion et conclusion générale de l'analyse XPS des catalyseurs Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O.

■ **Rapport V/Mo: influence de l'élément Me**

Après l'oxydation, la réduction et la réoxydation des quatre systèmes de stoechiométrie théorique $Mo_1V_{0,4}O_n$ et $Mo_1V_{0,4}Me_{0,12}Pd_{4,10}O_n$ (Me=Te, Sb, W), les rapport V/Mo^(exp) restent proches entre eux et proches du rapport nominal (V/Mo=0.4) conformément aux résultats XPS de Elisabeth Bordes-Richard et col. [18]. L'influence des éléments Te, Sb et W, sur la dispersion du vanadium est similaire.

■ **Rapports Me/Mo: (influence du traitement redox)**

Pour le solide $Mo_1V_{0,4}Te_{0,12}Pd_{4,10}O_n$, la réduction entraîne une redispersion des éléments Te et Mo, comme en témoigne la valeur du rapport atomique Te/Mo qui passe de 0.11 à 0.24 respectivement pour le système oxydé et réduit. La réduction entraîne une migration du tellure vers la surface dont le pourcentage a doublé par rapport à la stoechiométrie théorique (Te/Mo=0.12).

En revanche, pour les échantillons $Mo_1V_{0,4}Sb_{0,12}Pd_{4,10}O_n$ et $Mo_1V_{0,4}W_{0,12}Pd_{4,10}O_n$, les éléments Sb et W sont principalement situés à la surface des solides et le traitement réducteur ne modifie pas leur dispersion ($Sb/Mo^{oxyd} = 0.41$ contre $Sb/Mo^{red} = 0.40$ et $W/Mo^{oxyd} = 0.51$ contre $W/Mo^{red} = 0.52$).

Ces résultats mettent en évidence, une fois de plus, le rôle des éléments Te, Sb et W sur la composition de la surface et suggèrent une interaction entre ces cations métalliques (Me= Te, Sb, W) et le molybdène. Par ailleurs, on note la particularité du tellure attribuée à la présence de la phase $(\text{Mo},\text{V})_2\text{Te}_{0,66}\text{O}_{6,66}$ (M2) dont la formation est très favorisée par cette élément.

■ **Rapport $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$: (influence de l'élément Me)**

Le rapport $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, observé après oxydation, dépend de la nature de l'élément métallique Me (Te, Sb, W). Le tellure et l'antimoine, contrairement au tungstène, ont une forte influence sur l'état d'oxydation du vanadium. L'ajout du tellure au catalyseur de référence Mo-V-O se traduit par une augmentation considérable de ce rapport de 3.81 à 6.01 et celle de l'antimoine par une diminution de 3.81 à 2.22. En revanche, ce rapport reste pratiquement inchangé en présence du tungstène ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 3.38$ environ). La particularité des éléments Te et Sb, pourrait être justifiée par leur co-existence avec le vanadium dans une même phase M2. Les deux phases $(\text{Mo},\text{V})_2\text{Te}_{0,66}\text{O}_{6,66}$ et $(\text{Mo},\text{V})_2\text{Sb}_{0,66}\text{O}_{6,66}$ sont présentes respectivement dans les deux échantillons Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O (c.f. § II.1.b et II.1.c) ; l'interaction entre les espèces vanadium (V^{5+} et/ou V^{4+}) et le tellure ou l'antimoine serait donc plus forte qu'entre le vanadium et le tungstène qui appartiennent à des phases différentes (phase de Magnéli $\text{Mo}_{9,35}\text{W}_{1,65}\text{O}_{32}$ et phase $\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88}\text{O}_{2,94}$).

Après réduction nous observons, pour tous les échantillons, une réduction complète de V^{5+} en V^{4+} .

La réoxydation a un effet très significatif sur les proportions et les degrés d'oxydation des espèces vanadium en surface. Pour les solides au tellure et à l'antimoine, la réoxydation ne permet pas de retrouver l'état initial. Elle est très partielle ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+ \text{ oxyd}} = 6.02$ contre $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+ \text{ réoxyd}} = 1.67$) en présence du tellure mais très prononcée en présence de l'antimoine ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+ \text{ oxyd}} = 2.22$ contre $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+ \text{ réoxyd}} = 4.01$). Ces résultats laissent penser que le tellure stabilise les espèces V^{4+} en limitant la réaction $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$.

■ **Rapport O/Mo:**

Le rapport O/Mo montre que les systèmes Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O présentent des surfaces très riches en oxygène. L'oxygène étant plus présent en surface par rapport au molybdène. Le rapport O/Mo diminue au cours de la réduction, et indique la réductibilité du molybdène ($\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}$).

II. 4. Analyse par EDAX/MEB des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O

La microscopie électronique à balayage (MEB), assistée d'une microsonde EDAX (analyse des rayons X par dispersion d'énergie), a pour but de déterminer la composition des cristallites et agrégats présents dans les catalyseurs multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O, ainsi que la distribution des différents éléments (Mo, V, Me, Pd, O) dans un volume de l'ordre du micron. C'est une technique assez efficace pour contrôler l'homogénéité des échantillons, comme l'attestent plusieurs travaux sur les oxydes mixtes aux Mo, V, Te, Sb et W [3, 30, 33, 34, 37, 66-68]. La distribution des éléments constitutifs dépend des conditions de synthèse et peut s'avérer homogène ou hétérogène sur l'échelle-MEB d'une longueur de quelques microns [68]. Il est à noter que cette sonde ne détecte que les éléments de surface dont la teneur est supérieure à environ 0.5% ; c'est pourquoi la teneur en palladium dans nos échantillons n'a pas pu être déterminée par cette technique.

La présence de l'or sur l'ensemble des spectres EDAX provient de la métallisation que subissent les échantillons à l'intérieur du microscope. Ce traitement s'effectue, sous vide, par évaporation ou pulvérisation cathodique de Au. Ce taux de Au peut donc être négligé dans la détermination de la composition EDAX.

Cette technique a été réalisée sur plusieurs grains bien cristallisés de dimensions différentes : **(i)** petites tailles, **(ii)** tailles moyennes, **(iii)** grandes tailles. La figure 3-21 montre les résultats obtenus sur les trois catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O (calcinés à 280°C et traités sous azote à 350°C), avec Me= tellure, antimoine et tungstène.

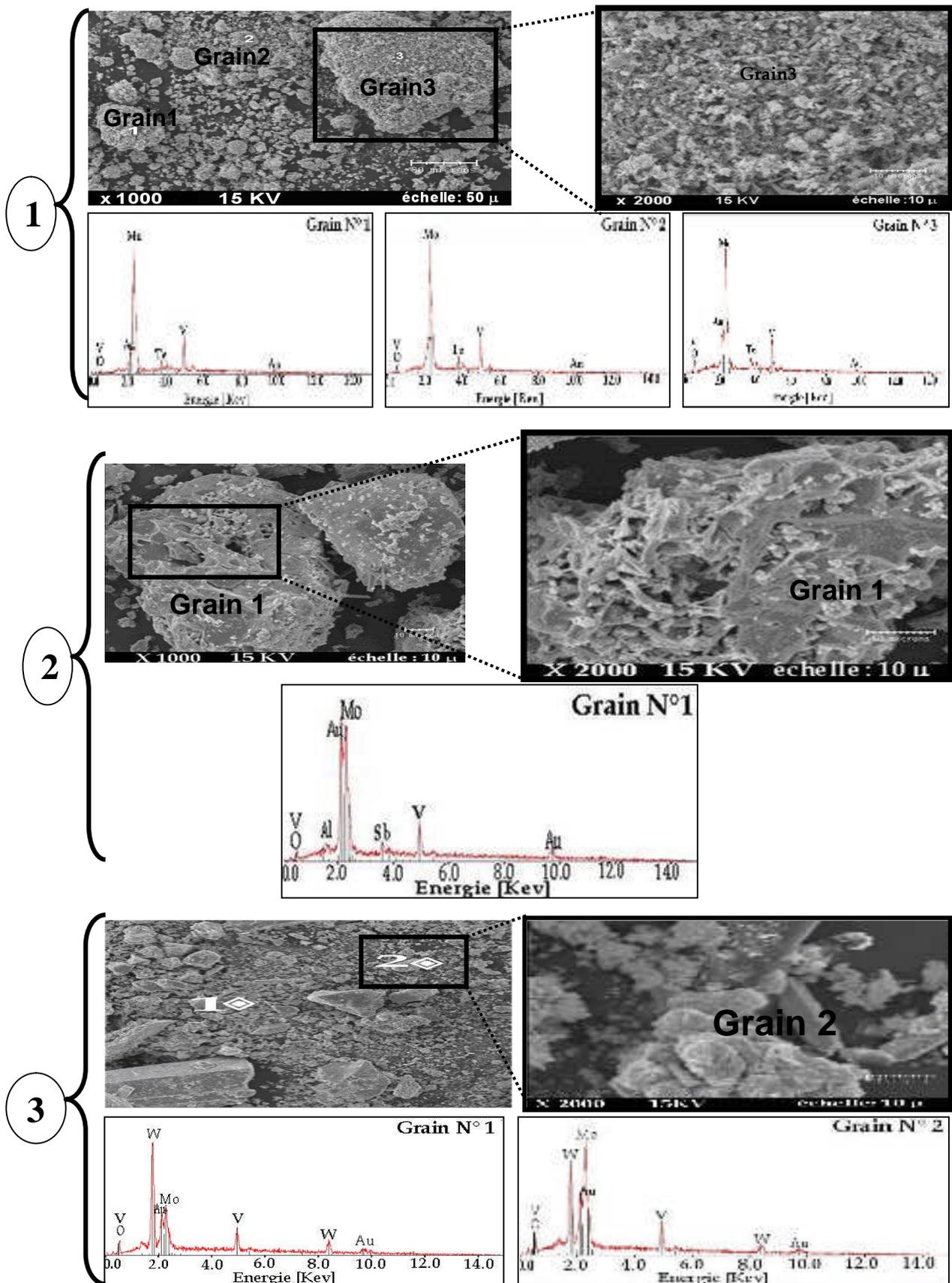


Figure 3-21 : Spectres EDAX/MEB obtenus sur les solides multiphasiques:① Mo-V-Te-Pd-O ② Mo-V-Sb-Pd-O ③ Mo-V-W-Pd-O, calcinés à 280°C sous air et prétraités à 350°C sous azote.

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

Les clichés MEB ($\times 2000$) des catalyseurs au tellure (fig.3-21-①) et à l'antimoine (fig.3-21-②), montrent des cristallites contenant des cratères. Le cliché du catalyseur au tungstène (MEB ($\times 2000$, fig.3-21-③), montre la formation d'agrégats allongés en forme hexagonale. Nous notons :

- Pour le solide Mo-V-Te-Pd-O, l'analyse EDAX a été effectuée sur trois grains de tailles différentes : petite (grain N°2), moyenne (grain N°1) et grande (grain N°3). Elle révèle, pour les trois grains, une composition en Mo, V, et Te très proche traduisant ainsi une distribution élémentaire quasi homogène.
- Pour le solide Mo-V-Sb-Pd-O, nous avons limité l'analyse EDAX au grain le plus volumineux (grain N°1); elle montre une structure des formes cristallines similaires à celle de Mo-V-Te-Pd-O.
- Pour le solide Mo-V-W-Pd-O, de structure cristallographique différente des autres catalyseurs (c.f. §II.1.a - §II.1.d), deux types de grains ont été analysés en EDAX (grain N°1 < grain N°2). Les raies observées, ont révélé pour les deux grains, des compositions différentes indiquant une distribution élémentaire de surface totalement hétérogène.

Le tableau 3-17, regroupe les différents pourcentages en Mo, V, Te, Sb, W observés par EDAX pour les trois échantillons.

Tableau 3-17 : Composition chimique ou distribution élémentaire de surface établie par EDAX/MEB.

Catalyseurs	EDAX /MEB 1^{er} Grain (N°1)	EDAX/MEB 2^{ème} Grain (N°2)	EDAX /MEB 3^{ème} Grain(N°3)
Mo-V-Te-Pd-O	Mo _L : 71.05% V _K : 21.05% Te _L : 6.58% (V _L + O _K): 1.315%	Mo _L : 68.78% V _K : 17.83% Te _L : 8.91% (V _L + O _K): 4.45%	Mo _L : 67.08% V _K : 16.77% Te _L : 9.93% (V _L + O _K): 6.21%
Mo-V-Sb-Pd-O	Mo _L : 68.45% V _K : 16.10% Sb _L : 10.06% (V _L + O _K): 5.36%	/	/
Mo-V-W-Pd-O	Mo _L : 22.72% V _K : 12.56% W _M : 51.33% W _L : 6.68% (V _L + O _K): 6.684%	Mo _L : 41.26% V _K : 12.21% W _M : 33.89% W _L : 4.210% (V _L + O _K): 8.42%	/

Chapitre 3 Préparation et caractérisations de la famille multiphasique Mo-V-Me-Pd-O

L'examen des résultats obtenus (figure 3-21 et tableau 3-17) conduit aux observations suivantes :

- L'analyse EDAX montre la présence des éléments Mo, V, Sb, W et O pour l'ensemble des solides (selon la composition).
- Le molybdène est détecté sous forme d'un seul pic (noté conventionnellement : Mo_L) d'énergie située entre 2.0 et 3.0 KeV, et correspondant aux électrons de la couche L. De même les pics de l'antimoine et du tellure (notés : Sb_L et Te_L), situés dans la région 3.0–4.0 KeV, correspondent à l'énergie des électrons de la couche L.
- En revanche, le vanadium ($V_K \in$ domaine 1.0–2.0 KeV et $V_L \in$ domaine 4.0–6.0 KeV) et le tungstène ($W_M \in$ domaine 1.0–2.0 KeV et $W_L \in$ domaine 8.0–9.0 KeV) se présentent sous forme de deux pics correspondant aux énergies des électrons des couches K et L pour le vanadium, et M et L pour le tungstène.
- L'oxygène apparaît sous forme d'un pic O_K situé entre 0.0-1.0 KeV. L'interférence entre le pic O_K et le pic V_L n'a pas permis de quantifier le pourcentage d'oxygène.

Les deux solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O présentent une composition de surface assez similaire. Le pic Mo_L du molybdène (68% environ) est beaucoup plus intense par comparaison aux pics du

- vanadium V_K ($\approx 17\%$ pour Mo-V-Te-Pd-O et 16% pour Mo-V-Sb-Pd-O),
- tellure ($\approx 9\%$) et antimoine (10%),
- l'oxygène O_K .

L'intensité de Mo_L traduit une bonne dispersion du molybdène sur ces deux catalyseurs.

Associé au tungstène, le molybdène Mo_L est moins présent en surface (entre 23% et 41%). Par contre, le tungstène, dont la proportion est comprise entre 34 et 51%, présente contrairement au tellure et à l'antimoine une meilleure dispersion.

En conclusion, l'échantillon au tellure et à l'antimoine contrairement à celui à base de tungstène présente une bonne distribution à la surface des éléments constitutifs due probablement à leur présence dans une même structure (la phase M2 d'Anderson).

II. 5. Propriétés texturales des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O:

Les surfaces spécifiques des catalyseurs: Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O ont été estimées par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). Les aires spécifiques des quatre solides sont reportées dans le tableau 3-18.

Tableau 3-18 : Surfaces spécifiques de solides calcinés Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O en fonction des rapports théoriques Métal/Mo de préparation.

Stoechiométries des Catalyseurs	Surface BET (m ² /g)	Rapport théorique Me/ Mo
Mo ₁ V _{0,4} O _n	3,94	/
Mo ₁ V _{0,4} Te _{0,12} Pd ₄₁₀₋₄ O _n	8,32	0,12
Mo ₁ V _{0,4} Sb _{0,12} Pd ₄₁₀₋₄ O _n	4,56	0,12
Mo ₁ V _{0,4} W _{0,12} Pd ₄₁₀₋₄ O _n	6,84	0,12

Les résultats des analyses montrent des aires spécifiques très faibles et de même ordre de grandeur (< 10m²/g). Ce résultat est tout à fait prévisible, car nos échantillons présentent une bonne cristallinité. En effet, selon une étude bibliographique [57], il est admis qu'un solide bien cristallisé est caractérisé par une faible surface spécifique alors qu'un solide amorphe se caractérise par une surface spécifique très élevée.



Références bibliographiques

- [1] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 77–92.
- [2] M. Baca, J.-M. M. Millet, *Applied Catalysis A: General*, 279 (2005) 67–77.
- [3] M. Baca, A. Pigamo, J.L. Dubois, and J.M.M. Millet, *Topics in Catalysis*, 23, (2003) 1–4.
- [4] B. Solsona, J.M. López Nieto, J.M. Oliver, J.P. Gumbau, *Catalysis Today* 91–92 (2004) 247–250.

- [5] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez and J. González-Calbet, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 428–438.
- [6] M. Merzouki, B. Taouk, L. Monceaux, E. Bordes, and P. Courtine, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 72 (1992) 165. *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, (1992).
- [7] R. Burch, R. Kieffer, and K. Ruth, *Topics Catalysis* 3, (1996) 355.
- [8] K. Ruth, R. Burch, and R. Kieffer, *Journal of Catalysis* 175, (1998) 27.
- [9] H. Borchert, and U. Dingerdissen (Hoechst), *Ger. Offen. DE 19 630 832*, (1998).
- [10] D. Linke, D. Wolf, M. Baerns, O. Timpe, R. Schlogl, S. Zeyß, and U. Dingerdissen, *Journal of Catalysis* 205, (2002) 16–31.
- [11] H. Borchert, U. Dingerdissen, and J. Weiguny (Hoechst), *Ger. Offen. DE 19 620 542*, (1997).
- [12] H. Borchert, U. Dingerdissen, and R. Roesky (Hoechst), *Ger. Offen. DE 197 17 076 A 1*, (1998).
- [13] E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, and P.H. Kasai, *Journal of Catalysis* 52, (1978) 116.
- [14] A.B. Evin, J.A. Rabo, and P.H. Kasai, *Journal of Catalysis* 30, (1973) 109.
- [15] J.L. Seoane, P. Boutry, and R. Montarnal, *Journal of Catalysis* 63, 1 (1980) 91.
- [16] E. Van der Heide, M. De Wind, A.W. Gerritsen, J.J.F. and Scholten, in “*Proceedings, 9th International Congress on Catalysis, Calgary, 1988*” (M. J. Phillips and M. Ternan, Eds.), p. 1648. Chem. Institute of Canada, Ottawa, 1988.
- [17] K. Nowinska, and D. Dudko, *Applied Catalysis A: General* 159, (1997) 75.
- [18] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim, S. Al-Sayari, *Catalysis Today* 99 (2005) 77–87.
- [19] M. Roussel, M. Bouchard, K. Karim, S. Al-Sayari, E. Bordes-Richard, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 62–74.
- [20] Leïla Zaïr, *Thèse de Doctorat* (2003), de l’Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Thème : « *Oxydation sélective de l’isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques. Influence de la texture sur les performances catalytiques* ».
- [21] K. Karim, M. Al-Hazmi, E. Mamedov, *US Patent* 5,907,056 (1999), to SABIC.
- [22] K. Karim, M. Al-Hazmi, A. Khan, *US Patent* 6,028,221 (2000), to SABIC.
- [23] M. Roussel, S. **Barama**, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard, *Catalysis Today* 141 (2009) 288–293.
- [24] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catalysis Today* 81 (2003) 87–94.
- [25] Y.T. Hu, P.K. Davies, *Journal Solid State Chemistry*, 105 (1993) 489.
- [26] A. CH. Gurlo, M.I. Ivanovskaya, *Inorg. Mat.*, 34 (12 (1998) 1237.
- [27] T. Garcia, B. Solsona, D. M. Murphy, K.L. Antcliff, S.H. Taylor, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 1–11.
- [28] C.B. Wang, H.K. Lin, C.M. Ho, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 180 (2002) 285.

- [29] M. Baca, M. Aouine, J.L. Dubois, J.M.M. Millet, *Journal of Catalysis* 233(2005) 234–241.
- [30] J.M.M. Millet, M.Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J.L. Dubois, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 359–370.
- [31] Q. Xie, L. Chen, W. Weng, H. Wan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 191–196.
- [32] T.Y. Wean, I. Ramli, T.-Y. Yun Hin, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 11 (N°1) (2007), 139-144.
- [33] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud and F. Mázquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445–455.
- [34] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jager, Y. Uchida, R. Schlogl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 463–492.
- [35] B. Solsona, F. Ivars, P. Concepcion, J.M. López Nieto, *Journal Of Catalysis* 250 (2007) 128–138.
- [36] P. Jr. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Jr. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 219 (2004) 152-165.
- [37] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Applied Catalysis A: Generale*, 257 (2004) 67-76.
- [38] B. Blomberg, L. Kihlberg, A. Magnéli, *Arkiv. Kemi*, 6 (1953) 133.
- [39] Olivier Mougin, *Thèse de Doctorat (2001), de l'Université Paul Sabatier de Toulouse III. Thème: " Contribution à l'étude des systèmes V-Mo-O et V-Mo-W-O. Application à la catalyse de l'oxydation ménagée de l'acroléine en acide acrylique ».*
- [40] I.E. Wachs, j.-M. Jehng, and W. Ueda, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 2275-2284.
- [41] I. E. Wachs, , *Catalysis Today*, 27 (1996) 437-455.
- [42] I. E. Wachs, , *Catalysis Today*, 100 (2005) 79-94.
- [43] M.A. Bañares, M.V. Martinez-Huerta, X. Gao, J.L. Fierro, Israel E. Wachs , *Catalysis Today*, 61 (2000) 295-301.
- [44] M.A. Bañares and I.E. Wachs, *Journal of Raman Spectroscopy*, 33 (2002) 359-380.
- [45] E.I. Ross-Medgaarden and I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 15089-15099.
- [46] M.O. Guerrero-Perez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany, M.A. Bañares, *Catalysi Today* 126, (2007) 177-183.
- [47] L. Chen, J. Liang, H. Lin, W. Weng, H. Wan, J.C. Védrine, *Applied Catalysis A: General* 293(2005) 49–55.
- [48] René Poilblanc et François Crasnier, *Professeurs à l'Université Paul Sabatier de Toulouse (France). Ouvrage intitulé « Spectroscopies Infrarouge te Raman », Collection Grenoble Sciences, Ed. EDP Science 2006.*
- [49] Barbara-J. Dębska and Barbara Guzowska-Świder, *Ouvrage: "Spectral Databases, Infrared » (2006) Published-Online.*
& Adam Walters (Centre d'Etudes Spatiales des Rayonnements); de Toulouse. *Ouvrage: «Bases de données spectrales IR ».*
& www.google.com/Top/Science/Chemistry/Chemical_Databases.
- [50] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz.
- [51] J.C. Védrine, E.K. Novakova, E.G. Derouane, *Catalysis Today* 81 (2003) 247–262.

- [52] A. Benadda, A. Katrib, J.W. Sobczak and A. Barama, *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 175-183.
- [53] K. Oshihara, Y. Nakamura, M. Sakuma, W. Ueda, *Catalysis Today* 71 (2001) 153–159.
- [54] M. J. Nash, S. Rykov, R.F. Lobo, D. J. Doren and I. Wachs, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7029-7037.
- [55] (NIST-XPS) http://srdata.nist.gov/xps/elm_comp_res.asp. ou www.xpsdata.com
- [56] T. Osawa, P. Ruiz, B. Delmon, *Catalysis Today* 61 (2000) 309–315.
- [57] Lionel Le Bihan, *Thèse de Doctorat* (1997), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Thème : «synthèse par méthode Sol-Gel de catalyseurs d'hydrotraitement».
- [58] Catherine Martin, *Thèse de Doctorat* (2003), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Thème : «Catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson».
- [59] Madona Labaki, *Thèse de Doctorat* (2002), de l'Université du Littoral -Cote d'Opale. Thème: « Etude de l'oxydation total du propène sur des catalyseurs à base de zirconium modifiés par l'ajout du cuivre et/ou de l'yttrium».
- [60] Laurent Tessier, *Thèse de Doctorat* (1993), de l'Université de Compiègne. Thème: «Optimisation de catalyseurs V-P-O supportés pour la fonctionnalisation de l'éthane en acide acétique»
- [61] B. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto, Y. Moreno, *Catalysis Today* 99 (2005) 51–57.
- [62] M.P. Casaletto, G. Mattogno, M.A. Massucci, *Applied Surface Science* 211 (2003) 216-226.
- [63] Michel Prévost, *Thèse de Doctorat* de (1989), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Flandres-Artois.
- [64] Christian Desquilles, *thèse de Doctorat* de (1993), de l'Université de Technologie de Compiègne. Thème: «Etude de la stabilité des H_3PMo_{12} , catalyseurs de la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique»
- [65] N. Haddad, E. Bordes-Richard and A.Barama *Catal. Today*, 142 (2009) 215-219
- [66] O. Ovsister, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, , *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 185 (2002) 291–303.
- [67] Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsister, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl, , *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 187 (2002) 247–257.
- [68] Naima Akrou-Haddad, *Thèse de Doctorat* (2008), de l'Université des Sciences et de la Technologie de HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). Thème : « Structure et réactivité dans l'oxydation ménagée de l'éthane, des catalyseurs à base de molybdène modifiés par vanadium et phosphore».

Chapitre 4

Préparation et caractérisations

des matériaux multiphasiques

(3 et 10)%Me/Al-PILC

Ce chapitre se divise en deux parties :

- Dans la première partie, nous présenterons le protocole expérimental de préparation des argiles greffées aux cations métalliques.
- Dans la deuxième partie, nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques des matériaux élaborés.

Ces catalyseurs sont obtenus à partir d'une argile naturelle algérienne «la bentonite de Maghnia» (domaine de recherche de M^{me} Ourida Mohammedi-Bakhti, Professeur à l'université USDB de Blida). Après purification, traitement sodique et intercalation à l'aluminium, cette bentonite conduit à Al-PILC. L'étape d'intercalation associe l'aluminium (présent dans l'ion complexe polymérique de Keggin) aux feuillets. L'alumino-argile Al-PILC obtenue sera modifiée par greffage covalent de cations bivalents et trivalents correspondants à des métaux nobles (Rh, Pd), de transition (Ni) et de terre rare (Ce), introduits avec des pourcentages massiques de 3 ou 10%.

Dans la suite de ce travail, cette famille de catalyseurs sera notée (3 et 10)%Me/Al-PILC avec Me=Rh, Pd, Ni, Ce. «PILC» est une notation anglo-saxonne de la littérature signifiant Pillared Clays (les argiles à piliers).

Pour la préparation de nos catalyseurs, nous avons mis au point notre propre mode de greffage qui est une procédure inspirée du mécanisme d'adsorption des cations métalliques en solution aqueuse. Pour réussir nos préparations, nous avons fait appel à deux mécanismes très connus dans la littérature [1], le premier est le mécanisme de fonctionnalisation des chlorures d'argiles (Cl-argiles) selon une substitution nucléophile, le second est le mécanisme de fonctionnalisation des H-argiles selon une substitution électrophile.

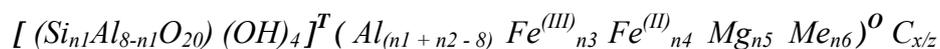
Les catalyseurs greffés de type Me/Al-PILC ont été caractérisés de manière exhaustive par les techniques physico-chimiques d'analyse suivantes:

- La Diffraction des rayons X à température ambiante avec analyses qualitative et semi-quantitative à partir des diffractogrammes.
- La mesure de l'aire spécifique par méthode BET et calculs de porosité par méthodes t-plots et De-Boer.
- La microscopie électronique à balayage (MEB).
- La résonance magnétique nucléaire (R.M.N) de ²⁷Al-MAS.
- La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie laser Raman.
- L'analyse thermique ATG/ATD (ou DSC) sous air et vapeur-H₂O suivie d'une DRX sous température programmée (HT-DRX).
- L'analyse thermoréduction programmée (TPR).
- Analyse qualitative EDAX.

I. Préparation de catalyseurs faits d'argile brute pontée à Al.

Les catalyseurs ont été synthétisés à partir de la bentonite naturelle de Maghnia. Si la composition analytique de la bentonite-Maghnia est parfaitement connue, son degré d'hydratation ne l'est pas avec exactitude. D'après G. Millot [2], le degré d'hydratation de l'argile diffère selon la source minéralogique et le climat. C'est pour cette raison que la formule stœchiométrique de la bentonite-Maghnia ne pourra pas être donnée.

Selon la littérature [3], la formule chimique générale, correspondant à une maille cristalline d'une smectite, est:



n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 et n_6 : coefficients stoechiométriques

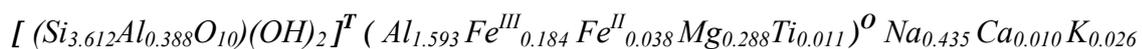
Les crochets []^T : désignent des éléments en coordination tétraédrique

Les parenthèses ()^O : représentent des éléments en coordination octaédrique,

Me : symbolise un élément métallique autre que Al, Fe, Mg

X : est la charge négative de structure compensée par des cations «C» de charge \underline{z} positive, (x étant compris entre 0,5 et 1,4).

Par ailleurs, H. Gailhanou [4] a défini les cations compensateurs «C» comme étant Na^+ , Ca^{2+} et K^+ dans la formule structurale moyenne de sa smectite d'origine germanique (MX-80) de composition suivante :



Avant de décrire les différentes étapes de préparation des solides (3 et 10)%Me/Al-PILC, il est intéressant de donner quelques informations sur la bentonite utilisée.

I.1. Origines et caractéristiques de la bentonite naturelle de Maghnia.

■ **Héritage et altération**

D'où provient le nom «bentonite»?

L'altération et la transformation des cendres des tufs volcaniques, riches en verre, entraînent une formation de minéraux qui résultent de la destruction de roches argileuses. Ces roches argileuses formées naturellement portent le nom de « bentonite », cette dénomination dérive du nom du gisement de «Fort Benton» situé dans l'état de Wyoming (U.S.A).

Les minéraux argileux sont différents, ils dépendent des roches mères et du climat (c.f. § II chapitre 1). En climat froid: l'altération est faible, en climat chaud et humide : l'hydrolyse est poussée.

■ Localisation et description des matières premières argileuses

L'argile brute naturelle utilisée est récoltée par «l'Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux et Des Substances Utiles» (sigle: E.N.O.F) de la filière BENTAL^(*) de la région de Maghnia. Cette société des Bentonites d'Algérie, localisée à Alger^(**) gère tous les gisements miniers du pays. Un prélèvement d'une dizaine de kilogrammes de terre argileuse par site, a été effectué à divers endroits et niveaux de façon à assurer la représentativité de l'argile.

Cette matière argileuse se présente sous forme de roches géologiques et provient du gisement «Roussel» (depuis 1930) situé près de Hammam Boughrara à l'entrée de la ville de Maghnia et à 12 km de la frontière algéro-marocaine (figure 4-1).

L'exportation des bentonites naturelles et terres décolorantes, vers la France et l'Espagne, se fait via des lignes aériennes à partir d'Oran et de Tlemcen et via un réseau ferroviaire reliant Maghnia au Maroc et à la Tunisie.

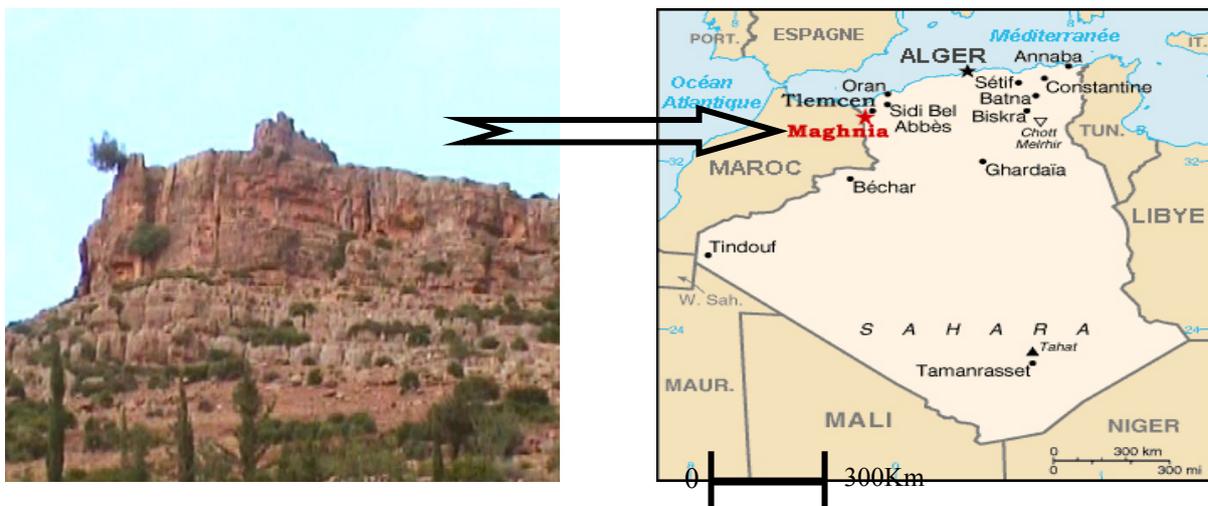


Figure 4-1 : Photo (prise en 2006) d'un des sites miniers de Maghnia et carte géographique indiquant la localité du gisement Roussel.

Les informations essentielles sur les réserves géologiques du gisement Roussel, fournies par l'entreprise E.N.O.F, sont résumées dans le tableau 4-1. Les données du tableau montrent que l'argile contient très peu d'impuretés (18,5% de sables et 40% de colloïde). Compte tenu de sa capacité d'adsorption élevée, elle est particulièrement employée dans les domaines de l'adsorption dépolluante et de la catalyse.

* Email : bental@enof-mines.com

*adresse : 25 Rue Ghar-Rouben- PB 47, 13230 Maghnia (Tlemcen)

** adresse: 31 Rue Mohamed Hattab-Hacène Baddie, El Harrach (Alger)

Tableau 4-1: Caractéristiques et capacité maximale d'adsorption de l'argile brute de Maghnia (bental@enof-mines.com).

Gisement	Paramètres	Probables	Possibles	Total & moyennes
Roussel (II)	Réserves-en 10³ tonnes	1 640	740	2 380
	Viscosité (c.p)	26.4	26.6	26.5
	Teneur en sable (%)	18.9	17.8	18.5
	Pouvoir d'adsorption vis-à-vis des métaux (mmole de métal /kg)	172	197	185

■ **Nature et propriétés des minéraux argileux :**

L'argile brute de Maghnia appartient à la famille des smectites (smectites dioctaédriques comme la montmorillonite, la beidellite et la nontronite et smectites trioctaédriques telles la hectorite et saponite).

Le tableau 4-2 compare les compositions chimiques de trois bentonites issues de différentes régions (algérienne et américaines). La bentonite de Maghnia, ayant une teneur en Na₂O (0.5%) trop faible, par rapport à celle de Wyoming, ne peut être considérée comme une bentonite de forage et sa teneur en fer (1.2%) est assez faible pour une orientation vers les terres décolorantes. La bentonite de Maghnia contient plus de silice que l'argile américaine d'origine Beidellite (SiO₂/Al₂O₃=4.72 contre SiO₂/Al₂O₃=3.2 pour la bentonite américaine). Cette discordance suggère donc la présence d'une quantité importante de silice libre (quartz, silice amorphe...etc) dans la bentonite de Maghnia. Elle contient également des teneurs appréciables en oxydes (Fe₂O₃ ; K₂O). D'autres constituants sont présents à l'état de traces (Na₂O, CaO, TiO₂). Notons que, la teneur en MgO dans la bentonite de Maghnia est inférieure à celle des deux argiles américaines d'origine Beidellite.

Tableau 4-2 : Comparaison des compositions (% en poids) entre la bentonite algérienne et l'argile américaine.

%	Arizona (USA)	Wyoming (USA)	Maghnia
SiO₂	59.00	64.30	69.4
Al₂O₃	18.40	19.80	14.7
Fe₂O₃	5.10	4.04	1.2
TiO₂	Non déterminé	Non déterminé	0.2
CaO	3.88	0.73	0.3
MgO	2.86	2.03	1.1
Na₂O	0.41	2.81	0.5
K₂O	0.78	0.44	0.8

Les propriétés singulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille de la structure en feuillets et à la charge négative correspondant aux particules argileuses [5]. Les minéraux argileux forment avec l'eau des solutions colloïdales. Les argiles fixent l'eau, par adsorption, à leur surface et elles augmentent de volume par gonflement. Elles constituent donc une réserve d'eau.

I.2 . Préparation des catalyseurs (3 et 10)% Me/Al-PILC par greffage covalent

La composition des catalyseurs préparés répond à la formule suivante: (3 et 10)% Me/Al-PILC, avec Me= Rh, Pd, Ni, Ce. La préparation comporte six étapes :

- purification aqueuse ou lavage de l'argile brute de Maghnia (obtention de la bentonite-naturelle ou Natur-bent),
- préparation de l'argile sodique Na-bentonite (ou Na-montmorillonite), appelée aussi purification sodique,
- synthèse du complexe d'aluminium polymérique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (solution intercalaire),
- intercalation du complexe polymérique d'aluminium dans l'espace interfoliaire de la Na-bentonite et calcination sous air du précurseur final Al-PILC,
- greffage covalent des cations métalliques (Me^{n+}) sur la surface de Al-PILC,
- calcination et fonctionnalisation des argiles greffées (3 et 10)%Me/Al-PILC .

I.2.a. Préparation de l'argile sodique par une solution aqueuse interchangeable au sodium

Une masse de 400 grammes d'argile brute finement broyée est mise en suspension dans l'eau MilliQ (eau pure distillée obtenue par distillateur-MilliQ). La suspension obtenue 10%p/v en argile (p/v: poids/volume) est agitée pendant 4 heures à l'aide d'un agitateur mécanique en verre muni d'une boîte de vitesse électrique. Puis par un siphonage rapide, l'eau en excès est éliminée. L'argile humide obtenue est rendue homoionique sodique par addition de 04 litres d'une solution de NaCl (1M) [6]. La suspension obtenue est placée sous agitation mécanique pendant 10 jours, puis transvasée dans des éprouvettes graduées (décantation colloïdale). Le surnageant est éliminé par aspiration à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. La couche gonflante sous jacente du mélange colloïdal est soumise à une agitation manuelle puis à une décantation et le surnageant est de nouveau siphonné. Cette opération est répétée autant de fois nécessaires jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de surnageant. Cette procédure, qui dure environ 30 jours, sert à remplacer tous les cations échangeables de diverses natures (K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ...etc.), présents dans l'argile, par des cations Na^+ .

Dans l'étape suivante de notre préparation, nous récupérons, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn, la couche gonflante superficielle du mélange colloïdal (10cm de profondeur selon les calculs de la loi de Stokes) qui représente la fraction Na-bentonite dont la taille des particules est inférieure à 2 microns. Après chaque prélèvement, nous agitons le mélange colloïdal restant pour faire remonter les particules inférieures à 2μ et nous recommençons l'opération (7-10 fois). Toutes les fractions Na-bentonite sont ainsi rassemblées dans un gobelet et soumises à une centrifugation avec une vitesse de centrifugation=3000rpm (rotation par minutes). La durée de l'opération est d'environ 15 minutes par cycle.

Pour éliminer les chlorures résiduels, la Na-bentonite obtenue est soumise à une dialyse. Celle-ci consiste à la placer dans des sacs à dialyse (en membranes d'acétate de cellulose) plongés dans de l'eau distillée. Le milieu aqueux est changé régulièrement toute les 24 heures jusqu'à ce que le test du chlorure au nitrate d'argent devienne négatif. L'étape de dialyse ne doit pas durer trop longtemps afin d'éviter l'hydrolyse de l'argile.

La Na-bentonite est, en dernier lieu, séchée à $70^{\circ}C$. La poudre argileuse sodique ainsi obtenue est très visqueuse.

I.2.b. Synthèse du complexe d'aluminium intercalaire et pontage des couches silicatées

■ Préparation de la solution de pontage

Une solution du sel métallique $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, de concentration 0,5 M, est titrée par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,225M (le matériel utilisé doit être obligatoirement en verre à cause du caractère corrosif du chlorure d'aluminium). L'eau utilisée

doit être d'une grande pureté (eau ultra pure de MilliQ). La titration a été réalisée à l'aide une pompe péristaltique avec un débit constant de 3ml/min. Le mélange obtenu est laissée sous agitation pendant 24 heures. L'espèce ionique polymérique, appelée ion Keggin (c.f. § II.3.4, chapitre 1) est formée dans la solution. La formule chimique de ce polymère polycationique de Keggin est, selon la nomenclature de l'IUPAC, $[Al_13O_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ et sera représenté par le symbole $Al_x(OH)_y$. La polymérisation de l'ion trivalent Al^{3+} (rayon ionique de $Al^{3+}=0,51\text{\AA}$) est réalisée selon le protocole opératoire mis au point par H. Khalaf [7, 8] ; les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 4-3. Ce complexe en solution est conservé à l'abri de l'air et de la lumière pendant 48 heures pour vieillissement polymérique et également pour éviter toute dégradation radicalaire, caractéristique des polymères d'aluminium. L'effet du vieillissement aide à avoir une solution intercalante beaucoup plus homogène. Selon D.E.W. Vaughan [9], une hydrolyse prolongée du polymère $Al_x(OH)_y$ risque de changer sa charge selon le mécanisme réactionnel suivant:



Tableau 4-3 : Présentation des caractéristiques de la solution pontante (solution du complexe polymérique) utilisée pour l'intercalation des piliers.

Caractéristiques	Définition
Formule de l'ion Keggin selon l'UPAC	$[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$
Symbole selon l'IUPAC	$Al_x(OH)_y$
Rapport molaire: OH/Al	1,8
Concentration de la solution NaOH (mol.l ⁻¹)	0,225
Volume d'eau de la solution NaOH (ml)	480
Concentration de la solution de AlCl ₃ .6H ₂ O = [Al] _{initial} (mol.l ⁻¹)	0,5
Volume d'eau de la solution AlCl ₃ .6H ₂ O (ml)	120
Concentration de la solution du complexe polymérique = [Al] _{final} (mol.l ⁻¹)	0,1
Nombre de moles de Al _{final} dans le complexe polymérique (mmoles)	60
Temps de vieillissement (heures)	48

▪ **Pontage d'une suspension de Na-bentonite (ou montm-Na)**

Le pontage consiste à intercaler le complexe polymérique d'aluminium dans l'espace interfoliaire de la Na-bentonite. Nous avons choisi le rapport Al/montm-Na= 4mmol.g⁻¹ qui semble avoir donné des résultats satisfaisants dans la littérature [7, 8, 10,11]. Ce rapport permet d'obtenir une distance basale optimale entre les piliers [7, 8, 12].

La suspension sodique de concentration 0.5% p/v (obtenue à partir de 15 gramme de Na-bentonite dans 3 litres d'eau distillée) est agitée pendant quelques minutes. Le procédé de pontage de la suspension se fait par addition goutte à goutte (à l'aide d'une pompe péristaltique, débit=08ml/min) d'une solution intercalaire polymérique [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ de concentration 0,1M. Le pH du mélange est alcalin (11,8). Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 4-4. A la fin de l'opération de pontage, le mélange est mis sous forte agitation pendant 72 heures à la température ambiante. Le précipité formé est noté Al-PILC : il est récupéré par centrifugation et lavé 4 fois avec de l'eau distillée et séché dans une étuve à 70°C pendant 18 heures.

Tableau 4-4 : Caractéristiques de l'étape de pontage.

Caractéristiques	Définition
Symbole du Précurseur	Al-PILC
Nombre de moles de Al _{final} dans le complexe polymérique (mmoles)	60
<u>Rapport</u> : Al présent dans la solution pontante/ montm-Na (mmol / g) ⇒ par définition : nombre de mole/masse totale	4
Pourcentage <u>ou</u> concentration de la suspension bentonite (p/v <u>ou</u> w/w)	0,5%
Volume de la suspension montm-Na (ml)	3000
Temps d'agitation permanente (heures)	72
Valeur du pH _{final}	11,8

La calcination de Al-PILC se fait par traitement thermique à 450°C sous air pendant 4 heures avec une montée de température de 5°C/min. Cette calcination renforce le caractère mésoporeux du solide (figue 4-2) et permet d'obtenir une couche interfoliaire bien ordonnée [13].

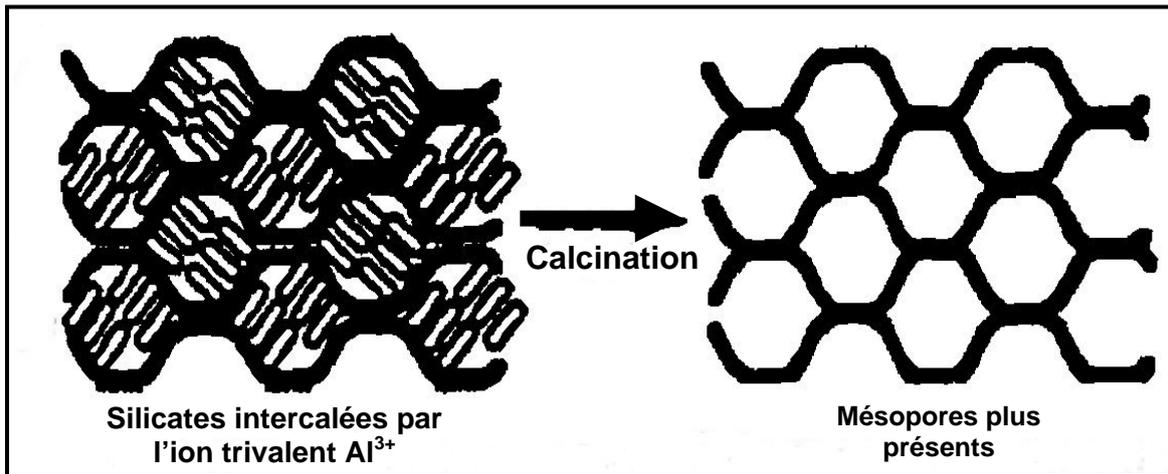


Figure 4-2 : Schéma montrant l'évolution de la porosité des silicates intercalés au cours de la calcination.

Après calcination, les piliers d'oxydes d'aluminium se forment. La figure 4-3 montre l'importance de l'étape de calcination qui permet de réduire la distance interfoliaire ($d_3 < d_2$) et amoindrir la déformation du système cristallin (déformation=feuilletés désordonnés).

Sur la figure 4-4, nous avons résumé les différentes étapes de la préparation de Al-PILC.

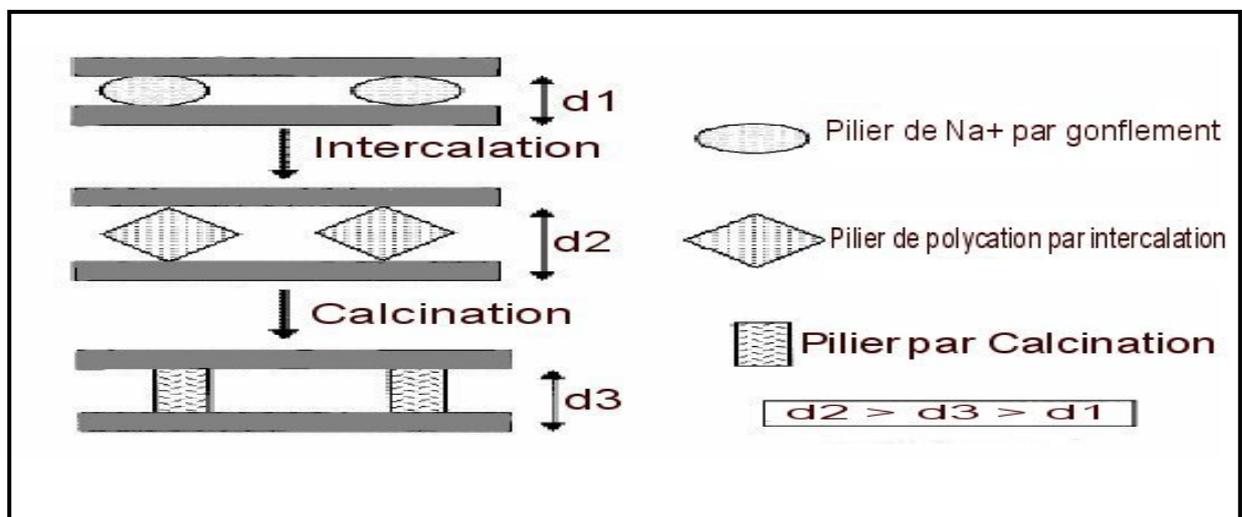


Figure 4-3 : Réduction de la distance interfoliaire intercalée par Al^{3+} après calcination ($d_3 < d_2$) conduisant à un arrangement plus ordonné.

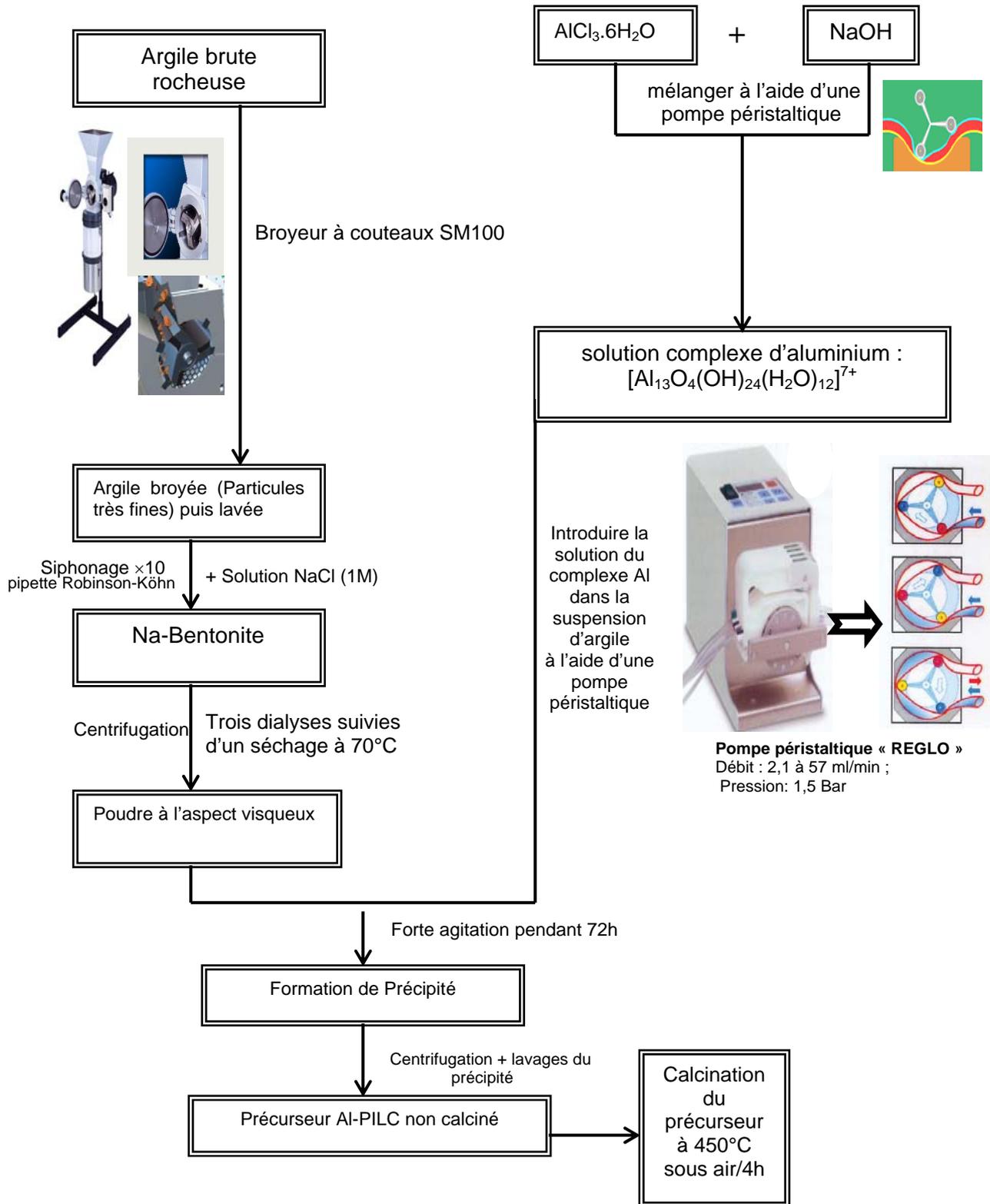


Figure 4-4 : Organigramme montrant les différentes étapes expérimentales utilisées pour la synthèse de Al-PILC.

I.2.c. Préparation des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC par greffage covalent de métaux sur le précurseur Al-PILC

Pour cette préparation, nous disposons des nitrates $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, du chlorure PdCl_2 anhydre et du précurseur Al-PILC. Al-PILC est mentionné dans la littérature [14] comme étant l'un des supports le plus utilisé en catalyse. Le choix des éléments métalliques Rh (III), Pd (II), Ni (II), Ce (III) a été inspiré par les travaux de la littérature [15-25].

La méthode de préparation des solides (3 et 10)%Me/Al-PILC fait appel à deux types d'imprégnations différentes : (i) le greffage covalent [27] et (ii) l'adsorption ionique en solution aqueuse [26, 27] :

■ **Le greffage covalent (ou ancrage)**

Cette méthode d'immobilisation (figure 4-5-(a)) est caractérisée par la création d'une ou plusieurs liaison(s) chimique(s) forte(s) entre l'élément métallique et la surface du support, ces liaisons impliquent des groupements fonctionnels de surface tels que les groupements carboxylique (-COOH), amine (-NH₂), hydroxyle (-OH) ou thiol (-SH). Le site de greffage, d'un support de type oxyde, est souvent un groupe hydroxyle OH de surface, mais il n'est pas exclu d'envisager la possibilité d'une réaction entre d'autres oxygènes de surface liant deux métaux greffés (par exemple : liaison de type $\text{Me}-(\text{O}^{\text{surface}})-\text{Me}$). Ce greffage, appelé aussi «ancrage», peut être réalisé en phase liquide (aqueuse ou organique) sous une simple agitation.

■ **Adsorption ionique**

L'immobilisation du métal à la surface du support se fait en solution (figure 4-5-(a)). Le métal présente une affinité physique ou chimique pour la surface du support, cette affinité permet de fixer l'élément métallique qui occupera partiellement ou totalement les sites disponibles de la surface du support [27]. Le taux d'occupation des sites dépend de la nature du métal, du support et des conditions de l'imprégnation (pH, concentrations des solutions, température et vitesse de l'agitation,...etc). Les liaisons support-métal, dans ce cas, sont des liaisons relativement faibles de type interactions électrostatiques, Van der Waals (attractions de charges électriques de signes opposées) et /ou des liaisons hydrogène.

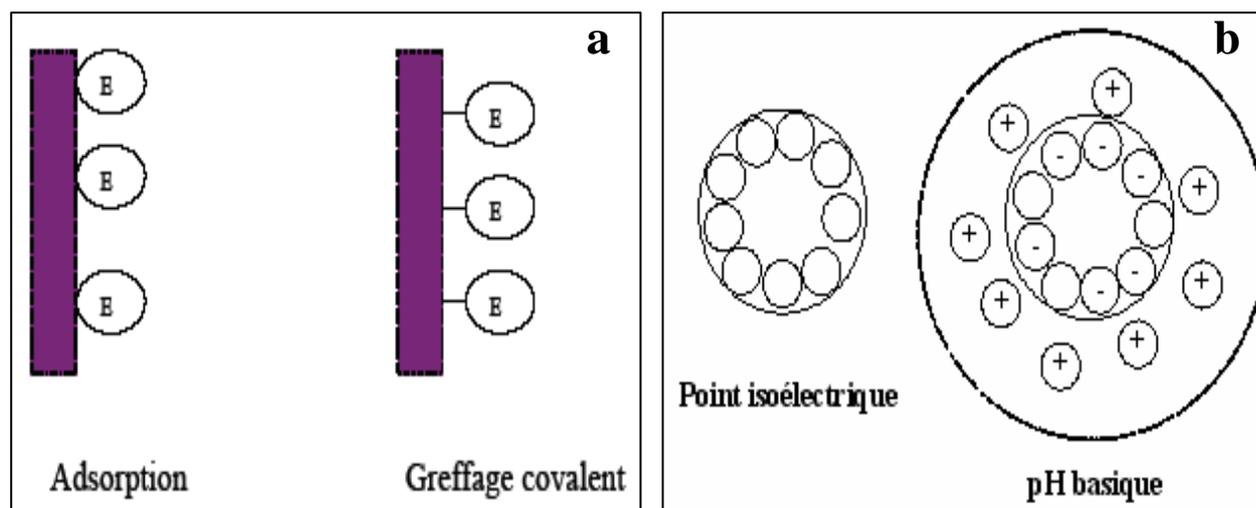


Figure 4-5 : (a) Schéma des deux méthodes d'immobilisations, (b) Représentation de la polarisation de la surface d'un oxyde en fonction du pH basique, d'après J.P. Brunelle [26].

Pour la préparation de nos catalyseurs, nous avons suivi le protocole du greffage covalent et les conditions opératoires de l'adsorption ionique. A une suspension Al-PILC-eau (pH \approx 11-12), obtenue à partir de 5 g de Al-PILC dans 100cm³ de H₂O, on ajoute, sous agitation, une solution de sel de Meⁿ⁺ de concentration 0.5 N (Meⁿ⁺= Rh³⁺ ; Ni²⁺ ; Pd²⁺ ; Ce³⁺). Le mélange final est maintenu sous une forte agitation pendant 24 heures dans un bain-marie à la température T=103-105°C. Le solide obtenu est lavé plusieurs fois et récupéré par centrifugation puis séché à l'étuve à 70°C. Il est ensuite calciné sous air à 450°C pendant 2 heures (avec une montée de température de 5°C/min). Les différents catalyseurs obtenus sont 3%Rh/Al-PILC, 3%Pd/Al-PILC, 3%Ni/Al-PILC, 3%Ce/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC. Les charges métalliques supposées présentes après calcination sous air, sont : Rh: (+III) \rightarrow (+III) , Ni: (+II) \rightarrow (+II) , Pd: (+II) \rightarrow (+II) , Ce: (+III) \rightarrow (+IV).

Au cours de notre greffage, les charges positives de Meⁿ⁺ viennent compenser les charges négatives des feuillets de Al-PILC (figure 4-5(b)).

Les masses et les volumes utilisés pour la préparation de nos solides sont regroupés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Présentation des masses, volumes et concentrations utilisés pour la préparation des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC.

Catalyseurs	Pourcentage massique (%)	Masses molaires de sels commerciaux (g.mole ⁻¹)	*Masses des sels ($\pm 10^{-3}$ g)	**Volumes d'eau (± 0.05 ml)	Concentrations des solutions de greffage (N)
3%Rh/Al-PILC	3	209.28	0.3050	2.9	0.5
3%Pd/Al-PILC	3	177.31	0.2499	2.8	0.5
3%Ce/Al-PILC	3	434.23	0.4649	2.2	0.5
3%Ni/Al-PILC	3	380.7	0.9729	5.1	0.5
10%Ni/Al-PILC	10	380.7	3.2431	17.0	0.5

* et **: utilisés pour la préparation des solutions de greffage.

II. Caractérisations des précurseurs et des catalyseurs multiphasiques (3 et 10)%Me/Al-PILC

II. 1 Diffraction des rayons X (DRX)

Sont caractérisés par DRX, les précurseurs : **(i)** Natur-Bent (bentonite naturelle de Maghnia après purification aqueuse), **(ii)** Na-Bent (après purification sodique de Natur-Bent), **(iii)** Al-PILC et les catalyseurs (3 et 10%) Me/Al-PILC. Les diffractogrammes RX (figures 4-6 à 4-9) ont montré des solides polyphasiques, présentant principalement des raies de diffraction basales 001. L'identification des smectites (brute, purifiée, intercalée et modifiée par greffage covalent) repose sur les réflexions basales d_{001} . Ces espacements interlamellaires dépendent du type du minéral argileux considéré, de la nature des cations de l'entre-couche, du degré d'hydratation des cations et de la présence d'intercalats.

La DRX nous permettra de déterminer les distances basales d_{001} expérimentales en utilisant la loi de Bragg [28] et d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon. Elle nous permettra également de suivre l'évolution de l'espacement basal d_{001} en fonction des différents traitements et modifications physico-chimiques de ces argiles [29]. La gamme des angles étudiés s'étend de $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

La bentonite naturelle de Maghnia est, d'après la littérature [30], une smectite à 100% dioctaédrique. Rappelons que, les smectites naturelles dioctaédriques ont une structure de couche de type 2/1 (T-O-T) dont la charge électronique est balancée par des cations appelés « cations de l'entre-couches ». Ces cations (monovalents, bivalents, trivalents), susceptibles de constituer l'argile, sont solvatés par des molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire. Rappelons aussi que ces minéraux T-O-T ont une distance basale comprise entre 10Å et 18Å selon leur nature (Montmorillonite ou Beidellite).

II.1.a. Analyse de la bentonite naturelle de Maghnia (Natur-bent)

Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure 4-6. Il montre un minéral argileux polyphasique avec une partie amorphe due probablement à un taux élevé d'hydratation naturelle. Les raies de diffraction observées ont été comparées à toutes les smectites naturelles répertoriées dans les data bases, à savoir : la montmorillonite-15A (JCPDS 029-1498) ; la montmorillonite-22A (JCPDS 029-1499), la Beidellite-12A (JCPDS 043-0688) et la nontronite-15A (JCPDS 029-1497).

La raie d_{001} , centrée à $2\theta=7.14^\circ$, présente une faible intensité à cause probablement de la présence persistante d'impuretés dans l'argile. Ce résultat va dans le sens des travaux de H. Drame [1] qui a montré que cette raie ne s'intensifie qu'après **purification sodique** de la bentonite naturelle. Elle est proche de la raie principale de la montmorillonite-15A pure

$\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-029-1498) et de la raie principale de la Beidellite-12A pure $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Mg})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS-043-0688). La coprésence de ces deux phases dans l'argile ne peut être exclue d'autant plus que ces phases présentent des raies caractéristiques très proches. De plus, selon la littérature [30], l'argile de Maghnia possède une empreinte indiquant la présence à la fois de la montmorillonite et de la beidellite. La valeur de la distance basale, calculée à l'aide du Logiciel EVA-2007, (agrandissement, figure 4-6) est $d_{001}=11,37\text{\AA}$, cette distance étant inférieure à celle de la montmorillonite-15A pure ($d_{001}=13.6\text{\AA}$) avec une différence de $\Delta d_{001}=2.23\text{\AA}$. Si nous considérons que, notre bentonite naturelle de Maghnia est riche en montmorillonite, ce décalage de la position d_{001} est dû à l'influence des impuretés excédentaires selon les données de la littérature [1].

L'examen du diffractogramme de la Natur-Bent de Maghnia a permis d'identifier les phases suivantes:

- la montmorillonite-15A de structure hexagonale et de composition chimique $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 029-1498).
- des traces de la beidellite-12A de structure hexagonale et de composition chimique $\text{Na}_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Mg})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 043-0688).
- le quartz (JCPDS 085-0457) de structure hexagonale.
- des traces de feldspath $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ou silicate de sodium et d'aluminium (JCPDS 089-8575) de structure triclinique.

Le quartz ($\alpha\text{-SiO}_2$) et feldspath ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 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 Meghnia d'origine montmorillonitebeidellite, de type dioctaédrique où les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de silicium partiellement substitués par des atomes d'aluminium [31] et deux sur trois des sites octaédriques sont occupés par des cations aluminium trivalents Al^{3+} . Les sites octaédriques restants sont occupés par les cations Fe^{3+} et Mg^{2+} [32,33]. En accord avec les données de la littérature, notre montmorillonitebeidellite ($d_{001}=11.37\text{\AA}$) possède bien une structure de couche de type 2/1 (type 2/1 correspond à une distance $10\text{\AA} < d_{001} < 18\text{\AA}$).

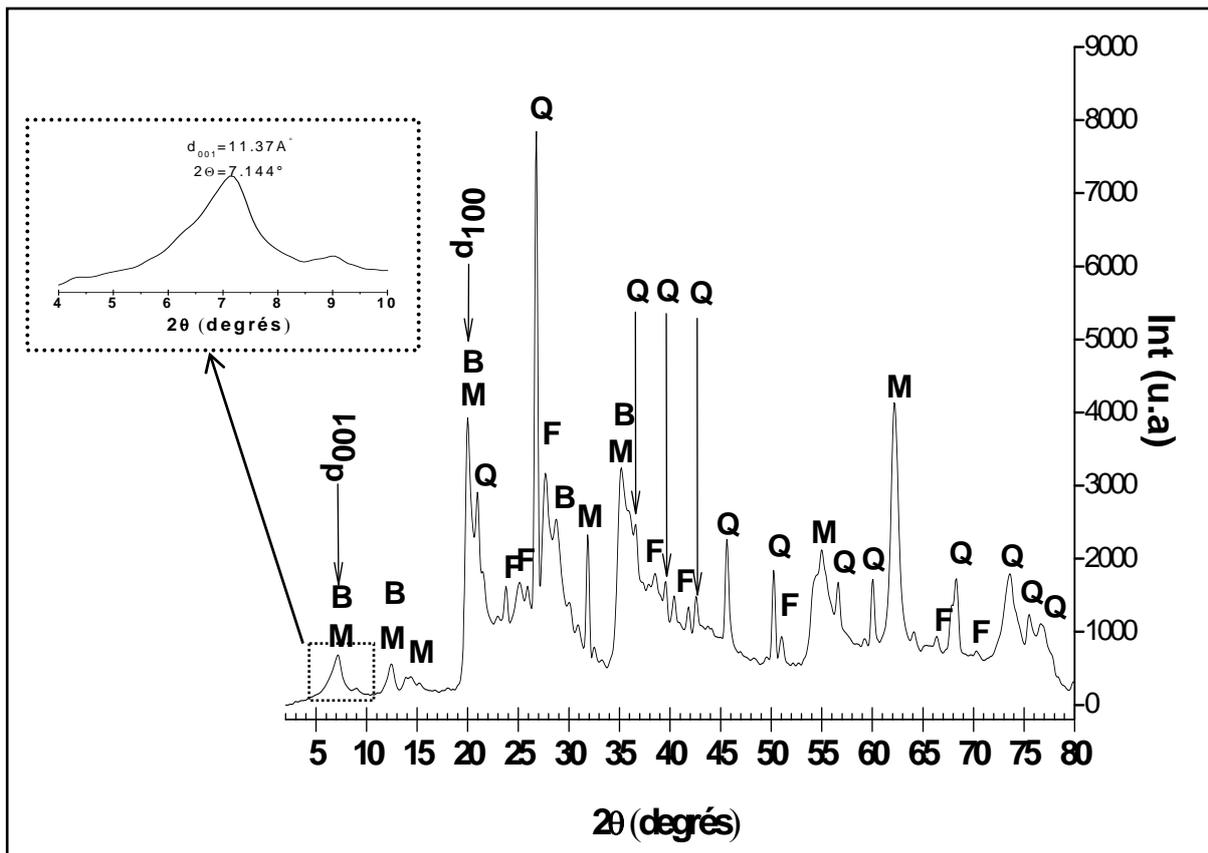


Figure 4-6 : Diffractogramme RX de Natur-Bent à l température ambiante (25°C).

M: Montmorillonite-15A; $Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; structure hexagonale (JCPDS:029-1498)

B: Beidellite-12A ; $Na_{0.3}Al_2(Si, Mg)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$; structure hexagonale (JCPDS: 043-0688)

Q: quartz (α -SiO₂); structure hexagonale (JCPDS: 085-0457)

F: feldspath ($NaAlSi_3O_8$) ; structure triclinique (JCPDS: 089-8575)

La différence entre la phase montmorillonite et la phase beidellite réside dans l'importance de la substitution (octaédrique ou tétraédrique). Pour une formule générale d'une smectite dioctaédrique $(Al_{2-y}Mg^{2+y})^O(Al_xSi_{4-x})^T O_{10}(OH)_2 C^{+x+y} \cdot n H_2O$ (avec y=Substitution octaédrique et x=Substitution tétraédrique), lorsque :

- $y > x$, la smectite est de nature montmorillonite
- $y < x$, la smectite est de nature beidellite

Le diffractogramme DRX et le classement des intensités de Hanawalt, permettent d'estimer les fractions relatives des différentes phases dans l'argile de Maghnia à :

- 38.73% en montmorillonitebeidellite ,
- 41.12% en quartz,
- 20.15% en feldspath.

Selon la littérature [34], une argile naturelle contient environ 80% de montmorillonite. Dans le cas notre montmorillonitebeidellite, nous avons obtenu une fraction relative (38.73%), largement inférieure à 80%, c'est la conséquence d'une concentration élevée en impuretés (quartz et feldspath).

II.1.b. Analyses de la Na-Bent avant et après calcination

La Na-Bent, obtenue après une purification sodique de la Natur-Bent, est caractérisée par DRX avant et après une calcination sous air à 450°C pendant 4 heures. Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur la figure 4-7. Ils montrent que les deux échantillons : la Na-Bent non calcinée et la Na-Bent calcinée à 450°C sont multiphasiques.

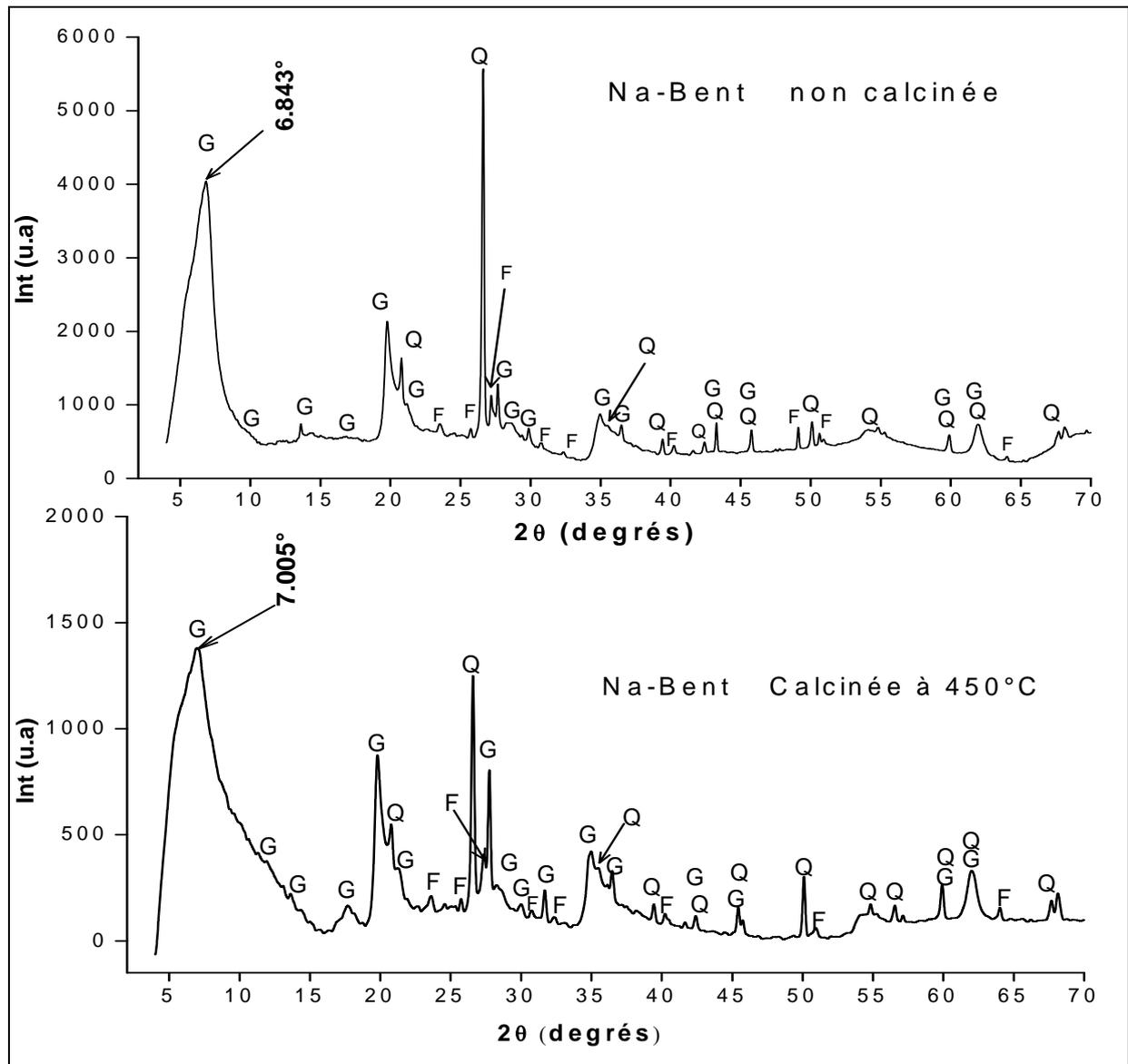
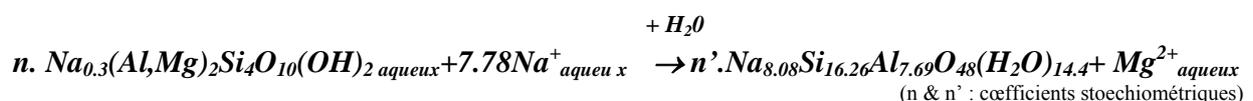


Figure 4-7 : Diffractogrammes RX à la température ambiante de : (a) Na-Bent non calcinée ;
 (b) Na-Bent calcinée à 450°C /4heures sous air ;
G: Gmelinite (Na-exchanged) $Na_{8.08}Si_{16.26}Al_{7.69}O_{48}(H_2O)_{14.4}$, structure hexagonale, (JCPDS:089-0314)
Q: quartz (α - SiO_2), structure hexagonale, (JCPDS: 085-0457)
F: feldspath ($NaAlSi_3O_8$), structure triclinique (JCPDS: 089-8575).

Na-Bent avant calcination

- Après traitement sodique, on observe la disparition des raies caractéristiques de la montmorillonite-15A (figure 4-7) présentes avant traitement sodique (figure 4-6) et l'apparition de nouvelles raies caractéristiques de la Gmelinite. Cette phase de structure hexagonale et de composition stoechiométrique: $\text{Na}_{8.08}\text{Si}_{16.26}\text{Al}_{7.69}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{14.4}$ (JCPDS 089-0314) est caractérisée, par la réflexion basale $d_{001}^{\text{Gmelinite pure}}=11.92\text{Å}$ (I%=100%).
- L'examen du diffractogramme de la Na-Bent non calcinée (fig.4-7) montre toujours la présence de raies caractéristiques du quartz et du feldspath. Ces raies, très intenses dans la Natur-Bent (fig.4-6), ont cependant subi une forte diminution. La purification sodique de la Natur-Bent permet donc de réduire la quantité d'impuretés mais ne suffit pas à les éliminer totalement.
- La réflexion basale 001 est observée à $2\theta=6.84^\circ$ (figure 4-7), elle correspond à une distance $d_{001}^{\text{Na-Bent}}=12.90\text{Å}$. L'écart entre cette valeur et celle de la Gmelinite pure ($\Delta d_{001}=12.90-11.92=0.98\text{Å}$) est relativement faible. Il est probablement dû à la présence résiduelle des phases quartz et feldspath en tant qu'impuretés. Ce résultat rejoint ceux de P. Grange et col. [35] et ceux de K. Sapag et col. [36] qui ont analysé des argiles sodiques et ont respectivement trouvé des valeurs d_{001} de 12 et 12.4 Å.
- Par ailleurs, on note une extension de l'espace interfoliaire au cours du traitement sodique qui se traduit par une augmentation de d_{001} qui passe de 11.37Å dans la Natur-bent à 12.90Å dans la Na-bent. Selon la littérature [1], l'évolution de la *montmorillonite-15A* → *Gmelinite*, durant le traitement de purification sodique, s'accompagne d'une augmentation de la distance interfoliaire d_{001} ce qui conforte nos observations. Cette évolution pourrait être schématisée par le mécanisme suivant :



Selon ce mécanisme, Mg présent à l'origine dans les sites octaédriques de la montmorillonitebeidellite (figure 4-6), pourrait, sous l'effet du traitement sodique, migrer en solution aqueuse (il se déloge des centres octaédriques) pour se reloger dans l'espace interfoliaire de la Gmelinite afin de participer à la neutralité électrique de la structure hexagonale.

Na-Bent après calcination

- Après calcination de la Na-Bent à 450°C sous air, on retrouve les phases observées avant calcination (Gmelinite, quartz, feldspath) avec cependant une importante contraction des intensités des raies DRX. Au cours du traitement thermique, l'élimination de l'eau de coordination, située entre les plans basaux (001), se traduit par une nouvelle distance basale $d_{001}=12.56 \text{ \AA}$; celle-ci étant plus proche de celle de la Gmelinite pure ($d_{001}^{\text{Gmelinite pure}}=11.92\text{\AA}$). Ce résultat est en parfait accord avec ceux de la littérature [37-39].
- La calcination entraîne un élargissement de la raie 001 (figure 4-7) en accord avec la littérature [40]. Selon B.E. Warren [41], l'élargissement d'une raie est dû à une modification de la périodicité et à des microdéformations de la structure.

Le tableau 4-6 compare les valeurs des réflexions basales ($2\theta_{001}$, d_{001}) et la taille moyenne des cristallites (τ) observées avant et après calcination de la Na-bent. L'estimation de la taille τ moyenne de la cristallite a été calculée grâce à l'équation Debye-Scherrer [29] suivante :

$$\tau = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{001} \times \cos \theta_{001}}$$

La largeur à mi-hauteur β_{001} (L.M.H) est déterminée par simulation mathématique gaussienne (à l'aide d'un programme diffractométrique).

Tableau 4-6 : Valeurs des réflexions basales ($2\theta_{001}$, d_{001}) correspondant aux plans (001) dans les échantillons Na-Bent calciné et non calciné, avec estimation de la taille moyenne τ de la cristallite ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5406\text{\AA}$).

Minéral argileux	Plans (hkl)	Position $2\theta_{001}$ (en degrés) & équidistances d_{001} (en \AA)	(*) Largeur à mi-hauteur β_{001} (en radian)	Taille moyenne de la cristallite τ (en \AA ou nm)
Na-Bent non calcinée	(001)	6.84° 12.90 \AA	1.88717 ± 0.01448	42.17 \AA (4.2 nm)
Na-Bent calcinée à 450°C	(001)	7.00° 12.56 \AA	2.94726 ± 0.02766	27.07 \AA (2.7 nm)

* : Modèle-Gauss d'équation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$. Le facteur β_{001} (L.M.H.) a été calculé à partir de la surface totale du pic 001 divisé par l'intensité maximale selon le modèle mathématique de Gauss

La taille moyenne des cristallites représente, selon Karfa Traore [42], le nombre de feuillets par domaine cohérent, c'est-à-dire, elle correspond à l'épaisseur de l'ensemble des feuillets silicatés présent dans l'échantillon (c.f. § II.6, chapitre 1). Si on considère que, notre Na-Bent non calcinée est bien cristallisée, on pourra identifier environ 3 entre-couches présentes dans la Gmelinite par domaine cohérent ($\tau/d_{001}=3$ entre-couches).

Il ressort du tableau 4-6 que l'effet de la calcination sur la distance basale d_{001} de la Gmelinite est peu significatif. Elle passe de 12.9 Å (Na-bent non calcinée) à 12.56 Å (Na-bent calcinée) soit une diminution de $\Delta d_{001}=0.34$ Å. Ce résultat pourrait être interprété par un départ de molécules d'eau retenues entre les plans basaux (001). La faible diminution de d_{001} s'accompagne d'un rétrécissement de la taille moyenne de la cristallite (τ) de $\Delta\tau =15.1$ Å (environ de 35.8%), ceci indique un départ d'eau non négligeable.

En Conclusion :

- *Au cours du traitement sodique de la Natur-Bent, la montmorillonite, majoritairement présente dans l'échantillon, subit un réarrangement de structure pour se transformer en Gmelinite. Ce réarrangement est accompagné par une extension de l'espace interfoliaire. La comparaison des diffractogrammes de la Natur-Bent (figure 4-6) et de la Na-Bent non calcinée (figure 4-7) a montré que le traitement sodique a permis une purification partielle de l'échantillon avec une présence encore importante de quartz et de feldspath. La distance $d_{001}=12.90$ Å de la Na-Bent non calcinée montre que la purification est accomplie durant le traitement sodique, en accord avec la littérature [43].*
- *Après calcination de la Na-Bent à 450°C, les concentrations structurales du quartz et du feldspath diminuent considérablement et la distance interlamellaire d_{001} subit une légère diminution (de 12.9Å à 12.56Å) due au départ de molécules d'eau de coordination situées entre les plans basaux (001). L'élimination de l'eau de coordination entraîne également une diminution de la taille moyenne τ des cristallites de 42.17 Å à 27.07 Å qui correspond à un rétrécissement environ de 35.8% ($\Delta\tau =15.1$ Å).*
- *L'effet de la calcination se traduit par l'élargissement du pic d_{001} . Cet élargissement est attribué à une modification de la périodicité qui pourrait entraîner des microdéformations résultant probablement de l'existence de faibles distorsions non uniformes du réseau cristallin sous l'effet du traitement thermique. Le taux de microdéformations est lié à la variation de la taille moyenne des cristallites (42.17 Å \rightarrow 27.07 Å)*

II.1.c. Analyses de l'argile intercalée à l'aluminium (Al-PILC) avant et après calcination

Nous avons caractérisé par DRX, les Al-PILC avant et après calcination sous air à 450°C. Cette étude vise à identifier les espèces métalliques présentes dans Al-PILC et réticulées aux plans 001. Selon A. Vaccari [44, 45], la stabilité des agiles à piliers en fonction de la température de calcination dépend de la nature des argiles et de la composition chimique des piliers.

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 4-8. Ils montrent deux solides multiphasiques. On note la présence de :

- la montmorillonite-15A (JCPDS 029-1498) et probablement des traces de beidellite-12A (JCPDS 043-0688),
- le quartz (JCPDS 085-0457),
- la phase aluminosilicate de sodium $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$ de structure orthorhombique (JCPDS 081-2081).

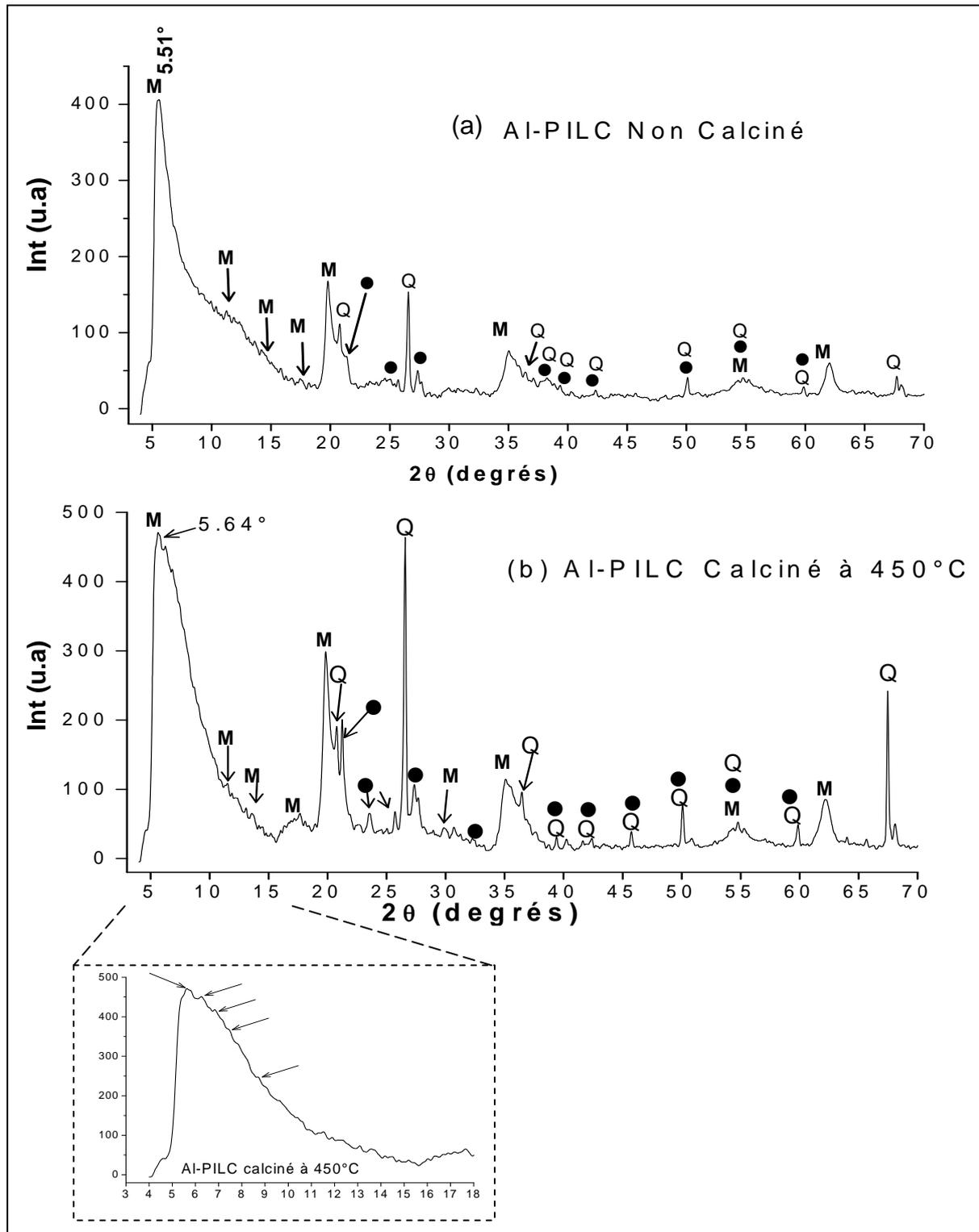


Figure 4-8 : Diffractogrammes RX à la température ambiante de (a) Al-PILC non calciné ; (b) Al-PILC calciné à 450°C sous air pendant 04 heures. Agrandissement du pic d_{001} correspondant à Al-PILC Calciné à 450°C.

M: montmorillonite-15A $Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; structure hexagonale (JCPDS 029-1498)

Q: quartz (α - SiO_2) ; structure hexagonale (JCPDS 085-0457)

● : Sodium Aluminium silicate $Na(AlSiO_4)$; structure orthorhombique (JCPDS 081-2081)

DRX de Al-PILC avant calcination :

▪ La DRX révèle la montmorillonite-15A ($\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) comme phase principale. La Gmelinite ($\text{Na}_{8,08}\text{Si}_{16,26}\text{Al}_{7,69}\text{O}_{48}$), observée sur la Na-Bent non calciné, disparaît au profit de la montmorillonite-15A.

Sous l'effet du pontage à l'ion de Keggin $\text{Al}_x(\text{OH})_y$, la Gmelinite (hexagonale) subit un réarrangement pour se transformer en montmorillonite-15A (hexagonale). Ce réarrangement s'accompagne par le passage de l'excédent Na^+ en solution aqueuse et peut être schématisé par la réaction suivante :



Le réarrangement configurationnel de la Gmelinite en montmorillonite-15A, en présence de l'ion $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ne peut se justifier que par la présence du cation échangeable Mg^{2+} dans l'espace interfoliaire de la smectite. Ce cation n'a donc pas été totalement éliminé lors de l'étape de purification au sodium. Selon G.W. Brindley et col. [46], les cations (Mg^{2+} et Fe^{3+}) restent, après purification au sodium, accrochés à l'espace interfeuillet. Par ailleurs, L. Storano et col. [47] ont montré par analyse élémentaire effectuée sur une smectite après l'étape d'intercalation à l'aluminium, la présence en faibles proportions de cations monovalent, divalent et trivalent (1.92% MgO, 0.48% Na_2O et 0.76% K_2O). Ceci est une preuve que ces cations ne passent pas totalement en solution au cours des différents traitements. Ils semblent donc participer à la stabilité de la structure de Al-PILC. La présence de cations échangeables (fluorescence X : 1.80% MgO ; 0.22% TiO_2 ; 0.09% Na_2O ; <0.01% CaO et 2.91% K_2O) ont également été détecté par O. Bakhti-Mohammedi [48] après l'étape d'intercalation de la smectite algérienne.

▪ La phase $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$ (JCPDS 081-2081), présente en faible proportion, pourrait provenir de la transformation du feldspath $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (JCPDS 089-8575) au cours de l'intercalation à $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ selon:



Les résultats de la DRX montrent, après intercalation à $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ de la Na-Bent, une augmentation de la distance d_{001} de 12.90Å à 15.91Å, soit une différence de $\Delta d_{001}=2.73\text{Å}$. Ceci suggère, en accord avec les travaux de H. Khalaf et col. [7], un élargissement interfoliaire dû à la présence d'un système microporeux dans l'interfeuillet de Al-PILC. Nos résultats sont proches de ceux de la littérature [49-51]. En effet, D.L. Guerra et col. [50] rapportent, pour une smectite naturelle du nord du Brésil (composition : Kaolinite, Goethite et Nontronite), une équidistance $d_{001}^{\text{Al-PILC}}=15.6\text{Å}$. M. Kurian et S. Sugunan [51] mentionnent une valeur de $d_{001}^{\text{Al-PILC}}=17.8\text{Å}$ (contre $d_{001}^{\text{Na-Bent}}=9.2\text{Å}$). L'élargissement interfoliaire dans Al-PILC ($\Delta d_{001}=8.6\text{Å}$) indique clairement la présence du polymère $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ dans l'espace interlamellaire. Selon les auteurs, ce polymère, contenant quatre couches d'atomes d'oxygène superposées où un aluminium tétraédrique est entouré par 12 aluminium octaédriques, est suffisamment

volumineux pour provoquer l'expansion de l'espace fondamental de Al-PILC jusqu'à 17.8Å. D'autres auteurs [52,53] signalent des valeurs de $d_{001}^{Al-PILC}$ dépassant 18 Å.

Le but du pontage des argiles à $Al_x(OH)_y$ est donc de synthétiser un nouveau matériau Al-PILC à larges pores et hydrothermiquement stable.

DRX de Al-PILC après calcination :

- Après calcination de Al-PILC à 450°C, nous retrouvons (fig.4-8) les mêmes phases observées avant calcination: montmorillonite-15A, quartz et l'aluminosilicate de sodium $Na(AlSiO_4)$ avec cependant une augmentation des intensités relatives des raies caractéristiques de ces phases. La montmorillonite-15A reste la phase majoritaire de Al-PILC calcinée. Cette évolution des intensités des pics de diffraction, liée au traitement thermique, pourrait s'expliquer par un changement cristallin. La raie principale, située entre 4 et 18Å (agrandissement fig. 4-9), comporte plusieurs petits épaulements qui pourraient être attribués à une légère différence entre les valeurs de d_{001} .
- Le tableau 4-7 résume les différentes caractéristiques de Al-PILC avant et après calcination. L'estimation de la taille τ moyenne de la cristallite a été établie par l'équation Debye Scherrer [29].

Tableau 4-7 : Valeurs des réflexions basales ($2\theta_{001}$, d_{001}) correspondants aux plans (001) dans les échantillons Al-PILC calciné et non calciné et taille moyenne τ de la cristallite ($\lambda=1.5406\text{Å}$).

Minéral argileux	Plans (hkl)	Position $2\theta_{001}$ (en degrés) & équidistances d_{001} (en Å)	^(*) Largeur à mi-hauteur β_{001} (en radian)	Taille moyenne de la cristallite τ (en Å ou nm)
Al-PILC non calcinée	(001)	5.51° 15.91 Å	1.52805 ±0.02586	52.05 Å
Al-PILC calcinée à 450°C	(001)	5.64° 15.63Å	2.61407 ±0.0359	30.42 Å

* : Modèle-Gauss d'équation: $y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$

A partir des données du tableau 4-7, l'effet de la calcination sur l'équidistance d_{001} est négligeable, elle passe de 15.91Å pour l'échantillon non calciné à 15.63Å pour échantillon calciné, soit un rétrécissement de 1.76%. Cette faible évolution de la distance interfoliaire laisse penser qu'au cours de la calcination une très faible quantité d'eau (située entre les plans basaux 001) a été éliminée. L'épaisseur de l'ensemble des feuillets silicatés subit une

diminution de 52.05Å à 30.42 Å, soit une différence en taille moyenne des cristallites de $\Delta\tau=21.63\text{\AA}$ (rétrécissement de 41.55%). Le nombre d'entre-couches par domaine cohérent est d'environ 3 pour Al-PILC non calcinée et 2 pour Al-PILC calcinée.

En conclusions

- *La DRX de Al-PILC non calciné met en évidence la présence de la phase montmorillonite-15A avec un large signal à $d_{001}=15.91\text{\AA}$. D'après J. Carriazo et col. [54], ce large signal indique une hétérogénéité dans la taille des piliers. La réapparition de montmorillonite-15A, au cours de l'intercalation, pourrait s'expliquer, en accord avec les travaux de O. Bakhti-Mohammedi et col. [48, 55], par la présence d'espèces cationiques (Mg^{2+} , Fe^{3+} , ...etc). Ces ions n'ont pas été éliminés au cours du traitement sodique et sont restés probablement accrochés aux groupements OH d'hydratation ou piégés dans l'espace interfoliaire (dans les cavités hexagonales).*
- *Au cours de l'intercalation, une nouvelle phase, identifiée comme étant l'Aluminosilicate de sodium de composition $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$, se forme. Cette phase, de structure orthorhombique, pourrait provenir de la transformation du feldspath $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ de structure triclinique.*
- *La réflexion basale (001) indique, après calcination, une diminution de $d_{001}=15.91\text{\AA}$ à $d_{001}=15.63\text{\AA}$, en accord avec la littérature [56]. Selon J. Cheng et col. [57], cette diminution serait probablement due au processus de déshydroxylation des piliers d'aluminium en piliers d'oxydes stables ou d'une migration des protons dans les feuillets de l'argile entraînant une augmentation du caractère hydrophile de l'argile. Ces auteurs affirment que les atomes d'aluminium, localisés dans les piliers, existent dans différents états de coordination. Mokaya et col. [58] rapportent, pour une déshydroxylation efficace de Al-PILC, l'intervalle de température de calcination 400-500°C.*
- *La taille moyenne des cristallites τ subit, au cours de la calcination, une diminution de 5.2 à 3.0nm soit un rétrécissement de 41.55%. Ces valeurs, proches de celles de la littérature [59], indiquent une élimination d'eau due à une déshydroxylation.*
- *La distance d_{001} des échantillons Na-Bent et Al-PILC varie dans l'ordre décroissant suivant:*

**Al-PILC non calciné (15.91Å) > Al-PILC calciné (15.63Å) > Na-Bent Non calcinée (12.90Å)
> Na-Bent calcinée (12.56Å)**

La calcination entraîne, en général un rétrécissement de l'espace interfoliaire.

II.1.d. DRX des catalyseurs (3 et 10)% Me/Al-PILC.

Les catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me= Rh, Pd, Ni, et Ce) greffés ont été analysés par DRX après calcination à 450°C. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 4-9 et dans le tableau 4-8.

Les diffractogrammes de la figure 4-9 mettent en évidence des matériaux greffés multiphasiques. Le tableau 4-8 regroupe, pour l'ensemble des catalyseurs étudiés, les phases cristallines identifiées et les plans de diffraction correspondants.

Pour l'ensemble des solides étudiés, nous avons identifié : la montmorillonite, le quartz, le silicate d'aluminium de sodium Na(AlSiO₄). Rappelons que la montmorillonite 15-A pure, (JCPDS 029-1498) de structure hexagonale, présente une bonne cristallinité caractérisée par:

- le pic 001 (pic principal ; I=100% et le domaine $2\theta_{001}=3^{\circ}-10^{\circ}$)
- le pic 002 (I=20% ; domaine $2\theta_{002}=10^{\circ}-18^{\circ}$)
- le pic 100 (pic secondaire, I=65% ; domaine $2\theta_{100}=19^{\circ}-23^{\circ}$)
- le pic 105 (I=18% ; domaine $2\theta_{105}=32^{\circ}-37^{\circ}$)
- le pic 300 (I=12% ; domaine $2\theta_{300}=60^{\circ}-65^{\circ}$).

Pour nos échantillons (3 et 10)%Me/Al-PILC, la raie de diffraction correspondant à la distance basale d_{001} , située entre $2\theta=2^{\circ}$ et $2\theta=10^{\circ}$, subit après le greffage une très forte diminution. Son intensité varie dans l'ordre suivant:

$$10\%Ni/Al-PILC (365.3u.a) > 3\%Rh/Al-PILC (232.3u.a) > 3\%Pd/Al-PILC (201.6u.a) > 3\%Ce/Al-PILC (85.1u.a) > 3\%Ni/Al-PILC (19.14u.a).$$

L'intensité du pic d_{001} dépend de la nature physicochimique du métal, du pourcentage métallique mais ne semble pas être influencée par le degré d'oxydation ni par le rayon cationique des éléments greffés (variation du rayon:

$$R_{Al^{3+}}(0,51\text{\AA}) < R_{Pd^{2+}}(0,65\text{\AA}) < R_{Rh^{3+}}(0,68\text{\AA}) \approx R_{Ni^{2+}}(0,69\text{\AA}) < R_{Ce^{4+}}(0,87\text{\AA}) [60-62]).$$

Toutes les raies situées dans les domaines $2\theta=12^{\circ}-18^{\circ}$ (tableau 4-8) sont attribuées aux plans (002) de la montmorillonite-15A, elles sont nettement plus intenses pour les deux solides à base de nickel. L'intensité de la raie (002) augmente considérablement avec la teneur du nickel, elle passe de 5.1 u.a (pour 3%Ni/Al-PILC) contre 814 u.a (pour 10%Ni/Al-PILC).

Pour les oxydes métalliques greffés (Rh₂O₃, PdO, NiO et CeO₂), les raies de diffraction caractéristiques sont observées généralement dans le domaine des 2θ compris entre 30 et 60°. Le cérium, détecté sous forme d'espèces Ce^{+IV}, a subi une oxydation quasi-totale (Ce^{III+} ↔ Ce^{+IV}) au cours de la calcination. Pour l'échantillon au palladium, le diffractogramme montre une raie intense à $2\theta=40.14^{\circ}$ que nous n'avons pas pu identifier.

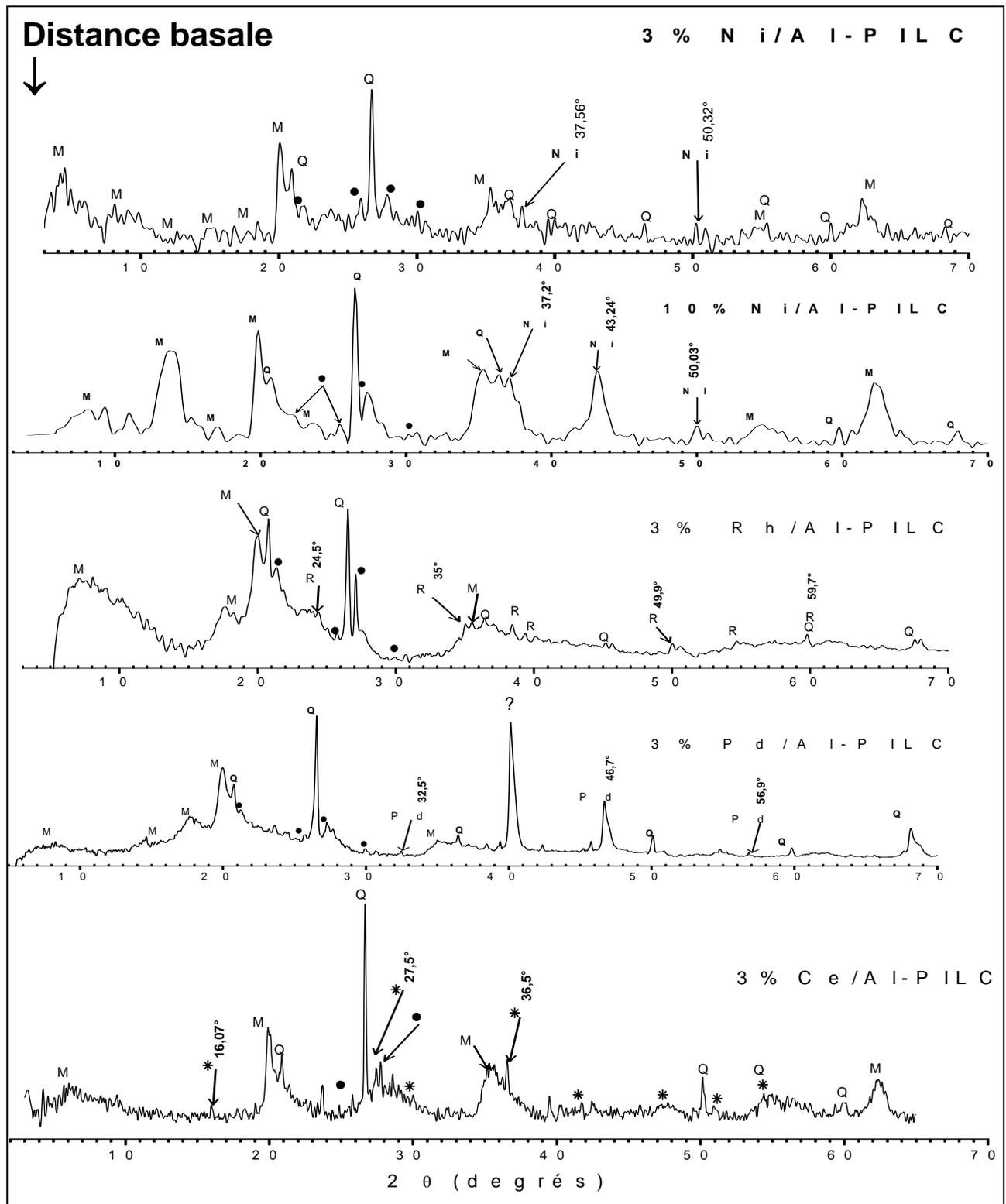


Figure 4-9: Diffractogrammes RX à la température ambiante de haut en bas de: 3%Ni/Al-PILC, 10%Ni/Al-PILC, 3%Rh/Al-PILC, 3%Pd/Al-PILC, 3%Ce/Al-PILC.

M: montmorillonite-15A $Na_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (JCPDS:029-1498);

Q: quartz (JCPDS: 085-0457) ● : Sodium Aluminium silicate $Na(AlSi_3O_8)$ (JCPDS: 081-2081)

R: oxyde de rhodium Rh_2O_3 structure orthorhombique (JCPDS: 024-0924), **Ni:** Bunsenite-NiO structure cubique (JCPDS :047-1049), **Pd :** oxyde de palladium PdO structure cubique (JCPDS:046-1211), ***** : oxyde de cerium CeO_2 structure hexagonale (JCPDS: 044-1001), **?** : une raie inconnue.

Tableau 4-8: Phases cristallines et plans de diffraction identifiés par DRX dans les catalyseurs multiphasiques (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C. (Mention «**p**» : signifie pic principale à I%=100%)

<i>Catalyseurs calcinés</i>	<i>Position $2\theta_{001}$ [degrés]</i>	<i>Phases identifiées</i>	<i>Principaux plans</i>
<i>Al-PILC</i>	5.64°	/	/
<i>3%Ni/Al-PILC</i>	4.46°	<i>Montmorillonite-15A</i>	(001)^P , (002), (003), (100), (105), (300), (210)
		<i>α-SiO₂</i>	(011)^P , (110), (102), (112), (121), (100), (121), (203)
		<i>Na(AlSiO₄) Alumino silicate de sodium</i>	(021)^P , (230), (131), (400)
		<i>Traces de NiO-Bunsenite (faible intensité)</i>	(200), (220)
<i>10%Ni/Al-PILC</i>	9.30°	<i>Montmorillonite-15A</i>	(001)^P , (003), (100), (105), (300)
		<i>α-SiO₂</i>	(011)^P , (110), (112), (100), (121)
		<i>Na(AlSiO₄) Alumino silicate de sodium</i>	(021)^P , (230), (131), (400)
		<i>NiO-Bunsenite (très intense)</i>	(200), (111)^P , (220)
<i>3%Rh/Al-PILC</i>	8.1°	<i>Montmorillonite-15A</i>	(001)^P , (002), (100)
		<i>α-SiO₂</i>	(011)^P , (110), (102), (112), (121), (100), (121), (203)
		<i>Na(AlSiO₄) Alumino silicate de sodium</i>	(021)^P , (230), (131), (400)
		<i>Rh₂O₃</i>	(112)^P , (200), (220), (312)
<i>3%Pd/Al-PILC</i>	8.23°	<i>Montmorillonite-15A</i>	(001)^P , (002), (100), (003)
		<i>α-SiO₂</i>	(011)^P , (112), (100), (121), (203), (031)
		<i>Na(AlSiO₄) Alumino silicate de sodium</i>	(021)^P , (230), (131), (400)
		<i>PdO</i>	(101)^P , (112), (211)
<i>3%Ce/Al-PILC</i>	6.08°	<i>Montmorillonite-15A</i>	(001)^P , (003), (100)
		<i>α-SiO₂</i>	(011)^P , (112), (100), (121), (203), (031)
		<i>Na(AlSiO₄) Alumino silicate de sodium</i>	(021)^P , (230), (131), (400)
		<i>CeO₂</i>	(002), (202), (112), (004)^P , (213), (312), (205), (006), (206)

D'après plusieurs auteurs [41, 63-65], la largeur et la position des pics (001), notamment les pics (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre des feuillets. C'est pourquoi, l'observation des raies d_{002} ; d_{100} ; d_{105} et d_{300} (de la montmorillonite), sur les diffractogrammes des (3 et 10)%Me/Al-PILC (figure 4-9), est la preuve que le greffage covalent n'a pas conduit à la destruction de l'édifice argileux.

De nombreux travaux de la littérature [22, 52, 53, 66, 67] rapportent que les piliers de Al-PILC présentent une grande stabilité thermique et que la faible détection de la réflexion basale (001) ne signifie pas la destruction de la structure argileuse. Selon les travaux de H.Y. Zhu et col. [67], la baisse d'intensité de la réflexion (001) peut indiquer un ordre très pauvre dans les piliers de l'argile greffée. En revanche, pour D. Zhao et col. [52], les piliers seraient collapsés par les métaux. D'autres auteurs [20, 16, 57, 68, 69] pensent que la faible présence de la réflexion basale (001) serait une indication d'une faible cristallinité, alors que S. Mendioroz et col. [15] attribuent cela à une faible déformation de la structure de la l'argile suite à l'existence au voisinage des piliers d'aluminium de particules microscopiques d'oxydes métalliques responsables de la microdéformation (figure 4-10).

Rappelons que le feuillet de la montmorillonite est constitué de deux surfaces basales siliceuses et d'une surface latérale avec un espace interfoliaire occupé par les piliers d'aluminium (c.f. II.3.4, chapitre 1). Nous avons représenté, sur la figure 4-11, la structure finale d'une montmorillonite greffée au nickel en s'inspirant de la représentation proposée par Koffi Léon Konan [70]. Nous pensons que l'espèce greffée s'immobilise sur la surface latérale totale de la montmorillonite ; les protons H^+ appartenant aux groupes OH^- sont échangés par les cations Me^{n+} .

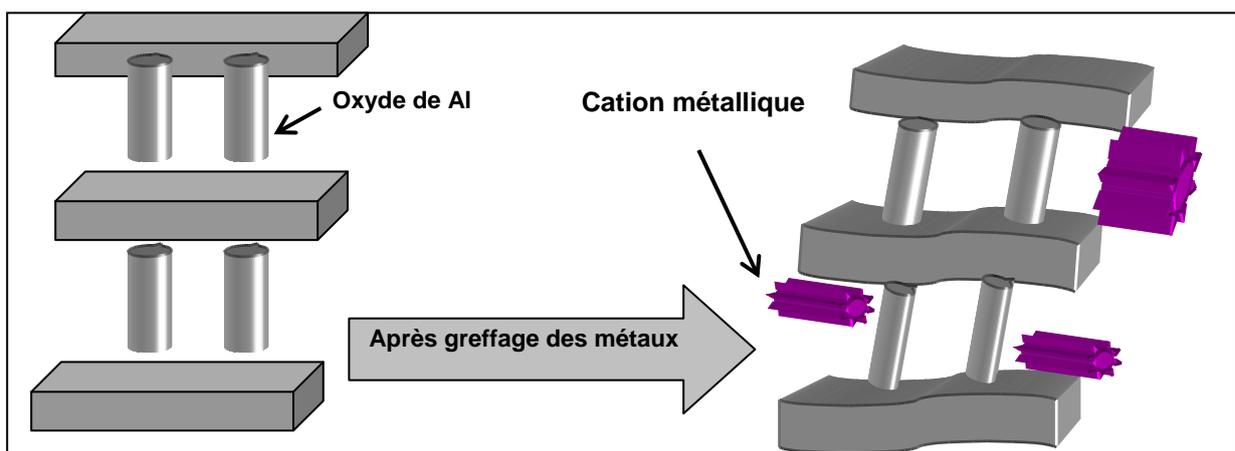


Figure 4-10: Représentation de la microdéformation des couches argileuses après greffage covalent.

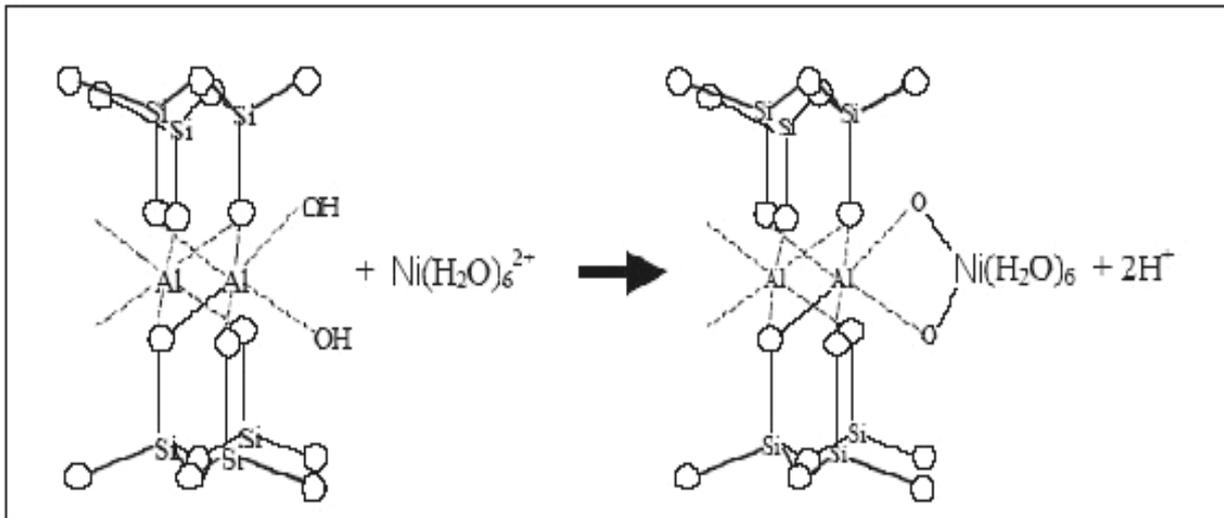


Figure 4-11: Greffage des ions Nickel sur la surface latérale d'une montmorillonite (2 sites OH⁻ pour un Ni²⁺) inspirée de la représentation de K.L. Konan [70].

Conclusion des rayons X des solides (3 et 10)% Me/Al- PILC :

Pour tous les solides greffés et calcinés (3 et 10)%Me/Al- PILC, la réflexion basale (001), caractéristique de la structure de la montmorillonite, est faiblement détectée et sa position subit un léger glissement vers les valeurs élevées de 2θ ($4^\circ < 2\theta < 10^\circ$). Ce glissement pourrait suggérer une faible déformation de la structure de l'argile causée par la présence en surface latérale des gros cations métalliques (Rh^{3+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} et Ce^{4+}).

II. 2. 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)

La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante en catalyse puisque l'activité catalytique dépend principalement de la surface disponible. La forme et la dimension des pores influent, quant à elles, sur l'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité de la réaction, la stabilité du catalyseur et les phénomènes de transfert de masse et de chaleur au cours de la réaction catalytique.

II.2.a. Surface spécifique (par méthodes B.E.T et t-plot).

Les surfaces spécifiques (m^2/g) de nos 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 (Natur-Bent; Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC) sont regroupées dans le tableau 4-9. Avant chaque mesure d'adsorption/désorption de N_2 , les solides sont soumis à un dégazage entre 150 et 250°C. Celui-ci permet de désorber l'eau physosorbée et libérer les sites d'adsorption.

Tableau 4-9: Résultats de l'analyse des surfaces spécifiques BET et surfaces spécifiques t-plot externes, des échantillons Natur-Bent; Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC.

<i>Echantillons</i>	<i>Dégazage</i>	<i>Surface spécifique</i> $S_{BET} \pm 0.4 m^2/g$ <i>(par méthode BET)</i>	<i>Surface spécifique</i> <i>externe t-plot [m^2/g]</i> <i>(par méthode t-plot)</i>
<i>Natur-Bent</i>	4h à 150°C	76	48,3
<i>Al-PILC</i>	4h à 150°C	229	145,8
<i>3%Ni/Al-PILC</i>	2h 30min à 250°C	113	70,1
<i>10%Ni/Al-PILC</i>	2h 30min à 250°C	32	37,8
<i>3%Rh/Al-PILC</i>	2h 30min à 250°C	79	42,3
<i>3%Pd/Al-PILC</i>	2h 30min à 250°C	67	43,6
<i>3%Ce/Al-PILC</i>	2h 30min à 250°C	81	37,3

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

1. La surface t-plot externe augmente après le pontage à l'aluminium, elle passe de 48,3 m^2/g pour Natur-Bent à 145,8 m^2/g pour Al-PILC. Les données de la littérature [67] montrent que la surface t-plot subit une diminution après un greffage polymérique de Al-PILC, en effet pour notre part, les surfaces spécifiques externes des (3 et 10)%Me/Al-PILC sont inférieures à celle de Al-PILC.
2. Notre smectite naturelle Natur-Bent présente une surface spécifique B.E.T de 76 m^2/g , très proche des valeurs rapportées dans la littérature [71-75] qui mentionnent plusieurs smectites naturelles avec des surfaces spécifiques comprises entre 80 et 100 m^2/g .

- Après intercalation à l'ion de keggin, l'aire spécifique subit une forte augmentation, elle passe de 76 m²/g (pour Natur-Bent) à 229m²/g (pour Al-PILC), cette augmentation considérable est aussi observée en littérature [20,35]. L'augmentation de cette grandeur texturale est la preuve de la présence d'une microporosité importante.
- Les surfaces BET des solides varient dans l'ordre décroissant suivant :

$$229\text{m}^2/\text{g} (\text{Al-PILC}) > 113\text{m}^2/\text{g} (3\%\text{Ni/Al-PILC}) > 81\text{m}^2/\text{g} (3\%\text{Ce/Al-PILC}) > 79\text{m}^2/\text{g} (3\%\text{Rh/Al-PILC}) > 76 \text{ m}^2/\text{g} (\text{Natur-Bent}) > 67\text{m}^2/\text{g} (3\%\text{Pd/Al-PILC}) > 32 \text{ m}^2/\text{g} (10\%\text{Ni/Al-PILC})$$

Cette variation montre:

- La surface B.E.T de Al-PILC (229 m²/g) est supérieure à celles de l'ensemble des matériaux. Elle est 2 fois plus importante que celle de 3%Ni/Al-PILC (113 m²/g) et représente environ 3 fois la surface B.E.T de 3%Rh/Al-PILC (79 m²/g). Les valeurs des surfaces spécifiques sont très révélatrices, ainsi, la surface S_{BET} la plus élevée correspond à l'échantillon Al-PILC pour lequel les piliers sont plus accessibles à la molécule N₂. Les résultats de l'analyse DRX et ceux de l'analyse B.E.T corroborent la formation de piliers d'oxydes d'aluminium dans l'espace interfoliaire de l'argile.
- La valeur S_{BET}, déterminée pour 10%Ni/Al-PILC (32 m²/g), semble anormalement basse; ceci peut être expliqué par le colmatage des pores par le nickel présent dans l'échantillon en forte concentration. De plus, pour cet échantillon, on note une surface spécifique BET très proche de la surface spécifique externe t-plot (32 m²/g contre 37,8 m²/g) ce qui conforte l'idée du colmatage des pores par le nickel. Ce résultat est confirmé par les clichés MEB (c.f. §II.3) où on peut remarquer un recouvrement partiel de la surface du catalyseur 10%Ni/Al-PILC par le Nickel.

Pour conclure, Il est intéressant de noter que les matériaux présentent des surfaces spécifiques B.E.T et des surfaces t-plot spécifiques externes très différentes selon : (i) l'étape d'intercalation à l'aluminium, (ii) la nature de l'élément métallique greffé, (iii) le pourcentage massique du nickel et (iv) la cristallinité de la smectite (montmorillonite) [40].

II.2.b. Comparaison des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote.

Les différentes isothermes d'adsorption-désorption de l'azote, obtenues à 77 K sur Al-PILC et sur les catalyseurs (3,10)%Me/Al-PILC, sont illustrées sur les figures de 4-12 à 4-17.

Toutes les isothermes présentent un plateau dans le domaine $P/P_0=[0-1]$ avec une boucle d'hystérésis qui consiste en une partie inférieure représentant la courbe d'adsorption du gaz N_2 et une partie supérieure caractéristique de la désorption de N_2 .

Pour attribuer le type d'isotherme d'adsorption-désorption, rappelons que l'isotherme de type I caractérise les solides microporeux, les types II et III correspondent aux solides microporeux et non poreux et le type IV est associé aux solides microporeux/mésoporeux. Pour ce dernier solide, la microporosité et la mésoporosité coexistent ensemble, cependant, l'isotherme de type IV garde toutes les caractéristiques de l'isotherme de type I.

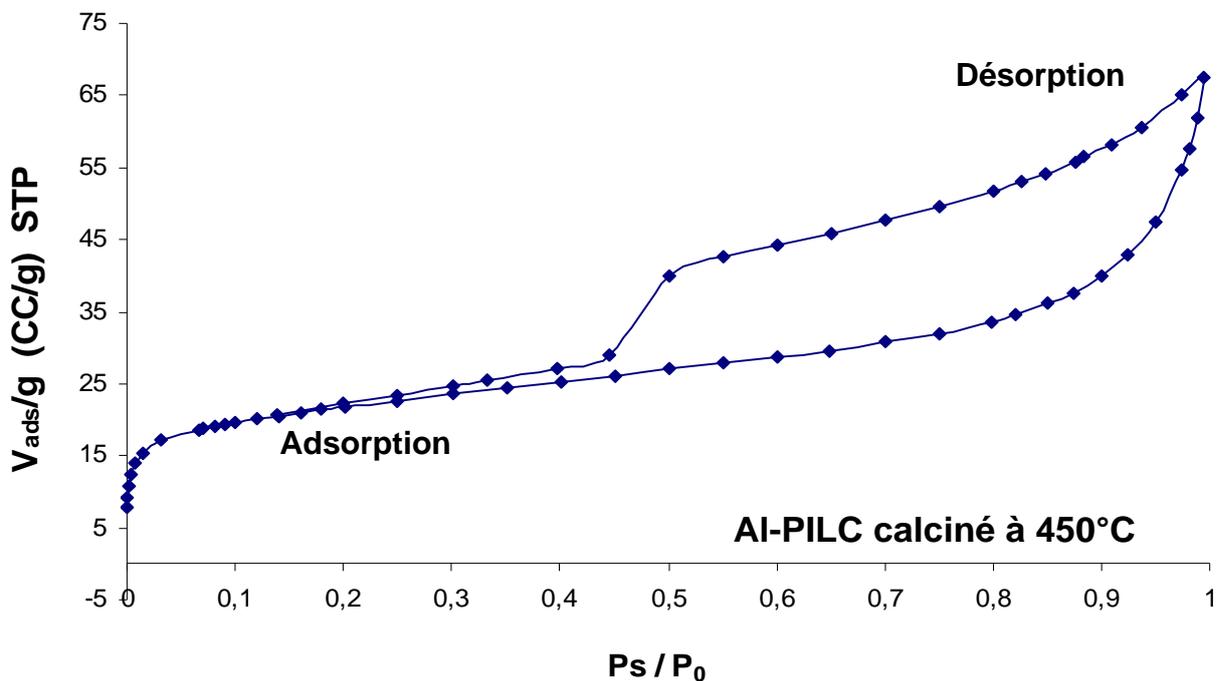


Figure 4-12: Isotherme d'adsorption-désorption de Al-PILC calciné à 450°C , $\text{masse}_{\text{échantillon}}=0.0789\text{g}$.

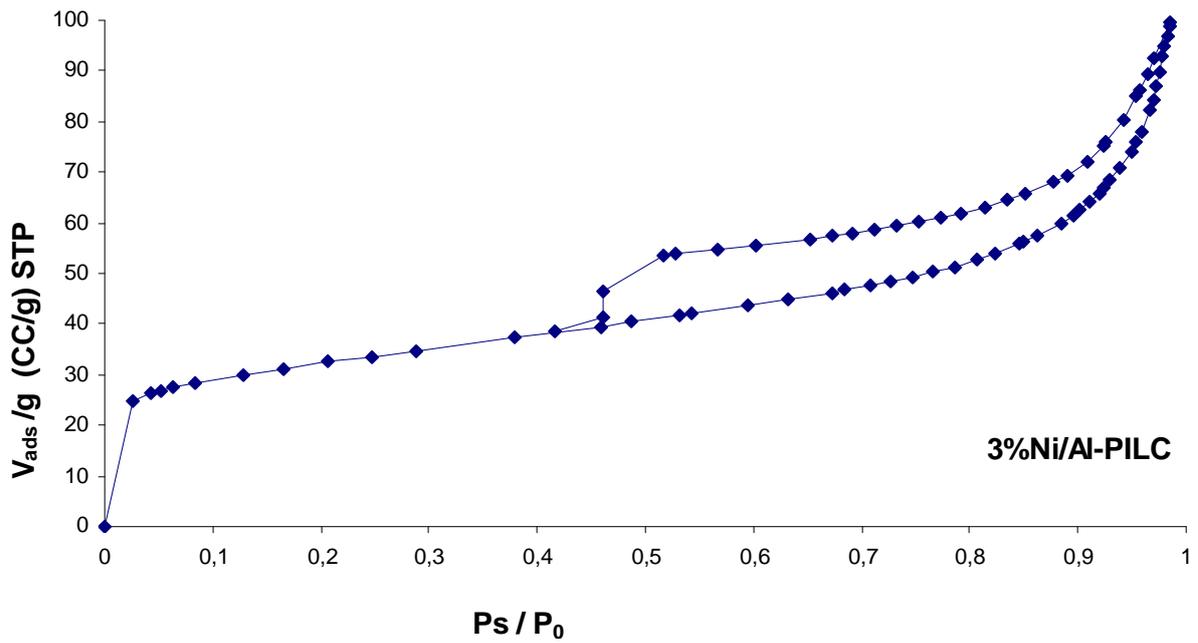


Figure 4-13 : Isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 3%Ni/Al-PILC calciné à 450°C, masseéchantillon=0.1467g.

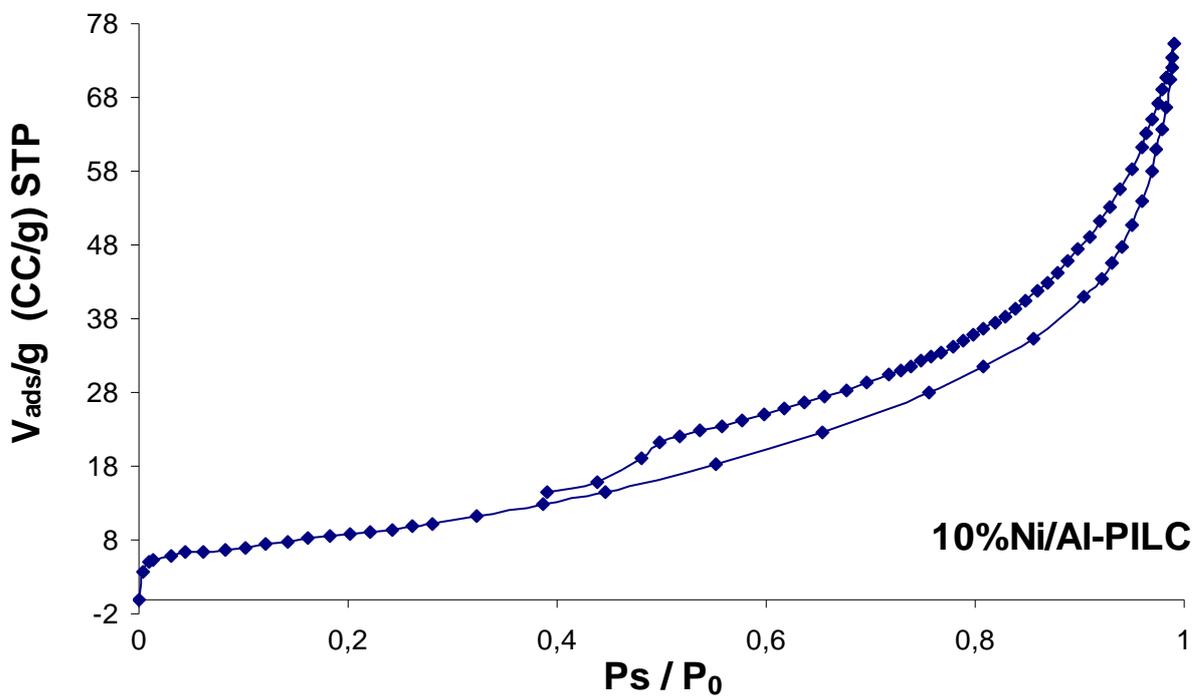


Figure 4-14: Isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 10%Ni/Al-PILC calciné à 450°C, masseéchantillon=0.046g.

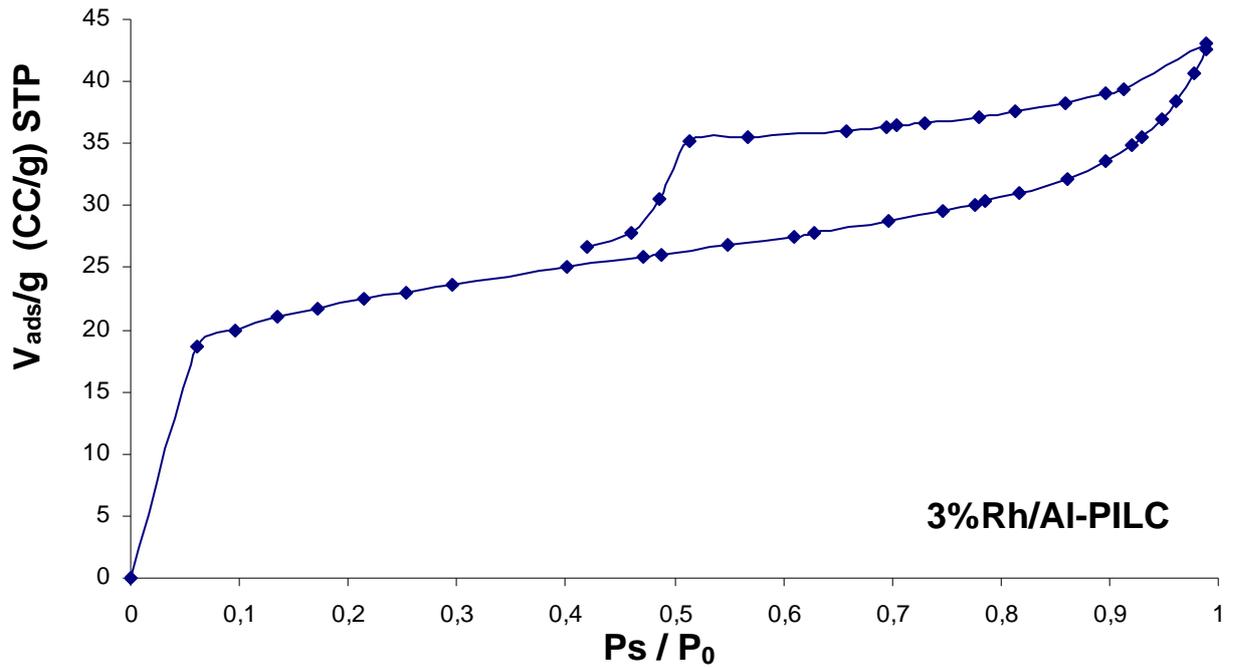


Figure 4-15: Isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 3%Rh/Al-PILC calciné à 450°C, masse_{échantillon}=0.1752g.

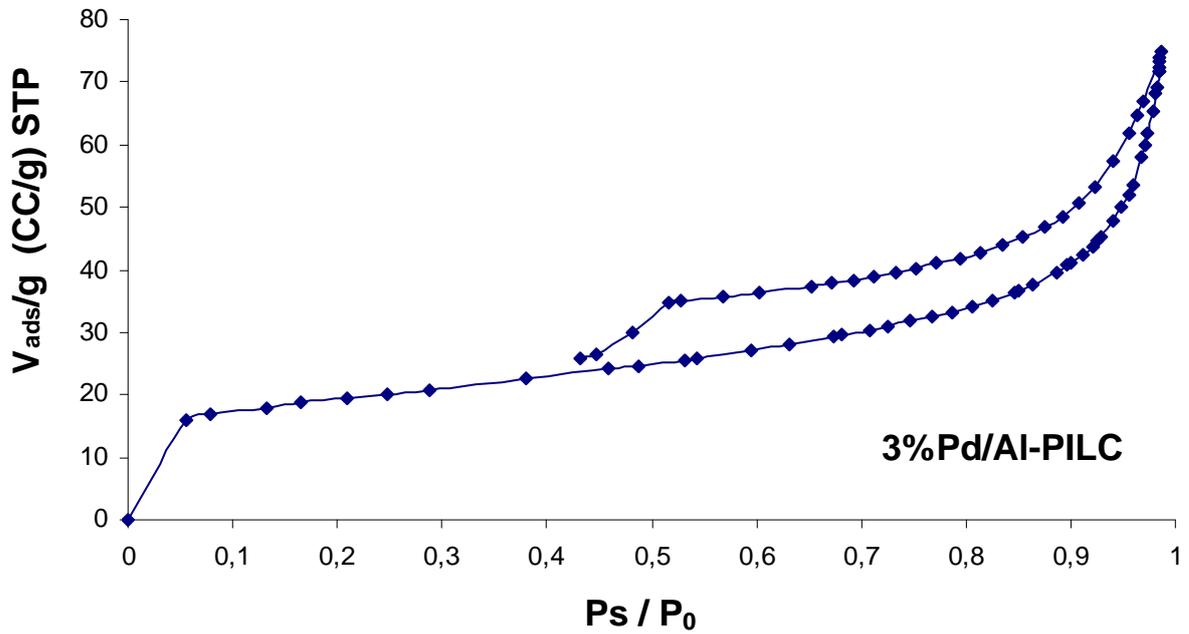


Figure 4-16: Isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 3%Pd/Al-PILC calciné à 450°C, masse_{échantillon}=0.1246g.

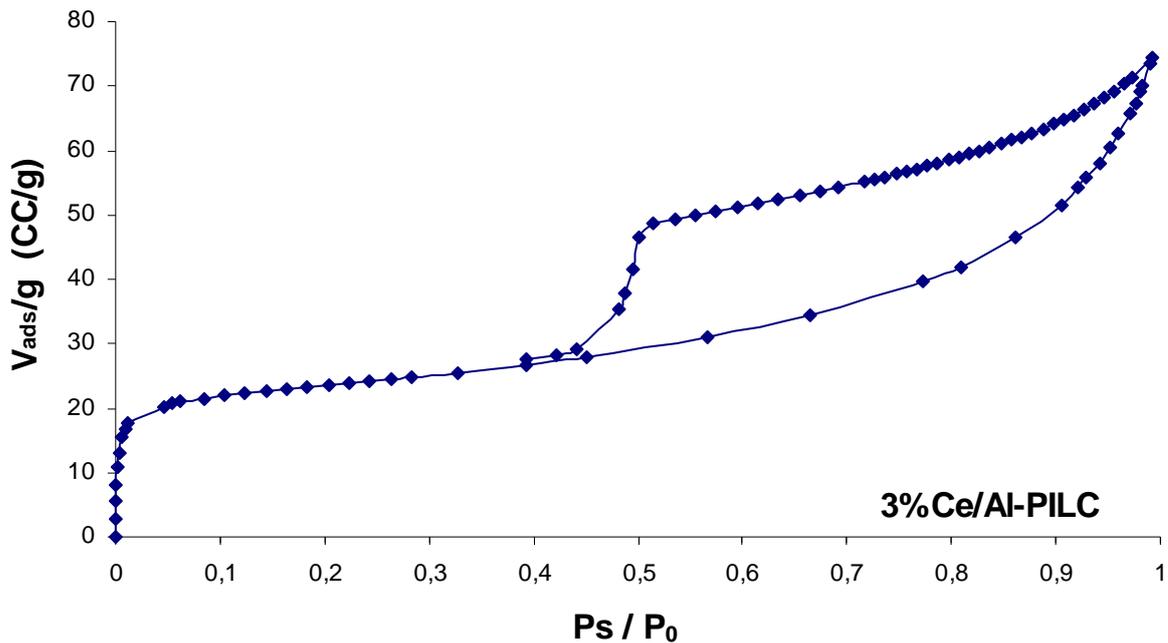


Figure 4-17: Isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur 3%Ce/Al-PILC calciné à 450°C, $masse_{\text{échantillon}}=0.1029\text{g}$.

D'après l'allure des courbes $V=f(P_s/P_0)$ (figures de 4-12 à 4-17), les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sont toutes de type IV (c.f. § I.3, chapitre 2) en parfait accord avec celles de H.Y. Zhu et col. [67].

Nous rappelons, pour l'isotherme de type IV, qu'il existe quatre types d'hystérésis: H1, H2, H3 et H4 [76]. A saturation, une boucle d'hystérésis est associée à la condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores.

À l'exception de l'isotherme du solide 10%Ni/Al-PILC qui présente une boucle d'hystérésis H3, les isothermes des autres catalyseurs présentent toutes une hystérésis de forme H4. L'isotherme de type IV et les phénomènes hystérésis H4, H3 sont associés à des interactions fortes entre adsorbant et adsorbat. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides mésoporeux formés d'agglomération de grains sphériques avec des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités.

Les deux boucles hystérésis observées H4 et H3 sont relativement étroites. Ce résultat suggère un phénomène d'hystérésis faible entre l'adsorption et la désorption, la plus faible hystérésis est observée avec le catalyseur 10%Ni/Al-PILC. Une telle hystérésis a été obtenue par H. Khalaf et O. Bouras [12] dans le cas d'une montmorillonite pontée à l'aluminium (Al-PILC). Les auteurs expliquent ce phénomène par le processus de diminution de la condensation capillaire dans des pores parallèles cylindriques possédant une microporosité relativement importante. Cette suggestion a déjà été avancée par Suzuki et col. [77] pour une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium.

II.2.c. Détermination de la taille des pores par la méthode BJH et du volume microporeux et surface microporeuse par la méthode t-plot.

▪ Taille des pores

Nous avons examiné la porosité des catalyseurs par la méthode BJH (Barrer, Joyner et Halenda) lors de la désorption de l'azote. Rappelons que la porosité dépend de la dimension des pores (forme et taille). La classification la plus usuelle, recommandée par l'IUPAC, désigne par :

- Macropores : les pores ayant une ouverture supérieure à 500Å
- Mésopores : les pores ayant une ouverture entre 20Å et 500Å
- Micropores : les pores d'ouverture inférieure à 20Å

M.M. Dubinin [78] propose, quant à lui, la classification suivante pour trois séries de pores:

- Les micropores avec rayons $R < 15\text{Å}$
- Les supermicropores avec rayons $15\text{Å} < R < 30\text{Å}$
- Les pores de transitions avec rayons compris entre 30Å et 1000Å

D'après M.M. Dubinin [78], le phénomène d'hystérise serait alors associé aux mésopores. Les distributions poreuses ainsi que les diamètres moyens des pores, obtenus sur nos échantillons Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC, sont illustrés sur les figures de 4-18 à 4-23 où dV_c/dD_p représente le volume du pore qui est la dérivée du volume cumulé « V_c », par rapport à la dérivée du diamètre du pore D_p .

L'effet de l'intercalation à l'aluminium, de la composition du catalyseur (nature et pourcentage massique du métal), sur la taille et la forme des pores, a été examiné.

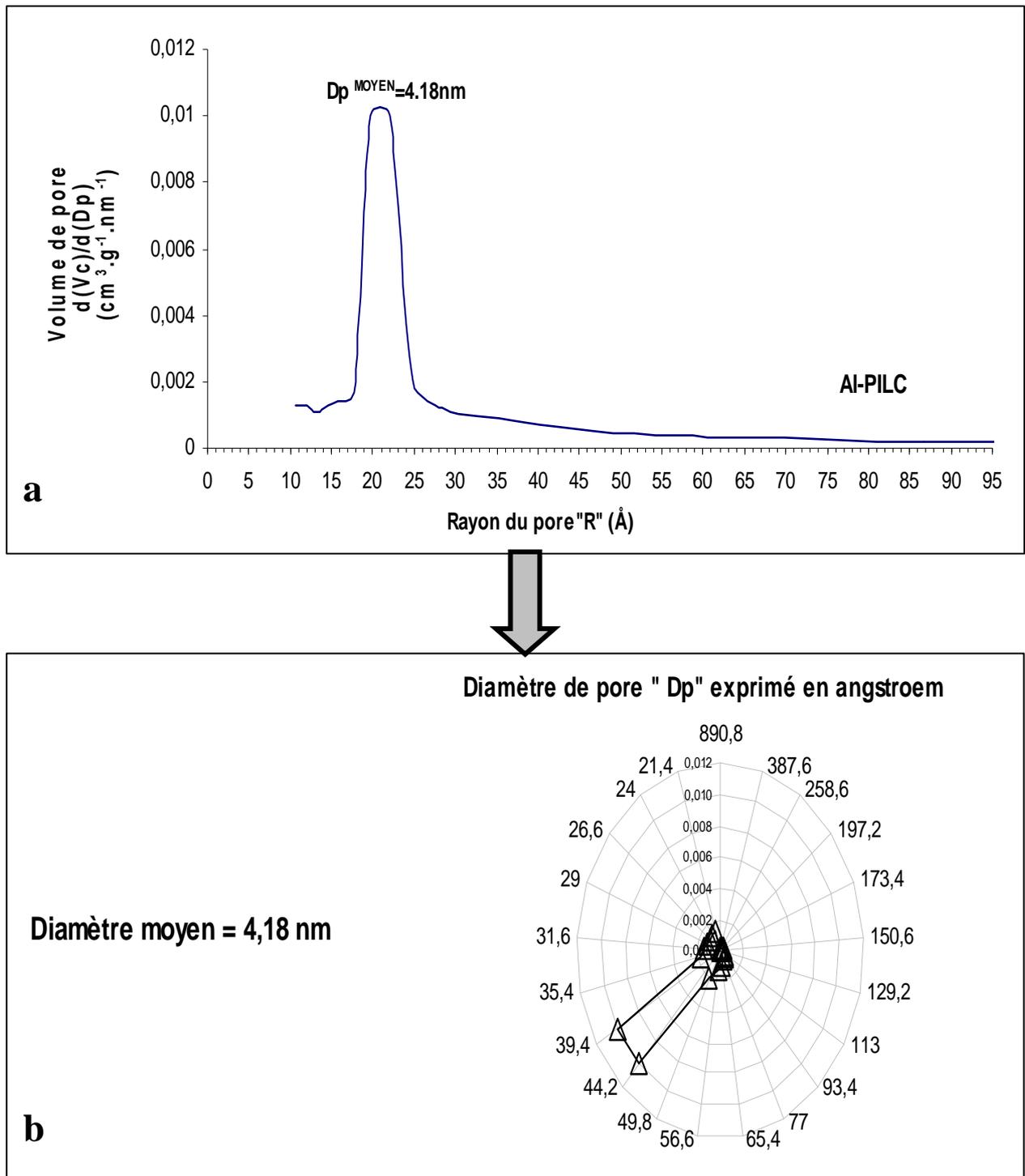


Figure 4-18 : Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur Al-PILC calciné.

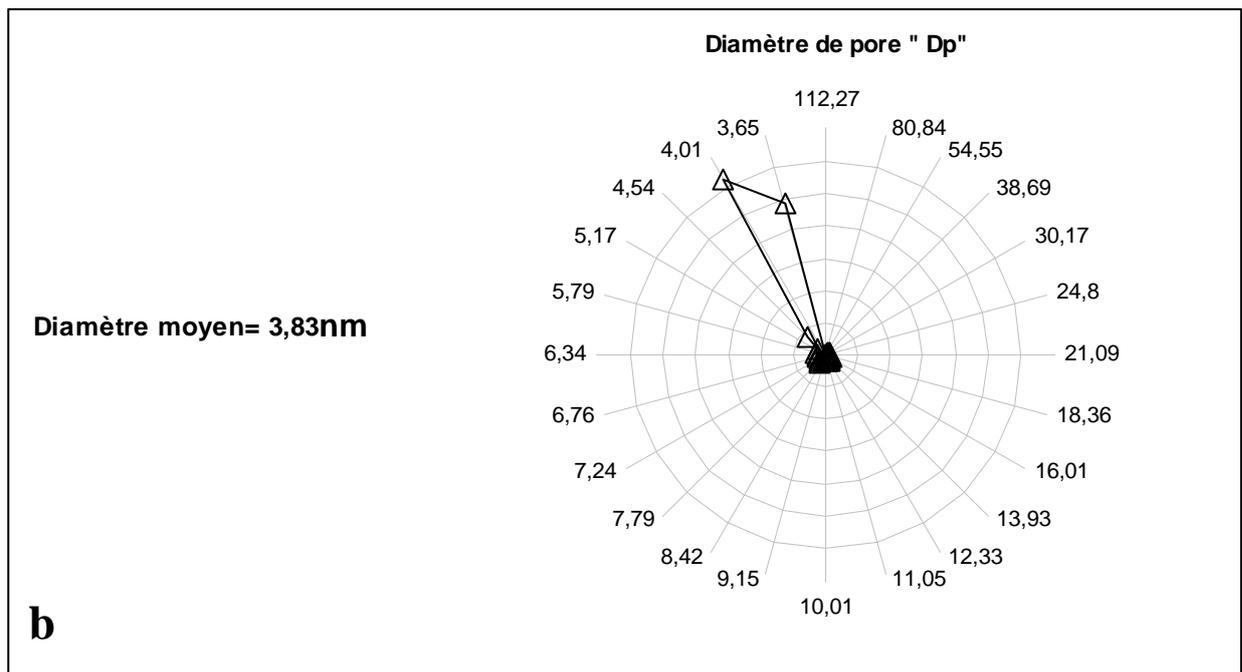
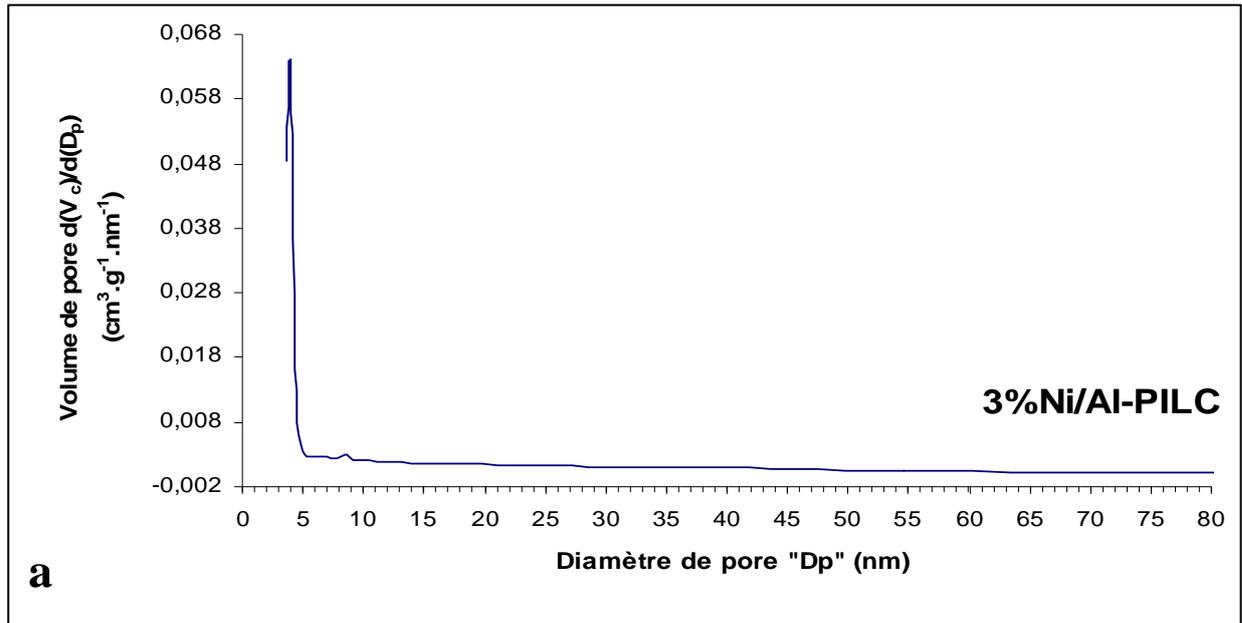


Figure 4-19 : Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur 3%Ni/Al-PILC calciné.

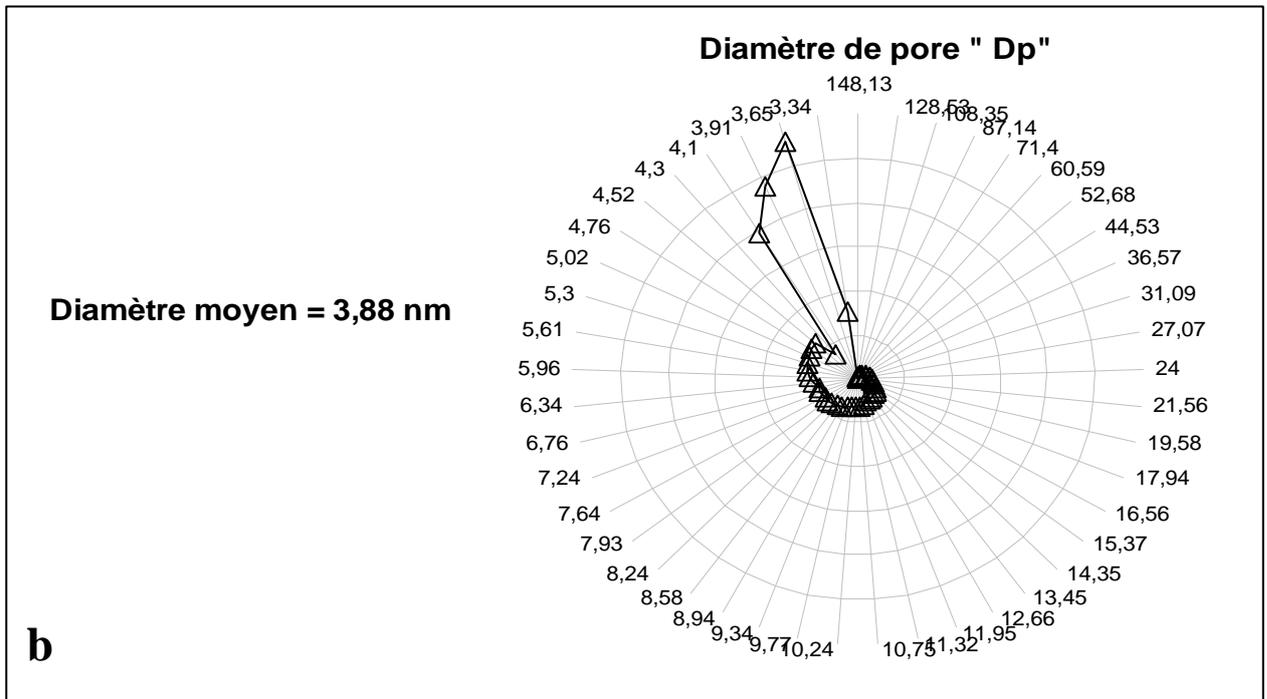
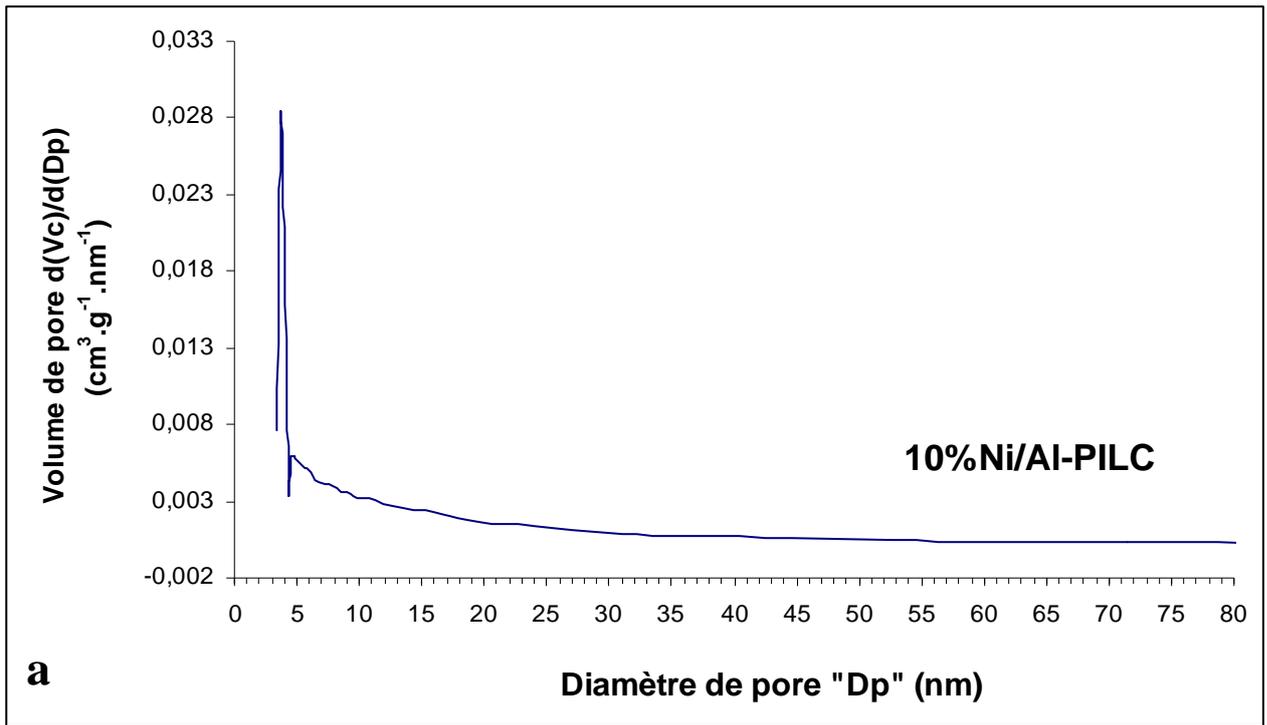


Figure 4-20: Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur 10%Ni/Al-PILC calciné.

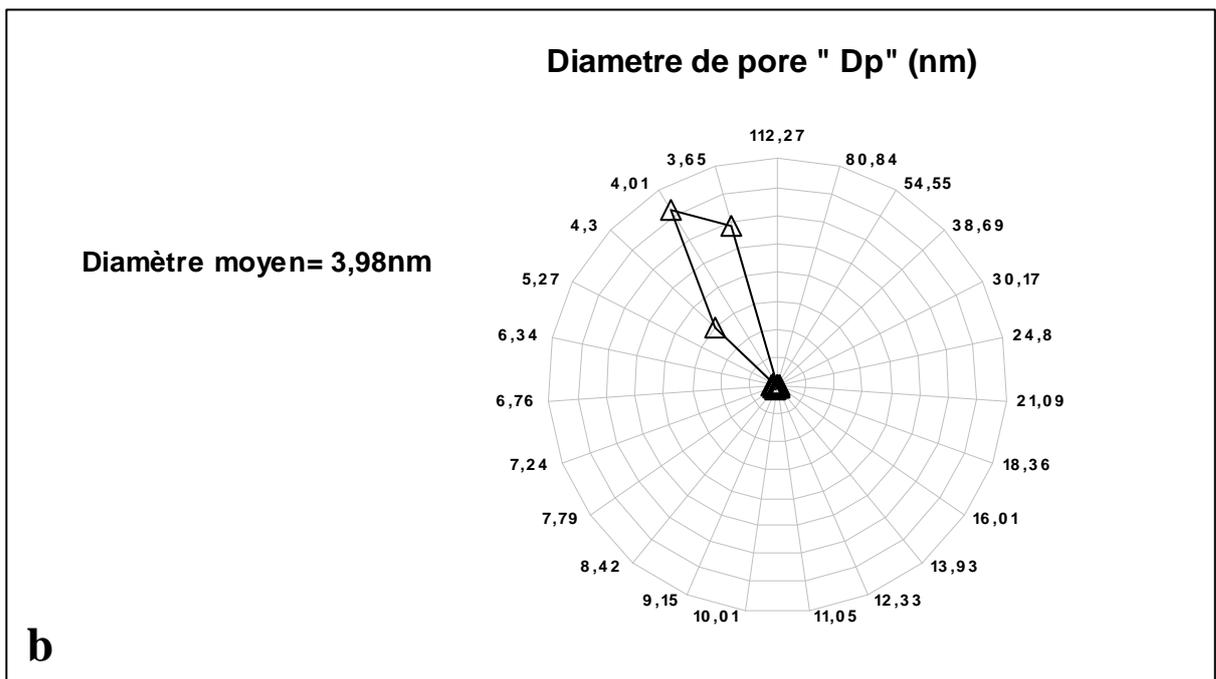
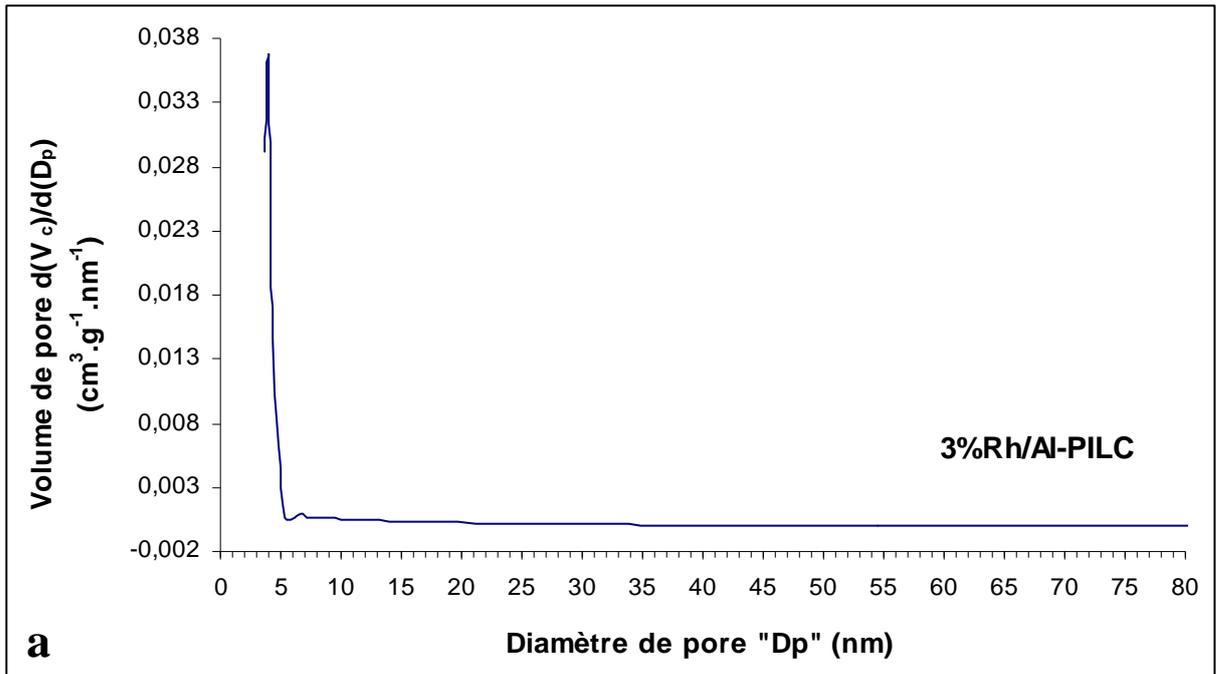


Figure 4-21: Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur 3%Rh/Al-PILC calciné.

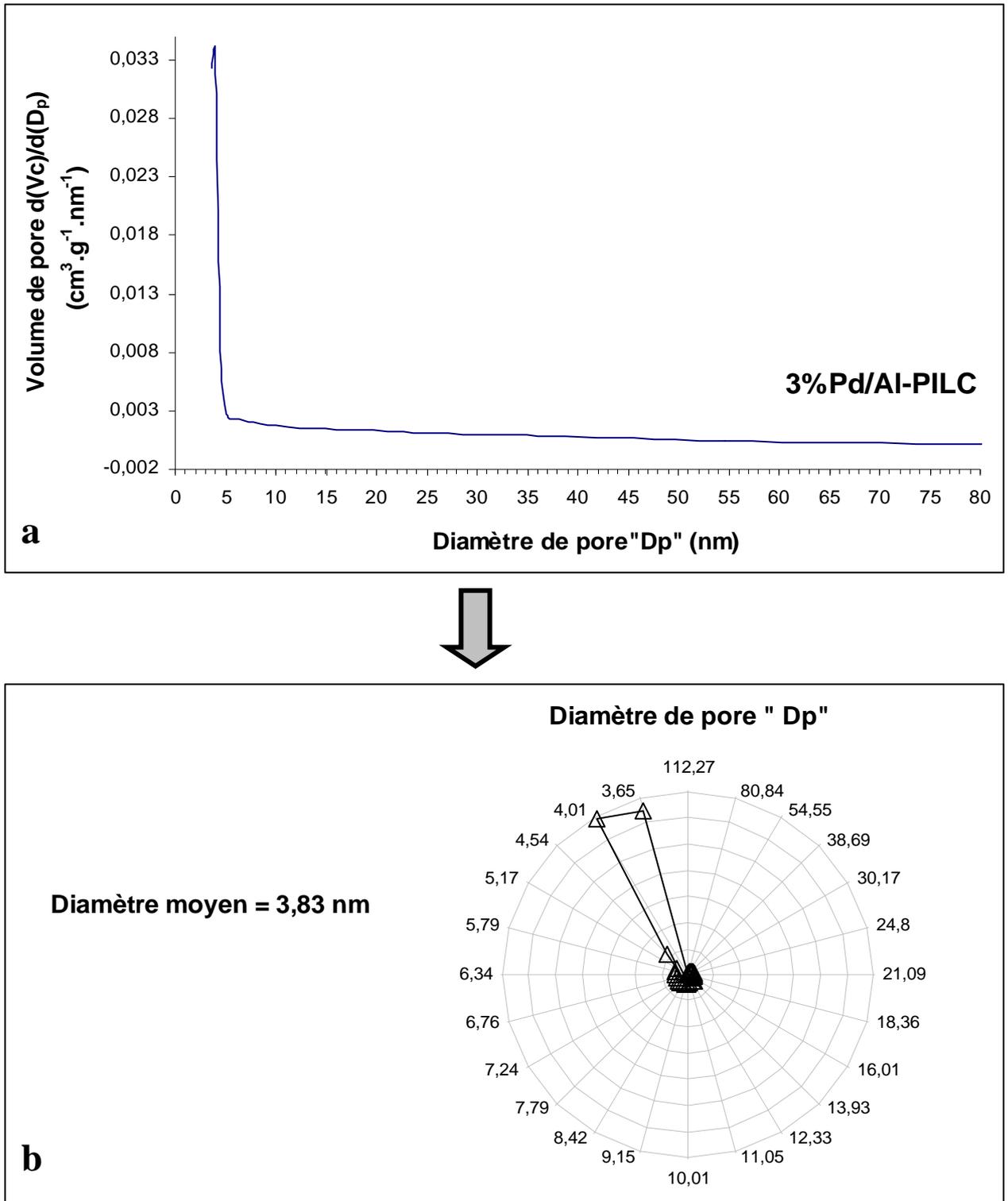


Figure 4-22 : Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur 3%Pd/Al-PILC calciné.

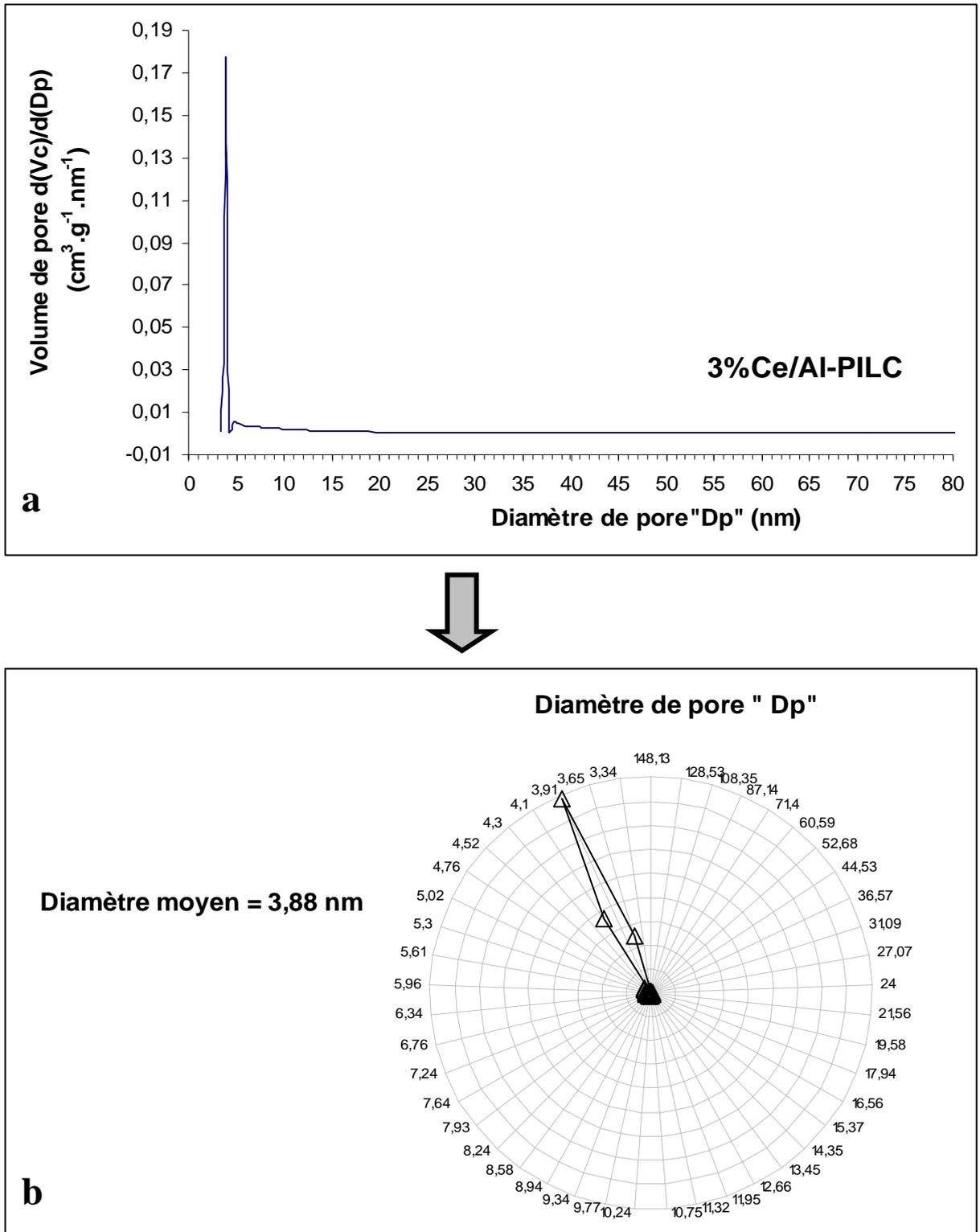


Figure 4-23 : Distribution de la taille des pores (a) et diamètre moyen des pores (b) dans le catalyseur 3%Ce/Al-PILC calciné.

Le profil des courbes de la distribution de la taille des pores, obtenues par la méthode désorption-BJH, est similaire pour tous les échantillons Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC. Ces solides présentent, dans l'ensemble, des tailles approximativement uniformes, cela indique des distributions unimodales presque homogènes. Ces résultats ne coïncident pas exactement avec ceux de la littérature [1, 35, 79, 80] qui mentionne, pour toutes les argiles, une distribution bimodale avec un maximum étroit dans la région des micropores et un pic sous forme d'épaulement qui s'étend dans la région des mésopores, ce dernier étant souvent mal observé. Notons, cependant, que la méthode désorption-BJH est plus appropriée pour l'identification de la microporosité que pour celle de la mésoporosité. C'est probablement pourquoi nous n'avons pas clairement observé de pic dans la région des mésopores.

Dans la région des micropores, nous observons, pour Al-PILC et les catalyseurs supportés 3%Ni, 10%Ni, 3%Rh, 3%Pd et 3%Ce, des maxima présentant des diamètres compris dans le domaine 3.65–4.3 nm. Le pic correspondant à Al-PILC est beaucoup plus large que sur les autres solides, ce qui suggère une hétérogénéité plus importante en pores. L'échantillon Al-PILC présente le diamètre moyen le plus important (4.18nm) qui plaide en faveur d'une contraction des pores après greffage covalent.

En accord avec la classification de M.M. Dubinin [78] et les données de la littérature [35], le diamètre moyen D_p (figures 4-18 à 4-23), compris entre 3.83nm et 4.18 nm, correspondrait à des supermicropores.

Sur la figure 4-24, nous avons représenté le volume cumulé par unité de masse (au lieu de la dérivée du volume cumulé) en fonction du diamètre D_p . Pour tous les échantillons, nous observons des profils similaires avec une distribution bimodale de:

- pores de diamètre $D_p < 20$ nm correspondant à des micropores et des supermicropores ($D_p < 6$ nm)
- pores de taille comprise dans le domaine 20-80 nm correspondant à des mésopores.

La présence d'un mélange de microporosité ($D_p < 20$ nm) et de mésoporosité (diamètre $D_p = 20-80$ nm) est en accord avec l'allure des hystérésis (H3, H4) des isothermes de type IV observées pour l'ensemble des solides étudiés.

Nous avons déterminé, par calcul statistique (fig. 4-24), la distribution de la porosité globale pour tous les catalyseurs :

- 65.1% de micropores et 34.9% de mésopores pour 3%Ni/Al-PILC
- 66.29% de micropores et 33.71% de mésopores pour 10%Ni/Al-PILC
- 90.04% de micropores et 9.96% de mésopores pour 3%Rh/Al-PILC
- 59.21% de micropores et 40.79% de mésopores pour 3%Pd/Al-PILC
- 87.6% de micropores et 12.4% de mésopores pour 3%Ce/Al-PILC

D'après ces résultats, on note que la microporosité (micropores et supermicropores) l'emporte sur la mésoporosité pour tous les solides. Pour les deux catalyseurs au nickel (3 et 10)%Ni/Al-PILC, les calculs montrent une similitude entre les deux solides qui possèdent pratiquement les mêmes répartitions en micro et mésopores. En revanche, le catalyseur 3%Rh/Al-PILC comporte le taux de mésoporosité le plus faible. Ces résultats montrent bien que les sélectivités en microporosité et en mésoporosité dépendent essentiellement de la nature du cation métallique greffé.

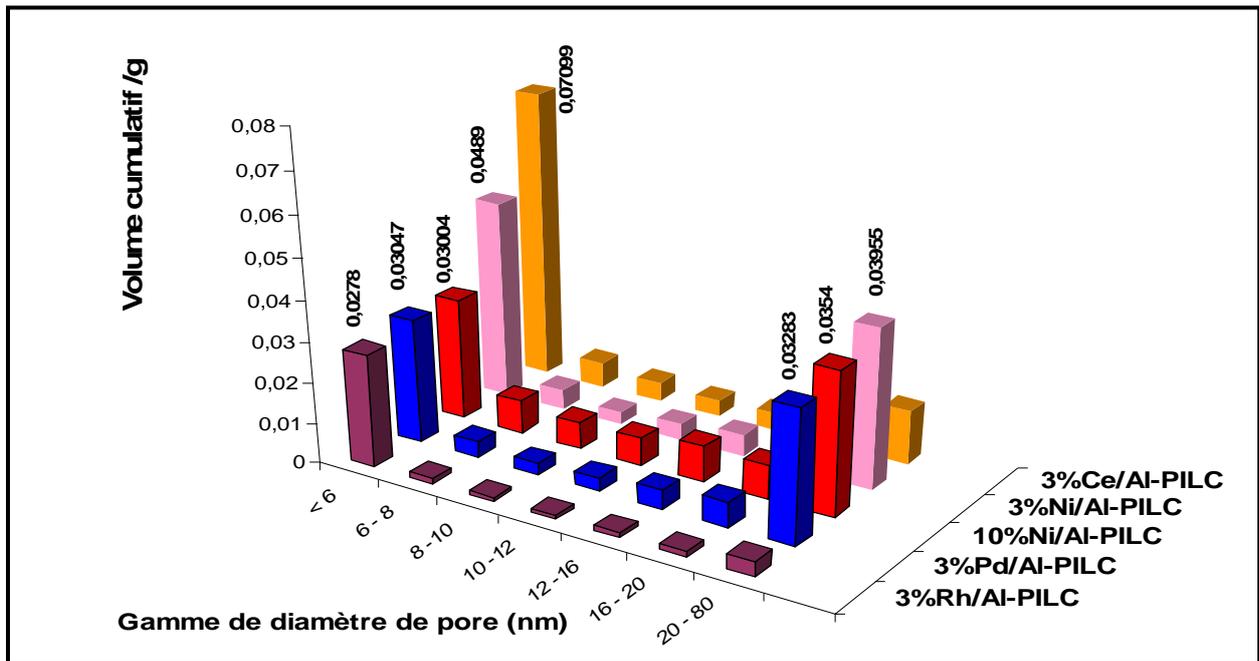


Figure 4-24: Structure poreuse totale des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC (courbe Vc en fonction de la gamme des diamètres des pores).

▪ **Volume microporeux et surface microporeuse**

Le tableau 4-10 regroupe les valeurs du volume microporeux et des surfaces microporeuses des échantillons Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C.

Tableau 4-10: Volume microporeux et surfaces microporeuses des échantillons Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C obtenus par la méthode t-plot.

<i>Echantillons</i>	<i>Volume microporeux à -196°C (cm³/g)</i>	<i>Surface microporeuse (m²/g)</i>
<i>Al-PILC</i>	0.01159	26.7
<i>3%Ni/Al-PILC</i>	0.01926	42.8
<i>10%Ni/Al-PILC</i>	0.00530	11.8
<i>3%Rh/Al-PILC</i>	0.01567	36.8
<i>3%Pd/Al-PILC</i>	0.01075	23.7
<i>3%Ce/Al-PILC</i>	0.02010	44.0

Les résultats montrent que :

- ✓ Le volume microporeux de Al-PILC est proche de ceux obtenus dans la littérature [35, 67, 79, 80-82]. Il augmente après le greffage covalent. Cette augmentation est probablement due, en accord avec les conclusions de M. Brotas-De-Carvalho et col. [83], à l'existence de particules microscopiques d'oxydes métalliques au voisinage des piliers d'aluminium. Un résultat similaire est observé par S. Mendioroz et col. [15] qui indiquent, sur un catalyseur supporté Rh/ Al-PILC, l'existence de particules microscopiques de Rh (clusters de Rh) à proximité des piliers.
- ✓ Le volume microporeux du catalyseur 10%Ni/Al-PILC ($0.530 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$) est plus faible que celui de Al-PILC ($1.1597 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$). Cette diminution peut être expliquée soit par :
 - un effondrement partiel des piliers d'aluminium [84] suite au greffage.
 - un recouvrement partiellement de la surface de 10%Ni/Al-PILC par des particules de Ni entraînant une obstruction des pores.
- ✓ A l'inverse des autres catalyseurs, le solide 3%Ce/Al-PILC développe le volume microporeux le plus important ($0.0201 \text{ cm}^3/\text{g}$) indiquant un réseau dense de cristaux fortement interconnectés.
- ✓ Tous les solides 3%Me/Al-PILC présentent une surface microporeuse supérieure à celle de Al-PILC ($26,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Nous avons donc obtenu, conformément aux résultats des volumes microporeux, une augmentation de la surface des micropores après greffage covalent.

En conclusion, on peut dire que le volume microporeux et la surface microporeuse sont fort influencés par la présence des éléments Ni, Rh, Pd ou Ce et par la variation de la charge en nickel.

II. 3 Détermination de la morphologie des (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'évolution de la morphologie de nos échantillons, après différents traitements et modifications (intercalation, greffage et calcination), a été examinée par microscopie électronique à balayage (tension d'accélération=15kV). Les clichés MEB obtenus sont donnés sur les figures 4-25 à 4-28.

La figure 4-25 expose la morphologie des phases présentes dans le catalyseur de référence Al-PILC. L'observation au microscope des différentes zones de l'aluminosilicate a mis en évidence des particules argileuses qui se présentent sous forme d'amas très fins de plaquettes aux contours irréguliers et de taille micronique. Le squelette de Al-PILC peut être considéré comme étant constitué principalement d'un assemblage de plaquettes et d'agrégats formés essentiellement de quartz et montmorillonite. Cette morphologie a déjà été observée par N.S. Soro [40] et confirmée par P. Pialy [85]. Un agrandissement du cliché montre une orientation non ordonnée des plaquettes et de petits agrégats. Les tailles des grains sont très variées et correspondent à des diamètres \varnothing compris entre 25 et 45 μ m. Les plaquettes comportent des petites sphérules agglutinées les unes sur les autres. Nous pensons que ces particules ont fusionnées pour donner naissance à des plaquettes de plus grande taille. Ces dernières sont disposées en feuillets. La structure en feuillet de Al-PILC (riche en phyllosilicates) est donc bien conservée après calcination à 450°C. La photographie de la microstructure révèle quelques zones à cratères (zones poreuses indexées par des flèches sur la fig.4-25) probablement apparues lors de l'étape de calcination.

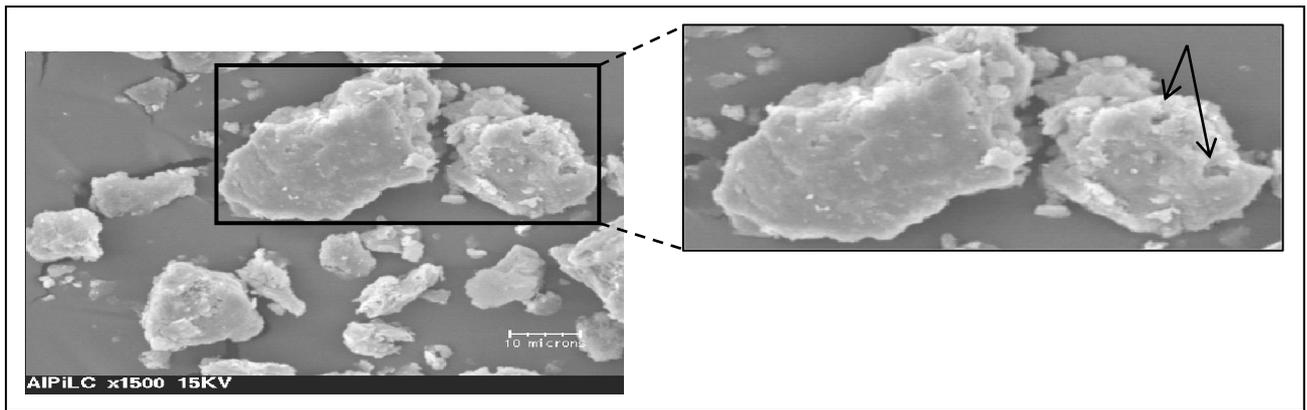


Figure 4-25: Clichés MEB du catalyseur Al-PILC calciné (échelle:10 microns, tension d'accélération:15 kV) avec agrandissement.

La figure 4-26 montre les micrographes MEB des deux catalyseurs au nickel. Les images révèlent une structure hétérogène:

- Sur le cliché MEB à faible agrandissement du 3%Ni/Al-PILC, apparaissent deux populations d'agrégats avec des morphologies différentes : (1) des grains sous forme aciculaire avec un plus fort degré d'agglomération et (2) des particules nettement plus compactes de forme nodulaire. Les analyses statistiques MEB semblent indiquer que la population des particules aciculaire est prédominante, c'est pourquoi, nous l'avons choisi pour un grossissement. Le diamètre moyen (\emptyset) de ces sphérules varie entre 80 et 100 μ m. Il est à noter que la morphologie du catalyseur 3%Ni/Al-PILC est fortement modifiée par rapport à celle de l'aluminosilicate Al-PILC. Cette évolution morphologique est le résultat de la présence de la phase NiO (de structure cubique) observée sous forme de traces par DRX. La microstructure de 3%Ni/Al-PILC ne montre aucun cratère et révèle la présence de zones à teinte plus claire qui peuvent correspondre, en accord avec A. Esharghawi [86], au quartz α -SiO₂ libre. Cette phase a été révélée par DRX comme impureté. Un plus large agrandissement montre, pour 3%Ni/Al-PILC, une surface à l'aspect d'une mousse.
- Lorsque la teneur en nickel est importante (10%Ni), on constate, à faible grossissement, (figure 4-26(B)), l'apparition de grains de taille beaucoup plus importante que celles de 3%Ni/Al-PILC. La morphologie des cristaux est totalement différente de celle de Al-PILC. La taille des cristaux est situés entre 250 et 400 μ m. Sur le micrographe à fort agrandissement, on constate la présence de cavités sphériques (indexation par une flèche). On peut supposer que ces trous, visibles à la surface, ont été créés lors de la calcination du 10%Ni/Al-PILC et peuvent être attribués au départ massif des nitrates.

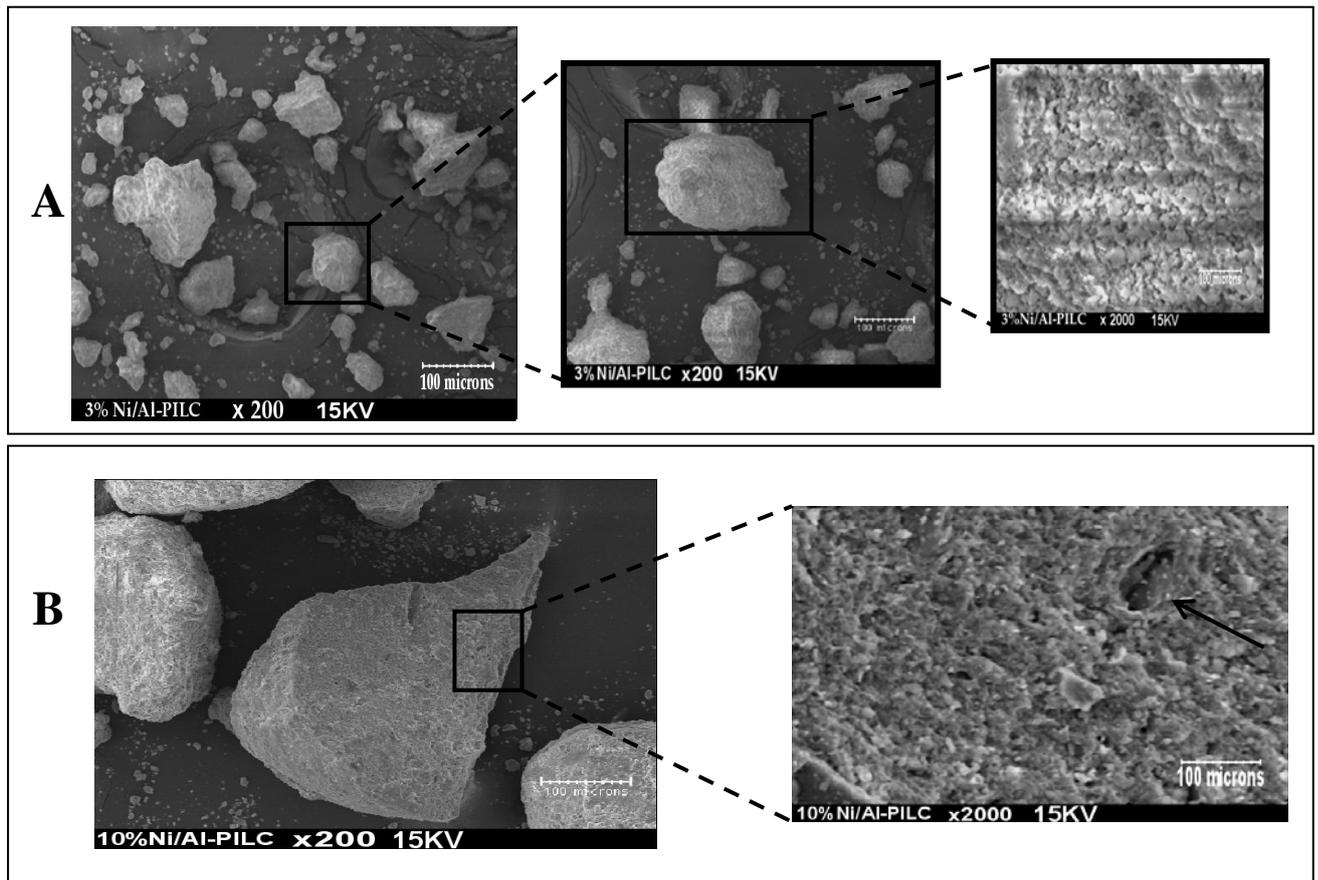


Figure 4-26 : Micrographes MEB après calcination à 450°C des catalyseurs: 3%Ni/Al-PILC (**A**) 10%Ni/Al-PILC (**B**). Agrandissements de la microstructure (échelle:100 microns, tension d'accélération:15 kV).

Les micrographes des catalyseurs à base de rhodium et palladium, calcinés à 450°C (figure 4-27), montrent également une morphologie hétérogène cependant différente des catalyseurs au nickel. Les grains de 3%Rh/Al-PILC sont de forme allongée aux contours irréguliers, alors que ceux de 3%Pd/Al-PILC sont plus ou moins sphériques.

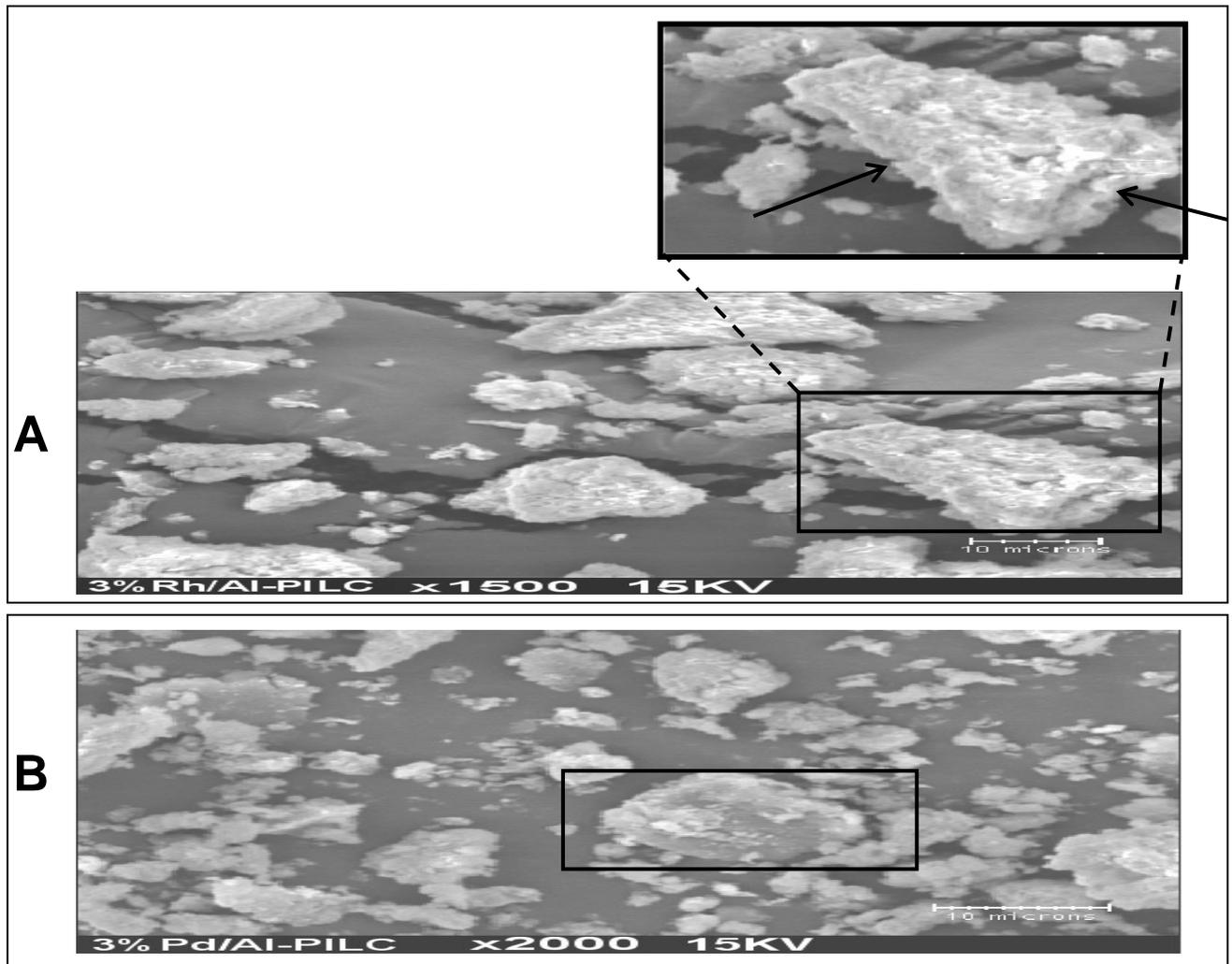


Figure 4-27: Micrographes MEB après calcination à 450°C des catalyseurs: (A) 3%Rh/Al-PILC (B) 3%Pd/Al-PILC. Agrandissements de la microstructure (échelle:10 microns, tension d'accélération:15 kV).

La différence de microstructure, entre les deux catalyseurs, est due certainement à la présence de la phase Rh_2O_3 (structure orthorhombique) contre une présence de PdO (structure cubique). Les deux solides présentent une différence dans la granulométrie. Ainsi, pour 3%Rh/Al-PILC, le diamètre du grain le plus volumineux atteint la valeur de $\text{Ø}=30\mu\text{m}$, par contre, la particule la plus volumineuse de l'échantillon 3%Pd/Al-PILC possède un diamètre de $\text{Ø}=20\mu\text{m}$. Le diamètre semble légèrement plus important dans le cas de la poudre 3%Rh/Al-PILC, en raison probablement, de la nature du cation greffé qui modifie d'une manière notable la morphologie et la taille. Il est à noter que la microstructure (fort agrandissement) de l'échantillon au Rh est proche de celle de Al-PILC. La forme en plaquette, caractéristique des phyllosilicates argileuses, est plus ou moins conservée après le greffage du rhodium.

En revanche, le greffage du palladium a profondément modifié la morphologie de Al-PILC, les grains ont perdu l'aspect en plaquette pour une morphologie plus arrondie.

La microstructure du catalyseur 3%Ce/Al-PILC, représentée sur la figure 4-28, est plus complexe comparée aux autres structures. L'examen des clichés permet de constater que l'introduction du cérium dans Al-PILC entraîne une nette évolution de la morphologie. L'image à faible grossissement ($\times 200$) montre une structure assez hétérogène et un réseau dense de cristaux fortement interconnectés. La taille des cristaux est comprises entre 60 et 350 μm . Ce résultat pourrait être lié à la présence de la phase CeO_2 de structure hexagonale. Les cristaux aux contours irréguliers ont adopté une morphologie facettée avec certainement des axes de croissance préférentiels lors de la cristallisation. Sur le cliché ($\times 2000$), l'absence de cratères est remarquable. Sur ce cliché à fort grossissement, on distingue des zones claires distinctes correspondant probablement au quartz (structure hexagonale).

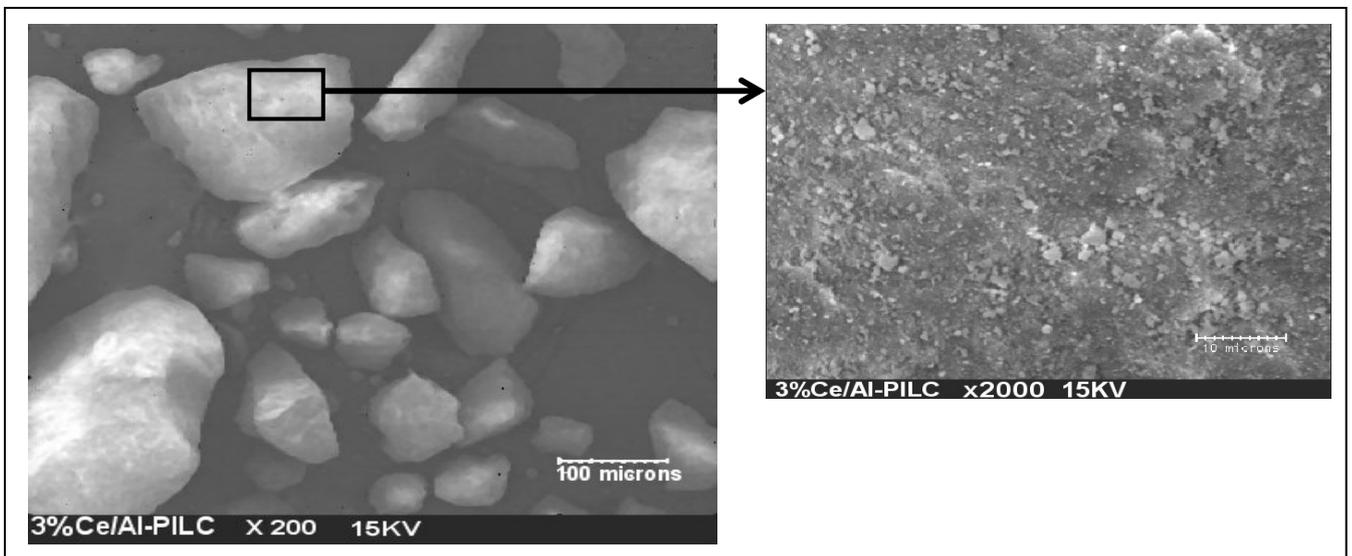


Figure 4-28 : Micrographie MEB montrant la morphologie du catalyseur 3%Ce/Al-PILC. Agrandissement de la microstructure (échelle:100 microns, tension d'accélération:15kV).

Pour conclure, les résultats obtenus indiquent clairement que le greffage covalent a une influence notable sur la morphologie de Al-PILC. Il entraîne une évolution de la morphologie et de la taille des grains qui dépend de la nature de l'élément métallique. La forme en plaquette de Al-PILC, caractéristique des phyllosilicates argileuses, est plus ou moins conservée en présence du rhodium. La taille (\emptyset) des grains varie dans l'ordre suivant :

$$3\%Pd/Al-PILC (20\mu\text{m}) < 3\%Rh/Al-PILC (30\mu\text{m}) \approx Al-PILC (25-45\mu\text{m}) < 3\%Ni/Al-PILC (80-100\mu\text{m}) < 3\%Ce/Al-PILC (60-350\mu\text{m}) < 10\%Ni/Al-PILC (250- 400\mu\text{m})$$

II. 4 Etude des solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N) de ^{27}Al -MAS

La RMN de ^{27}Al -MAS de Al-PILC a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [84-86]. Elle permet de mettre en évidence l'environnement tétraédrique et octaédrique de Al présent dans l'argile à piliers [87-89]. L'aluminium ^{27}Al possède un spin nucléaire de 5/2 avec un moment quadripolaire nucléaire intéressant (interactions quadripolaires des six niveaux d'énergie de ^{27}Al créés par l'interaction Zeeman, exceptée l'interaction 1/2→1/2).

La figure 4-29 représente les spectres RMN-MAS du noyau ^{27}Al pour le précurseur Al-PILC et les catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C sous air. La zone de déplacement chimique isotropique (noté δ_{iso}) étudiée est située dans le domaine [+300 ; -300] ppm. Les pics les plus intenses sont observés dans le domaine [-50 ; +100] ppm et se situent globalement dans les champs forts [59].

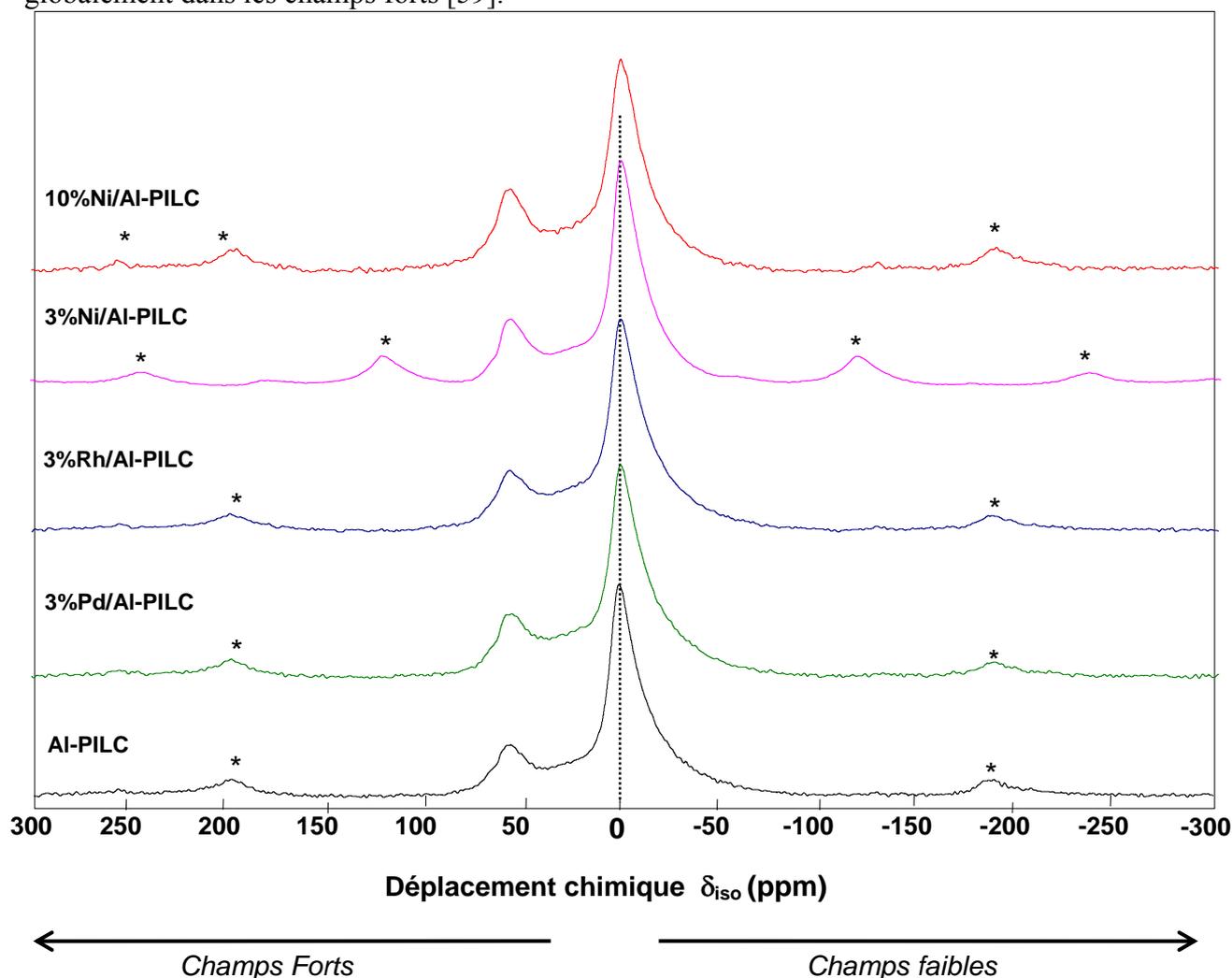


Figure 4-29 : Spectres RMN ^{27}Al avant déconvolutions, relatifs au précurseur Al-PILC et aux catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C/4h sous air. ★: Pics satellites.

Pour l'ensemble des solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC étudiés, à l'exception de l'échantillon à base de cérium (3%Ce/Al-PILC), nous avons observé des signaux ^{27}Al -RMN. L'absence de signal RMN, dans le cas du catalyseur au cérium, pourrait être due vraisemblablement aux conséquences des effets électroniques (donneur/accepteur) de Ce^{4+} sur Al-PILC comparé aux autres éléments ($\text{Ce}^{4+}:[\text{Xe}]4f^05d^06s^0$; $\text{Rh}^{3+}:[\text{Kr}]4d^65s^0$; $\text{Pd}^{2+}:[\text{Kr}]4d^85s^0$ et $\text{Ni}^{2+}:[\text{Ar}]3d^84s^0$).

Les spectres RMN ^{27}Al -MAS des solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC, représentés sur la figure 4-29, possèdent la même allure. Chaque spectre présente deux pics relativement larges et d'intensités différentes. Ils sont liés à deux résonances chevauchantes avec deux maximums localisés dans la gamme [+50-0.0] ppm. Les déplacements chimiques δ_{iso} sont localisés vers les champs forts à cause sans doute du pontage par l'ion de Keggin [89]. Ces deux résonances correspondent à deux espèces d'aluminium Al^{VI} et Al^{IV} en position octaédrique (Al_{Oh}) et tétraédrique (Al_{Td}). Le précurseur Al-PILC sera pris comme référence pour mieux discuter l'influence de l'insertion du rhodium, du palladium et du nickel. Nous avons observé les positions suivantes :

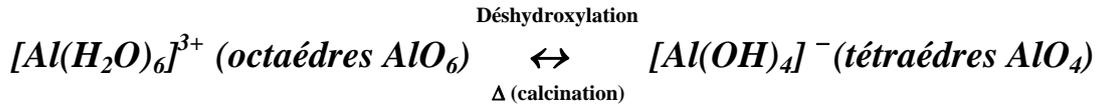
- Le pic le plus intense, situé à proximité de $\delta_{\text{iso}}=0.0$ ppm, est caractéristique des espèces d'aluminium Al_{Oh} de symétrie octaédrique (AlO_6) conformément aux résultats de la littérature [59, 90-93].
- Le pic le moins intense, centré à $\delta_{\text{iso}}=58 \pm 2$ ppm, est lié à la présence d'un atome d'aluminium Al_{Td} en position tétraédrique (AlO_4) [59, 90-93].
- Les pics satellites (indexés par \star sur la figure 4-29) sont associés à: (i) la gamme [-200, -100] ppm de l'aluminium Al_{Oh} et (ii) la gamme [+100, +200] ppm de l'aluminium Al_{Td} .

Avant le pontage de l'argile par l'ion de Keggin $[(\text{Al}_{\text{Td}}\text{O}_4(\text{Al}_{\text{Oh}})_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})]^{7+}$, les cavités tétraédriques de notre Natur-Bent sont occupés par des cations de silicium Si^{4+} et probablement par quelques espèces d'aluminium tétracoordonnées en accord avec les analyses DRX de la montmorillonitebeidellite (c.f. §II.1.a, chapitre4). Par ailleurs, en accord avec les données de la littérature [1, 4, 34, 12], l'aluminium trivalent Al^{3+} occupe les 2/3 des sites octaédriques de la Natur-Bent, les autres sites octaédriques sont occupés par Mg et Fe.

Après le pontage, la RMN ^{27}Al -MAS révèle, pour le précurseur Al-PILC, la co-existence des deux espèces d'aluminium octaédriques Al_{Oh} et tétraédriques Al_{Td} [50, 51].

Après greffage covalent, nous avons noté, par rapport à Al-PILC, un enrichissement en espèces Al_{Td} pour l'ensemble des catalyseurs. En revanche, pour les espèces octaédriques Al_{Oh} , on observe un appauvrissement pour tous les solides greffés excepté 3%Ni/Al-PILC. La figure 4-30 rapporte, après déconvolution spectrale, les pourcentages des différentes espèces d'aluminium avant et après greffage. L'augmentation de l'espèce tétraédrique Al_{Td} proviendrait d'un réarrangement des structures octaédriques ($\text{Al}_{\text{Oh}} \rightarrow \text{Al}_{\text{Td}}$) dû à une

déshydroxylation qui aurait eu lieu au cours de la calcination selon le mécanisme suivant [94]:



La déconvolution révèle, en plus des espèces Al_{OH} ($\delta_{iso}=8.8\pm 2\text{ppm}$) et Al_{Td} ($\delta_{iso}=58.8\pm 2\text{ppm}$), la présence d'une troisième espèce Al^V situé à $\delta_{iso}=16.8\pm 2\text{ppm}$ de géométrie pentagonale ou octaédrique déformée selon certaines données de la littérature [95, 96]. Les déplacements chimiques sont similaires pour l'ensemble des solides étudiés, ils ne dépendent ni de la nature ni de la teneur de l'élément métal greffé.

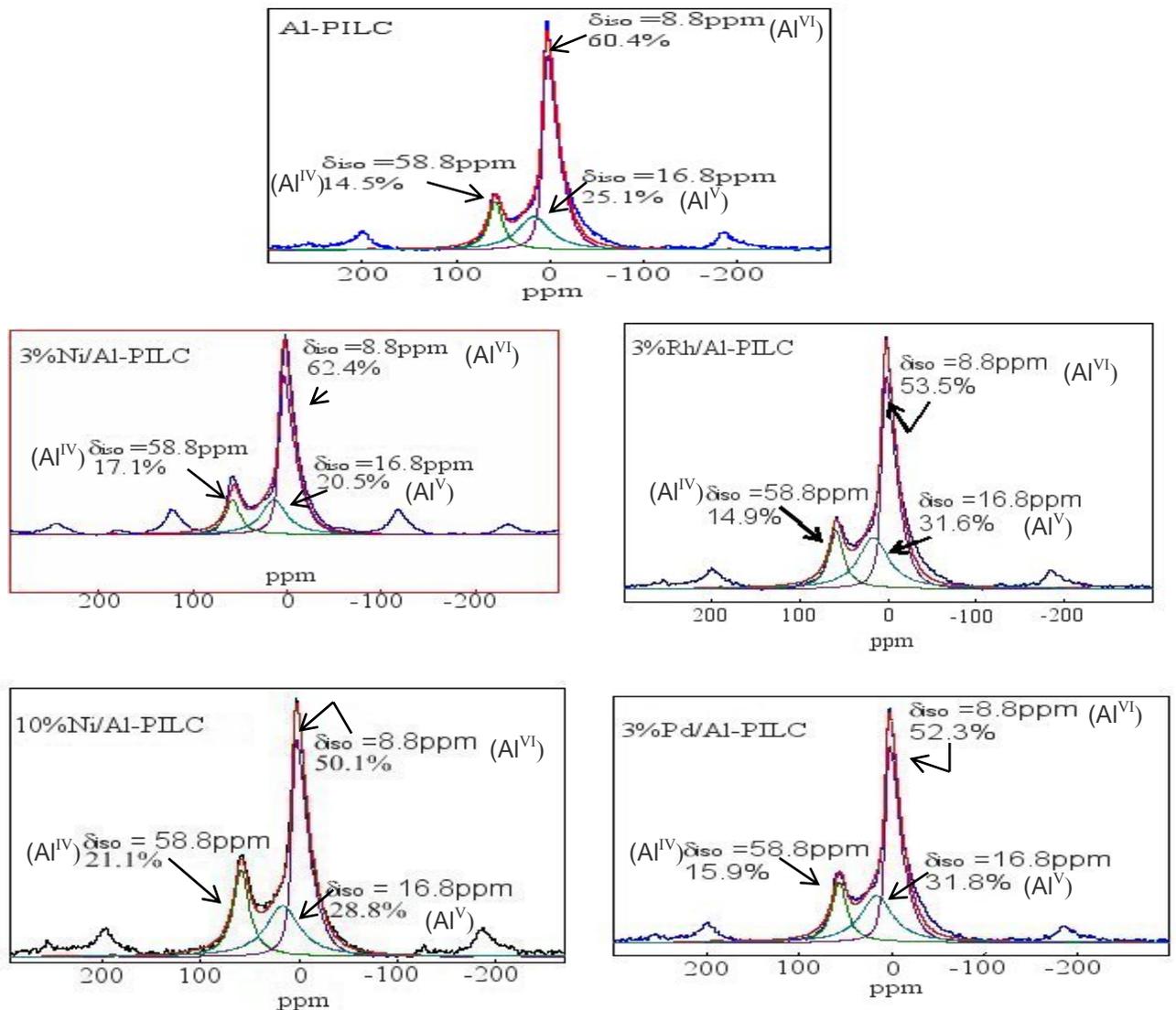


Figure 4-30 : Déconvolutions des spectres RMN ^{27}Al de Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C/4h sous air avec positions et pourcentages des résonances.

Sur la figure 4-31, nous avons comparé le spectre expérimental du catalyseur 10%Ni/Al-PILC avec celui d'un modèle théorique que nous avons établi par simulation [97], il a été inspiré du modèle de Czjzek [98]. Cette comparaison a été faite dans le but de mettre éventuellement en évidence l'influence de l'insertion de l'élément métallique sur les déplacements chimiques de l'aluminium.

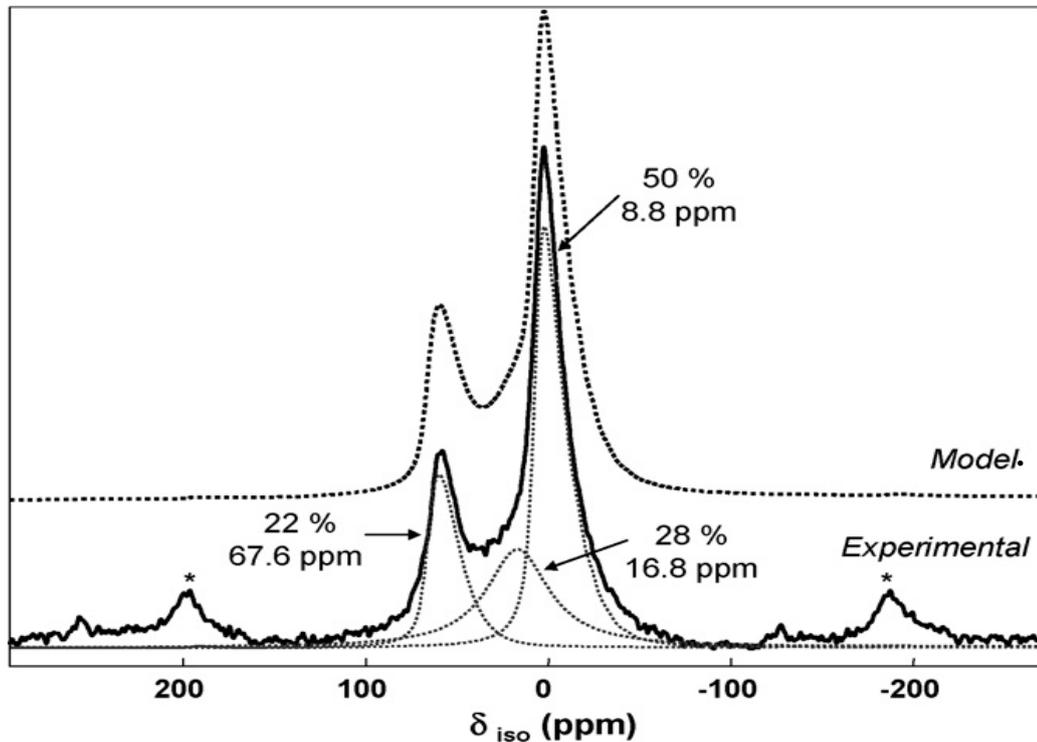


Figure 4-31: spectres RMN ^{27}Al théorique et expérimental du catalyseur 10%Ni/Al-PILC calciné à 450°C/4h sous air (en gras: spectre expérimental; en pointillé: spectre théorique par modélisation (noté Model.)).

Nous avons superposé les positions δ_{iso} expérimentales (résonances=8.8ppm ; 16.8ppm et 58.8ppm) du catalyseur 10%Ni/Al-PILC sur les positions δ_{iso} du model théorique. Ce modèle théorique décrit le désordre de structure (autour d'un noyau) avec deux ou trois positions atomiques dans lesquelles résulte une variation de l'interaction quadrupolaire [97, 100, 101]. Notre modèle théorique révèle une résonance Al_{Td} correspondant à un déplacement chimique isotropique de 58.8 ppm, cette résonance est définie sans distribution quadrupolaire (c-à-d. simulée avec une forme symétrique Gaussienne). La deuxième résonance Al_{Oh} du modèle théorique, de position isotropique située à 8.8 ppm, est associée à une distribution quadrupolaire constante (c-à-d. la résonance est observée le long de la ligne de base de δ_{iso}).

On peut conclure que les positions théoriques et expérimentales δ_{iso} sont identiques. On ne note aucun écart du déplacement chimique isotropique entre la théorie et l'expérience ($\Delta\delta_{\text{iso}}=0$). Le modèle expérimental rejoint donc le modèle théorique, l'élément

métallique dans l'échantillon 10%Ni/Al-PILC n'a donc pas d'influence sur les déplacements δ_{iso} des signaux.

Le tableau 4-11 résume les résultats de l'analyse quantitative (effectuée après déconvolution à l'aide du Logiciel dm2008/RMN). Il donne les pourcentages des espèces d'aluminium dans différents états de coordination (Al^{VI} , Al^V et Al^{IV}) ainsi que leurs rapports.

Tableau 4-11: Résultats quantitatifs: rapports et pourcentages d'espèces d'aluminium relatifs aux différentes résonances RMN ^{27}Al présentes dans Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me=Rh,Pd,Ni).

<i>échantillons</i>	(%) [Al^{VI}] (AlO_6)	(%) [Al^{IV}] (AlO_4)	(%) [Al^V] (AlO_5)	Al^{VI} / Al^{IV}	$(Al^{VI} + Al^V) / Al^{IV}$
<i>Al-PILC</i>	60.4	14.5	25.1	4.2	5.9
<i>3%Ni/Al-PILC</i>	62.4	17.1	20.5	3.7	4.9
<i>10%Ni/Al-PILC</i>	50.1	21.1	28.8	2.4	3.7
<i>3%Rh/Al-PILC</i>	53.5	14.9	31.6	3.6	5.7
<i>3%Pd/Al-PILC</i>	52.3	15.9	31.8	3.3	5.3

Les valeurs des différents pourcentages montrent l'influence des éléments métalliques sur la structure des solides:

- Le précurseur Al-PILC et les solides (3 et 10)%Me/Al-PILC présentent trois résonances associées aux trois espèces d'aluminium en position octa-, penta- et tetra-coordonnée avec $\%[Al^{VI}] > \%[Al^V] > \%[Al^{IV}]$.
- Avant greffage de Al-PILC, le rapport Al^{VI}/Al^{IV} est 4.2 et le rapport $(Al^{VI} + Al^V)/Al^{IV}$ est 5.9. Après greffage, la présence des éléments Rh, Pd et Ni, entraîne une diminution de ces rapports. Ils varient respectivement dans l'ordre décroissant suivant :

$$\underline{Al^{VI}/Al^{IV}}: \quad 4.2 (Al-PILC) > 3.7(3\%Ni/Al-PILC) > 3.6(3\%Rh/Al-PILC) > 3.3 (3\%Pd/Al-PILC) > 2.4(10\%Ni/Al-PILC)$$

$$\underline{(Al^{VI} + Al^V)/Al^{IV}}: \quad 5.9(Al-PILC) > 5.7(3\%Rh/Al-PILC) > 5.3(3\%Pd/Al-PILC) > 4.9(3\%Ni/Al-PILC) > 3.7(10\%Ni/Al-PILC)$$

Le greffage de Al-PILC par les éléments métalliques entraîne donc une diminution du rapport $(Al^{VI}+Al^V)/Al^{IV}$ qui indique une augmentation des espèces d'aluminium en position tétraédrique Al_{Td} due aux transformations $(Oh) \rightarrow (Pent) \rightarrow (Td)$. Ces transformations sont particulièrement favorisées dans le solide 10%Me/Al-PILC riche en nickel pour lequel le rapport $(Al^{VI}+Al^V)/Al^{IV}$ est le plus faible. Selon les résultats de la littérature [59, 102], ces transformations $(Oh) \rightarrow (Td)$ sont rendues possibles (plus exactement après un traitement thermique) grâce à l'intervention des groupements OH de la couche interfoliaire, issus d'une succession de réactions de déshydroxylation. Les différentes étapes de pontage-calcination et greffage-calcination ne modifient pas le déplacement chimique de Al mais entraînent une diminution de la concentration des espèces Al^{VI} octaédriques comme l'indique les rapports entre les différentes espèces de Al.

La figure 4-32 représente le spectre 1D ^{27}Al 3Q-MAS (1D \equiv 1-Dimension) issu de l'expérience ^{27}Al -RMN des solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC.

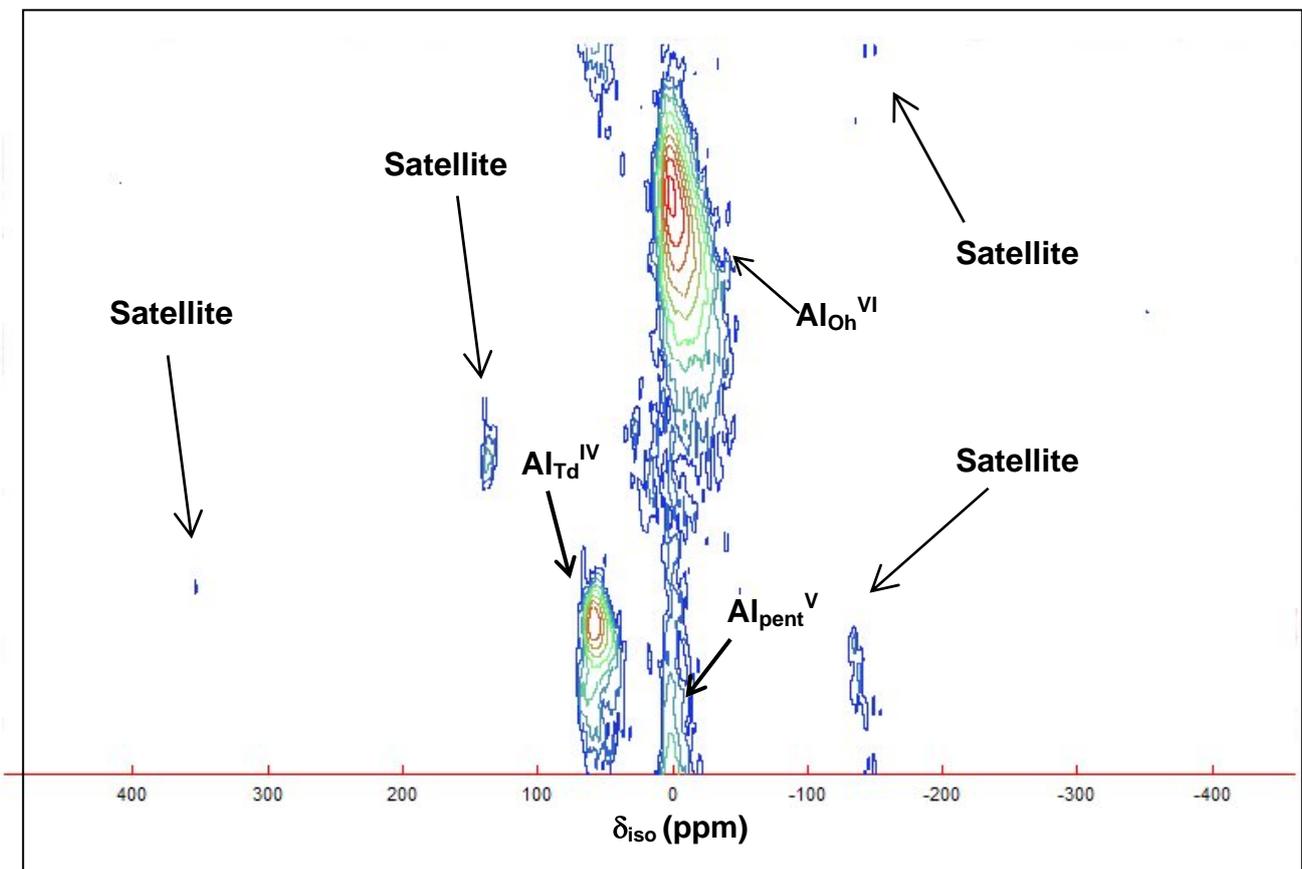


Figure 4-32: Spectre 1D ^{27}Al 3Q-MAS de RMN expérimenté sur les composés (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me=Rh,Pd,Ni) et précurseur Al-PILC

Le spectre 1D ^{27}Al 3Q-MAS estime ou dénombre la population des Al_{Oh} , $Al_{pent}(V)$ et Al_{Td} en fonction du déplacement chimique δ_{iso} . La population des Al_{Oh} , est quatre fois plus élevée que celle de $Al_{pent}(V)$ et deux fois plus importante que celle de Al_{Td} .

Grâce à une connaissance antérieure des déplacements chimiques des espèces d'aluminium, établie par la littérature [97], ces données bibliographiques montrent que les 3Q-MAS correspondent à trois champs magnétiques orientés selon des directions différentes de valeurs : $B_0 = 7.0T, 9.4T$ et $14T$ et confirment les trois coordinations de Al.

La représentation 1D ^{27}Al 3Q-MAS (fig. 4-32) est une expérience qui nous informe sur le recensement des populations isotropiques (ou distributions isotropiques). Elle indique aussi les changements attribués aux positions approximatives suivantes : ≈ 9 ppm, ≈ 17 ppm et ≈ 60 ppm, en accord avec les travaux de la littérature [103, 104]. Le spectre 1D ^{27}Al 3Q-MAS permet aussi de visualiser une connexion entre la population Al_{Oh} et la population $Al_{Pent(V)}$. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [105] qui indique que l'environnement pentaédrique de $Al_{Pent(V)}$ pourrait correspondre à de petites distorsions géométriques (désordre) des aluminiums hexa-coordonnés AlO_6 de symétrie octaédrique parfaite [95].

II.5 Etude des catalyseurs par Spectroscopie Photoémission induite par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS offre la possibilité d'effectuer une analyse semi-quantitative des différents éléments présents à la surface des solides (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC. Ces expériences visent à étudier l'influence des éléments greffés sur une éventuelle modification de la forme chimique de Si, Al et O. Les analyses ont été effectuées à $28^\circ C$ sans aucun traitement préalable des solides. Les résultats obtenus sont donnés en annexe sur les figures 4-annexe à 9-annexe.

Le tableau 4-12 regroupe les positions en énergie de liaison des niveaux Si2p, Al2p, O1s, Ni2p, Rh3d, Pd3d, Ce3d relevées dans la littérature et databases NIST-XPS [106], ces valeurs nous serviront de référence.

Dans le cas de nos échantillons qui sont des matériaux poreux, le silicium et l'aluminium se présentent sous forme de deux composantes ($2p_{3/2}$ =raie principale et $2p_{1/2}$ =raie satellite). Les deux composantes sont très proches et la raie principale (B.E=99.00e.V pour Si et B.E=73.00e.V pour Al) est inséparable du satellite (B.E=100.004e.V pour Si et B.E=74.00e.V pour Al) [107]. Les deux raies seront, dans ce cas, assimilées à une seule raie qui sera notée «Si2p» pour le silicium et «Al2p» pour l'aluminium [108-112]. Cette notation «Si2p ou Al2p» représentera donc le photopic le plus intense de Si ou Al.

Tableau 4-12: Positions en énergie de liaison relevées dans la littérature et dans les NIST XPS databases pour les niveaux : Si2p; Al2p; O1s Ni2p, Rh3d, Pd3d, Ce3d,

Pics photoélectriques	Positions théoriques B.E (en eV)
Si2p (1 seul photopic) Si2p _{3/2} raie principale (la plus intense) Si2p _{1/2} raie satellite (la moins intense)	102.4 (dans la montmorillonite pure) [107] 99.00 [106] 100.00 [106]
Al2p (1 seul photopic) Al2p _{3/2} raie principale Al2p _{1/2} raie satellite	74.8 (dans la montmorillonite pure) [107] 73.00 [106] 74.00 [106]
O1s (un singulet)	532.0 (dans la montmorillonite pure) [107]
Ni²⁺2p (02 composantes) Ni2p _{3/2} raie principale Ni2p _{1/2} raie satellite	855.043 [106] 872.012 [106]
Rh³⁺3d (02 composantes) Rh3d _{5/2} raie principale Rh3d _{3/2} raie satellite	307.016 [106] 312.014 [106]
Pd²⁺3d (02 composantes) Pd2d _{5/2} raie principale Pd2d _{3/2} raie satellite	335.013 [106] 340.014 [106]
Ce⁴⁺3d (02 composantes) Ce3d _{5/2} raie principale Ce3d _{3/2} raie satellite	884.045 [106] 902.004 [106]

Dans cette étude, nous avons analysé les niveaux d'énergie: 2p du silicium (Si2p), 2p de l'aluminium (Al2p), 1s de l'oxygène (O1s), 1s du carbone (C1s), 1s du fluor (F1s), 2p du nickel (Ni2p), 3d du rhodium, palladium et cérium (Rh3d, Pd3d, Ce3d). La présence du carbone ($289.9\text{e.V} < B.E^{C1s} < 289.50\text{e.V}$), dans l'ensemble de nos échantillons, est due à une contamination par CO₂ atmosphérique et celle du fluor ($690.8\text{e.V} < B.E^{F1s} < 690.50\text{e.V}$) à une contamination par les produits chimiques commerciaux utilisés dans nos synthèses (produits FLUKA, pureté≈99%). La présence d'éléments contaminants est tout à fait compatible avec les propriétés chimiques adsorbantes de l'argile souvent assimilée à une «éponge». Les pics photoélectriques, de faible intensité des différents niveaux Ti2s, Fe2p_{3/2} ; Mg1s, Ca2p_{3/2} observés uniquement dans le cas du précurseur Al-PILC (figure 4-annexe), ne seront pas quantifiés.

Pour tous les spectres, un effet de charge est observé, il se traduit par un déplacement du pic photoélectrique Al2p. L'effet de charge est dû à l'apparition de charges positives qui accompagne la photoémission. Pour corriger cet effet de charge et avoir une mesure précise

de l'énergie de liaison de l'électron dans son orbitale atomique, la littérature utilise le photopic du carbone de contamination ($B.E^{C1s \text{ théorique}}=289\text{e.V}$) comme référence externe [113]. Pour notre part, nous avons opté, en accord avec S.H. Malak [114], pour le photopic Si2p. Le choix de Si2p, comme référence externe, est justifié non seulement par sa position pratiquement constante mais également par son intensité relativement plus élevée que celle du signal C1s.

Le tableau 4-13 regroupe les énergies de liaison, les pourcentages atomiques de surface et les concentrations relatives des différents éléments constitutifs obtenus à la surface les solides Al-PILC et (3 et 10)% Me/Al-PILC. Le tableau 4-14 résume les différents rapports atomiques superficiels pour Al-PILC et des (3 et 10)% Me/Al-PILC.

Tableau 4- 13: Energies de liaison, pourcentages atomiques et concentrations relatives de surface obtenus sur Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC.

Energie de → liaison B.E et % de concentration ↓ Catalyseurs et Atm.%	Si2p B.E(e.V)	<u>Al^{VI} 2p</u> <u>Al^{IV} 2p</u> B.E(e.V) Conc.%	<u>Ni²⁺ 2p</u> <u>Ni⁰ 2p</u> 2p3/2– 2p1/2 B.E(e.V) Conc.%	<u>Rh³⁺ 3d</u> 3d5/2– 3d3/2 B.E(e.V) Conc.%	<u>Pd²⁺ 3d</u> 3d5/2– 3d3/2 B.E(e.V) Conc.%	<u>Ce⁴⁺ 3d</u> 3d5/2– 3d3/2 B.E(e.V) Conc.%	O1s B.E (e.V)	C1s B.E (e.V)	F1s B.E (e.V)
Al-PILC Al%=12.58% Si%=21.92% O%=60.11% C%=5.096%	107.63	<u>Al^{VI}</u> 74.80 88.98% <u>Al^{IV}</u> 74.25 11.02%	/	/	/	/	536.94	289.83	690.5
3%Ni/Al-PILC Al%=13.47% Si%=18.95% O%=59.12% Ni%=1.913% C%=6.566%	107.56	<u>Al^{VI}</u> 74.89 75.94% <u>Al^{IV}</u> 74.20 24.06%	<u>Ni²⁺</u> 862.12– 868.30 (71.57%) <u>Ni⁰</u> 879.98– 885.53 (28.43%)	/	/	/	536.82	289.75	690.76
10%Ni/Al-PILC Al%=12.06% Si%=16.44% O%=56.25% Ni%=5.945% C%=9.344%	107.73	<u>Al^{VI}</u> 74.81 51.16% <u>Al^{IV}</u> 74.20 48.84%	<u>Ni²⁺</u> 860.61– 866.97 (60.49%) <u>Ni⁰</u> 878.28– 884.97 (39.51%)	/	/	/	536.89	289.91	690.38
3%Rh/Al-PILC Al%=11.106% Si%=9.353% O%=62.14% Rh%=6.089% C%=10.31%	107.49	<u>Al^{VI}</u> 74.92 76.78% <u>Al^{IV}</u> 74.15 23.22%	/	<u>Rh³⁺</u> 313.66 (55.05%)– 318.38 (44.10%)	/	/	536.19	289.71	690.81
3%Pd/Al-PILC Al%=10.244% Si%=12.887% O%=67.1% Pd%=6.421% C%=3.345%	107.47	<u>Al^{VI}</u> 74.37 60.58% <u>Al^{IV}</u> 74.28 39.42%	/	/	<u>Pd²⁺</u> 341.79 (52.41%)– 347.16 (47.59%)	/	536.74	289.45	690.2
3%Ce/Al-PILC Al%=9.987% Si%=7.16% O%=72.17% Ce%=7.505% C%=3.278%	107.28	<u>Al^{VI}</u> 74.27 75.57% <u>Al^{IV}</u> 73.97 24.43%	/	/	/	<u>Ce⁴⁺</u> 889.45 (49%) – 907.44 (51%)	536.53	289.13	689.8

Tableau 4-14: Comparaison des différents rapports atomiques de surface pour tous les solides étudiés.

Rapports → atomiques superficiels Catalyseurs↓	Si/Al ^{total} (*)	Al ^{VI} /Al ^{IV} calculé par : 1/ XPS 2/ RMN	Ni / Al ^{total} (*)	Rh /Al ^{total} (*)	Pd /Al ^{total} (*)	Ce /Al ^{total} (*)	O/Al
Al-PILC	1.74	8.07 4.2	/	/	/	/	4.77
3%Ni/Al-PILC	1.40	3.15 3.7	0.142	/	/	/	4.38
10%Ni/Al-PILC	1.36	1.04 2.4	0.5	/	/	/	4.67
3%Rh/Al-PILC	0.83	3.13 3.6	/	0.55	/	/	5.6
3%Pd/Al-PILC	1.26	1.54 3.3	/	/	0.62	/	6.55
3%Ce/Al-PILC	0.71	3.09 /	/	/	/	0.74	7.22

(*) : $Al^{Total} = Al^{VI} + Al^{IV}$

(1) Etude des niveaux d'énergie 1s :

✓ L'oxygène (O1s).

La raie 1s de l'oxygène, commune à tous les catalyseurs (figures 4-annexe à 9-annexe), présente la même allure. Compte tenu du degré d'oxydation stable de l'oxygène, la position du photopic O1s ne subit pratiquement pas de décalage au cours des différentes modifications (intercalation → calcination → greffage covalent → calcination). La nature de l'élément métallique (Me=Ni,Rh,Pd,Ce) n'a quasiment pas d'influence sur le niveau O1s. Pour les solides (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC, l'examen des énergies de liaison des photopics O1s met en évidence des valeurs comprises dans le domaine 536.9-536.2e.V (tableau 4-13). Ces valeurs sont supérieures à la valeur théorique $532.0 \pm 0.2 e.V$. Certains auteurs [115, 116] affirment que l'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène, lorsqu'il est sous forme d'eau physisorbée, est supérieure à 532 e.V. A partir de ces données, le photopic O1s peut être attribué à une valeur typique d'une espèce O^{2-} présente dans les groupements hydroxyles identifiés par analyses FTIR (c.f. § II. 6).

✓ **Le carbone (C1s)**

Le photopic C1s, représenté sous forme d'un singlet sur les figures 4-annexe à 9-annexe, est peu intense pour tous les solides. Les valeurs d'énergie de liaison C1s enregistrées sur Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC, comprises entre 289.9e.V et 289.50e.V, sont quasiment identiques. La teneur en carbone dépend de la nature et du pourcentage de l'élément métallique greffé, elle varie comme suit :

$$10.31\% (3\%Rh/Al-PILC) > 9.344\% (10\%Ni/Al-PILC) > 6.566\% (3\%Ni/Al-PILC) > 5.096\%(Al-PILC) > 3.345\% (3\%Pd/Al-PILC) > 3.278\% (3\%Ce/Al-PILC)$$

Ces résultats vont dans le sens des analyses ATG/ATD qui ont mis en évidence une perte de masse associée à la désorption de CO₂.

✓ **Fluor (F1s)**

Le photopic F1s, identifié sous forme d'un singlet, est situé dans le domaine 690.8e.V < B.E^{F1s} < 690.50e.V, c'est le pic le moins intense du spectre de photoémission. Le pourcentage atomique du fluor a été estimé à environ à 0.64% [117]. Il proviendrait, comme nous l'avons déjà signalé, d'une contamination par les produits chimiques commerciaux que nous avons utilisés dans nos synthèses ; sa présence dans les orthosilicates modifiées a été observée par certains auteurs [107, 118].

(2) Etude des niveaux d'énergie 2p:

✓ **Le silicium (Si2p)**

La comparaison des spectres, enregistrés sur Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC (figures 4-annexe à 9-annexe), montre un photopic Si2p dont l'allure et la position en énergie (107.7e.V < B.E^{Si2p} < 107.0e.V) sont quasiment identiques pour tous les solides. Ce résultat suggère, pour le silicium, un environnement similaire dans tous les échantillons et justifie son choix comme référence.

✓ **L'aluminium (Al2p)**

L'aluminium est un élément très favorable pour une étude XPS, il est présent dans les sites tétraédriques et octaédriques de la phase montmorillonite et aussi présent sous forme de piliers-oxydes dans les couches interfoliaires. Les résultats des analyses XPS confortent ceux de la RMN discutés précédemment (c.f. § II.4). Les deux analyses ont révélé la présence de deux types d'aluminium : (i) Al^{VI} (espèces AlO₆ octaédriques), et (ii) Al^{IV} (espèces AlO₄ tétraédriques).

Selon T.L. Barr et S. Seal [111], les électrons Al2p, émis en surface d'une smectite, sont l'empreinte des espèces Al^{VI} octaédriques et de quelques Al^{IV} tétraédriques observées aux positions 74.80eV et 74.20eV respectivement. Afin d'estimer les proportions des espèces

Al^{VI} et Al^{IV} (tableau 4-15) à la surface de nos échantillons, une décomposition des pics photoélectriques $Al2p$ a été effectuée (tableau 4-13) :

- Avant le greffage, le précurseur Al-PILC présente des photopics des espèces $Al^{VI}2p$ et $Al^{IV}2p$ dans les proportions 88.98 et 11.02% respectivement ($Al^{VI}/Al^{IV} = 8.07$).
- Après le greffage covalent et calcination, la présence des éléments Rh, Pd et Ni, Ce conduit à une augmentation des espèces d'aluminium en position tétraédrique au détriment des espèces d'aluminium en position octaédrique. La transition Oh→Td dépend de la nature (charge, taille) et du pourcentage de l'élément métallique greffé. Ce résultat suggère une déshydroxylation des AlO_6 en AlO_4 .

Nous avons établi une comparaison entre les rapports Al^{VI}/Al^{IV} calculés par XPS (tableau 4-14) et ceux déterminés par RMN ^{27}Al -MAS (tableau 4-11). Les rapports varient, de manière générale, dans l'ordre décroissant suivant :

$$\underline{Al^{VI}/Al^{IV} XPS} : 8.07(Al-PILC) > 3.15(3\%Ni/Al-PILC) > 3.13(3\%Rh/Al-PILC) > 3.09(3\%Ce/Al-PILC) > 1.54(3\%Pd/Al-PILC) > 1.04(10\%Ni/Al-PILC)$$

$$\underline{Al^{VI}/Al^{IV} RMN} : 4.2(Al-PILC) > 3.7(3\%Ni/Al-PILC) > 3.6(3\%Rh/Al-PILC) > 3.3(3\%Pd/Al-PILC) > 2.4(10\%Ni/Al-PILC)$$

Les résultats RMN ^{27}Al -MAS concordent parfaitement avec ceux obtenus par XPS. Les rapports Al^{VI}/Al^{IV} suivent la même variation, la transformation Oh→Td la plus prononcée est observée sur 10%Ni/Al-PILC. Cette similitude, entre les résultats RMN ^{27}Al -MAS et XPS, a déjà été observée par T.L. Barr et J. Klinowski [107, 119, 120].

✓ **Le nickel (Ni2p)**

Pour les échantillons 3%Ni/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC (figures 5-annexe et 6-annexe), le spectre de photoémission du nickel se présente sous forme de deux pics : un pic principal Ni2p3/2 situé dans le domaine 862.1-860.6 e.V et un pic satellite Ni2p1/2 observé entre 868.3 et 867e.V.

- Pour les deux échantillons 3% et 10%Ni/ Al-PILC, le nickel se présente sous forme de deux espèces Ni^{+2} et Ni^0 [21]. L'espèce Ni^0 n'a pas été détectée par analyse DRX, seuls les signaux caractéristiques des cristallites NiO ont été observés. La présence du nickel métallique, à la surface des solides calcinés et n'ayant subi aucun traitement réducteur en chambre d'analyse XPS, pourrait s'interpréter par une réduction partielle due au départ d'oxygène ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$) dans la chambre d'analyse sous l'effet de l'ultra vide de l'appareil.
- Les positions en énergies de liaison expérimentales (tableau 4- 13), correspondant aux deux composantes $Ni^{2+}2p3/2$ (862.1-860.6 e.V) et $Ni^{2+}2p1/2$ (868.3-867e.V),

subissent un décalage, elles diffèrent des positions théoriques (tableau 4- 12) d'une espèce NiO (855.043e.V pour Ni²⁺2p3/2 et 872.012e.V pour Ni²⁺2p1/2). La position du pic principal est déplacée vers les hautes énergies et celle du satellite vers les basses énergies. Ce déplacement, nous l'avons attribué à l'environnement chimique du nickel dans l'argile.

- Les pourcentages atomiques du nickel, présent à la surface des échantillons, sont de 1.913% et 5.945% respectivement pour 3%Ni/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC, ces proportions sont inférieures aux proportions théoriques introduites lors de la préparation (3 et 10%). Ces résultats indiquent que le nickel est faiblement présent en surface et se trouve essentiellement dans le bulk. Les rapports Ni²⁺/Ni⁰ sont estimés à Ni²⁺/Ni⁰=2.52 pour 3%Ni/Al-PILC et à Ni²⁺/Ni⁰=1.53 pour 10%Ni/Al-PILC.

(3) Etude du niveau d'énergie 3p du nickel:

Les figures 5-annexe et 6-annexe des 02 catalyseurs au nickel révèlent un photopic Ni3p très proche de celui de Al2p. Ces observations indiquent que les espèces nickel sont sensiblement influencées par l'aluminium. Cette interaction Ni3p-Al2p a déjà été observée par XPS [113] sur un oxyde de type Ce₁Al_xNi_yO_z. Elle a été attribuée à des interactions privilégiées entre la phase oxyde d'aluminium et les espèces Ni²⁺. Pour notre part, cette interaction Ni3p-Al2p indique, en accord avec les conclusions de la littérature [15, 83], à une répartition de particules microscopiques NiO au voisinage des piliers de Al.

(4) Etude des niveaux d'énergie 3d:

✓ Le rhodium (Rh3d) et palladium (Pd3d)

Les analyses XPS ont montré pour 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC des résultats similaires :

- Les spectres (figures 7-annexe et 8-annexe) sont constitués d'une raie principale 3d5/2 et d'un satellite 3d3/2. A l'inverse des deux catalyseurs 3%Ni/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC, les spectres de photoémission de 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC sont caractéristiques des espèces Rh³⁺ et Pd²⁺ attribuées respectivement aux phases Rh₂O₃ et PdO (observées par DRX). Nous n'observons aucune espèce réduite Rh⁰ ou Pd⁰.
- Il est intéressant de noter que le pourcentage atomique superficiel, observé dans le cas du rhodium (Rh%=6.089) ou du palladium (Pd%=6.0421), est supérieur au pourcentage théorique (3%) introduit lors de la préparation. Contrairement au nickel, le rhodium et le palladium sont situés plus en surface du solide que dans la masse.

✓ **Cérium (Ce3d)**

- Le spectre (figure 9-annexe) est constitué de deux raies : une raie principale (Ce3d5/2) située à BE= 889.45eV et une raie satellite (Ce3d3/2) positionnée à BE= 907.44eV.
- À la surface du solide 3%Ce/Al-PILC, le cérium est observé sous forme d'espèces Ce⁴⁺. Ce résultat rejoint les analyses DRX qui montrent la présence de l'oxyde CeO₂ de structure hexagonale.
- A l'instar du rhodium et du palladium, le cérium est fortement présent en surface comme en témoigne le pourcentage expérimental (7.51% contre un pourcentage théorique de 3%).

(5) Discussion des rapports atomiques :

- Pour tous les échantillons, le rapport atomique O/Al^{total} (tableau 4-14) est compris dans l'intervalle $4.38 \leq O/Al^{total} \leq 7.22$. De plus, on note pour l'échantillon 3%Ce/Al-PILC un rapport O/Al^{total} le plus élevé (=7.22). Ce résultat est prévisible car la mobilité de l'oxygène du réseau est connue pour être importante en présence du cérium et des Lanthanides en générale. Dans tous les cas, ce rapport O/Al^{total} est supérieur à 2 et indique, selon T.L. Barr et Col [112], un enrichissement de la surface en oxygène.
- Le rapport superficiel Métal/Al^{total} varie dans l'ordre décroissant suivant (tableau 4-14):

$$\frac{\text{Métal}}{\text{Al}^{total}} \quad 0.14 \text{ (3\%Ni/Al-PILC)} < 0.50 \text{ (10\%Ni/Al-PILC)} < 0.55 \text{ (3\%Rh/Al-PILC)} < 0.62 \text{ (3\%Pd/Al-PILC)} < 0.74 \text{ (3\%Ce/Al-PILC)}.$$

Il apparaît clairement que la composition de surface des échantillons argileux étudiés dépend de la nature et du pourcentage massique de l'élément greffé. La meilleure dispersion métallique est observée avec l'échantillon au cérium. Par ailleurs, la dispersion augmente quand le pourcentage métallique augmente comme en témoignent les rapports Ni/Al^{total} (0.14 pour 3%Ni contre 0.50 pour 10%Ni).

- Le rapport Si/Al^{total} (tableau 4-14) varie dans l'ordre décroissant suivant:
 $\frac{\text{Si}}{\text{Al}^{total}} \quad 0.71 \text{ (3\%Ce/Al-PILC)} < 0.83 \text{ (3\%Rh/Al-PILC)} < 1.26 \text{ (3\%Pd/Al-PILC)} < 1.36 \text{ (10\%Ni/Al-PILC)} < 1.40 \text{ (3\%Ni/Al-PILC)} < 1.74 \text{ (Al-PILC)}.$

La variation du rapport Si/Al^{total} se caractérise par un excès de Si en surface pour le précurseur Al-PILC par rapport à la série de catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC. Il dépend de la nature de l'élément greffé. Le plus faible rapport est observé sur le solide 3%Ce/Al-PILC ayant le plus fort pourcentage métallique en surface. Sur la base de cette observation, on peut penser que la présence de l'élément métallique, sur la surface latérale de Al-PILC, rend le silicium moins accessible au rayonnement XPS. Ce résultat confirme la possibilité d'un phénomène de surface dit « phénomène de ségrégation ». Le même résultat a été rapporté dans la littérature [112].

II.6 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge a permis une meilleure investigation et une bonne compréhension du mécanisme de greffage covalent des métaux sur l'aluminosilicate Al-PILC. Elle donne une explication pour les changements d'état vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire.

Avant d'aborder les résultats FTIR, rappelons que le silicium, présent dans la montmorillonite $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et Quartz $\alpha\text{-SiO}_2$, est lié à 4 atomes d'oxygène et donne trois types de vibration répertoriés dans les databases-IR:

- ◆ Si-O d'élongation « vibration stretching », bande centrée à 1080 cm^{-1}
- ◆ Si-O de déformation de pliage « vibration bending », bande centrée à 805 cm^{-1}
- ◆ Si-O de déformation-balancement dans le plan « vibration rocking », centrée à 450 cm^{-1}

La figure 4-33 présente les spectres IR des matériaux Al-PILC et (3,10)%Me/Al-PILC, enregistrés dans l'intervalle $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

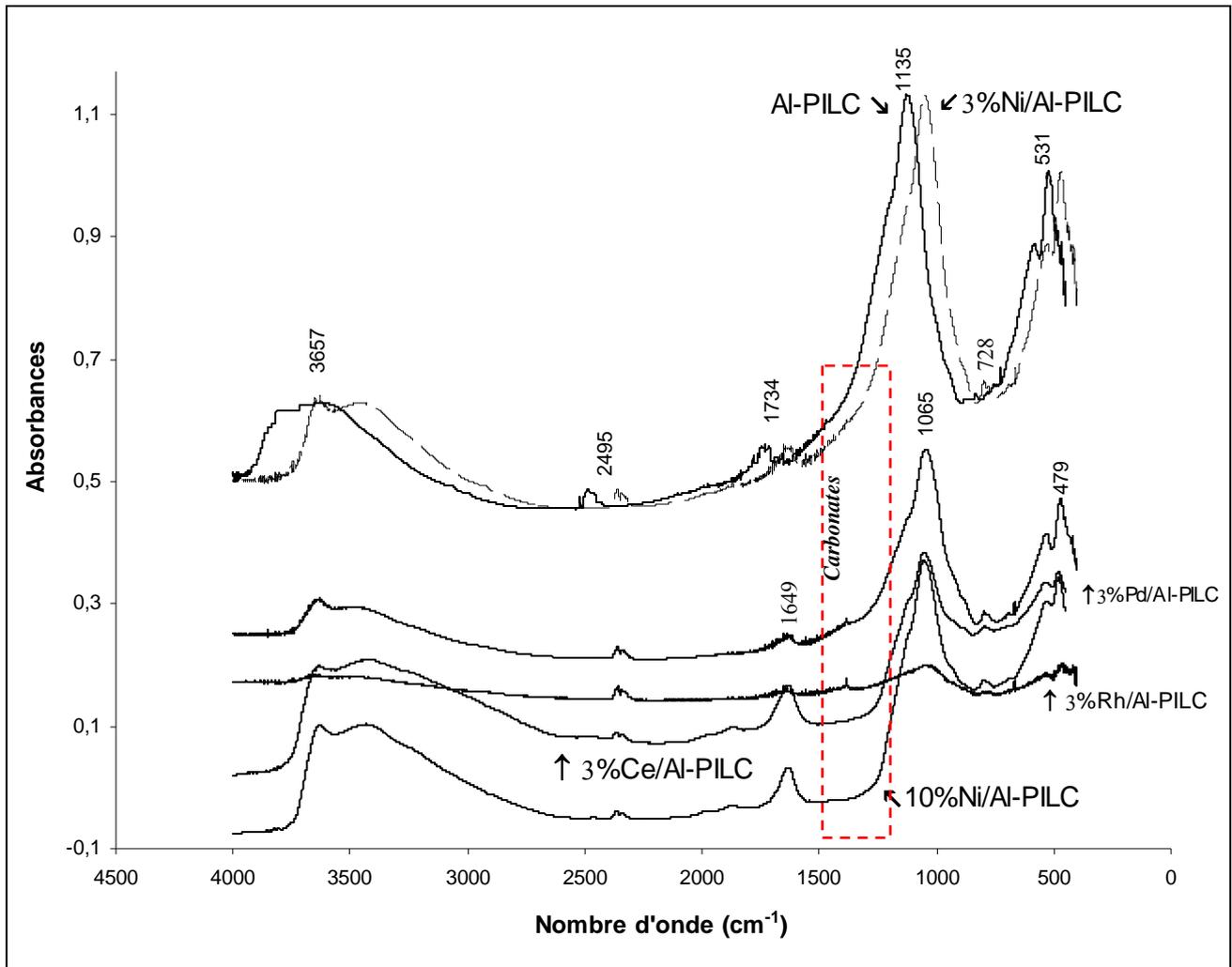


Figure 4-33: Spectres IR d'absorption des matériaux Al-PILC et (3,10)%Me/Al-PILC.

Tous les spectres IR ont la même allure générale, ils présentent tous des bandes relativement larges. Pour les solides (3 et 10)%Me/Al-PILC, les bandes sont décalées vers les faibles fréquences par rapport Al-PILC. Ces décalages assez constants sont, en accord avec les travaux de H. Drame [1], causés par l'interaction des éléments greffés avec les groupements hydroxyles de surface de Al-PILC. Selon l'auteur, le greffage d'éléments métalliques, à la surface d'une argile, est possible grâce aux forces adsorptives existantes entre la surface argileuse et les éléments greffés. Le spectrogramme du précurseur Al-PILC calciné (figure 4-33) sera pris comme référence.

L'examen des spectres montre plusieurs bandes d'absorption :

- Une bande (sous forme d'un doublet) est observée dans le domaine $400-600\text{cm}^{-1}$. Elle présente deux maxima dont les plus intenses sont situés à 531cm^{-1} (Al-PILC), 477.32cm^{-1} (3%Ni/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC), 490cm^{-1} (10%Ni/Al-PILC et 3%Ce/Al-PILC) et 479cm^{-1} (3%Rh/Al-PILC). Ces maxima sont caractéristiques de la vibration de déformation $\delta(\text{Si-O})$ présente dans (i) la montmorillonite et (ii) le quartz. Cette région spectrale (400-

600 cm^{-1}) a également été observée par O. Bouras [12] lors d'une étude IR de l'argile purifiée de Maghnia. L'auteur a attribué les bandes, situées à environ 525, 468 et 425 cm^{-1} , respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe. Par ailleurs, de nombreux travaux [1, 50, 121-124] ont rapporté, pour Al-PILC, un ensemble de bandes comprises dans le domaine 500-600 cm^{-1} et qui correspondrait aux:

- vibrations des liaisons (Al-O)^{Td} présentes dans Al-PILC [50]
 - vibrations de déformation de (Al₂OH)^{Oh} ou de (Al-OH)^{Oh} ou de (Al-OH₂)^{Oh} [121]
 - vibrations des liaisons couplées (Al-O)+(Si-O) et/ou (Si-O-Al) [122, 123].
- Une bande spectrale, comprise entre 900 et 1100 cm^{-1} , est caractéristique de la vibration d'élongation $\nu(\text{Si-O})$ dans un aluminosilicate. Pour notre Al-PILC, elle est centrée à 1069 cm^{-1} et pour nos échantillons greffés (3 et 10)%Me/Al-PILC, elle est observée dans le domaine 1060-1070 cm^{-1} . Elle est décalée vers les faibles fréquences par rapport à la bande théorique $\nu(\text{Si-O})=1080\text{cm}^{-1}$ d'un oxyde SiO₂ pur. Ce décalage ($\Delta\nu(\text{Si-O})$ entre 10 et 20 cm^{-1}) est probablement dû à l'hétérogénéité des échantillons polyphasiques (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC.
 - Une bande de faible intensité est observée pour l'ensemble des échantillons entre 1300 et 1400 cm^{-1} . Elle est assignée aux vibrations asymétriques des liaisons C-O présentes dans les groupements carbonates [125, 126]. La présence de ces espèces carbonates provient de CO₂ atmosphérique.
 - Les bandes moyennement intenses, observées vers 1649 cm^{-1} pour (3 et 10)%Me/Al-PILC et 1734 cm^{-1} pour Al-PILC, sont attribuées aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution [93, 121, 123].
 - Tous les solides sont caractérisés par une bande large située vers les hautes fréquences entre 2370 et 3900 cm^{-1} . Cette bande est très importante, elle correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H (avec liaison hydrogène) [121-123]. Ces groupements O-H sont dans le plan Z octaédrique qui est parallèles au plan des feuillets silicatés. Pour tous les catalyseurs, la largeur de cette bande est due aux nombreuses liaisons d'hydrogène formées entre les molécules d'eau interstitielles et/ou entre ces dernières et les groupes hydroxyles présents dans les feuillets.

II.7 Spectroscopie Raman (SLR)

La figure 4-34 illustre les spectres Raman des échantillons (3 et 10)%Me/Al-PILC ; Al-PILC ; Natur-Bent et Quartz pur (alpha). Ces spectres ont été enregistrés sans l'utilisation de filtres Laser

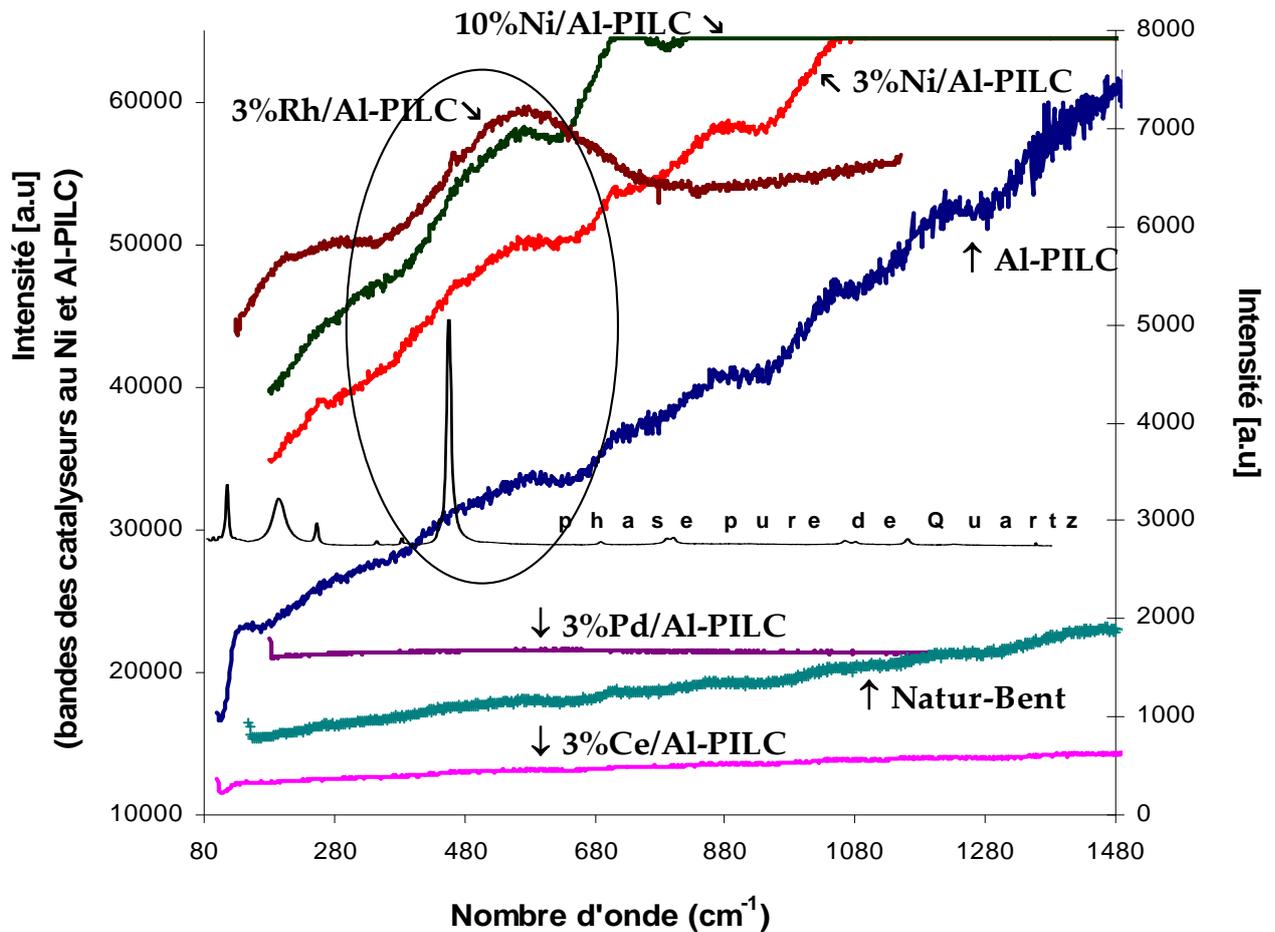


Figure 4-34: Spectres Raman de : Natur-Bent, quartz pur et des catalyseurs calcinés: (3 et 10)%Me/Al-PILC. Puissance du Laser (sans filtre) = 4,06MW et accumulations : 10secondes x3 fois.

Les spectres Raman des échantillons ne présentent pas de bande de vibration bien définie mais seulement un phénomène de fluorescence, causé probablement par les piliers oxydes d'aluminium ou par les transitions électroniques $K\alpha$ des atomes de fluor détectés par XPS. La théorie explique que nos composés argileux absorbent le rayonnement Laser-SLR et restituent l'énergie captée sous forme de radiations fluorescentes. Ce phénomène est également visible (figure 4-34) avant les modifications de l'argile naturelle.

S.S. Chan et col. [127] ont déjà observé cette fluorescence sur des catalyseurs à base d'oxydes d'aluminium. Ce phénomène a été également signalé par T. Giomelli [128] sur des composés anodisés supportés sur Al_2O_3 amorphe. De plus, sous excitation Laser, M.A. Bañares et I.E. Wachs [129] montrent que les catalyseurs supportés V_2O_5/Al_2O_3 et Cr_2O_3/SiO_2 sont susceptibles d'émettre des radiations fluorescentes (transition énergétique des niveaux de haute énergie vers les niveaux de basse énergie). D'après ces auteurs, la fluorescence de ces

échantillons peut masquer un spectre Raman (les radiations fluorescentes peuvent recouvrir les raies Raman et l'observation de ces dernières peut être gênée).

Ce phénomène de fluorescence, observé dans le cas de nos solides (fig. 4-34), semble moins accentué en présence des échantillons 3%Ni/Al-PILC, 10%Ni/Al-PILC et 3%Rh/Al-PILC. Sur les spectres de ces échantillons, on peut distinguer clairement certaines bandes moyennement intenses. Ces bandes larges et mal résolues, observée à 564.7cm^{-1} (3%Ni/Al-PILC), 563.21cm^{-1} (10%Ni/Al-PILC) et 569.9cm^{-1} (3%Rh/Al-PILC), sont attribuée à la vibration de la liaison Si-O du Quartz (alpha). Elle présente un décalage par rapport à la bande principale du quartz pur (464cm^{-1}). Ce décalage est probablement dû à l'hétérogénéité des échantillons.

En conclusion, le phénomène de diffusion Raman n'aboutit pas dans le cas de nos échantillons; il cède la place au phénomène de fluorescence caractéristique surtout des oxydes d'aluminium. L'ampleur de ce phénomène semble dépendre de la nature du cation greffé, il est limité en en présence du nickel et du rhodium.

II. 8 Analyses ATG et ATD sous atmosphère oxydante suivie d'une étude DRX sous température programmée

Les analyses ATG/ATD ont été effectuées sur les argiles intercalées et greffées (3 et 10)%Me/Al-PILC sous air (débit total : $25\text{ cm}^3/\text{min}$) dans le domaine de températures 25–900°C avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les figures 4-35 à 4-40 présentent les résultats obtenus sur des échantillons calcinés.

II.8.1. Analyse de Al-PILC :

Le traitement thermique du précurseur Al-PILC révèle une perte de masse en cinq étapes (figure 4-35). Chacune des étapes est accompagnée d'un phénomène thermique.

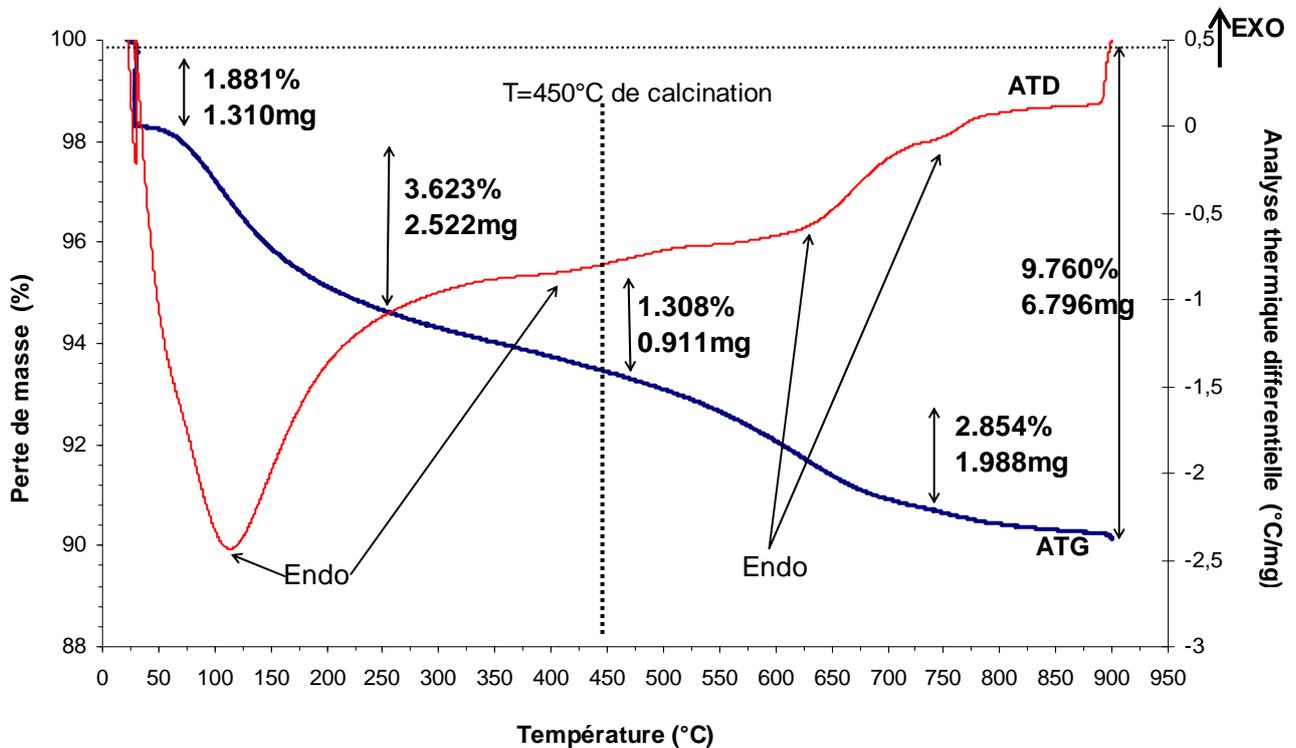


Figure 4-35: Courbes ATG-ATD de Al-PILC : masse=69.6377mg, domaine de températures 25-900°C (10°C/min).

- Les deux premières étapes correspondent à des pertes de masse environ de 1.88% (soit 1.310mg) et 3.62% (soit 2.52mg) respectivement entre 25-100°C et 100-300°C. Cette perte de masse totale est liée à la désorption de molécules de H₂O physisorbée et à une déshydroxylation de la montmorillonite fortement présente dans Al-PILC. Les deux pertes en poids s'accompagnent d'un large pic ATD très intense et endothermique avec un minimum centré à T=113,16°C. Ce pic est caractéristique de la déshydroxylation de la montmorillonite [50, 83] selon le mécanisme: $2 (-OH) \rightarrow -O^{2-} + H_2O$ [85]. D'après les travaux de R.E. Grim [130], la déshydroxylation traduit une modification des espèces octaédriques. Ce résultat est en parfaite accord avec nos résultats RMN ²⁷Al-MAS (c.f. § II.4) qui ont montré une augmentation des espèces aluminium Al_{Td} tétraédriques suite à un réarrangement de la structure de Al_{Oh} lors d'une déshydroxylation (Al_{Oh}→ Al_{Td}).

- La troisième perte de masse de 1.308% (soit 0.91mg) a lieu entre 300 et 500°C. Cette perte de poids est relativement faible; elle est accompagnée d'un pic ATD endothermique, de faible intensité et centré à T=413,26°C; elle correspond à l'élimination de CO₂ de contamination.
- Entre 500 et 800°C, le précurseur Al-PILC présente une perte de masse plus importante. Elle est de 2.854% (soit 1.98mg) accompagnée par deux phénomènes endothermiques. La courbe ATD présente dans ce domaine de températures, deux faibles pics, le premier à 614,6°C et le deuxième à 750,09°C. La présence de ces endothermes indique deux phénomènes qui requièrent des énergies réactionnelles voisines. L'endotherme à 614,6°C est caractéristique de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz (c.f. §II.3.2, chapitre 1) en accord avec les conclusions de la littérature [85,131] et nos résultats DRX qui ont montré, pour Al-PILC, une teneur en quartz relativement élevée. Le deuxième endotherme à 750,09°C est probablement attribué à des impuretés physisorbées à la surface ou, sans doute, à des espèces liées de manière moins complexes à l'espace interfoliaire comme rapporté dans la littérature [132].
- Au dessus de 850°C est le domaine de la perte de l'eau intra-réseau. Le départ de cette eau de constitution marque le début de la destruction de la structure de l'argile [1, 133]. La destruction totale de l'argile se traduit par des feuillets collapsés [83, 133]. Les piliers d'oxydes d'aluminium de la couche interfoliaire peuvent encore rester stables jusqu'à leur destruction vers 1000°C [133, 134].
- La perte de poids totale, enregistrée dans le domaine 25-900°C, est très significative. Elle représente 9.760% de la masse totale de l'échantillon soit 6.8mg.

II.8.2. Analyse des (3 et 10)%Me/Al-PILC :

Le comportement thermique des échantillons intercalés et greffés aux métaux a été étudié dans les conditions de Al-PILC. Les thermogrammes obtenus sont illustrés sur les figures 4-36 à 4-40. Ils ont globalement la même allure et présentent des similitudes avec le thermogramme de Al-PILC. La déshydroxylation a lieu pour l'ensemble des matériaux dans la même gamme de température (100-300°C). On note cependant quelques légères différences dans la position des pics et valeurs des pertes de masses.

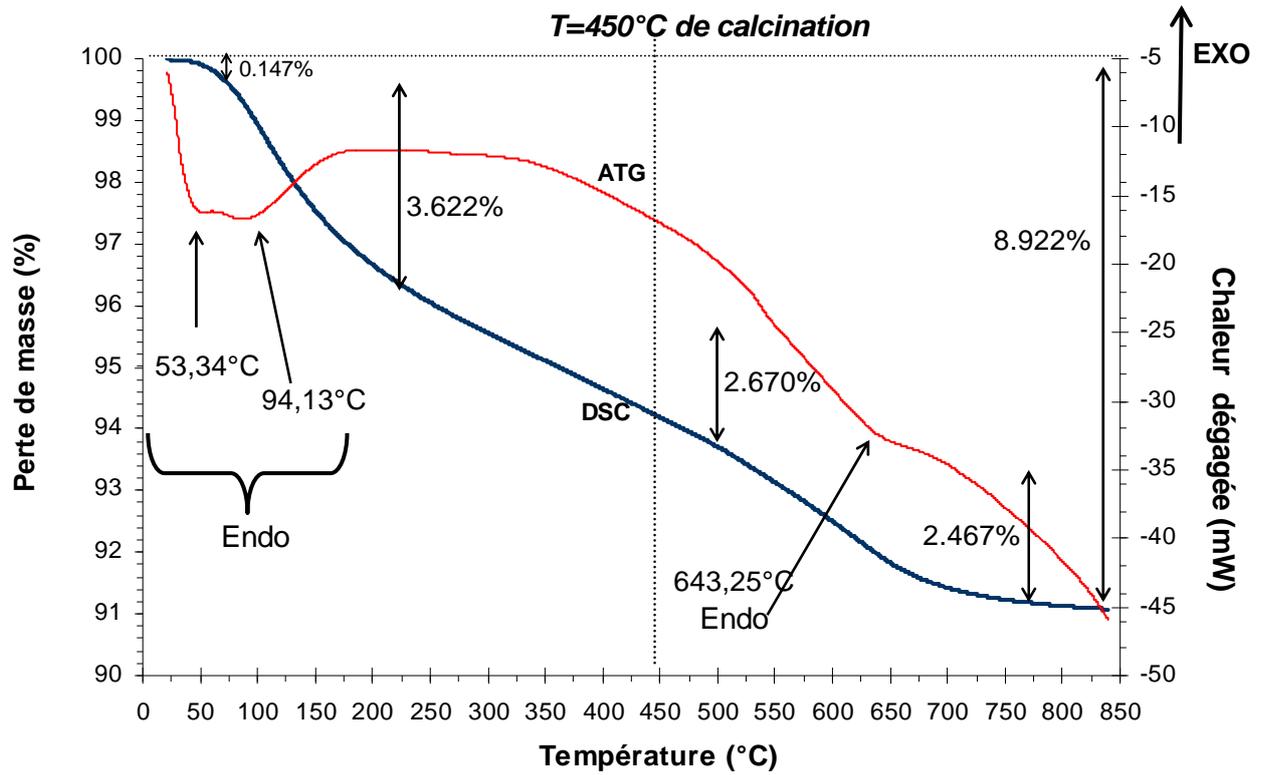


Figure 4-36: Courbes ATG-DSC du catalyseur 3%Ni/Al-PILC : masse= 25,9334 mg, domaine de températures : 25–850°C (10°C/min)

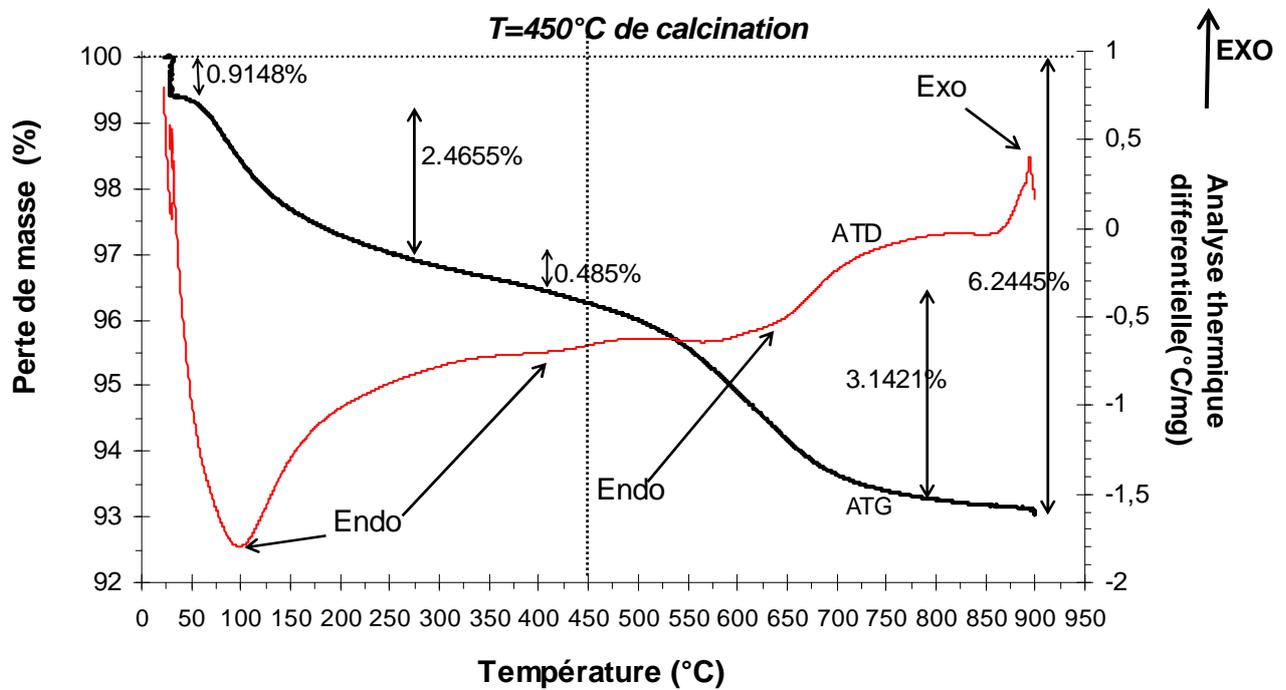


Figure 4-37: Courbes ATG-ATD du catalyseur 10%Ni/Al-PILC: masse=65,0734 mg, domaine de Températures : 25–900°C (10°C/min)

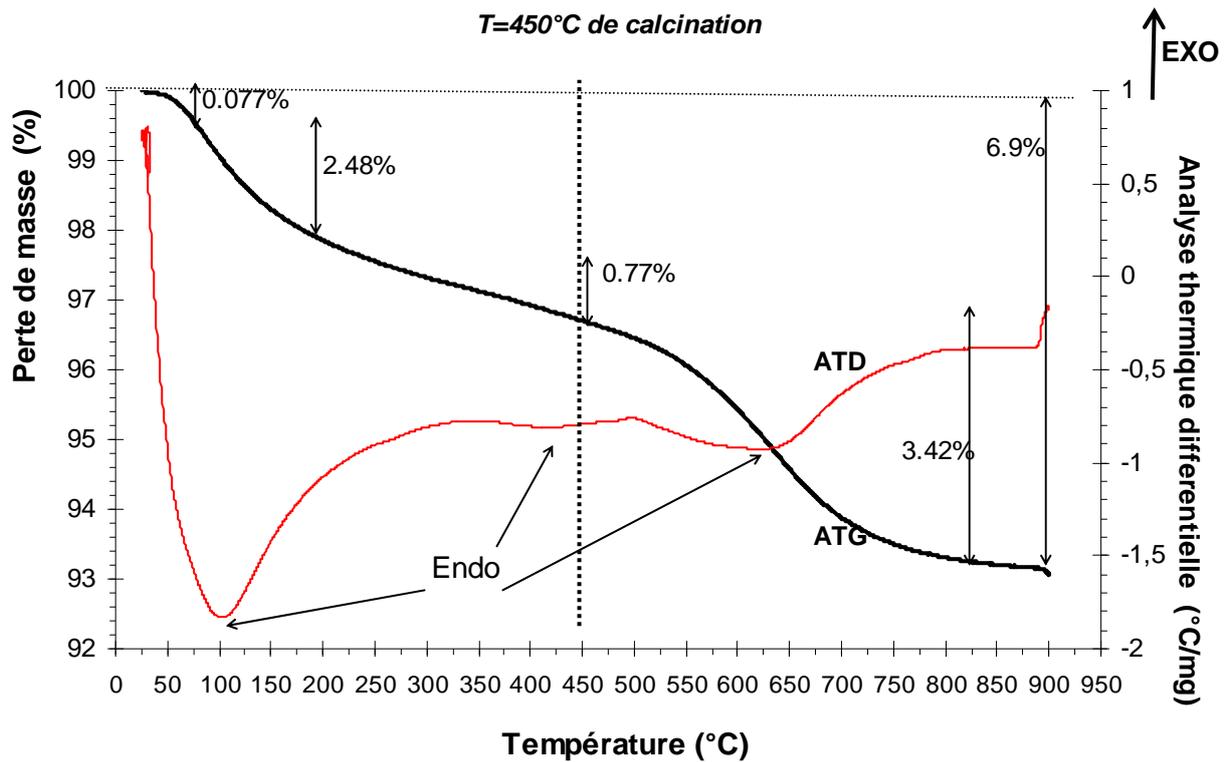


Figure 4-38: Courbes ATG-ATD sous air du catalyseur 3%Rh/Al-PILC : masse=71,5763 mg, domaine de températures : 25–900°C (10°C/min)

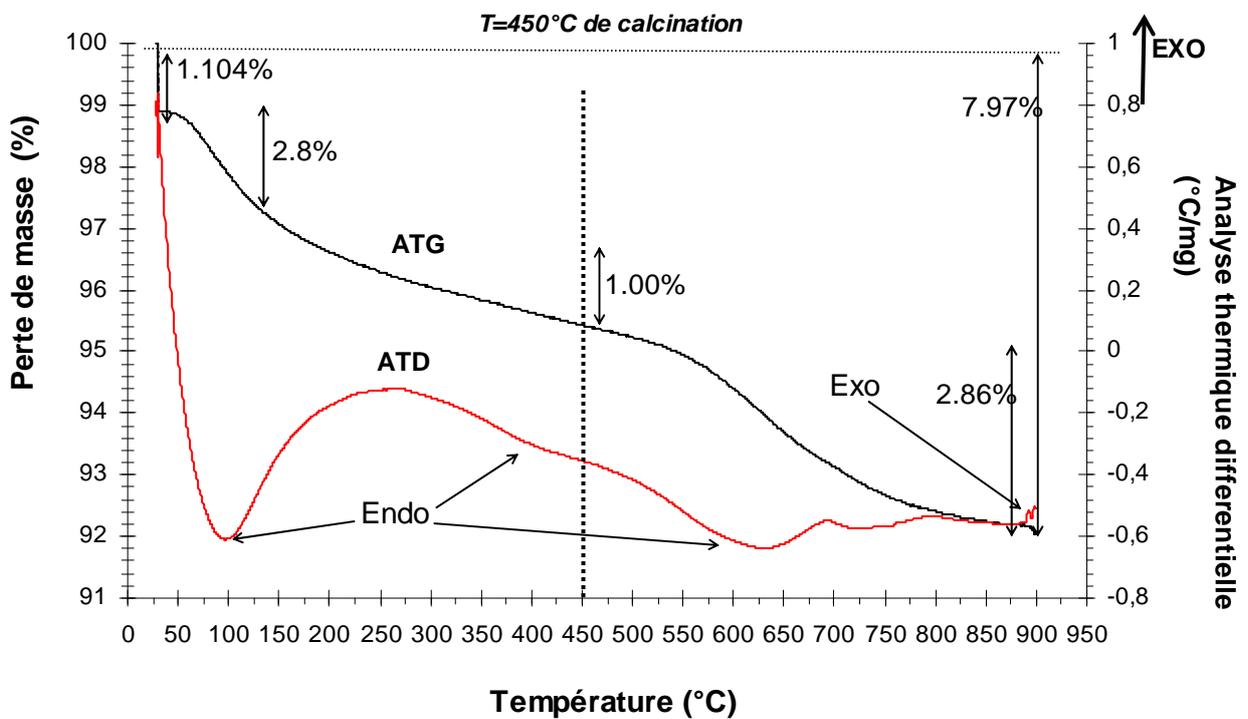


Figure 4-39: Courbes ATG-ATD du catalyseur 3%Pd/Al-PILC : masse =37,1581 mg, dans le

domaine de températures : 25–900°C (10°C/min)

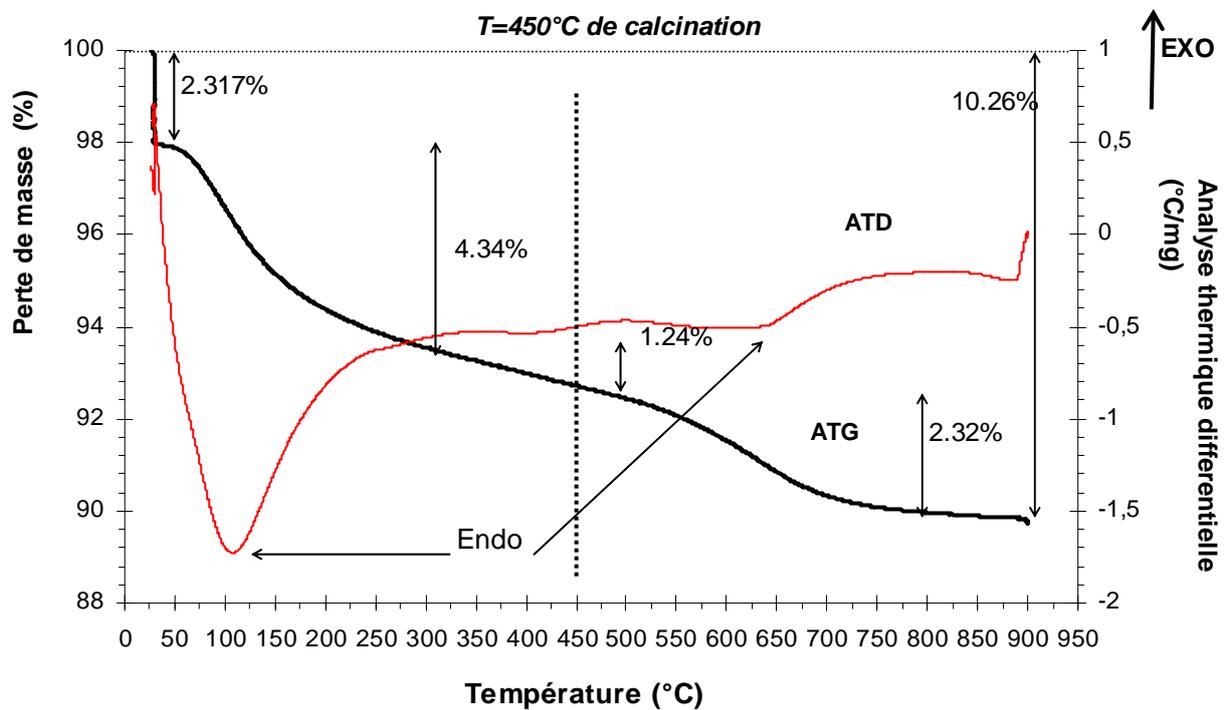


Figure 4-40: Courbes ATG-ATD du catalyseur 3%Ce/Al-PILC : masse=49,7289mg, domaine de températures : 25–900°C (10°C/min)

II.8.2. a/ Catalyseurs 3%Ni/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC :

Les résultats révèlent que:

- L'échantillon 3%Ni/Al-PILC (figure 4-36) est caractérisé par des signaux DSC; les premiers signaux endothermiques, centrés à 53.3°C et à 94.13°C, sont accompagnés par deux pertes de masses de 0.147% (soit 0.038mg) et 3.622% (soit 0.94mg) respectivement.
 - La première perte de poids est associée, comme expliqué précédemment pour Al-PILC, à la perte d'eau physisorbée sur la montmorillonite présente en faible quantité dans 3%Ni/Al-PILC.
 - La deuxième perte de masse est liée à la déshydroxylation dans les sites octaédriques.

- Le second phénomène endothermique a lieu vers 643.25°C, il correspond à une perte de poids de 2.467% (soit 0.639mg), il pourrait être attribué à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz [85].

- au dessus de 780°C, le domaine correspond à la perte de l'eau intra-réseau (l'eau de constitution).

- La perte totale en poids, dans le domaine 25-850°C, représente 8.921% de la masse totale de l'échantillon (soit 2.3137mg).

Pour 10%Ni/Al-PILC, nous observons pratiquement les mêmes phénomènes que pour Al-PILC (fig. 4-35). Le thermogramme (fig. 4-37) indique quatre pertes de masses. Chaque perte de masse est accompagnée d'un signal ATD endothermique:

- Entre 25 et 300°C, on note deux pertes de masse. Une première perte de masse de 0.915% (soit 0.6mg) est attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée et une deuxième perte de masse de 2.465% (soit 1.6mg) est associée à la déshydroxylation des sites octaédriques dans le phyllosilicate (montmorillonite). Les deux pertes de poids observées sont relativement plus faibles que celles enregistrées pour Al-PILC. La perte de masse, enregistrée dans ce domaine de température, est accompagnée par un large signal endothermique centré à 97.9°C.

- Dans la troisième région 300-550°C, apparaît un très faible endotherme à T=400.6°C associé à une faible perte en poids d'environ 0.45% (soit 0.315mg). Celle-ci est due au départ de CO₂. Les résultats XPS ont en effet montré, pour ce catalyseur, une quantité importante de carbone de surface (C%=9.35%, c.f § II.5).

- La dernière région, comprise entre 550 et 800°C, correspond à la plus forte perte de masse de 3.14% (soit 2.04mg). Elle est généralement due à l'élimination de l'eau intra-réseau. Nous n'observons pas d'endotherme correspondant à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz, à cause probablement d'une faible présence de quartz dans l'échantillon 10%Ni/Al-PILC (c.f. § II.1d).

- La perte totale en poids dans le domaine 25-900°C est de 6.245% (soit 4.0644mg).

II.8.2. b/ Catalyseurs 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC:

Ces deux échantillons (figure 4-38 et 4-39) présentent des comportements thermiques similaires. Ils sont caractérisés par trois domaines de pertes de masse :

- Dans le domaine de températures 25-300°C, ils montrent un large signal endothermique centré à 101.7°C (fig. 4-38) et 97.96°C (fig. 4-39). Cet endotherme est lié à deux pertes de masse attribuées à l'eau physisorbée (0.077%=0.055mg et 1.104%=0.41mg respectivement pour 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC) et à la déshydroxylation des sites octaédriques de la montmorillonite faiblement présente dans les deux échantillons (2.480%=0.552mg et 2.8%=1.04mg respectivement).

- Dans la région 300-550°C, un très faible endotherme est observé à 414.5°C (fig. 4-38) et à 400°C (fig. 4-39). Il correspond à l'élimination de CO₂ (0.772%=0.552mg pour 3%Rh/Al-PILC et 1%=0.37mg pour 3%Pd/Al-PILC).

- Le dernier phénomène thermique est endothermique pour les deux échantillons, il a lieu entre 550 et 860°C (à 618.4°C pour 3%Rh/Al-PILC et à 633.6°C pour 3%Pd/Al-PILC). Il correspond à une perte de poids de 3.425%=2.45mg (figure 4-38) et de 2.86%=1.06mg (figure 4-39) que nous avons attribuée à la transition allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz [85] suivie d'une perte de l'eau de constitution.
- Les pertes totales en poids pour les deux échantillons sont respectivement de 6.9%=4.93mg et 7.97%=2.96mg.

II.8.2. c/ Catalyseur 3%Ce/Al-PILC :

- Le thermogramme (figure 4-39) révèle trois signaux ATD endothermiques. La perte de l'eau adsorbée physiquement (2.317%=1.15mg) et la déshydroxylation (4.34%=2.16mg) ont lieu entre 25 et 300°C. Comme pour l'ensemble des échantillons étudiés, cette perte de masse correspond au pic endothermique le plus intense situé 106.83°C. Sa position est légèrement déplacée vers les hautes températures comparée à celle des endothermes observés sur les autres argiles greffées.
- L'élimination de CO₂, vers 408.2°C, est observée avec une faible perte de masse de (1.24% soit 0.617mg).
- La transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz se produit vers 626°C et correspond à une perte en poids de 1.24% (soit 0.617mg).
- La perte de masse totale est de 10.26% (soit 5.10mg), c'est la plus forte perte de masse enregistrée. Elle correspond essentiellement à l'élimination d'eau par déshydroxylation.

Les résultats des analyses thermiques et thermogravimétriques des argiles greffées et de Al-PILC, révèlent des matériaux suffisamment stables (aux températures inférieures à 800°C) pour une application en catalyse hétérogène.

Dans le domaine de températures 25-500°C, ces solides présentent un comportement assez similaire qui se manifeste sur les thermogravigrammes par l'apparition d'un endotherme associé à une perte de masse due essentiellement à une déshydroxylation des sites octaédriques Al_{Oh}. Ce résultat conforte les analyses RMN de ²⁷Al-MAS qui ont révélé une augmentation des espèces d'aluminium Al_{Td} suite à une déshydroxylation.

Nous avons reporté, dans le tableau 4-15, les valeurs des différentes teneurs d'hydratation de l'étape de déshydroxylation (pertes de masse enregistrées dans la zone de température 100-300°C).

Tableau 4-15: Pourcentages de perte de masse des catalyseurs déterminés par ATG.

Déshydroxylation de la montmorillonite		
échantillons	% Pertes d'eau (poids en milligrammes) (domaine=100-300°C)	Température de l'endotherme le plus intense (domaine=25-550°C)
Al-PILC	3.62% (2.52mg)	113,16°C
3%Ni/Al-PILC	3.62% (0.94mg)	94.13°C
10%Ni/Al-PILC	2.46% (1.60mg)	97.90°C
3%Rh/Al-PILC	2.48% (1.77mg)	101.70°C
3%Pd/Al-PILC	2.80% (1.04mg)	97.96°C
3%Ce/Al-PILC	4.34% (2.16mg)	106.83°C

La comparaison des différents matériaux, en terme de pertes en poids de l'eau interlamellaire (par déshydroxylation), révèle un ordre de stabilité décroissant :



À l'exception de 3%Ce/Al-PILC, qui présente la plus faible stabilité, nous constatons que la déshydroxylation de Al-PILC-calciné est plus prononcée que celle des catalyseurs. Ce résultat indique que la présence de l'élément métallique greffé est favorable au maintien de la stabilité de la montmorillonite. Nous constatons aussi en déshydroxylation (tableau 4-15), plus la teneur en nickel est élevée, plus l'argile est stable (figure 4-11). Selon la littérature [31, 37], la légère différence de température, entre les différents endothermes, s'explique par le fait que l'énergie de vibration des groupements OH évolue en fonction de la nature du cation Meⁿ⁺ (Me=Rh³⁺, Pd²⁺, Ni²⁺, Ce⁴⁺) voisin aux sites OH du feuillet [31, 37].

La stabilité thermique de tous les échantillons étudiés a également été suivie par DRX à haute température programmée (HT-DRX) dans le domaine de 2θ compris entre 8° et 70° . Ces conditions, imposées par l'appareil, ne permettent pas d'observer le pic principal $d_{001}=13.6\text{\AA}$ (situé à $2\theta < 6^\circ$) caractéristique de l'équidistance de l'argile. Cependant, selon certains auteurs [1], cette réflexion demeure toujours présente jusqu'à des températures de calcination de 600°C .

Les matériaux ont été soumis à une calcination en température programmée sous flux d'air (débit=5L/h) de 27 à 700°C suivi d'un refroidissement jusqu'à 27°C avec des paliers à chaque température: 27°C ; 550°C ; 630°C et 700°C et 27°C . A chaque palier, un spectre de l'échantillon déposé sur une feuille d'or est enregistré. Les diagrammes DRX sont représentés sur les figures 4-41 à 4-46.

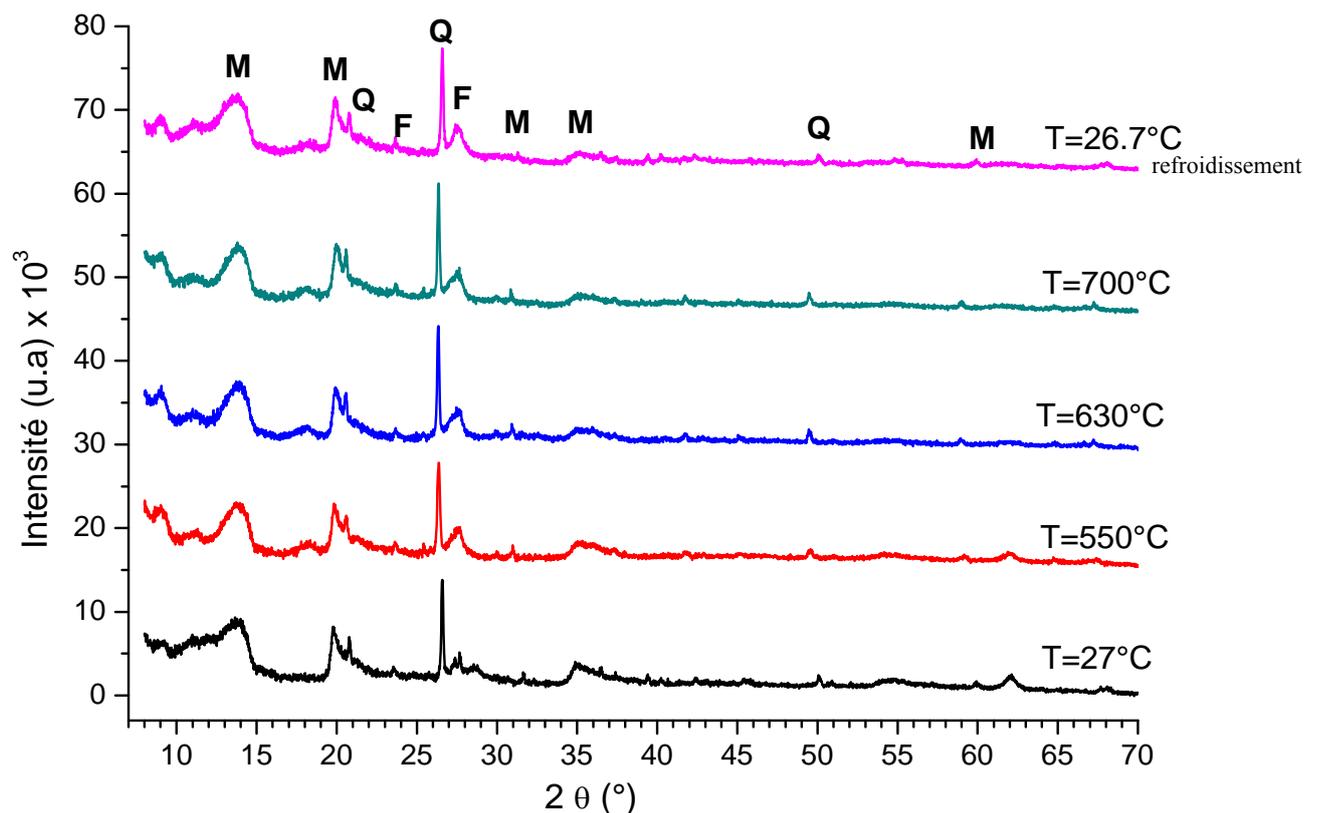


Figure 4-41: Diagrammes HT-DRX du précurseur Al-PILC, M: montmorillonite-15A ; Q: quartz ; F : Feldspath.

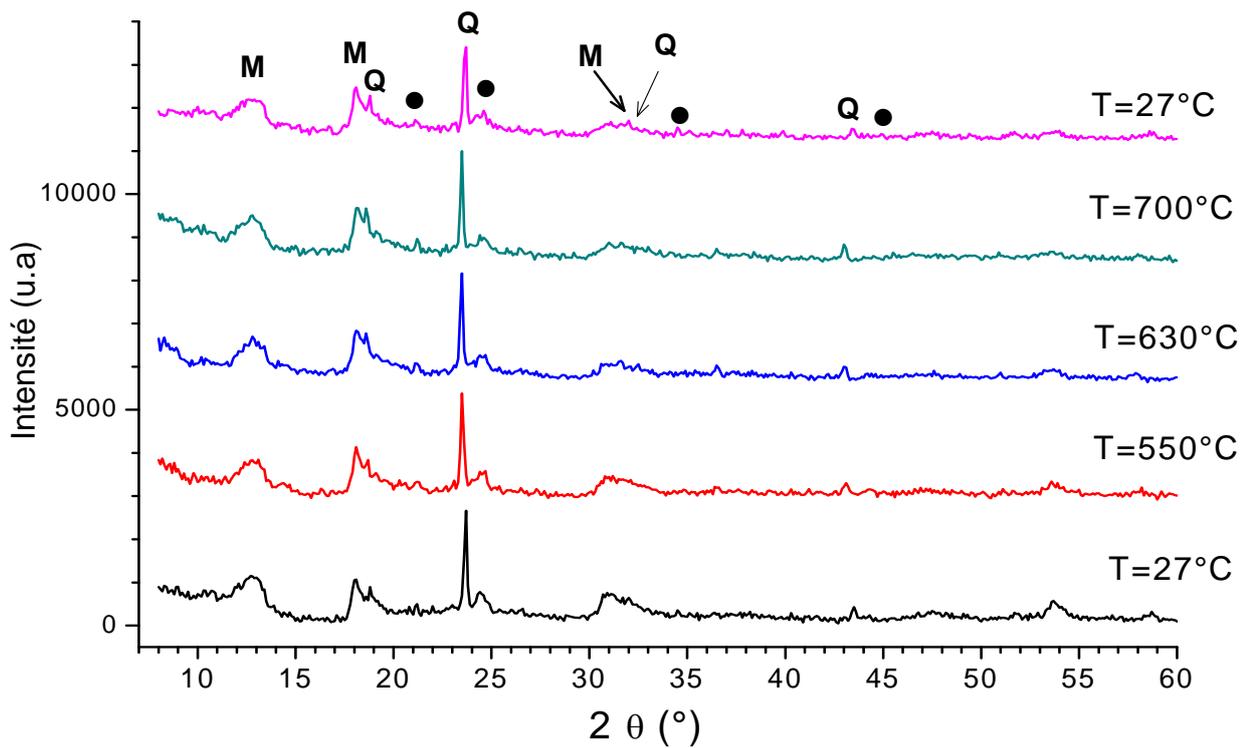


Figure 4-42 : Diagrammes HT-DRX du 3%Ni/Al-PILC, M: montmorillonite-15A ; Q: quartz ; ● : Na(AlSiO₄).

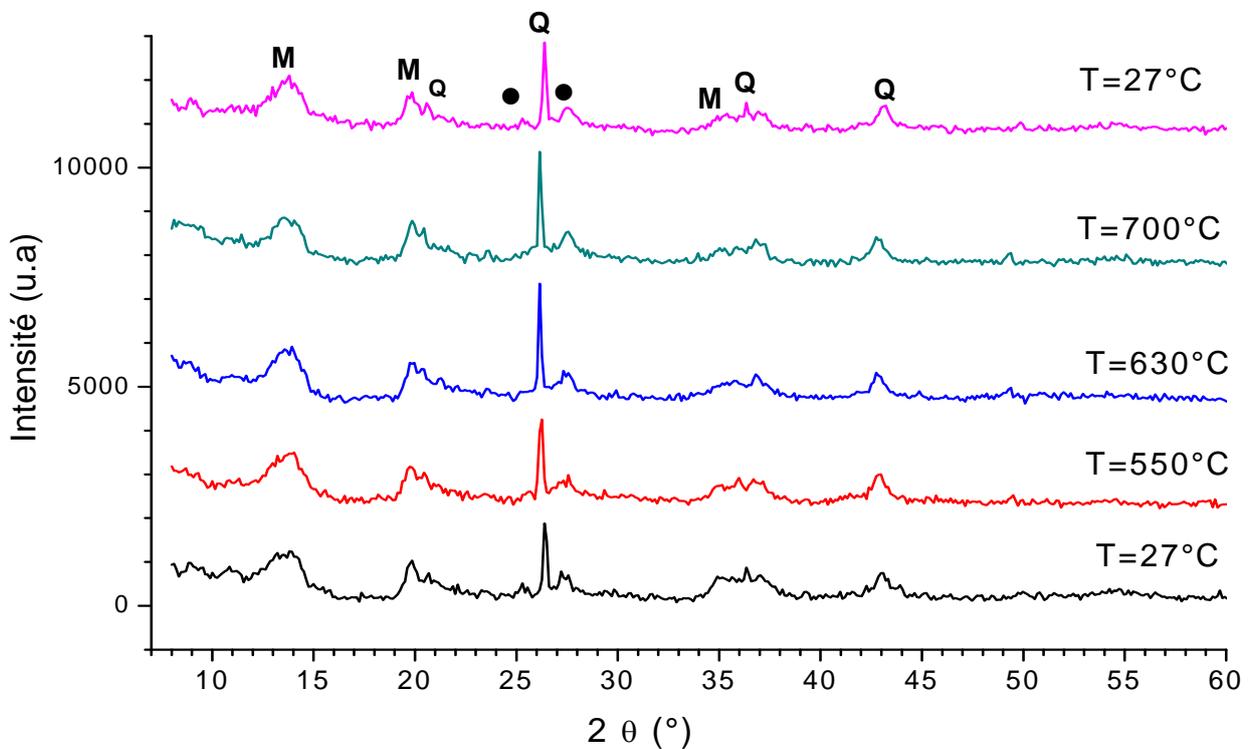


Figure 4-43: Diagrammes HT-DRX du 10%Ni/Al-PILC, M: montmorillonite-15A ; Q: quartz ; ● : Na(AlSiO₄).

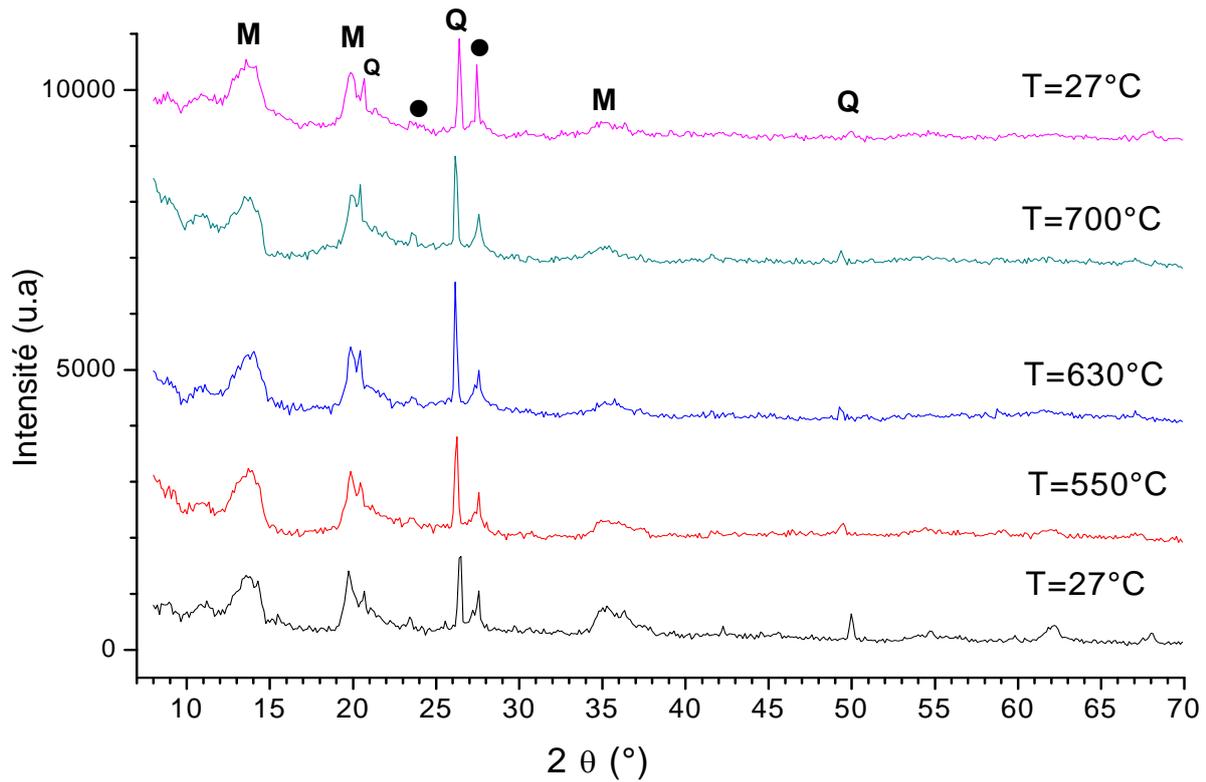


Figure 4-44: Diagrammes HT-DRX du 3%Me/Al-PILC, M: montmorillonite-15A ; Q: quartz ; ● : Na(AlSiO₄).

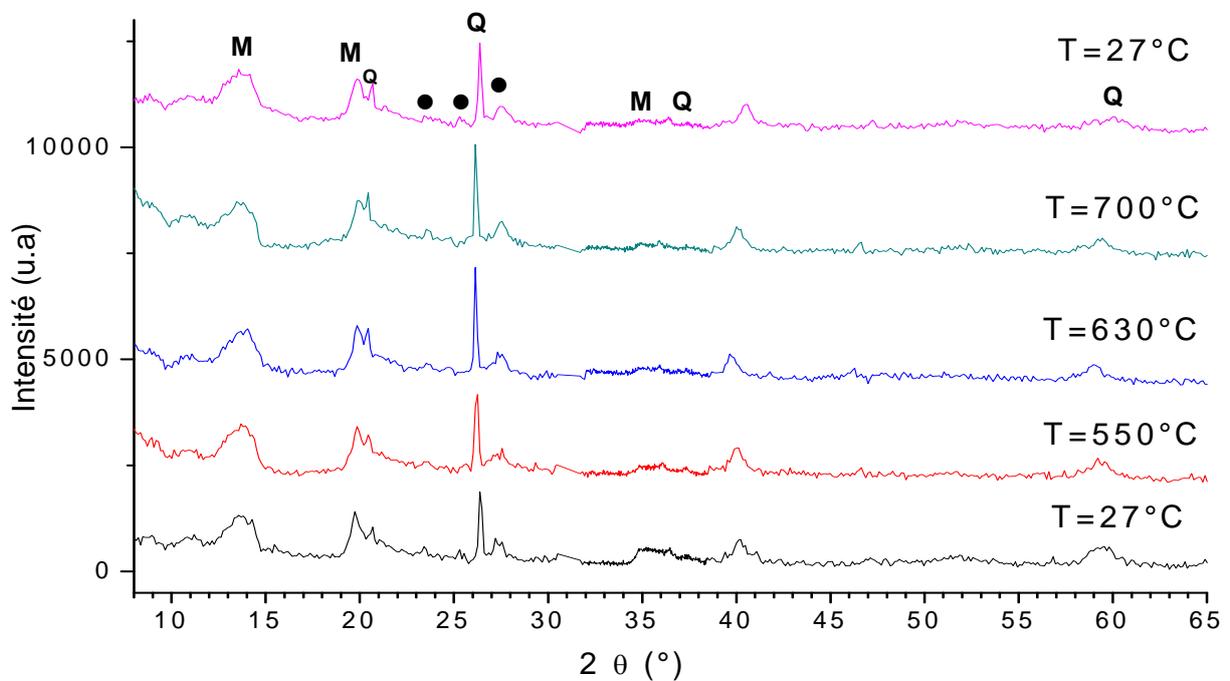


Figure 4-45: Diagrammes HT-DRX du 3%Pd/Al-PILC, M: montmorillonite-15A ; Q: quartz ; ● : Na(AlSiO₄).

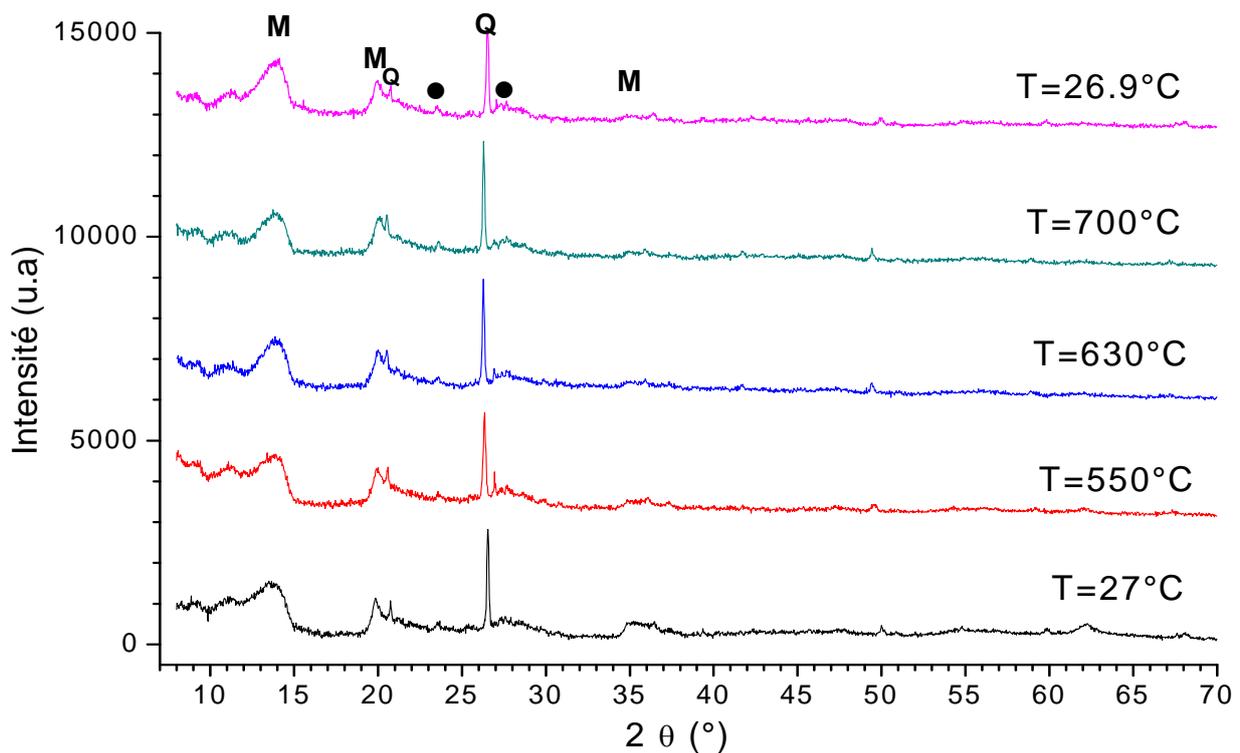


Figure 4-46: Diagrammes HT-DRX du 3%Ce/Al-PILC, **M**: montmorillonite-15A ; **Q**: quartz
 ● : Na(AlSiO₄).

Le diffractogramme HT-DRX de Al-PILC met en évidence la présence de la montmorillonite-15A, du quartz et du Feldspath. Ceux des catalyseurs greffés révèlent la présence de la montmorillonite-15A, du quartz et de Na(AlSiO₄). Selon les travaux de la littérature [135], le frittage d'un échantillon, au cours du traitement thermique, se manifeste par l'apparition, sur le spectre DRX, de raies caractéristiques de Au (JCPDS : 04-0784). Sur nos diffractogrammes, nous n'observons aucune raie de Au. Ceci est la preuve que nos échantillons ne subissent aucun frittage dans le domaine de températures étudié.

Pour tous les échantillons, les réflexions d_{002} ($2\theta=10^\circ-15^\circ$) et d_{100} ($2\theta=18^\circ-22^\circ$), caractéristiques de la montmorillonite-15A, sont observées dans tout le domaine de températures 27-700°C. L'augmentation de la température de calcination ne modifie pratiquement pas le spectre de la montmorillonite indiquant une bonne stabilité de cette phase jusqu'à environ 700°C. Néanmoins, à partir de 630°C, l'intensité de la raie d_{110} du quartz (α -SiO₂) subit une légère augmentation (figures de 4-41 à 4-46) qui pourrait s'expliquer par un changement de paramètres cristallographiques lors de la transition du quartz α en quartz β (c.f. §II.3.2, chapitre 1), cette transition a été caractérisée par ATG/ATD. Le refroidissement jusqu'à la température initiale n'entraîne aucune modification du spectre.

Cette étude, suivie par HT-DRX, a révélé, pour les échantillons greffés, une bonne stabilité thermique dans le domaine de température 27-700°C. Elle est probablement due à la stabilité thermique du support Al-PILC.

II.9. Analyse du précurseur Al-PILC par Thermogravimétrie (ATG) associée à l'analyse DSC sous vapeur H₂O:

L'étude par ATG-DSC sous vapeur H₂O a été réalisée sur le support Al-PILC. Le but de cette étude est d'augmenter la perte en masse dans la première région attribuée à la déshydroxylation (Al_{OH}→Al_{Td}). Le thermogramme (figure 4-47) a été enregistré dans le domaine de températures 25-1000°C (10°C/min) utilisant comme analyse un spectromètre de masse.

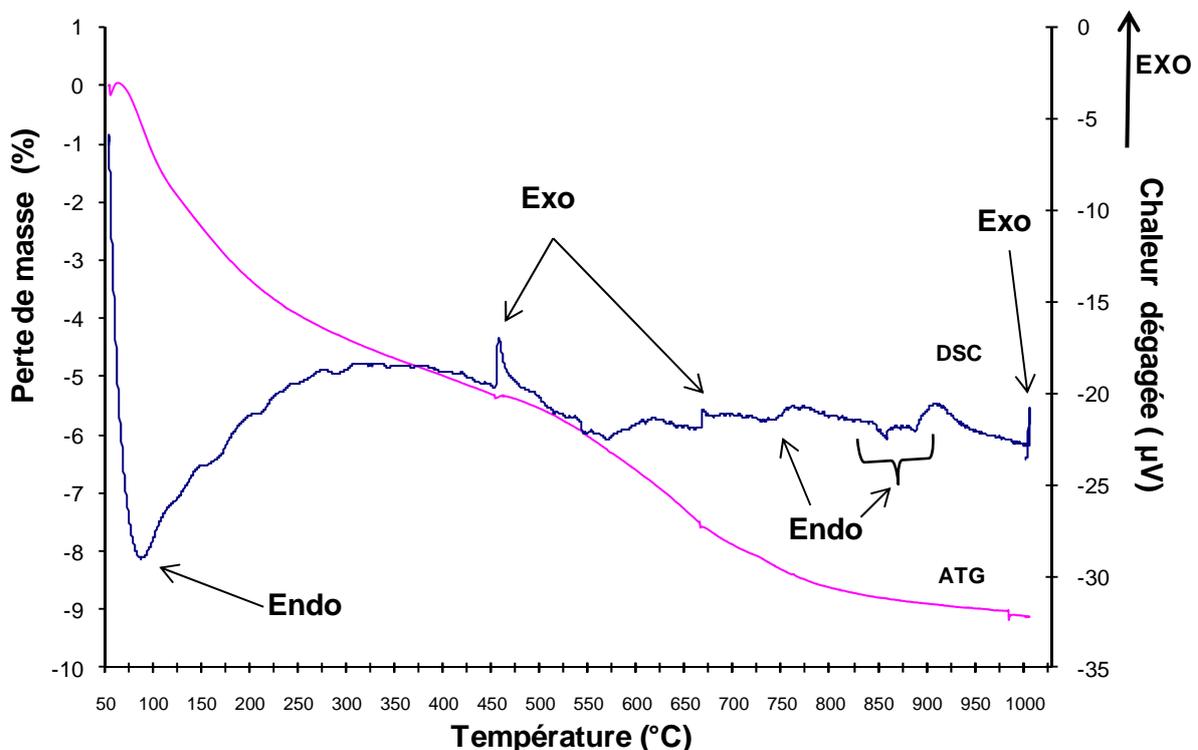


Figure 4-47: Courbe ATG-DSC sous vapeur d'eau du précurseur Al-PILC dans le domaine de 50–1000°C

L'ATG-DSC révèle 04 régions de perte de masse avec 3 signaux DSC endothermiques et 3 signaux DSC exothermiques :

- Un large pic endothermique, centré à 87.5°C, indique que Al-PILC, traité par la vapeur d'eau, subit un départ de l'eau interlamellaire, celui-ci étant dû à une déshydroxylation

des sites octaédriques de la montmorillonite. Il témoigne et marque la transition des sites octaédriques, exprimée par un réarrangement des aluminiums hexa-coordonnés AlO_6 (Al_{Oh}) en aluminiums tétra-coordonnés AlO_4 (Al_{Td}). Ce pic, entre 60-300°C, est associé à une perte d'eau de 4.156%. Le fait marquant ici est le départ très précoce de l'eau interlamellaire (vers 87.5°C) par rapport à Al-PILC traité sous air (départ d'eau vers 113,16°C). Ce phénomène de déshydroxylation précoce, chez Al-PILC traité sous vapeur H_2O , témoigne d'une instabilité thermique. En effet, le traitement thermique, sous vapeur de H_2O , peut causer un affaiblissement des liaisons O-H dans les sites octaédriques et ce malgré la présence de piliers d'oxydes d'aluminium très stables. Un autre fait remarquable à souligner, dans la courbe différentielle thermique, est la présence d'un exotherme particulièrement prononcé et centré à $T=458.9^\circ C$. Cet exotherme témoigne d'un changement d'état cristallin dû à un phénomène de cristallisation ou recristallisation de certaines phases. Nous soulignons que la température de cet exotherme est proche de la température de calcination de Al-PILC (450°C). La perte de masse associée à cet exotherme est de 1.17%.

- Une seconde exotherme, de plus faible intensité, est observée avec un maximum vers 671.5°C. Rappelons que cette température, selon des études bibliographiques [85], témoigne de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Ce comportement exothermique caractérise une cristallisation ou recristallisation du quartz. L'effet du traitement par H_2O -vapeur prend un vrai sens au-delà de 700°C. On observe 2 faibles endothermes successifs avec des minimums à 746°C et 860°C. Ces endothermes sont attribués respectivement (i) à la déshydroxylation du quartz ou feldspath et/ou probablement à une déshydroxylation des piliers présents dans l'espace interlamellaire [136] et (ii) à un faible changement de phase de la montmorillonite. L'exotherme et les deux phénomènes endothermiques s'accompagnent d'une perte de masse égale environ 3.46% de la masse totale de l'échantillon.
- L'endotherme à 891°C correspond à une faible élimination de l'eau de constitution. Le départ de cette eau de constitution, comme mentionné précédemment lors des analyses ATG-DSC de Al-PILC sous air, est le début de la destruction de la structure de Al-PILC. Il s'accompagne d'une perte de masse de 0.302%.

En conclusion :

La comparaison des résultats des analyses ATG-DSC de Al-PILC traité sous H_2O -vapeur avec ceux de l'analyse thermique (ATG-DSC) de Al-PILC traité sous air, suggère un ordre de stabilité thermique. En effet le même échantillon exposé à deux environnements oxydants, réagit différemment. La corrélation nous permet de conclure que la stabilité de Al-PILC traité sous air est supérieure à celle de Al-PILC traité sous H_2O -vapeur.

II.10. Etude de la réductibilité de Al-PILC et des (3 et 10)%Me/Al-PILC par TPR sous H₂

Une étude qualitative par réduction en température programmée (TPR) a été effectuée sur l'ensemble de nos échantillons pour évaluer leur comportement redox et éventuellement pour établir un lien entre la réductibilité et l'activité catalytique. En effet, la réductibilité des catalyseurs est considérée comme étant un paramètre crucial qui a une influence directe sur l'activité catalytique.

La réductibilité des solides a été étudiée dans le domaine de températures 20-900°C. Les figures 4-48 à 4-53 donnent les profils de TPR obtenus sur les échantillons Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC calcinés à 450°C. Les courbes de TPR se présentent toutes sous forme de plusieurs pics de consommation d'hydrogène traduisant une réduction en plusieurs étapes.

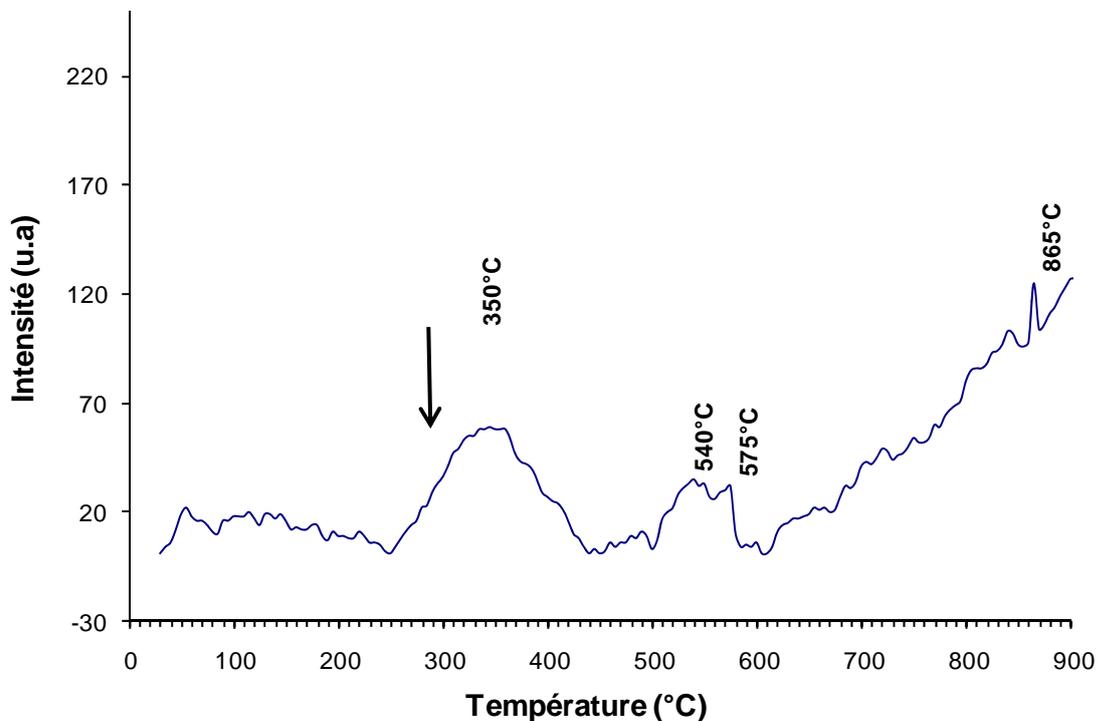


Figure 4-48 : Profil TPR du solide Al-PILC.

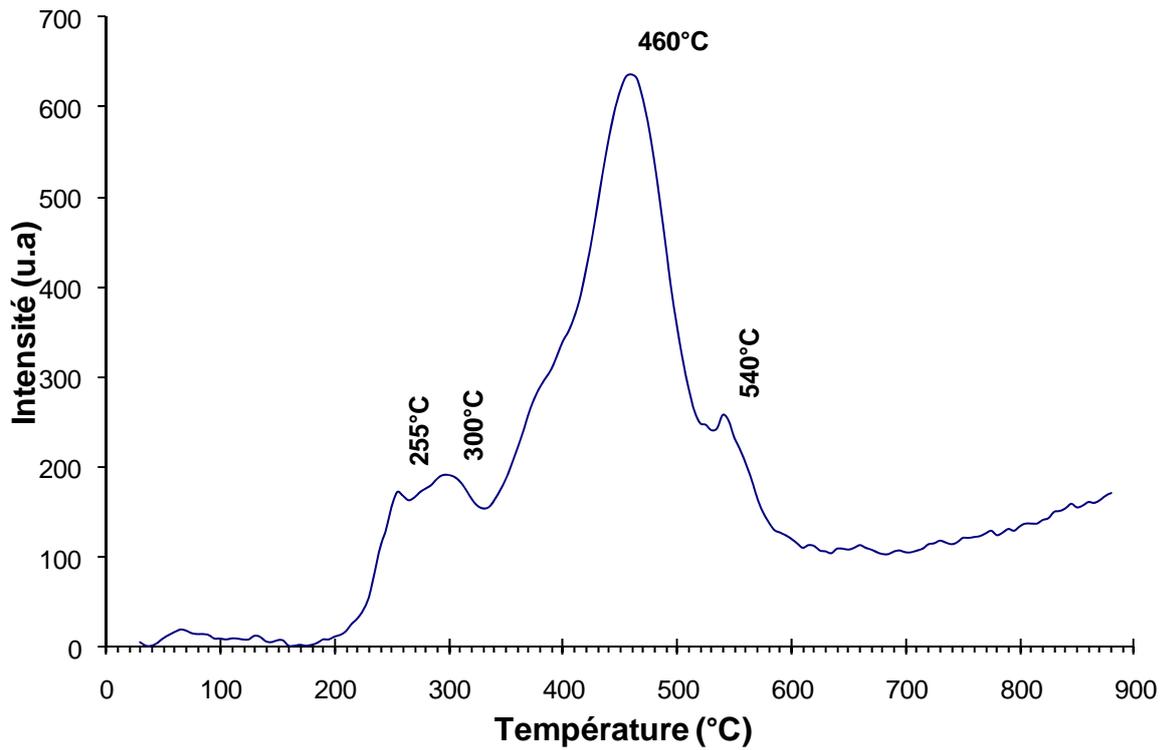


Figure 4-49: Profil TPR du catalyseur 3%Ni/Al-PILC.

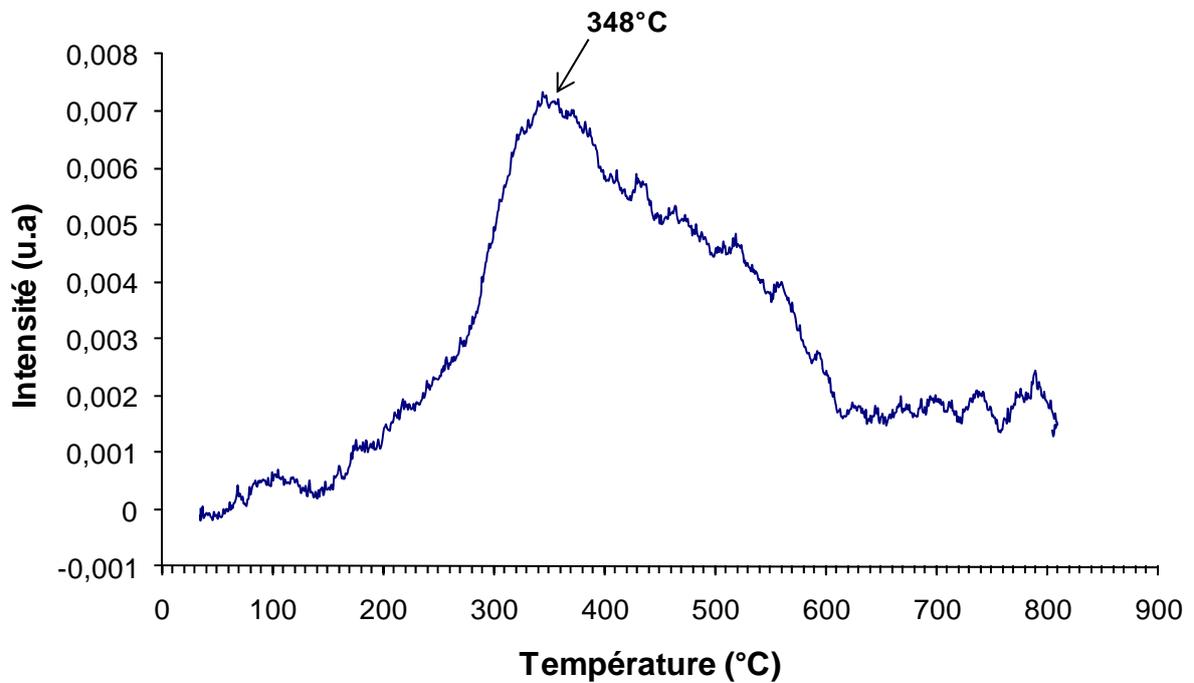


Figure 4-50: Profil TPR du catalyseur 10%Ni/Al-PILC.

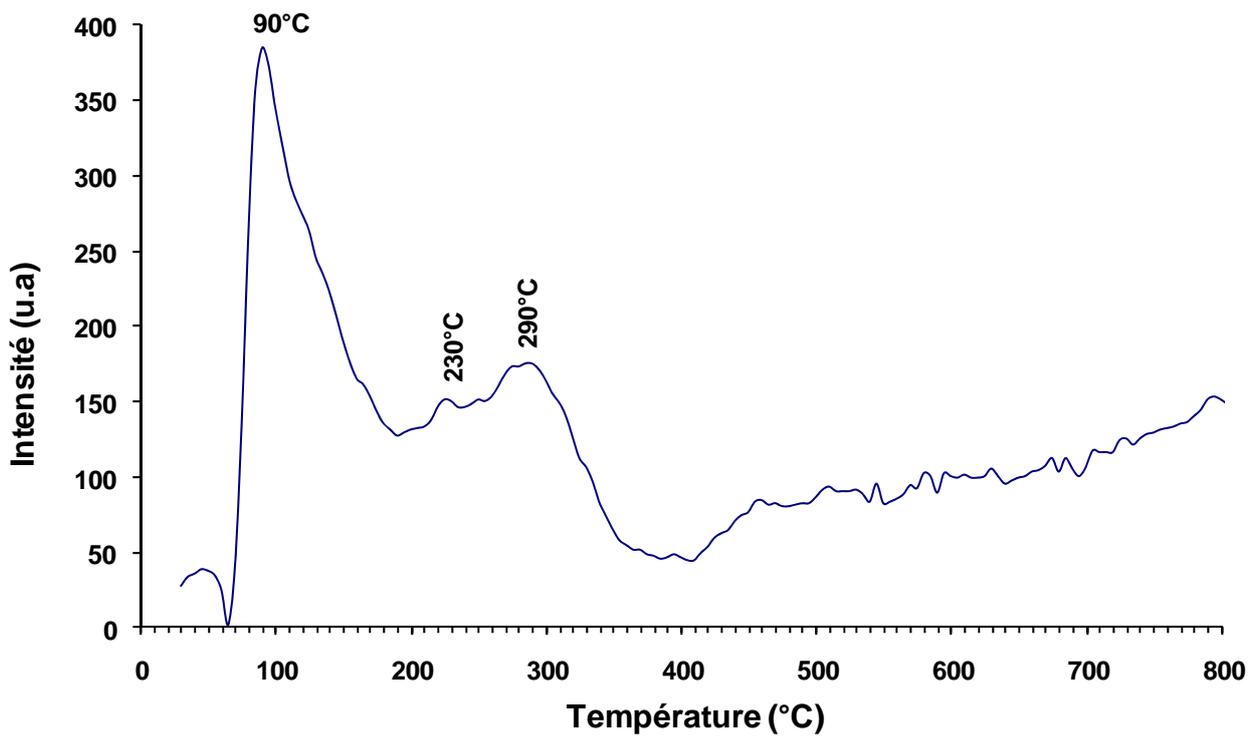


Figure 4-51 : Profil TPR du catalyseur 3%Rh/Al-PILC.

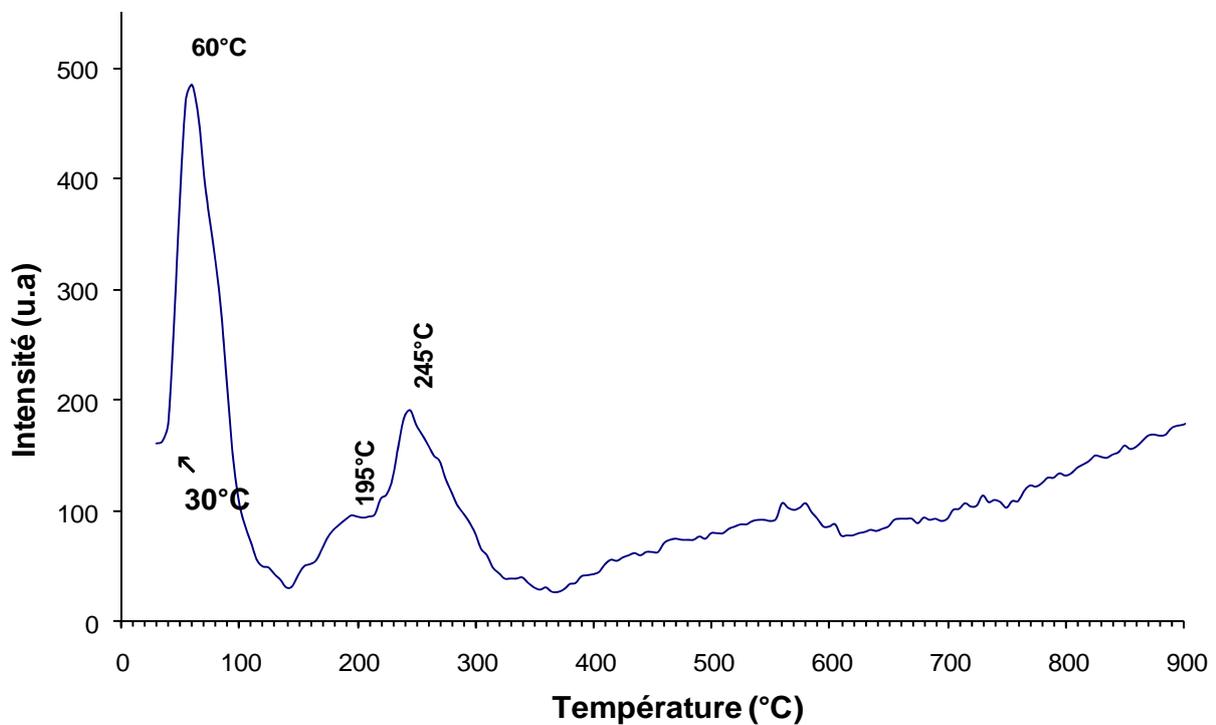


Figure 4-52 : Profil TPR du catalyseur 3%Pd/Al-PILC.

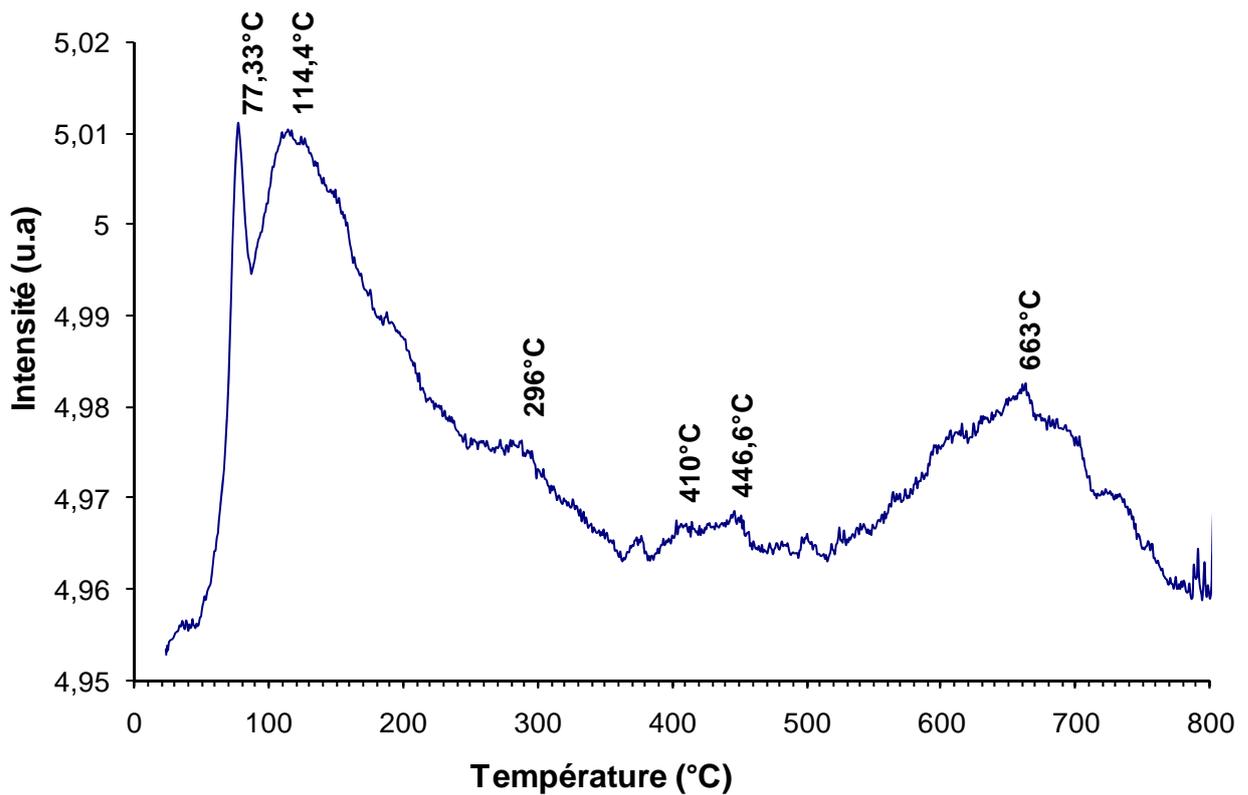


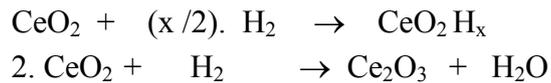
Figure 4-53 : Profil TPR du catalyseur 3%Ce/Al-PILC.

- La TPR de l'échantillon Al-PILC (figure 4-48) révèle un large pic de réduction dans le domaine 250-450°C, un pic moins large et sous forme de doublet dans le domaine 500-600°C et enfin un pic étroit appelé « crochet » à 865°C [135]. Ces pics de consommation de H₂ sont attribués aux différentes étapes de réduction de Fe³⁺ (sous forme de Fe₂O₃) qui sont les seules espèces réductibles présentes dans les sites octaédriques de Al-PILC (tableau 4-2). G. Munteanu et col. [137] ont montré que Fe₂O₃ se réduit en fer métallique en trois étapes successives:



Cependant, il arrive souvent que les réactions (2) et (3) s'effectuent en une seule étape, et on observe seulement deux pics de réduction [137, 138, 139]. Pour notre part, d'après les équations proposées (1, 2 et 3), la réduction de Al-PILC devrait correspondre à l'étape (2) Fe³⁺ → Fe²⁺ suivie de l'étape (3) Fe²⁺ → Fe⁰. La présence de quatre pics de consommation de H₂, sur la TPR de Al-PILC, suggère la présence de plusieurs espèces Fe³⁺ dues probablement à une délocalisation du fer de sa position octaédrique.

- Le profil TPR de l'échantillon 3%Ni/Al-PILC (figure 4-49) possède quatre maxima de consommation de H₂ situés entre 255°C et 540°C. Les maxima, situés entre 200 et 400°C et à 540°C, pourraient correspondre à la réduction de l'oxyde de fer Fe₂O₃ toujours présent dans 3%Ni/Al-PILC. Le sommet principal, centré à 460°C, peut s'interpréter par la réduction des espèces Ni²⁺ en nickel métallique Ni⁰ selon l'équation $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$. Les courbes de TPR, obtenues sur les deux échantillons à base de nickel 10%Ni/Al-PILC (figure 4-50) et 3%Ni/Al-PILC, n'ont pas la même allure. Ainsi, le profil TPR du 10%Ni/Al-PILC présente un pic très large dans le domaine de températures 200-650°C composé d'un maximum à 350°C et de plusieurs épaulements difficilement distinctifs à 435°C ; 525°C et 562°C ; le pic à 350°C étant attribué à la réduction du nickel. Selon J.L.G. Fierro et col. [140], la réductibilité d'un oxyde ne dépend pas uniquement de la nature de l'élément métallique mais peut également subir l'influence de la texture du matériau et des interactions métal-support. La plus faible température de réduction de 10%Ni/Al-PILC laisse supposer des interactions plus faibles entre Ni et Al-PILC.
- Les profils de TPR des catalyseurs 3%Rh/Al-PILC et 3%Pd/Al-PILC présentent la même allure avec trois maxima de réduction. Le maximum, observé à 90°C (figure 4-51), est attribué à la réduction des ions Rh³⁺ en rhodium métallique Rh⁰ selon la réaction $Rh_2O_3 + 3 H_2 \rightarrow 2 Rh + 3 H_2O$ et celui, détecté à 60°C (figure 4-52), est associé à la réduction des espèces palladium selon l'équation $PdO + H_2 \rightarrow Pd + H_2O$. Pour la réduction du palladium, de très basses températures ont été rapportées dans la littérature [141, 142]. Ainsi, pour la réductibilité du palladium supporté sur ZrO₂, TiO₂ ou Zéolithe Y [42], un maximum de réduction est observé vers -5°C attribué à la formation du palladium métallique. La température plus élevée, observée pour notre échantillon, peut s'expliquer par une plus grande stabilité de 3%Pd/Al-PILC due aux interactions métal-support.
- La réduction du catalyseur 3%Ce/Al-PILC (figure 4-53) est, sans doute, la plus complexe à cause de la mobilité de l'oxygène du réseau connue pour être importante en présence du cérium. Sous hydrogène, la réduction du 3%Ce/Al-PILC révèle deux pics intenses entre 30–200°C centrés à 77.33°C à 114.4°C et un troisième pic large et mal défini situé à plus hautes températures entre 550 et 800°C et centré 663°C. En accord avec la littérature [143], les deux premiers maxima peuvent s'interpréter par un stockage d'une quantité importante d'hydrogène. En effet, les éléments de la famille des lanthanides sont bien connus pour leur aptitude à incorporer facilement l'hydrogène et à stabiliser les composés hydrures formés. Dans le cas du CeO₂, soumis à des traitements réducteurs à des températures inférieures 225°C, il peut se former une série continue de solides selon l'équation $CeO_2 + (x/2)H_2 \rightarrow CeO_2H_x$ ($2 \leq x \leq 3$) [144]. Selon A. Ponchel [113] et K. Otsuka et col. [145], le troisième pic à 663°C pourrait être associé à la réduction des espèces CeO₂ en Ce₂O₃.
En nous basant sur les résultats de la littérature, nous proposons, pour la réduction 3%Ce/Al-PILC, les séquences suivantes :



Pour conclure, cette étude a permis de mettre en évidence la réductibilité des phases NiO ; Rh₂O₃ ; PdO et CeO₂ et celle du support Al-PILC dans les solides (3 et 10)%Me/Al-PILC. La réductibilité de ces solides décroît dans l'ordre suivant :

3%Pd/Al-PILC (60°C) > 3%Rh/Al-PILC (90°C) > 10%Ni/Al-PILC (domaine 300-600°C, indéterminé) > 3%Ni/Al-PILC (460°C) > 3%Ce/Al-PILC (663°C).

II.11. Caractérisation semi quantitative par EDAX:

Les analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDAX) nous a permis d'avoir une estimation de la composition chimique élémentaire de la surface des catalyseurs Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC. Les résultats de cette analyse EDAX sont représentés sur les figures 4-54 à 4-59.

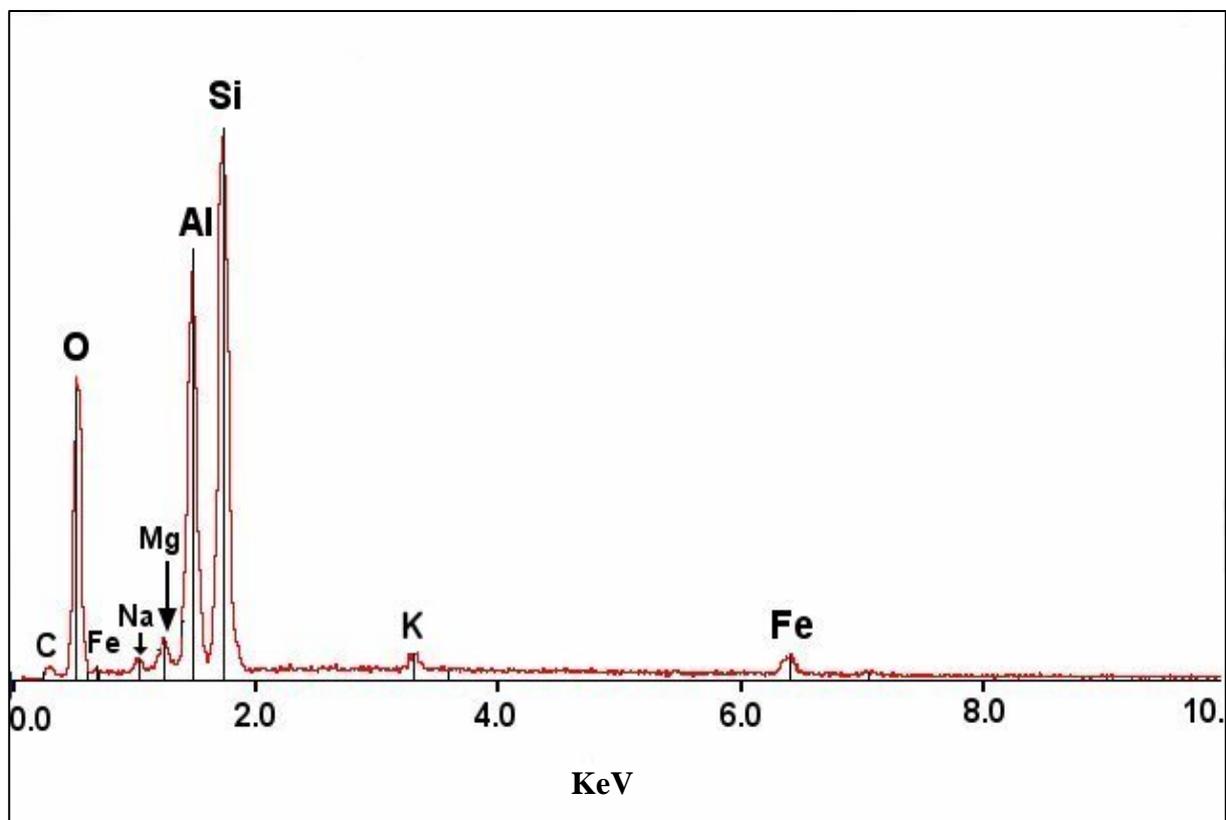


Figure 4-54 : Spectres EDAX des éléments présents dans Al-PILC.

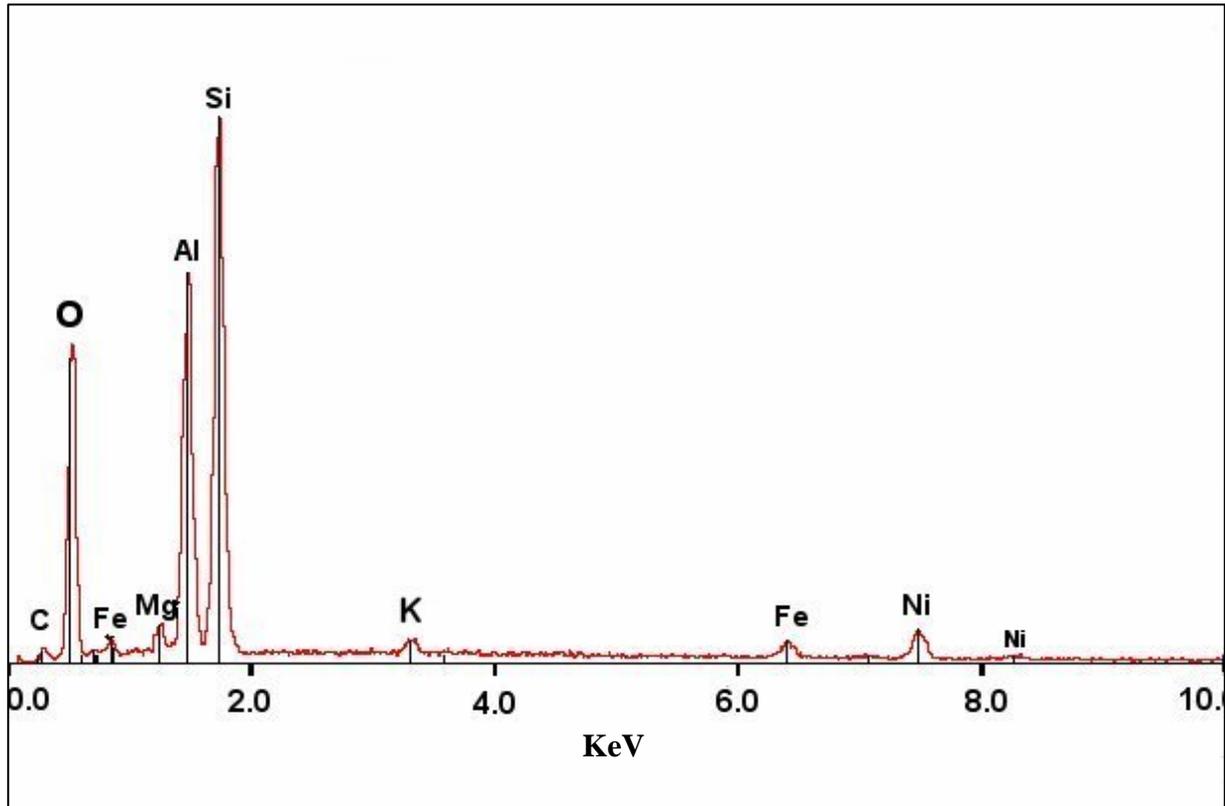


Figure 4-55 : Spectres EDAX des éléments présents dans 3%Ni/Al-PILC.

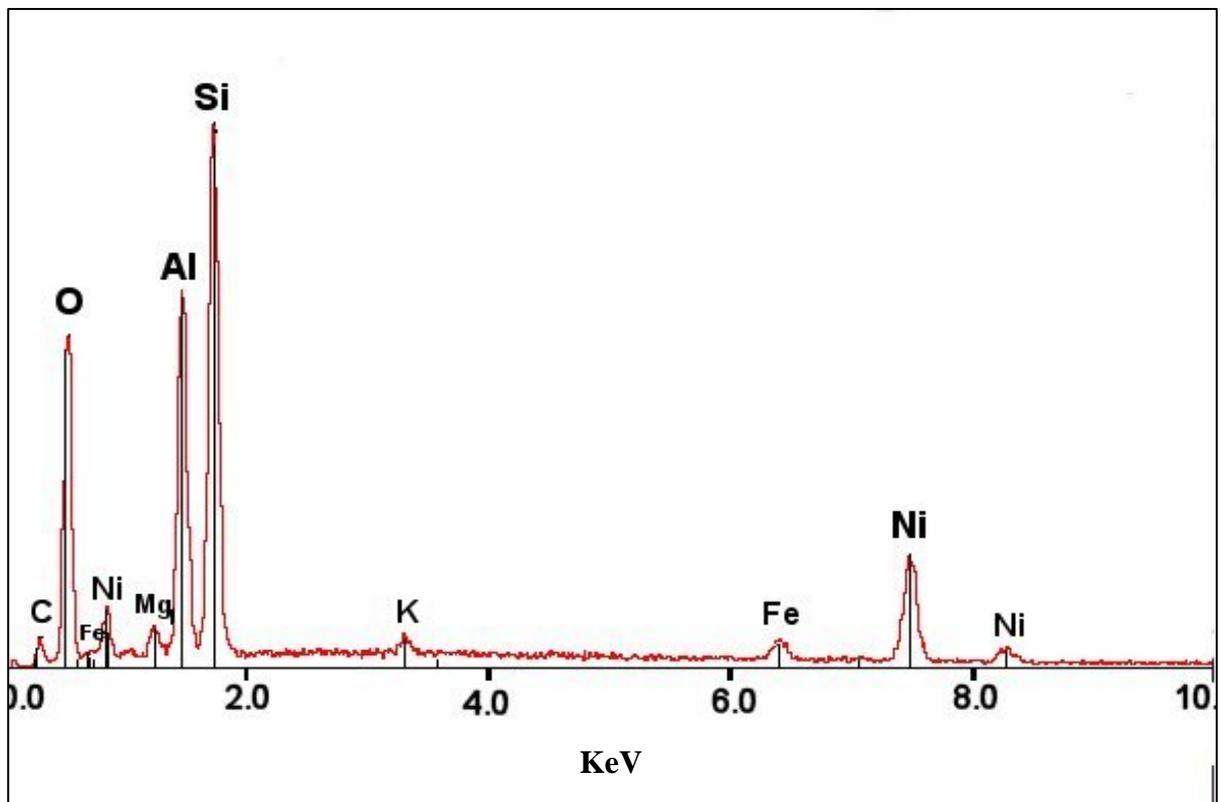


Figure 4-56 : Spectres EDAX des éléments présents dans 10%Ni/Al-PILC.

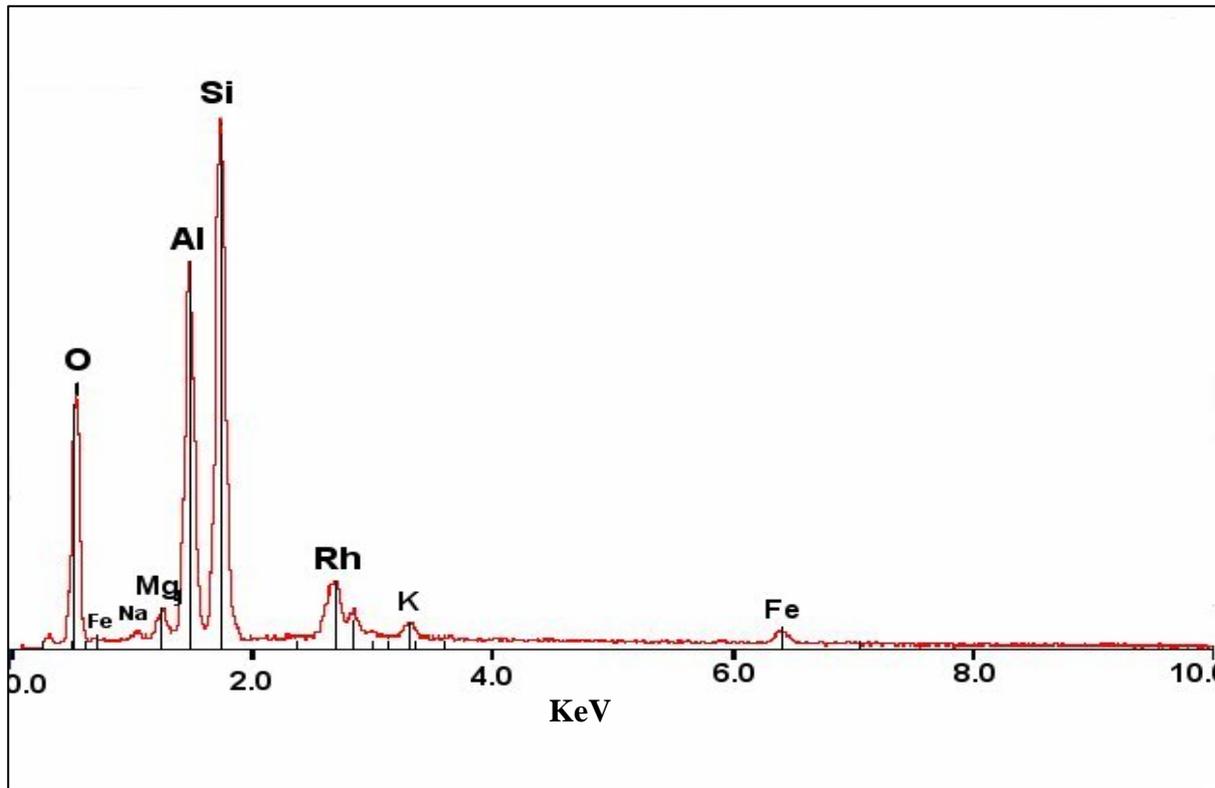


Figure 4-57: Spectres EDAX des éléments présents dans 3%RhAl-PILC.

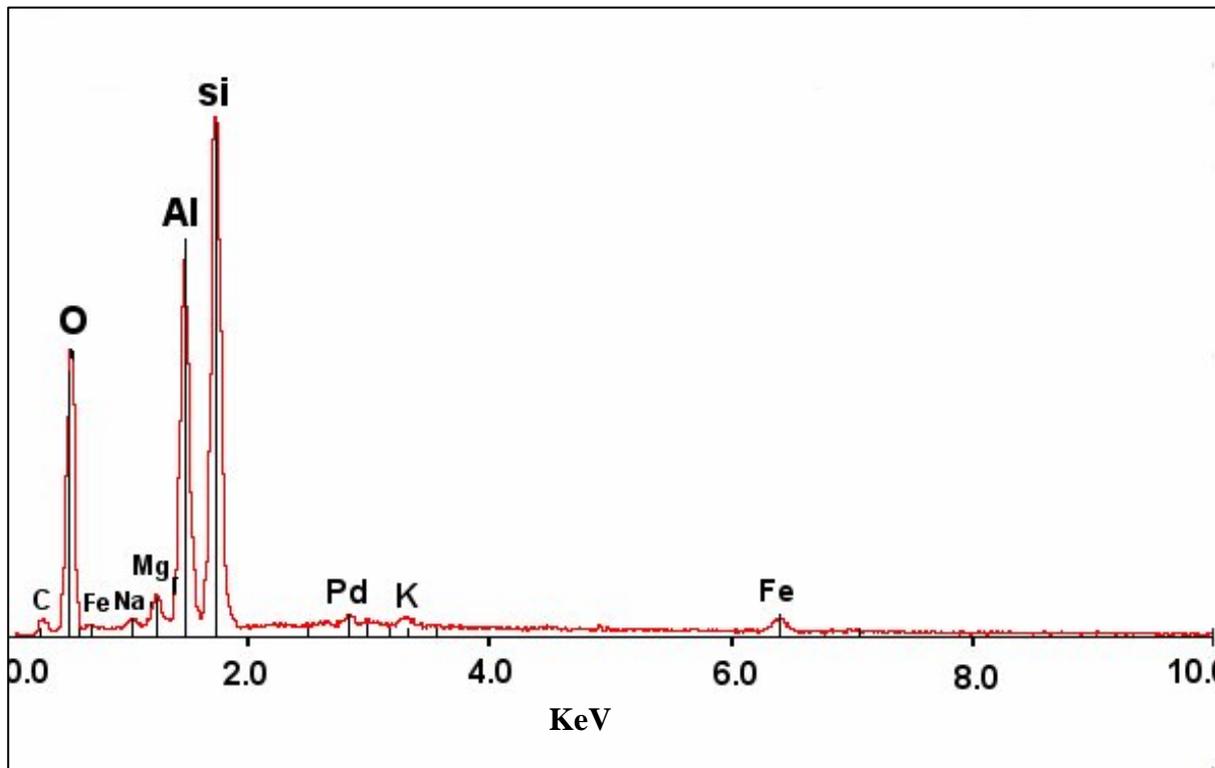


Figure 4-58 : Spectres EDAX des éléments présents dans 3%Pd/Al-PILC.

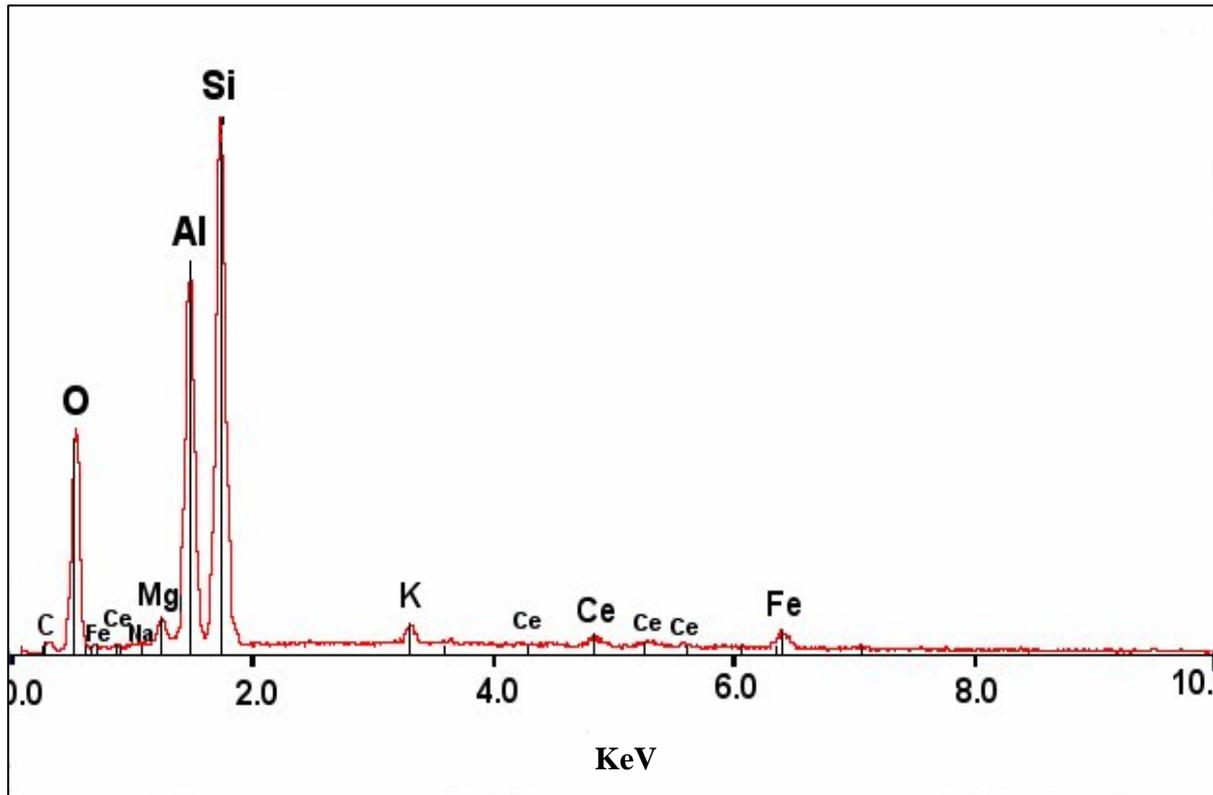


Figure 4-59: Spectres EDAX des éléments présents dans 3%Ce/Al-PILC.

Selon les spectres EDAX obtenus :

- Les catalyseurs sont composés principalement de silicium, d'aluminium (correspondant aux pics les plus intenses) mais aussi de beaucoup d'oxygène provenant des nombreuses fonctions oxygénées de surface. On donne ci-dessous les rapports d'intensité Si/Al, estimés par EDAX pour le support et les argiles modifiées :
 - Si/Al=1.28 pour Al-PILC
 - Si/Al=1.38 pour 3%Ni/Al-PILC
 - Si/Al=1.44 pour 10%Ni/Al-PILC
 - Si/Al=1.38 pour 3%Rh/Al-PILC
 - Si/Al=1.28 pour 3%Pd/Al-PILC
 - Si/Al=1.34 pour 3%Ce/Al-PILC

On remarque, pour tous les solides, des rapports Si/Al très proches et du même ordre de grandeur. Ce résultat indique, en accord avec nos analyses DRX et RMN, que le greffage covalent aux métaux ne modifie pas l'édifice argileux.

- Sur tous les spectres, on note également la présence des éléments métalliques greffés (Ni, Rh, Pd et Ce), le nickel et le rhodium étant les plus présents.
- Les métaux fer, sodium, potassium, magnésium et carbone sont quasiment tous présents dans des proportions relativement importantes comparés aux éléments greffés. L'intensité du pic de K est presque deux fois plus importante que l'intensité du pic de Na. Ce résultat est similaire à celui de O. Bakhti-Mohammedi et col. [48, 55] qui ont montré par fluorescence X, sur Na-Bent, Al-PILC, une diminution notable de la teneur de Na₂O au profit de K₂O après intercalation à l'aluminium:
 - 2.70% de K₂O et 4.02% de Na₂O pour Na-Bent.
 - 3.0% de K₂O et 0.2% de Na₂O pour Al-PILC.

Au cours de l'étape d'intercalation à l'ion de Keggin, le passage en solution d'une partie du sodium justifie la diminution de sa teneur.

La purification sodique et l'intercalation à Al_x(OH)_y avaient pour but de remplacer tous les cations échangeables (Na⁺, K⁺, Ti⁴⁺, Ca²⁺) présents dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite par des cations d'aluminium. **Alors, comment expliquer la présence persistante des cations échangeable (Na⁺, K⁺) sur tous les solides analysés ?** Pour répondre à cette question, nous pensons, que ces cations restent piégés dans les cavités hexagonales de la structure de la smectite après les étapes d'intercalation et de greffage covalent.



Références bibliographiques

- [1] Harouna Drame, Thèse de Doctorat ès-Sciences (1998) de l'Institut de Chimie de l'Université d'Ottawa-Carleton (CANADA). Thème: « Modifications physico-chimiques des argiles de type smectite, caractérisation et perspectives environnementales comme catalyseurs et adsorbants ».
- [2] G. Millot, ouvrage intitulé : «Géologie des argiles» Eds. Masson-Paris (1964).
- [3] E. Sauzéat, D. Guillaume, A. Neaman, J. Dubessy, M. François, C. Pfeiffert, M. Pelletier, R. Ruch, O. Barres, J. Yvon, F. Villéras, M. Cathelinou, « Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX80 ». Rapport Andra No.CRP0ENG 01-001, (2000) 82 Pages.
- [4] H. Gailhanou, thèse de Doctorat (2005) de l'université Aix Marseille II (France). Thème: « Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux ».
- [5] Jacques Beauchamp, ouvrage intitulé: « Pédologie, chapitre: les argiles», Université Jules Verne de Picardie (France), Eds. 12 avril 2006.

- [6] M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 738-745
- [7] H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, *Microporous Materials*, 8 (1997), 141-150.
- [8] S. Lahodny, H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.*, 8 (1994), 405-415.
- [9] D.E.W. Vaughan, *Catalysis Today*, 2 (1988) 187-198
- [10] Omar Bouras, thèse de Magister (1992), Institut de Chimie Industrielle -Université de Blida (Algérie), sous la direction du Pr. Hussein Khalaf. Thème: « synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes ».
- [11] Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu, Hussein Khalaf, *Applied Clay Science Issues 3-4*, 37 (2007) 240-250.
- [12] Omar Bouras, Thèse de Doctorat (2003), Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Limoges (France). Thème: « Propriétés Adsorbantes d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation ».
- [13] N. D. Hutson, M. J. Hoekstra, R. T. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 28, Issue 3, (1999), 447-459.
- [14] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2008) 3–15.
- [15] S. Mendioroz, A.B. Martin-Rojo, F. Rivera, J.C. Martin, A. Bahamonde, M. Yates, *Appl. Catal. B: Environmental*, 64 (2006) 161-170.
- [16] A. Szücs, Z. Király, F. Berger, I. Dékány, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 139 (1998) 109-118.
- [17] R. Issaadi, F. Garin, C-E Chitour, *Catalysis Today* 113 (2006) 166–173.
- [18] S. Zuo, R. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 472–480.
- [19] Z. Hao, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 275–286.
- [20] S. Wang, H. Y. Zhu, and G. Q. (Max) Lu, *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998)128–134.
- [21] A. C. Vieira, Coelho, G. Poncelet, J. Ladrière, *Appl. Clays Sci.*, 17 (2000) 163-181.
- [22] A. Moronta, T. Oberto, G. Carruyo, R. Solano, J. Sánchez, E. González, L. Huerta, *Applied Catalysis A: General*, Volume 334, Issues 1-2, 2008, Pages 173-178.
- [23] G. Ranga Rao, Braja Gopal Mishra, *Materials Chemistry and Physics*, Issue 1, 89 (2005) 110-115.
- [24] J. Dugué, D. Carré et M. Guittard, *Acta. Cryst.*, B34 (1978) 3564-3568.
- [25] D. Li, T. Shishido, Y. Oumi, T. Sano, K. Takehira, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 98–109.
- [26] J. P. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211.
- [27] Christian Marcilly, ouvrage intitulé : « Catalyse acido-basique -Application au raffinage et à la pétrochimie», volume 1 & 2, Editions TECHNIP (2003).
- [28] Eberhart J.P., *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod (1989).
- [29] Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Eds John Willey & Sons Inc., (1966).
- [30] W.M. Naceur, N. Ait Messaourdene, A. Aggoun, *Desalination*, 158 (2003) 271-276.
- [31] B. Velde, « Introduction to Clay Minerals ». Chapman & Hall, Ed. London (1992) .
- [32] S.W. Bailey, «Structure of Layer Silicates”, In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*”, G.W. Brindley and G. Brown. London, Mineralogical Society Elsevier. Volume 5: (1980) 1-125.

- [33] M. F. Brigatti, E. Galan and B.K.G. Theng, "Chapter 2: Structures and Mineralogy of Clay Minerals". In: *Developments in Clay Science*. F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Elsevier. Volume 1: (2006) 19-86.
- [34] Simonne Caillère et Stéphane Hénin, ouvrage : « *Minéralogie des argiles* » 1^{ère} Edition, Masson-Paris (1963).
- [35] A. Gil, A. Massinon, P. Grange, *Microporous Materials*, 4 (1995) 369-378.
- [36] K. Sapag, R.L. Girón, S. Mendioroz, *Granular Matter*. 3 (2001), 131-135 © Springer-Verlag.
- [37] S.W. Bailey, « *In Crystal Structures of Clays Minerals and their X-Ray Identification* », G. W. Brindley and G. Brown Eds. Mineralogical Society, London, (1984) pp 1-124.
- [38] A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, R. Struillou, I. A. Voïnovitch, « *L'Analyse Minéralogique des Sols argileux* » Ed. Eyrolles, paris 1971
- [39] C. Dorothy, *Clays minerals: A "Guide to Their X-ray identification"* 1970
- [40] N.S. Soro, thèse de Doctorat (2003), de l'Université de LIMOGES. Thème: « *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite* ».
- [41] Warren B.E., *X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Massassuchets (1969)
- [42] Karfa Traore, Thèse de Doctorat des Universités de Limoges-France (2003) et de Ouagadougou (Burkina Faso). Thème : « *Frittage à basse température d'une argile kaolinique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales* ».
- [43] J. Steve Chipera and David L. Bish, *Clays and Clays Minerals* N°5, 49 (2001) 398-409.
- [44] A. Vaccari, *Appl. Clay Scien.*, 14 (1999) 161-198.
- [45] A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53-71.
- [46] G.W. Brindley and C-C Kao, *Clays and Clay Minerals* N°6, 28 (1980), 435-443.
- [47] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi *Microporous Materials*, 6 (1996) 55-63
- [48] L. Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saïb, O. Bekhti-Mohammedi, *J. Soc. Alger. Chim.*, 18(2), (2008), 193-208.
- [49] A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, and J. Brey, *Microporous Materials Communication, Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1640-1644.
- [50] D.L. Guerra, V.P. Lemos, C. Airoidi, R.S. Angélica, *Polyhedron* 25 (2006) 2880-2890.
- [51] M. Kurian And S. Sugunan, *Chem. Eng. Journal*, 115 (2006) 139-146.
- [52] D. Zhao, Y. Yang and X. Guo, *Zeolites*, Vol.15 (1995), 58-66.
- [53] P. Cañizares, J.L. Valverde, M.R. Sun Kou, C.B. Molina, *Microporous and Mesoporous Materials* (1999) 267-281.
- [54] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 126-132.
- [55] N. Bouchenafa-Saïb, K. Khouli, O. Mohammedi, *Desalination* 217 (2007) 282-290.
- [56] Cristina Volzone, *Microporous and Mesoporous Materials* 49 (2001) 197-202.
- [57] J. Cheng, S.Ming Yu, Peng Zuo, *Water Research* 40 (2006) 283-290.
- [58] R. Mokaya, W. Jones, *J. Catal.*, 153, (1995) 76-85.

- [59] M.L. Occelli, A. Auroux, G.j. Ray ; *Microporous and Mesoporous Materials*, 39 (2000) 43-56.
- [60] "Atomic Radii and interatomic distances in metals" by LINUS PAULING, *Journal of the American Chemical Society* 59 (1947) 542. www.crystallmaker.com, CPK (atomik-ionic-Radii).
http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/docs/divers/Handbook/Rayons.htm
- [61] Francis Villard, *Mémoire de maître ès sciences* (1997). Thème : « Etudes Approfondies de la formation et la réduction d'oxydes minces à la surface du rhodium polycristallin ».
- [62] Ouvrage « Chimie inorganique » Shriver-Atkins, Deboeck-Université, 3eme Edition Américaine traduit par André Pousse.
- [63] B. Tchoubar, A. Plançon, J. B. Brahim, C. Clinard, C. Sow, *Bull. minéralogie*, 105(1982), 477-491.
- [64] Amigo J. M., Bastida J., Sanz A., Signes M., Serrano J., *Appl. Clay Sc.*, 9 (1994), 51-69.
- [65] D.N. Hinckley, *Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina* , *Proc. 11th Nat. Conf. on clays and clay miner.*, Ottawa, 229-235 (1962).
- [66] S. Balci, E. Gökçay, *Materials Chemistry and Physics* 76 (2002) 46-51.
- [67] H.Y. Zhu, W.H. Gao and E.F. Vansant, *J. Of Collid And Interface Science*, 171 (1995), 377-385
- [68] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Research*, 39 (2005) 3891-3899.
- [69] D. Nguyen-Thanh, T.J. Bandoz, *J. Phys. Chem. B.* , 107 (2003) 219.
- [70] Koffi Léon Konan, *thèse de Doctorat* (2006), de l'Université de Limoges. Thème : « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium »
- [71] L. Chirchi, I. Mrad et A. Gorbel, *J. Chem. Phys.*, 94 (1997) 1869-1882.
- [72] M. Abdellaoui, J. Barrault, C. Bouchoule, N.F. Srasra et F. Bergaya, *J. Chem. Phys.*, 96 (1999) 419-429.
- [73] P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang et J.G. Guo, *Environment International*, 26 (2001), 401-407.
- [74] M. Lassinantti-Gualtieri, A.F. Gualtieri, S. Gagliardi, P. Ruffini, R. Ferrari, M. Hanuskova, *Applied Clay Science*, 49 (2010) Issue 3, 269-275.
- [75] Amar Bendjama, *Thèse de Magister* (1981) sous la direction du Pr. T. Obretenov, de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (institut de Génie Chimique). Thème : «Etude des bentonites algériennes : application à la décoloration des huiles ».
- [76] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola et B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207
- [77] K. Suzuki ; M. Toshiaki ; M.K. Kawase ; S. Hiroshi & I. Shozo ; *Clays Clay Miner.*, 36 (1988), 397-402.
- [78] M.M. Dubinin, *Zh. Fiz. Khem.* , 34 (1960) 959.
- [79] A. Gil, L.M. Gandia, *Chem. Eng. Sci.*; 58 (2003) 3059-3075.
- [80] N. Maes, I. Heylen, P. Cool, E.F. Vansant, *Applied Clay Science* 12 (1997) 43-60.
- [81] A. Gil, P. Grange, *Langmuir*, 13 (1997) 4483-4486.

- [82] A. Gil, and M. Montes, , *Journal of Materials chemistry*, 4 (1994) 1491-1496.
- [83] M. Brotas-De-Carvalho, J. Pires, A.P. Carvalho, *Microporous Materials*, 6 (1996) 65-77.
- [84] Bachir Chérifa, *Thèse de Magister (2003), de Université d'Oran (2003). Thème: « synthèse et caractérisation d'une argile pontée par des espèces mixtes d'aluminium Titane ».*
- [85] Pierre Pialy, *Thèse de Doctorat (2009) de l'Université de Limoges. Thème : « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité ».*
- [86] Ahmed Esharghawi, *Thèse de Doctorat (2009) de l'Université de Limoges. Thème: «Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS».*
- [87] L. Storano, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi, *Microporous Materials* 6 (1996) 55-63
- [88] I. Palinko, A. Molnar, J. B. Nagy, J-C Bertrand, K. Lazar J. Valyon and I. Kiricsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.,(8)* 93 (1997) 1591-1599.
- [89] W. O'Neil Parker, Jr. Roberto Millini and I. Kiricsi, *Inorg. Chem*, 36 (1997) 571-575.
- [90] D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, and J.J. Fripiat, *Journal American Chemical Society* 107 (1985) 8.
- [91] P.A. Schroeder, *Clays and Clay Minerals* 41 (1993) 668-679.
- [92] M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco and F. Gonzalez, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2154-2159.
- [93] N.N. Binitha, S. Sugunan, *Microporous and Mesoporous Minerals* 93 (2006) 82-89.
- [94] Frédéric Thibault-Starzyk, ouvrage intitulé : «Les matériaux micro et mésoporeux–Caractérisation» EDP-Sciences-2004.
- [95] A. Samosan, E. Lippmaa, G. Engelhardt, D. Lohse, H.G. Jerschwitz, *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987) 589.
- [96] J.P. Gilson, G. C. Edwards, A.K. Peters, K. Rajagopalan, R. Wormsbecher, T.G. Roberie, M.P. Shatlock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 91.
- [97] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvet, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance Chemistry* 40 (2002) 70–76.
- [98] J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, *J. Magn. Reson.* 192 (2008) 244.
- [99] J. Klinowski and T.L. Barr, *Accounts of Chemical Research*, 32 (1999) 8. (*Journal American Chemical Society*)
- [100] L. Frydman, J.S. Harwood, *Journal American Chemical Society* 117 (1995) 117.
- [101] A. Medek, J.S. Harwood, L. Frydman, *Journal American Chemical Society* 117 (1995) 12779.
- [102] J.F. Lambert, R. Chevalier, R. Franck, H. Suquet, D. Barthomeuf, *JCD Faraday Trans.* 90 (1994) 675.
- [103] L. Allouche, F. Taulelle ; *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 1167–117.
- [104] Jung-Ho Son, Hyuk Choi, Young-Uk Kwon, Oc Hee Han, *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003) 186–192.

- [105] L. Allouche, C. Huguenard, F. Taulelle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1525-1531.
- [106] http://srdata.nist.gov/xps/elm_comp_res.asp. www.xpsdata.com
- [107] T.L. Barr, S.Sudipta, K. Wozniak and J.Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) (1) 181-186.
- [108] T.L. Barr, zeolites, 10 (1990) 760
- [109] T.L.Barr, In *Practical Surface Analysis*, 2nd Ed. D Briggs and M P Seah. (Eds) J Wiley, Chichester (1990) 357-436
- [110] T.L.Barr, *Critical Rev Anal Chem* 22 (1991) 229-325
- [111] T.L.Barr, S. Seal, H. He and J. Klinowki, *X-ray photoelectron spectroscopic studies, Vacuum*, 46 (1995) 1391-1395/ Pergamon.
- [112] T.L. Barr, S. Seal, K. Wozniak and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) (1) 181-186.
- [113] Anne Ponchel, *Thèse de Doctorat en Spectrochimie* (1998), Université des Sciences et Technologies de Lille, USTL. Thème : « Oxydéshydrogénation du propane en propène sur catalyseurs oxydes mixtes : Structure de site actif et mécanisme réactionnel ».
- [114] Malak sayed Hassan, *Thèse de Doctorat* (2005), de l'Institut INPL de Lorraine-France. Thème: «étude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz»
- [115] M. Schulze, R.R. Eeissner, M. Lorenz, U. Radke, W. Schnurnberger, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3969
- [116] D.Y Zemlyanov, E.Saninova, A.Scheybal, K.Dodlhofer, R.Schlögl, *Surf. Sci*, 418 (1998) 441.
- [117] S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammedi, "Catalytic properties of Rh, Ni, Pd and Ce supported on Al-pillared montmorillonites in dry reforming of methane", *Catalysis Today* 141 (2009) 385–392.
- [118] P.H. Ribbe and G.V. Gibbs, *Am. Mineral*, 56 (1971), 24.
- [119] H. He, K. Alberti, T.L. Barr and J.Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 13703.
- [120] B. Herreros, H. He, T.L. Barr and J.Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 1302.
- [121] J. Pan, C. Wang, S. Guo, J. Li, Z. Yang, *Catalysis Communications* 9 (2008) 176-181.
- [122] C. Mosser, L.J. Michot, F. Villieras, M. Romeo, *Clays Clay Mineral* 45 (1997) 789.
- [123] J. T. Klopogge, E. Mahmutagic, R. L. Frost, *Journal Colloid. Interf. Sci.*, 296 (2006) 640.
- [124] J.D. Russel, A.R. Fraser, *Infrared methods. Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*, Ed. par M. J. WILSON. London: Chapman and Hall, (1996) pages 11-67.
- [125] W.B. White, in V.C. Farmer (E.d.), *The infrared Spectra Of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.
- [126] A. Olafsen, A. Slagtern, I.M. Dahl, U. Olsbye, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Journal Of Catalysis*, 229 (2005) 163-175.
- [127] S–S. Chan, I–E Waches, L–L Murrel, N–C. J.R Dispenziere, *J. of Catal.* 92 (1985) 1

- [128] *Thierry Giornelli, Thèse de doctorat (2004) de l'Université de Compiègne (France). Thème : « Optimisation et caractérisations de dépôts de catalyseurs VO_x/TiO₂ sur parois métalliques pour réacteurs structurés. Application à l'oxydation déshydrogénante du propane ».*
- [129] *M.A. Bañares and I.E. Wachs, Journal of Raman Spectroscopy, 33 (2002) 359-380.*
- [130] *R.E. Grim, Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, New York, 2nd Ed. 1968.*
- [131] *CAILLÈRE S., HÉNIN S., "Physical and chemical properties of phyllosilicates" Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures / Ed. par F. LÉVY. Dordrecht : D. Reidel Publishing Company, 1976, p. 185-267*
- [132] *J. YVON, J. BAUDRACCO, J.M. CASES, J. WEISS, « Eléments de minéralogie quantitative en micro-analyse des argiles ». Matériaux argileux, structures, propriétés et applications. /Ed. par A. DECARREAU. Paris : SFMC, GFA, 1990, p. 475-489.*
- [133] *R.E. Grim and W.F. Bradley, Journal American Ceramic, Society, 23 (1940) 242.*
- [134] *J. E. Giesseking, Soil. Sci. 1 (1939), 47.*
- [135] *Jenny Carpentier, Thèse de Doctorat (2003), de l'Université du Littoral- Côte d'Opale. Thème: « Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes à base de cuivre, de cobalt, et de Fer dérivés de précurseur de type hydrotalcite, destinés à l'Oxydation totale du toluène ».*
- [136] *C. J., Goss, Mineralogical Magazine, 51 (1987), 437-451.*
- [137] *G. Munteanu, L. Ilieva, D. Andreeva, Thermochim. Acta. 291 (1997) 171.*
- [138] *S.S. Al-Shihry ; S.A. Halawy, J. Mol. Catal. A 113 (1996) 479.*
- [139] *Ho Jeong Chae, In-Sik Nam, Sung Won Ham, Suk Bong Hong, Catalysis Today, 68, 1 July (2001), Issues1-3, Pages 31-40.*
- [140] *J.L.G. Fierro ; M. Lo Jacono ; M. Inversi ; P. Porta ; R. Lavecchia ; F. Ciocci ; J. Catal. 148 (1994) 709.*
- [141] *L.M. Cubeirro, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A. 168 (1998) 307.*
- [142] *Nguyen Thanh Binh, Thèse de Doctorat (2007), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Thème: « Oxydation totale du chlorobenzène et du trichloréthylène sur catalyseurs à base de palladium déposé sur supports oxyde ».*
- [143] *R. Collongues ; « la non-stoichiométrie »; Masson et C^{ie} Editeurs, Paris (1971).*
- [144] *J.L.G. Fierro ; J. Soria ; J. Sanz ; J.M. Rojo ; J. Solid State Chim. 66(1987) 154.*
- [145] *K. Otsuka ; M. Hatano ; A. Morikawa ; J. Catal. 79 (1983) 497.*

Chapitre 5

Tests d'acidité, Réactivités et

Conductivité électrique des

catalyseurs

I. Introduction.

L'objectif de ce travail est de convertir le méthane en gaz de synthèse et en particulier en hydrogène. Pour cela, le reformage sec du méthane ($\text{RMC}=\text{CH}_4+\text{CO}_2$) a été étudié par voie catalytique et en fonction de plusieurs paramètres.

L'étude a été réalisée sur les deux familles de catalyseurs à base : **(i)** d'argiles (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me=Rh, Pd, Ni, Ce) et **(ii)** d'oxydes mixtes Mo-V-Me-Pd-O (Me=Te, Sb, W).

La variation des différents paramètres de la réaction nous a permis d'avoir une approche du fonctionnement des systèmes catalytiques étudiés. Avant la mise sous flux réactionnel, les deux familles de catalyseurs ont été soumises à un prétraitement. Pour les catalyseurs à base d'argile (3 et 10)%Me/Al-PILC, le prétraitement consiste à calciner les solides à 450°C sous une atmosphère oxydante. Dans le cas des oxydes mixtes (Mo-V-Me-Pd-O), l'étape de calcination comporte une activation en présence d'oxygène moléculaire à 280°C suivie d'un traitement sous atmosphère inerte N_2 à 350°C, cette dernière famille de catalyseurs peut alors être partiellement réduite.

L'acidité et la basicité sont deux concepts souvent évoqués pour justifier les propriétés catalytiques des oxydes métalliques [1, 2]. C'est pourquoi, dans la première partie de ce chapitre, nous évaluerons les propriétés acido-basiques des solides en utilisant l'adsorption-désorption de l'ammoniac pour la série des argiles (3 et 10)%Me/Al-PILC et la décomposition de l'isopropanol pour la famille des oxydes Mo-V-Me-Pd-O. Dans la seconde partie, seront exposés les résultats de la réactivité des solides dans la réaction CH_4+CO_2 . Et enfin dans la dernière partie, seront présentées les résultats des mesures de conductivité électrique, effectuées sur les oxydes Mo-V-Me-Pd-O qui correspondent à des structures très complexes. Le but des mesures électriques est de mieux comprendre les échanges électroniques pouvant avoir lieu entre la surface de ces catalyseurs et les réactifs (CH_4 , isopropanol). Elles servent également à valoriser ces matériaux multiphasiques pour une éventuelle application industrielle en électrochimie comme composés membranaires ou dans le domaine de l'électronique.

II. Propriétés Acido-basiques des deux familles de catalyseurs.

Pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels de la réaction CH_4+CO_2 , l'évaluation des propriétés acido-basiques de surface des deux familles de catalyseurs se révèle tout à fait appropriée. A cet effet, de nombreux travaux, récemment publiés, sont très significatifs de l'intérêt accordé à ce facteur [3-10].

Parmi les nombreuses définitions de l'acidité et de la basicité, les définitions de Brønsted et de Lewis-Pearson sont celles qui s'appliquent le mieux aux surfaces des solides. Les sites acides présentent souvent un déficit électronique et peuvent être, entre autre, des cations métalliques présentant une ou plusieurs insaturations de coordination.

Quant aux sites basiques, ils correspondent généralement aux espèces O^{2-} , O_2^- , O_2^{2-} , OH^- etc...[11].

Pour déterminer la nature des sites acido-basiques à la surface des catalyseurs solides et évaluer leurs forces, diverses méthodes physico-chimiques peuvent être utilisées :

- Adsorption de molécules sondes (tels : NH_3 , pyridine, CO_2 ...etc) [3-8].
- Méthode de titrage par les indicateurs de Hammett et de Deno [12].
- Réaction de déshydratation des alcools tel l'isopropanol [13].

Sur nos solides, la réaction d'adsorption et de désorption de NH_3 sera considérée purement comme un test d'acidité, alors que, la réaction de décomposition de l'isopropanol servira à la fois de test d'acidité et de basicité.

II. 1. Etude de l'acidité des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC par adsorption et désorption de NH_3 .

A cause de sa petite taille (2,8Å), la molécule d'ammoniac ($pK_a=9,2$) a été choisie pour le test d'acidité des argiles. La technique de thermodésorption programmée (TPD), consiste à adsorber préalablement NH_3 jusqu'à saturation puis à effectuer une désorption en température programmée. La désorption a été effectuée dans le domaine de température compris entre 25 et 700°C avec une montée en température de 2°C/min.

Cette technique fournit des informations sur les différents états adsorbés, chaque état est caractérisé par un pic de désorption. La force de l'adsorption (force de l'acidité) est évaluée par la température à laquelle se fait la désorption. Cette technique permet également de mesurer les quantités adsorbées. Les courbes de TPD, obtenues sur (3 et 10)%Me/Al-PILC, sont illustrées sur les figures 5-1 à 5-6, elles sont assez différentes et dépendent de la nature chimique de l'élément greffé (Me). L'examen des courbes montre la présence de plusieurs pics de désorption correspondant aux différents types de sites acides (de force différente). Ainsi, l'incorporation du cation M^{n+} ($M^{n+} = Rh^{3+}$, Pd^{2+} , Ni^{2+} et Ce^{4+}) modifie les propriétés chimiques de l'argile en entraînant une augmentation ou une diminution de l'acidité:

- A basse température (<100°C), la désorption de l'ammoniac est similaire sur l'ensemble des solides étudiés. Selon la littérature [14], cette désorption est attribuée à la présence de sites acides moyennement faibles, de type Si-OH/Al (groupes terminaux silanol).
- Aux températures élevées (>100°C), l'allure de la courbe dépend de la nature de l'élément greffé. La force de l'acidité de surface dépend de la nature du cation introduit et également de sa teneur.

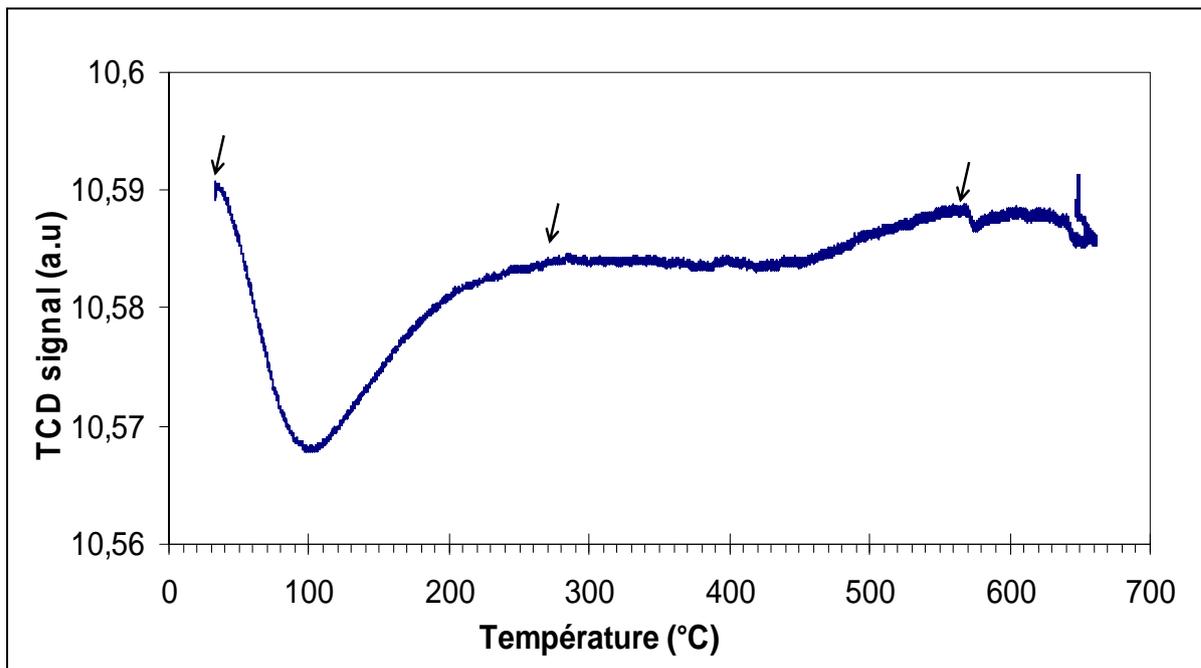


Figure 5-1 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur Al-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe= 10°C/min, masse= 0.1036 g.

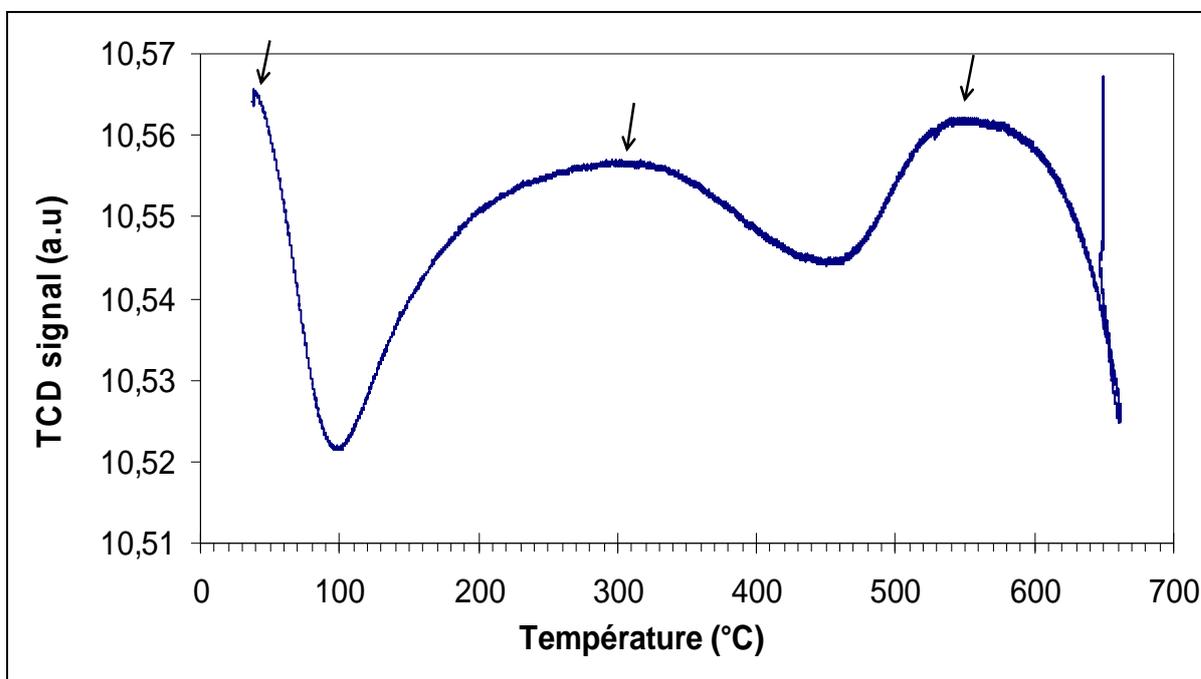


Figure 5-2 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur 3%Ni/Al-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe= 10°C/min, masse= 0.0859 g.

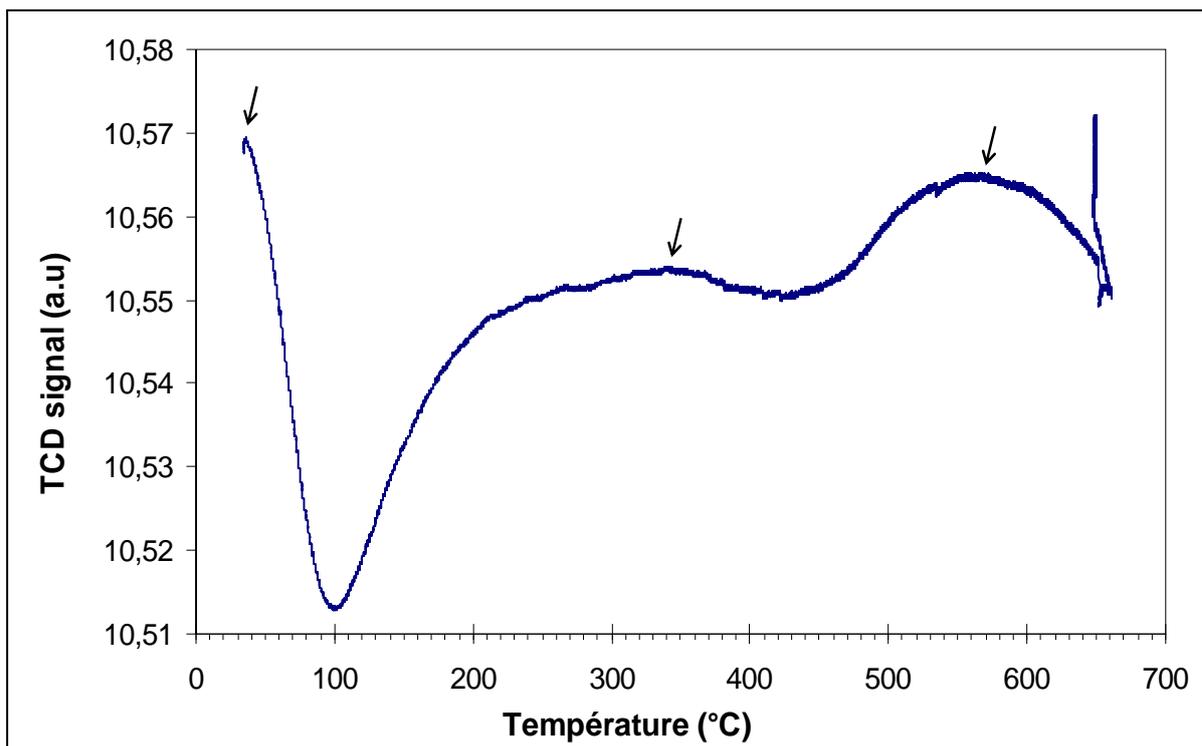


Figure 5-3 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur 10%Ni/Al-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe = 10°C/min, masse = 0.0943 g.

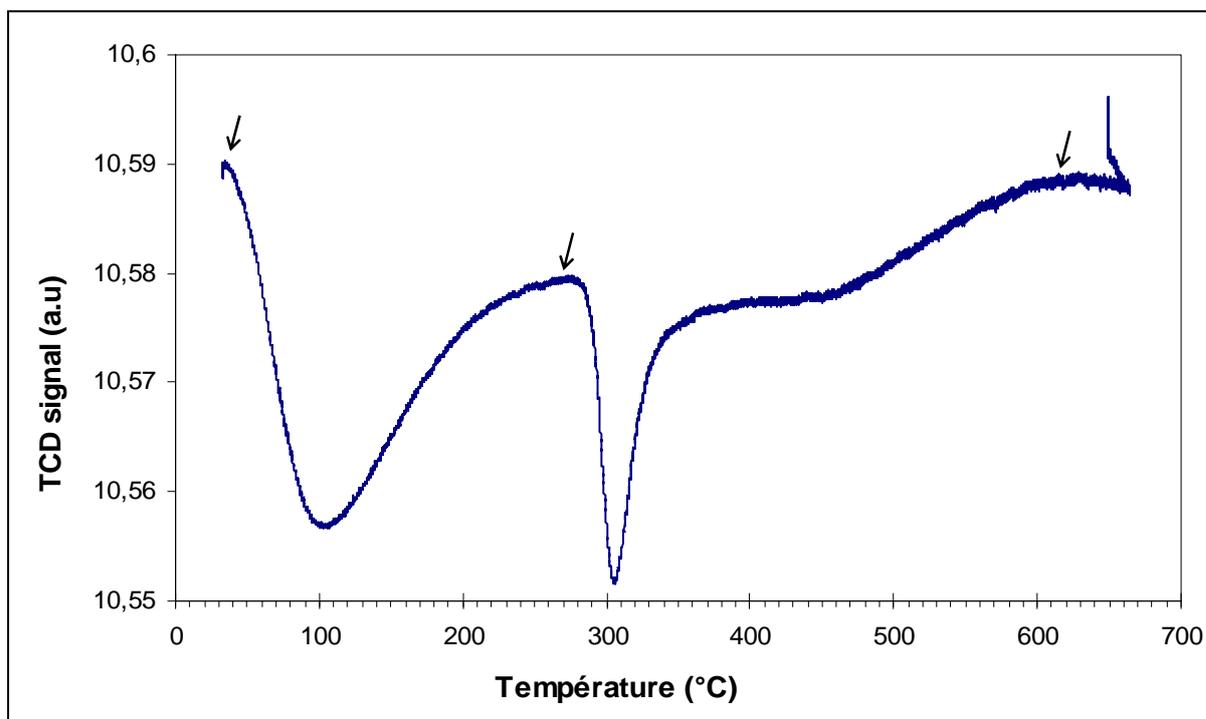


Figure 5-4 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur 3%Rh/Al-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe = 10°C/min, masse = 0.080 g.

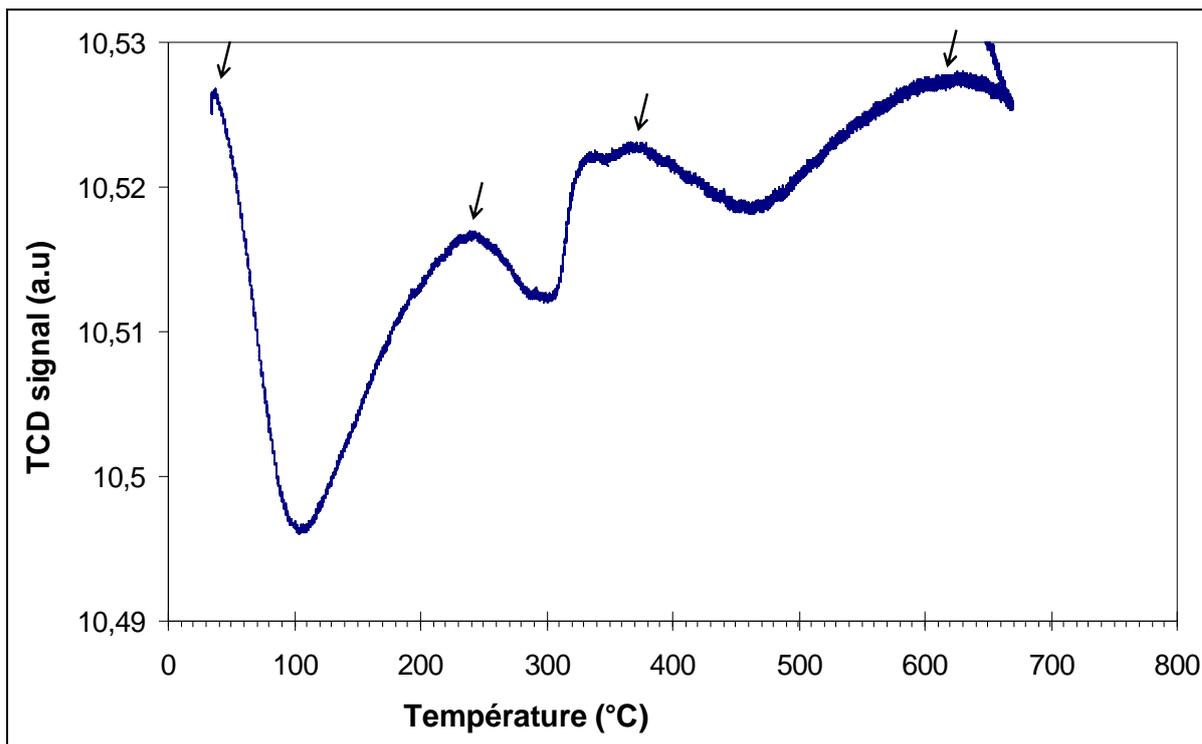


Figure 5-5 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur 3%Pd/Al-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe = 10°C/min, masse = 0.0809 g.

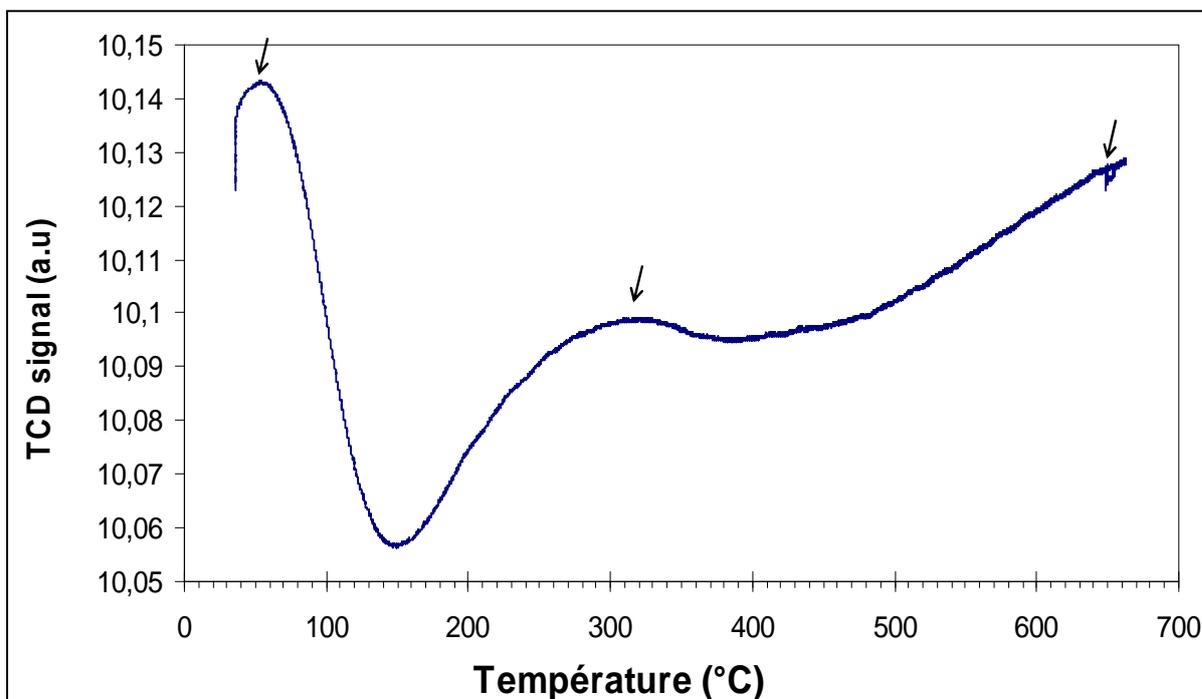


Figure 5-6 : Courbe de désorption de NH_3 obtenue sur le catalyseur 3%CeAl-PILC calciné à 450°C. Conditions d'analyses : Vitesse de chauffe = 10°C/min, masse = 0.0849 g.

Dans le tableau 5-1, nous avons porté les résultats quantitatifs obtenus sur l'ensemble des solides. On distingue différents domaines de désorption d'ammoniac. Compte tenu des quantités d'ammoniac thermodésorbées, le greffage du cation métallique sur Al-PILC entraîne une augmentation de l'acidité totale à l'exception du palladium.

Tableau 5-1 : Quantités de NH₃ désorbées par gramme d'échantillon.

Catalyseurs	Température du pic le plus intense (°C)	maxima de température (°C)	Nombre de moles de NH ₃ (μmoles/g) désorbées	Quantités totales de NH ₃ (μ moles/g) désorbées
<i>Al-PILC</i>	41.9	25–100 100–650	27.5 300.7	328.2
<i>3%Ni/Al-PILC</i>	42.5	25–100 100–650	52.4 439.4	491.8
<i>10%Ni/Al-PILC</i>	43.8	25–100 100–650	68.8 510.8	580
<i>3%Rh/Al-PILC</i>	48.1	25–100 100–650	32.8 427.4	460.2
<i>3%Pd/Al-PILC</i>	39.4	25–100 100–650	48.4 211.6	260
<i>3%Ce/Al-PILC</i>	65.0	25–150 150–650	308.3 226.4	534.7

✓ **Gamme de température 25–100°C :**

Les maxima de TPD-NH₃, observés à basses températures (25–150°C), correspondent aux sites acides faibles de Brønsted et de Lewis (noté B/L). Dans une montmorillonite, cette bifonctionnalité entre les sites de Brønsted et les sites de Lewis a été déjà mise en évidence par plusieurs auteurs [15-17] qui ont identifié la coexistence de ces deux types d'acidité par spectroscopie IR, utilisant la pyridine comme molécule sonde. Selon G. Guiu et col. [18], l'acidité de Lewis est localisée sur les cations de surface, elle est fortement liée au nombre et à la structure chimique des piliers présents dans l'espace interfoliaire ainsi qu'à la présence de tétraèdres de silicium dans les feuillet silicatés de l'argile. Par contre, l'acidité de Brønsted proviendrait des groupements hydroxyles (Si-OH/Al) présents dans les couches de la montmorillonite [14, 19], ces sites de Brønsted sont formés par adsorption d'une molécule d'eau sur un cation métallique.

D'après les résultats du tableau 5-1, l'acidité B/L varie dans l'ordre croissant suivant :

Al-PILC (27.5 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Rh/Al-PILC (32.8 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Pd/Al-PILC (48.4 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ni/Al-PILC (52.4 $\mu\text{moles/g}$) < 10%Ni/Al-PILC (68.8 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ce/Al-PILC (308.3 $\mu\text{moles/g}$)

D'après ce classement, le catalyseur, contenant une forte teneur en Ni, et particulièrement celui greffé au cérium révèlent les plus importantes populations en sites acides faibles. Selon la littérature [20], la forte quantité de NH₃ désorbée sur l'échantillon au cérium, est expliquée par une population dense en centres acides interconnectés par des liaisons fortes. En revanche, pour les solides au palladium et au rhodium, la faible quantité d'ammoniac observée pourrait être attribuée à une oxydation de NH₃ en N₂ en présence de ces métaux. En effet, nous avons vu en TPR sous H₂ que les oxydes de ces deux métaux nobles étaient facilement réductibles à basse températures (< 100°C) comparés aux oxydes de nickel et de cérium [19, 20]. Un cas similaire d'oxydation de NH₃ en N₂ a été signalé dans littérature [21] sur un catalyseur à base d'argent.

✓ **Gamme de température 100–650°C :**

Les maxima de températures, observés entre 100 et 650°C, correspondent aux sites acides forts. Le nombre de sites acides, retenant l'ammoniac dans ce domaine de températures, dépend, comme mentionné, de la nature et la teneur du cation greffé. Dans ce domaine de températures, l'acidité varie dans l'ordre croissant suivant :

3%Pd/Al-PILC (211.6 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ce/Al-PILC (226.4 $\mu\text{moles/g}$) < Al-PILC (300.7 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Rh/Al-PILC (427.4 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ni/Al-PILC (439.4 $\mu\text{moles/g}$) < 10%Ni/Al-PILC (510.8 $\mu\text{moles/g}$).

Les catalyseurs les plus acides sont ceux qui contiennent le nickel. Ce résultat est tout à fait prévisible et rejoint les résultats de la littérature [22]. En effet, les catalyseurs, contenant le nickel, ont toujours été considérés comme étant relativement acides et favorables au craquage des hydrocarbures dans les réactions de reformage.

Conclusions:

L'acidité globale des catalyseurs (observée dans le domaine 25-650°C) varie dans l'ordre suivant :

10%Ni/Al-PILC (580) > 3%Ce/Al-PILC (534.7) > 3%Ni/Al-PILC (491.8) > 3%Rh/Al-PILC (460.2) > Al-PILC (328.2) > 3%Pd/Al-PILC (260)

Compte tenu des quantités de NH₃ désorbées entre 100 et 650°C, on peut considérer que nos échantillons présentent une acidité relativement forte. Celle-ci dépend du caractère métallique de l'élément greffé et de la proportion massique en métal. On note que :

- la quantité totale d'ammoniac, désorbée sur l'échantillon de base Al-PILC entre 25 et 650°C ($328.2 \mu\text{mol/g}_{\text{cata}}$), est proche des valeurs rapportées dans la littérature [14, 23-26].
- Le catalyseur le plus acide est celui qui contient la plus forte teneur en nickel 10%Ni/Al-PILC.
- Pour les cations métalliques facilement réductibles (Rh^{3+} et Pd^{2+}), les faibles proportions de NH_3 , désorbées à basses températures, pourraient être justifiées par une contribution d'une réaction d'oxydo-réduction entre NH_3 et les ions métalliques.
- Le solide 3%Ce/Al-PILC se distingue des catalyseurs à base de métaux nobles (Rh, Pd) par une plus forte désorption de NH_3 . Ceci pourrait être attribué à une forte acidité de Lewis due à la charge (+VI) du cérium.

II.2. Mesures d'acidité des catalyseurs multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O, par décomposition de l'isopropanol.

Nous avons utilisé la réaction de décomposition de l'isopropanol pour évaluer l'acidité de surface des oxydes Mo-V-O, Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O calcinés à 280°C et prétraités sous azote à 350°C. Les produits de la transformation de l'isopropanol, observés sur nos catalyseurs et dans nos conditions réactionnelles, sont le propène et l'éther diisopropylique (produits de déshydratation) et l'acétone (produit de déhydrogénation) [27-29]. La formation du propène et de l'éther diisopropylique (DIPE) est une estimation de l'acidité de l'oxyde tandis que la formation de l'acétone est une mesure de son caractère basique. Le propène se forme sur les sites acides forts [27-29] et l'éther diisopropylique sur des sites acides faibles [27-29]. C. Lahousse et col. [30] ont montré que la phase active pour la formation de l'acétone doit posséder des propriétés redox en plus d'un caractère basique. Le DIPE est un produit formé par déshydratation intermoléculaire de deux molécules d'isopropanol selon le mécanisme : $2 \text{R-O-H} \rightarrow \text{R-O-R}$. Sa production implique la présence de sites acides.

Les tests de conversion de l'isopropanol ont été réalisés sous azote, dans le domaine de température 100–300°C et dans les conditions suivantes :

- Prétraitement avant test à 350°C sous N_2 .
- Flux du mélange N_2 + réactif égale à 40ml/mn.
- Pression partielle de l'isopropanol est égale à 9 mmHg.
- Masse de l'échantillon utilisée égale à 500 milligrammes.

Après environ 4 heures de réaction par palier de température, l'activité moyenne du catalyseur est enregistrée. Pour différents paliers, les résultats sont présentés dans les

tableaux 5-2 et 5-3. Sur l'ensemble de nos échantillons, l'isopropanol est converti principalement en propène et dans un degré moindre en DIPE. L'acétone reste le produit minoritaire sur l'ensemble des solides dans nos conditions expérimentales.

Tableau 5-2 : Résultats des conversions en isopropanol (100–300°C sous azote).

Catalysts	Conversions (%) à 100 °C	Conversions (%) à 150 °C	Conversions (%) à 200 °C	Conversions (%) à 250 °C	Conversions (%) à 300 °C
Mo-V-O	11.8	85.8	97.8	100	100
Mo-V-Te-Pd-O	1.4	29.4	99.2	100	100
Mo-V-Sb-Pd-O	2.0	27.9	88.3	100	100
Mo-V-W-Pd-O	0.5	29.5	87.7	95,8	98,6

Tableau 5-3 : Résultats des sélectivités dans le domaine de température 100–300°C sous azote.

Température (°C)	Catalyseurs	Sélectivités en propène (%)	Sélectivités en DIPE (%)	Sélectivités en acétone (%)
100	<i>Mo-V-O</i>	40,6	55,3	04,1
	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	23,6	48,9	27,4
	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	20,7	66,7	12,6
	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>	25,4	68,7	05,9
150	<i>Mo-V-O</i>	98,9	01,01	00,0
	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	75,6	10,7	13,7
	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	70,9	29,1	00,0
	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>	89,6	05,3	05,1
200	<i>Mo-V-O</i>	97,1	02,9	00,0
	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	96,7	03,3	00,0
	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	89,8	10,2	00,0
	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>	98,1	01,9	00,0
250	<i>Mo-V-O</i>	96,6	03,4	00,0
	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	100	00,0	00,0
	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	93,4	6,6	00,0
	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>	98,5	1,5	00,0
300	<i>Mo-V-O</i>	94,2	5,8	00,0
	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	100	00,0	00,0
	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	100	00,0	00,0
	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>	98,7	1,3	00,0

II. 2.1. Effet de la température sur la conversion du 2-propanol.

- ✓ Tout d'abord, on ne note aucune activité catalytique, vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol, à des températures inférieures à 100°C. La conversion de l'isopropanol

commence à partir 100°C mais reste cependant très faible en parfait accord avec les observations de la littérature [31, 32].

- ✓ Sur l'ensemble des catalyseurs étudiés (tableau 5-2), la conversion de l'isopropanol augmente rapidement avec la température et peut atteindre la valeur de 100% à 250°C. Ce résultat est vraisemblablement dû à l'activation des sites acides de surface quand la température augmente.
- ✓ Paradoxalement, entre 100 et 150°C, le catalyseur de base Mo-V-O développe une activité de surface plus importante, comparé aux autres solides Mo-V-Me-Pd-O. Sur ce catalyseur, la conversion du 2-propanol augmente rapidement, elle passe de 11.8 à 85.8%. À la température T=150°C, les catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O présentent tous, une activité similaire peu élevée (entre 27 et 29%). À cette température, l'élément métallique « Me » et les traces de palladium ne semblent avoir aucune influence sur l'activité de surface.
- ✓ À partir de 200°C, les propriétés de surface des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O, vis-à-vis de la transformation de l'isopropanol, deviennent pratiquement analogues à celles du solide de référence Mo-V-O.

II. 2. 2. Effet de la température sur la sélectivité.

De manière générale, dans tout le domaine de températures étudié (100-300°C), l'isopropanol subit essentiellement une déshydratation en propène et en DIPE. Sur nos échantillons, la réaction de déshydrogénation en acétone est observée seulement à basses températures (100-150°C). Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature [33] qui stipulent que l'acétone est obtenue en général aux températures inférieures à 200°C.

- ✓ Dans le domaine de températures 100-150°C, la transformation du 2-propanol conduit à la formation du DIPE, du propène et de l'acétone. Les propriétés acido-basiques des catalyseurs dépendent de la température. À 100°C, l'éther constitue le produit principal de la réaction traduisant une faible acidité de surface. Quand la température augmente de 100 à 150°C, la proportion de propène dépasse largement celle de l'éther indiquant une augmentation de la force des sites acides. Les propriétés acides les plus faibles sont observées pour les solides à base de tellure et d'antimoine (**Mo-V-O > Mo-V-W-Pd-O > Mo-V-Te-Pd-O > Mo-V-Sb-Pd-O**). L'acétone se forme en faibles proportions traduisant une faible activité basique des oxydes. Celle-ci varie dans le même sens que les propriétés rédox des éléments métalliques (**Mo-V-Te-Pd-O > Mo-V-Sb-Pd-O > Mo-V-W-Pd-O**). Les propriétés basiques/redox les plus prononcées sont observées en présence du tellure.
- ✓ Au delà de 150°C (entre 200 et 300°C), le propène devient majoritaire. Les proportions, observées sur les différents catalyseurs (comprises entre 94% et 100%), deviennent très proches indiquant ainsi une activation totale des sites acides de surface.

À 300°C, on observe un classement inverse des solides : $Mo-V-Te-Pd-O \approx Mo-V-Sb-Pd-O > Mo-V-W-Pd-O > Mo-V-O$. Les solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O semblent développer la plus forte acidité de surface. Dans ce domaine de température, la nature de l'élément métallique (Te, Sb, W) n'a pas un effet significatif sur la conversion de l'isopropanol et la sélectivité en propène.

Sur les figures 5-8 à 5-11, nous avons porté la variation de la conversion de l'isopropanol et des sélectivités en propène, DIPE et acétone en fonction de la température. Ces histogrammes montrent :

- ✓ A basses températures, les catalyseurs présentent une faible activité catalytique vis-à-vis du 2-propanol et une faible sélectivité en propène témoignant d'une faible activité acide. L'activité acide est due probablement, en grande partie, à la présence du molybdène puisque l'addition du tungstène, au catalyseur de base, entraîne une chute de l'acidité. En revanche, l'activité basique est certainement liée à la présence des éléments Te et Sb et à leur dispersion dans la phase lacunaire M2. En effet, la plus forte activité basique est observée sur le catalyseur à base de tellure riche en phase M2. Selon la littérature [34-44], les solides, contenant la phase M2 lacunaire sont des réservoirs d'hydrogène. Il a été révélé [32], sur des phases lacunaires, que la molécule H_2 se dissocie de manière hétérolytique sur un site de surface de type « $O^{2-}M^{n+}\square$ » (où, M = métal de surface et \square = lacune électronique) avec insertion d'une espèce hydrure dans la lacune tandis que le proton réagit avec un ion O^{2-} de surface pour former un groupement OH^- . Sous atmosphère d'isopropanol, la présence de tels sites est envisageable et l'isopropanol peut jouer un rôle similaire à celui de l'hydrogène. En effet, F. Delmaire a constaté, sur des systèmes oxydes à base de vanadium, une plus grande réductibilité avec une espèce hydrogène de l'isopropanol qu'avec une espèce hydrogène provenant de H_2 [45]. En accord avec les définitions de l'acidité de Lewis en décomposition de l'isopropanol [32], le site « $O^{2-}M^{n+}\square$ » peut être considéré comme une paire acide-base dans lequel la partie « $M^{n+}\square$ » joue le rôle de site acide et l'autre partie « O^{2-} », le rôle de l'espèce basique. En outre, l'ensemble « $O^{2-}M^{n+}\square$ » est également susceptible d'agir comme un système Redox en accord avec le mécanisme de type Mars et Van Krevelen. Cette propriété peut tout à fait justifier les propriétés déshydrogénantes de nos deux solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O [46].
- ✓ Quand la température augmente, les solides développent une forte activité acide. Il est actuellement admis que dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol et en général des alcools, la formation de l'oléfine se fait sur les sites acides forts et celle de l'éther sur les sites acides faibles [47]. Selon Y. Sakata et col. [48], ce phénomène, observé à haute température sur nos échantillons, pourrait être justifié par l'élimination de manière irréversible des espèces oxygène du réseau. Cette élimination peut engendrer une chute de la concentration superficielle des espèces O^{2-} basiques et une augmentation du nombre de lacunes (sites acides de Lewis) [48].

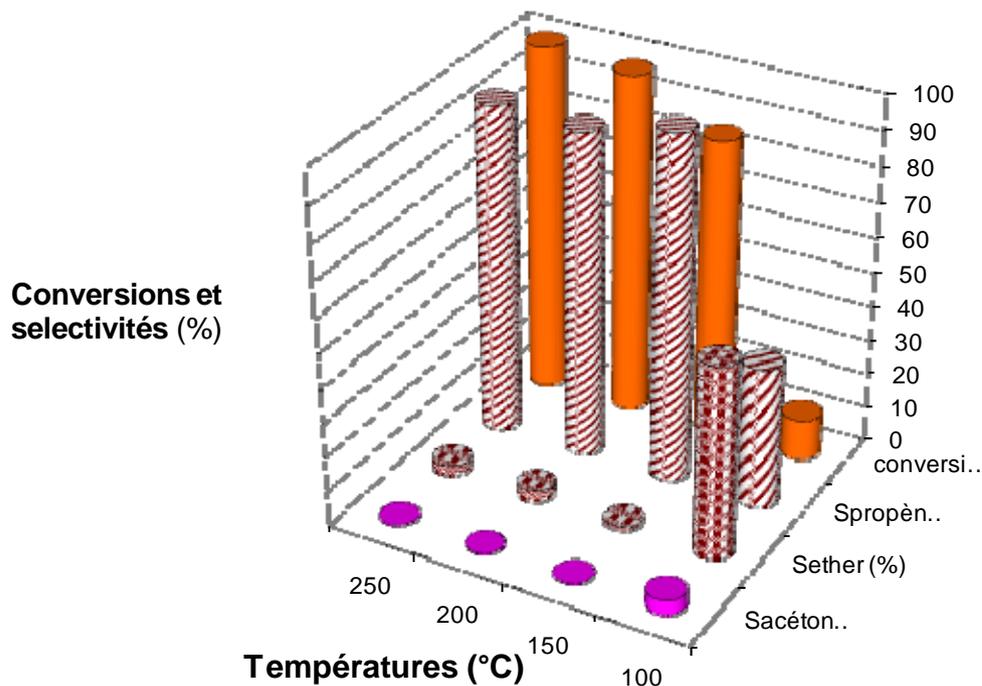


Figure 5-8: Variation de la conversion de l'isopropanol et des sélectivités en produits en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Mo-V-O.

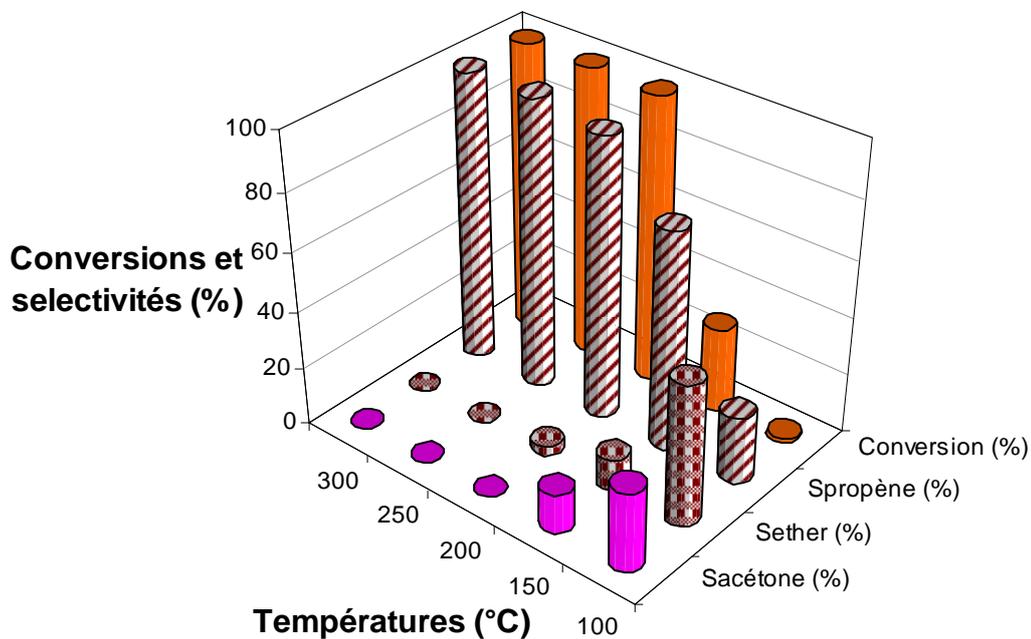


Figure 5-9: Variation de la conversion de l'isopropanol et des sélectivités en produits en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Mo-V-Te-Pd-O.

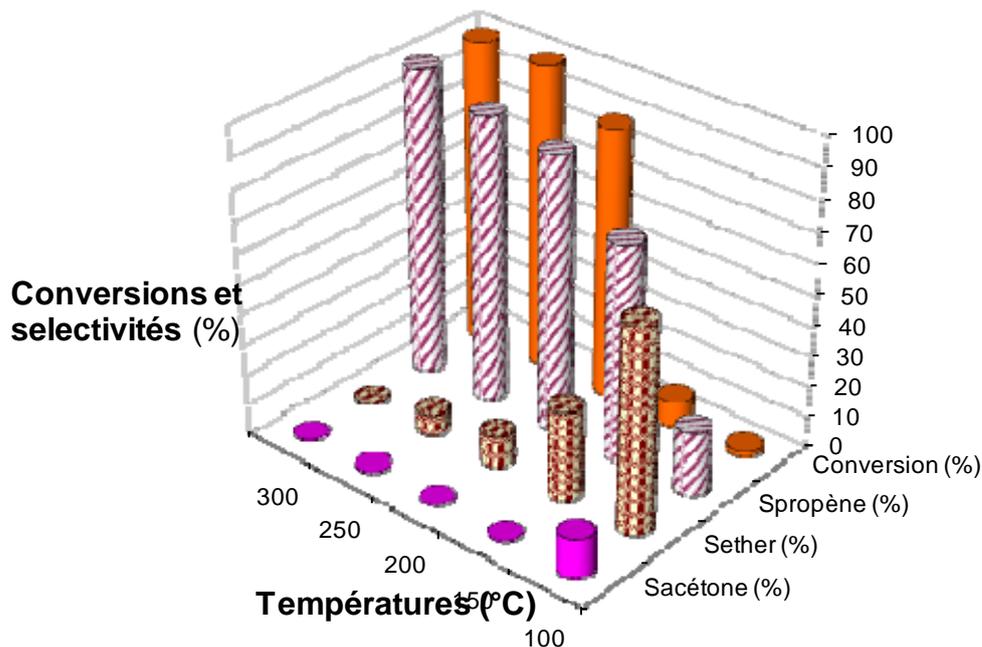


Figure 5-10: Variation de la conversion de l’isopropanol et des sélectivités en produits en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Mo-V-Sb-Pd-O.

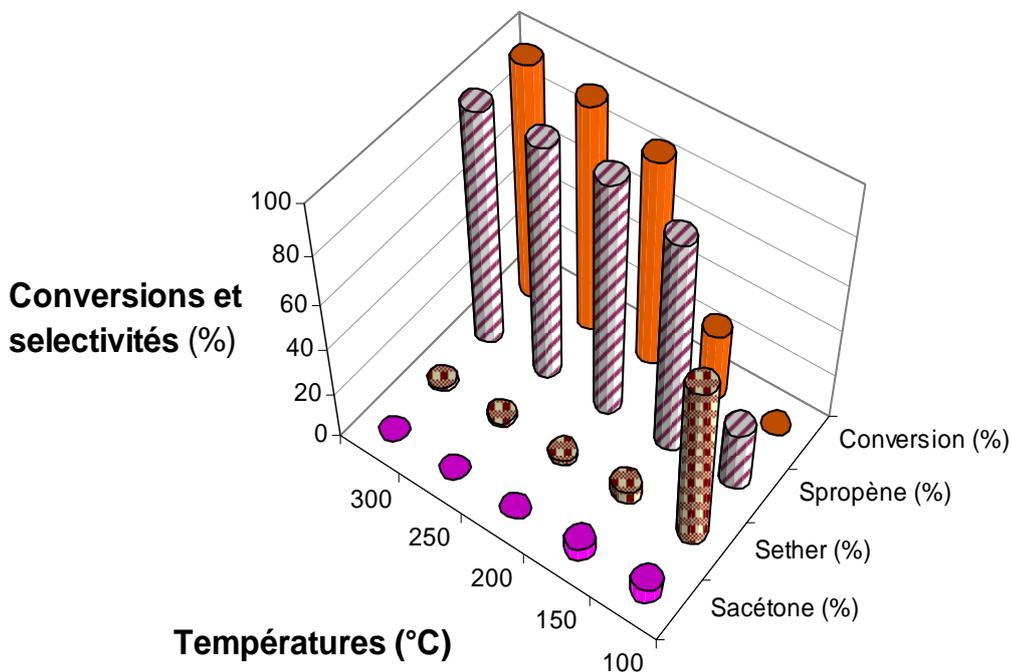


Figure 5-11 : Variation de la conversion de l’isopropanol et des sélectivités en produits en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Mo-V-W-Pd-O.

III. Mesure des activités catalytiques dans le reformage du méthane par CO₂ (RMC).

III.1. Généralités sur le procédé de reformage sec du méthane :

Le reformage sec du méthane, en présence de CO₂, est une réaction endothermique ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = +247 \text{ kJ/mol}$). Le domaine de températures, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorable, se situe au dessus de 645°C ($\Delta G_{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$) [22, 49], la température au voisinage de 650°C constituerait donc la limite thermodynamique pour l'activation du méthane.

Le bilan stoechiométrique de cette réaction (à 800°C) est décrit selon l'équation (1) suivante:



La composition du gaz de synthèse, produit au cours de cette réaction, devrait correspondre à un rapport H₂/CO égal à 1. La réaction (1) est souvent accompagnée par la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau décrite par l'équation suivante:



La contribution de celle-ci conduit à une conversion globale de CO₂ supérieure à celle de CH₄ et à une production de CO supérieure à celle de H₂. Le rapport H₂/CO obtenu est, dans ces conditions, inférieur à 1.

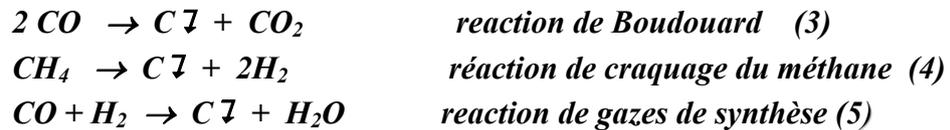
La réaction RMC présente un intérêt écologique, car elle consomme deux gaz polluants (CH₄ et CO₂) qui contribuent à l'effet de serre. Actuellement, les productions importantes d'hydrogène obtenu par cette réaction, participent à la conception de piles à combustible. L'intérêt de ces systèmes piles-H₂ réside dans la diversité des sources d'approvisionnements en hydrogène, y compris les énergies renouvelables.

En comparaison avec les réactions d'oxydation (H₂/CO=2/1) et de vaporeformage (H₂/CO=3/1) du méthane, le RMC a l'avantage de conduire à un faible rapport (H₂/CO=1) utilisables dans de nombreuses applications et procédés industriels tels que l'hydroformulation des oléfines et les réactions de carbonylation [50-54].

III. 2. Formation de carbone et désactivation des catalyseurs :

L'utilisation d'un excès d'agent oxydant CO₂ dans le RMC, permet de limiter la formation de carbone (coke) principale cause de désactivation des catalyseurs. Thermodynamiquement, la limitation de la formation de carbone est estimée à partir des rapports atomiques H/C et O/C dans la composition des réactifs. Plus ces rapports sont élevés et plus la formation de carbone est faible [55].

Tomishige et col. [56], ont trouvé, en se basant sur les calculs thermodynamiques, que le RMC forme plus de carbone que le vaporeformage (VRM). Ceci est dû au faible rapport H/C dans le mélange réactionnel. Le principal inconvénient de la réaction RMC, est donc, le risque d'une formation importante de carbone, principalement par la contribution des réactions de : (i) Boudouard, (ii) craquage du méthane, (iii) formation de l'eau à partir des gazes de synthèse.



La formation de carbone est un phénomène très complexe qui dépend de la surface des espèces métalliques présentes dans le catalyseur, de la taille des particules et de la densité électronique [57]. La formation de carbone peut être considérée comme un problème de sélectivité. Ce problème peut être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone.

Pour chaque analyse à 650°C, les bilans de carbones on été validés par analyse élémentaire chimique (effectuées au CNRS ; centre national de la recherche scientifique de France).

III. 3. Méthodes de calcul des conversions et rendements :

Pour les analyses des produits et réactifs, nous avons utilisé deux techniques :

- La spectrométrie de masse pour les composés argileux (3 et 10)%Me/Al-PILC.
- La chromatographie en phase gazeuse pour les oxydes Mo-V-Me-Pd-O.

Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés pour les calculs, sont:

- l'activité catalytique, évaluée par le pourcentage des conversions des réactifs.
- la sélectivité en gaz de synthèse (H₂+ CO).
- les rendements en produits H₂ et CO.
- la productivité en hydrogène.

✓ Conversion des réactifs :

Pour les deux méthodes d'analyse, la conversion (Conv %) est calculée de la manière suivante :

$$\text{Conv \%} = (n_{\text{CH}_4}^i - R \times n_{\text{CH}_4}^f) \times 100 / n_{\text{CH}_4}^i \dots\dots\dots(1)$$

$n_{\text{CH}_4}^i$ = nombre de moles du méthane en amont du réacteur.

$n_{\text{CH}_4}^f$ = nombre de moles du méthane en aval du réacteur.

Le facteur R est le rapport des teneurs molaires du gaz hélium (gaz inerte=IN) qui représente le diluant catalytique, il est déterminé selon:

$$R = C_{IN}^i / C_{IN}^f \dots\dots\dots(2)$$

C_{IN}^i =teneur molaire initiale du gaz inerte, mesurée à l'entrée du réacteur.

C_{IN}^f =teneur molaire finale du gaz inerte, mesurée à la sortie du réacteur.

Pour le gaz hélium, le facteur R est égal à 1.

✓ **Sélectivité en produits de la réaction :**

La sélectivité d'un produit gazeux ($S_{produit}$) dans la réaction, est calculée de la manière suivante:

$$S_{produit} = N_{produit} \times n_{produit} / (n_{CH_4}^i - R \times n_{CH_4}^f) \dots\dots\dots(3)$$

$N_{produit}$ = nombre d'atome de carbone dans la molécule du produit gazeux.

$n_{produit}$ = nombre de mole du produit gazeux.

R=1

✓ **Rendements en produits de la réaction :**

Le rendement $Rdt_{produit}$ en produit est défini selon l'équation:

$$Rdt_{produit} = (Conv \times S_{produit}) / 100 \dots\dots\dots(4)$$

$S_{produit}$ =sélectivité en produit (H_2 ou CO).

Conv= conversion en méthane.

III.4. Réactivité des systèmes catalytiques multiphasiques Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC.

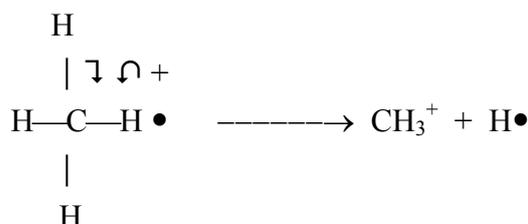
Les catalyseurs Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC (Me=Rh, Pd, Ni et Ce) ont été testés en reformage du méthane en présence du CO_2 dans les conditions expérimentales décrites ci-dessous. Nous avons suivi par spectrométrie de masse, l'évolution des performances catalytiques en fonction de la température et de la durée de la réaction.

Le spectrographe de masse consiste à ioniser par des électrons toute molécule « A » détectée à la sortie du réacteur catalytique. Celle-ci donnera après ionisation une entité « A^+ » ayant perdu un électron. On accélère alors ces espèces ioniques par un champ électrique qui seront ensuite déviées par un champ magnétique. La quantité déviée sera proportionnelle aux fragments m/e.

L'ionisation des molécules se fait dans la chambre du spectromètre. Celle-ci, en acier inoxydable, est maintenue sous un vide d'environ 6.10^{-7} mm de Hg. Ce vide est obtenu à

l'aide de pompes à diffusion d'huile et de pompes Turbo moléculaires. Un filament en rhénium (^{75}Re) émet des électrons par effet thermoélectronique. Ces électrons émis sont accélérés vers l'anode à l'aide d'une différence de potentiel pouvant généralement varier de 5 à 100 volts.

Dans le cas des molécules CH_4 (en aval du réacteur), après fragmentation et rupture de la liaison carbone-hydrogène, nous avons obtenu, sur les spectres de masse, des pics très intenses correspondants aux cations CH_3^+ générés selon la réaction :



Dans la réaction RMC, de très faibles quantités d'eau sont formés et sont observés à $m/e=18.16$. Ces molécules H_2O seraient certainement responsables de l'hydratation de certaines entités CH_3^+ , ce qui expliquerait l'observation, sur certains spectres de masse, de faibles traces de CH_3OH (pics faiblement intenses à $m/e=32.21$). La condensation de deux molécules CH_3OH , suivie d'une déshydratation, pourrait expliquer l'apparition, sur certains spectres, de pics de très faibles intensités à $m/e=27.25$ correspondants aux radicaux $[\text{CH}_2=\text{CH}_2] \bullet$.

Nous voyons apparaître sur l'ensemble des spectres, des pics intenses correspondant à CO_2 ; H_2 et CO respectivement à $m/e=44.28$, $m/e=2.25$ et $m/e=28.19$.

Dans le tableau 5-4, nous avons reportés les pics des différents fragments observés sur les spectres de masse.

Tableau 5-4 : Identification des pics moléculaires après ionisation, en consultant l'appendice de Hamming et Foster [58].

Formule brute des molécules obtenues	Masses réelles* (en g/mol)	Fragments m/e détectés par spectromètre	Identification des pics moléculaires (après ionisation)
CH_4	16.043	15.19	CH_3^+
CO_2	44.009	44.28	$\text{CO}_2^{\bullet+}$
H_2	2.016	2.25	$\text{H}_2^{\bullet+}$
CO	28.010	28.19	$\text{CO}^{\bullet+}$
H_2O	18.015	18.16	$\text{H}_2\text{O}^{\bullet+}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	26.04	27.25	$[\text{CH}_2=\text{CH}_2] \bullet$
CH_3OH	32.042	32.21	$\text{CH}_3\text{OH}^{\bullet+}$

*: données du classement Périodique.

L'acquisition des résultats se fait par un logiciel informatique qui donne les μ moles de fragments moléculaires les plus stables (CH_4 , CO_2 , H_2 et CO) en fonction du temps et température de la réaction.

III.4.1. Conditions opératoires de la réaction de reformage sec du méthane :

Les performances catalytiques des solides ont été évaluées dans un réacteur tubulaire en quartz et à lit fixe avec un fritté circulaire disposé à mi-hauteur du réacteur. Le mélange réactionnel utilisé est composé de $\text{He}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (dans un rapport : 80/10/10). Le débit total est fixé à 12 litres/h (200ml/min) et la vitesse spatiale (GHSV) est de 83h litres⁻¹g⁻¹. Pour des raisons pratiques, nous avons testé plusieurs charges catalytiques. Le but recherché est de déterminer la masse de catalyseur adéquate et adaptée au débit total de 12 litres/h. A l'issue de ces essais, la masse du catalyseur a été fixée à 500 mg (volume du catalyseur $\approx 0,6\text{ml}$). Le temps de contact et la masse du catalyseur sont maintenus constants. Le volume dans la boucle d'injection est de 1cm³.

III.4.2. Comportement du réacteur vide (Test à vide) :

Nous avons effectué des tests à blanc (sans catalyseur) pour tester l'activité du réacteur qui viendrait éventuellement s'ajouter à l'activité intrinsèque du catalyseur. Le test est réalisé, dans les conditions de la réaction : entre 500 et 800°C (montée de température = 5°/min), sous un mélange réactionnel composé de 20% ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) dilué dans 80% He. Le test s'est avéré négatif, nous n'observons aucune activité catalytique en l'absence de catalyseur.

III.4.3. Résultats des mesures d'activité :

L'influence de la température, de la composition du catalyseur et de la durée de la réaction a été examinée:

- L'effet de la température : les tests ont été réalisés à différentes températures comprises entre 550°C et 700°C. Pour chaque température, on utilise une nouvelle charge de catalyseur. Le catalyseur, placé sous mélange réactionnel, est soumis à une montée en température de 5°C/min.
- L'effet de la composition du catalyseur : la nature de l'élément métallique (Rh, Pd, Ni, Ce) ainsi que son pourcentage massique ont été examinés.
- L'influence de la durée de la réaction : ce paramètre a été examiné à la température de 650°C.

III.4.3.a/ Influence de la température de réaction sur les performances des catalyseurs

Les résultats de la réactivité, obtenus sur l'ensemble des catalyseurs dans le domaine de températures 550-700°C, sont donnés dans le tableau 5-5.

Pour les catalyseurs 10%Ni/Al-PILC, 3%Ni/Al-PILC, 3%Pd/Al-PILC et 3%Ce/Al-PILC, seuls les résultats des tests de réactivité, menés à 650 et à 700°C, seront exposés.

Pour ces catalyseurs, l'activation du méthane, en présence de CO₂, devient très intéressante au delà de la température 645°C (considérée comme étant la limite thermodynamique pour l'activation du méthane).

Tableau 5-5 : Résultats obtenus en RMC pour les solides Al-PILC et (3 et 10)%Me/Al-PILC (les résultats sont calculés en fin de réaction).

Catalyseur & température des tests (°C)	Conversion CH ₄ (%) en fin de réaction	Conversion CO ₂ (%) en fin de réaction	Rapport Conv.-CH ₄ / Conv.-CO ₂	Rendement en H ₂ (%)	Rendement en CO (%)	Rapport H ₂ /CO	%C* de coke à 650°C	%H* à 650°C
Al-PILC	550	12.8 (550)	17.9 (550)	0.71 (550)	0.5 (550)	0.05 (550)	0.33	0.25
	600	29.5 (600)	25.8 (600)	1.15 (600)	2.0 (600)	0.08 (600)		
	650	28.4 (650)	45.2 (650)	0.63 (650)	1.7 (650)	0.07 (650)		
	700	33.1 (700)	46.7 (700)	0.7 (700)	1.5 (700)	0.09 (700)		
3% Rh/Al-PILC	550	63.5 (550)	66.8 (550)	0.95 (550)	19.9 (550)	0.65 (550)	0.12	0.42
	600	72.2 (600)	77.9 (600)	0.94 (600)	28.9 (600)	0.96 (600)		
	650	88.2 (650)	91.5 (650)	0.96 (650)	28 (650)	0.82 (650)		
	700	98.7 (700)	99 (700)	1.0 (700)	43.5 (700)	1.0 (700)		
10% Ni/Al-PILC	650	84.5 (650)	83.5 (650)	1.0 (650)	38.9 (650)	0.87 (650)	25.58	0.29
	700	91.2 (700)	90.3 (700)	1.09 (700)	48.7 (700)	0.8 (700)		
3% Ni/Al-PILC	650	30.8 (650)	38 (650)	0.8 (650)	10 (650)	0.55 (650)	0.62	0.20
	700	47.7 (700)	46.9 (700)	1.0 (700)	16.0 (700)	0.6 (700)		
3% Pd/Al-PILC	650	47.9 (650)	58.7 (650)	0.81 (650)	23.1 (650)	0.55 (650)	0.16	0.28
	700	41.2 (700)	43.9 (700)	0.93 (700)	2.0 (700)	0.06 (700)		
3% Ce/Al-PILC	650	17.8 (650)	20.6 (650)	0.86 (650)	2.2 (650)	0.06 (650)	0.17	0.89
	700	18.7 (700)	21.9 (700)	0.85 (700)	1.5 (700)	0.07 (700)		

* : analyse élémentaire (CNRS) effectuée sur les échantillons après réaction RMC à 650°C.

Nous allons commenter l'influence de la température (tableau 5-5) comme suit :

▪ **Influence de la température sur la conversion du CH₄ :**

La conversion du méthane augmente avec la température de réaction sur l'ensemble des catalyseurs à l'exception du catalyseur à base de palladium 3%Pd/Al-PILC. En effet, sur ce catalyseur, la conversion du méthane subit une légère diminution (de 47.9 à 41.2%) quand la température de réaction augmente de 650 à 700°C. Nous avons attribué cette baisse de l'activité à une légère désactivation du catalyseur (aux températures supérieures à la limite thermodynamique 650°C). En accord avec les résultats de la littérature [59], la perte d'activité de ce catalyseur à 700°C, pourrait être liée au frittage des particules de Pd greffées et donc, à une perte de la surface active. En effet, selon les travaux de D. Ciuparu et col. [59], plus la température de réaction est élevée, plus les particules de palladium ont tendance à s'agglomérer conduisant à une perte de l'activité catalytique.

Paradoxalement, le support Al-PILC présente une activité catalytique non négligeable mais qui reste cependant inférieure, dans l'ensemble, à celle des catalyseurs. Ceci pourrait être justifié par la grande surface spécifique (229m²/g) et par la présence des piliers d'aluminium (accessibles au mélange réactionnel) et du fer octaédrique présent dans les feuillets. Le fer favoriserait l'adsorption dissociative du méthane (c.f. TPR, § II.10, chapitre 4).

▪ **Influence de la température sur la conversion de CO₂ et sur le rapport conv.CH₄/conv.CO₂ :**

Concernant l'évolution de la conversion de CO₂, en fonction de la température, nous constatons que celle-ci augmente rapidement au-delà de la température 600°C. A titre d'exemple, elle passe de 79.9% (à 600°C) à la valeur maximale de 99% (à 700°C) sur le catalyseur 3%Rh/Al-PILC.

Le catalyseur 3%Pd/Al-PILC fait toujours l'exception, en effet, la conversion de CO₂ diminue légèrement avec la hausse de la température de réaction.

Pour tous les catalyseurs, à l'exception du 10%Ni/Al-PILC, nous constatons que la conversion de CO₂ est légèrement supérieure à celle de CH₄. Le rapport conv.CH₄/conv.CO₂ est proche de la valeur théorique qui est égale à 1. Ceci est une indication que la réaction principale, ayant lieu au cours du test, est le RMC (cf. équation (1)).

▪ **Influence de la température sur la production de gaz de synthèse:**

Pour tous les catalyseurs, à l'exception de 3%Pd/Al-PILC et 3%Ce/Al-PILC, les rendements en H₂ et CO augmentent avec la température de réaction. Dans tous les cas, le rendement en monoxyde de carbone dépasse celui de l'hydrogène, impliquant la participation des réactions secondaires et ce quelle que soit la température de réaction.

Selon le rendement en hydrogène, déterminé à 650 et 700°C, les catalyseurs ont été classés comme suit :

Rdt.H₂ (650°C): *Al-PILC (1.7%) < 3%Ce/Al-PILC (2.2%) < 3%Ni/Al-PILC (10%) < 3%Pd/Al-PILC (23.1%) < 3%Rh/Al-PILC (28%) < 10%Ni/Al-PILC (38.9%).*

Rdt.H₂ (700°C): *Al-PILC ≈ 3%Ce/Al-PILC (1.5%) < 3%Pd/Al-PILC (2.0%) < 3%Ni/Al-PILC (16.0%) < 3%Rh/Al-PILC (43.5%) < 10%Ni/Al-PILC (48.7%).*

Le rendement en hydrogène semble dépendre plus de la nature de l'élément métallique que de la température. L'ordre d'activité des catalyseurs, pour la production de H₂, reste pratiquement inchangé lorsque la température passe de 650 à 700°C. Ainsi, les catalyseurs 3%Rh/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC restent les plus performants quand la température augmente, et l'activité du catalyseur au cérium (très proche de celle du support Al-PILC) reste la plus faible et ne subit pratiquement aucune évolution.

▪ **Influence de la température sur le rapport H₂/CO:**

La variation du rapport H₂/CO a été examinée en fonction de la température (tableau 5-5). La figure 5-12 illustre l'évolution du rapport entre 650 et 700°C pour tous les catalyseurs étudiés.

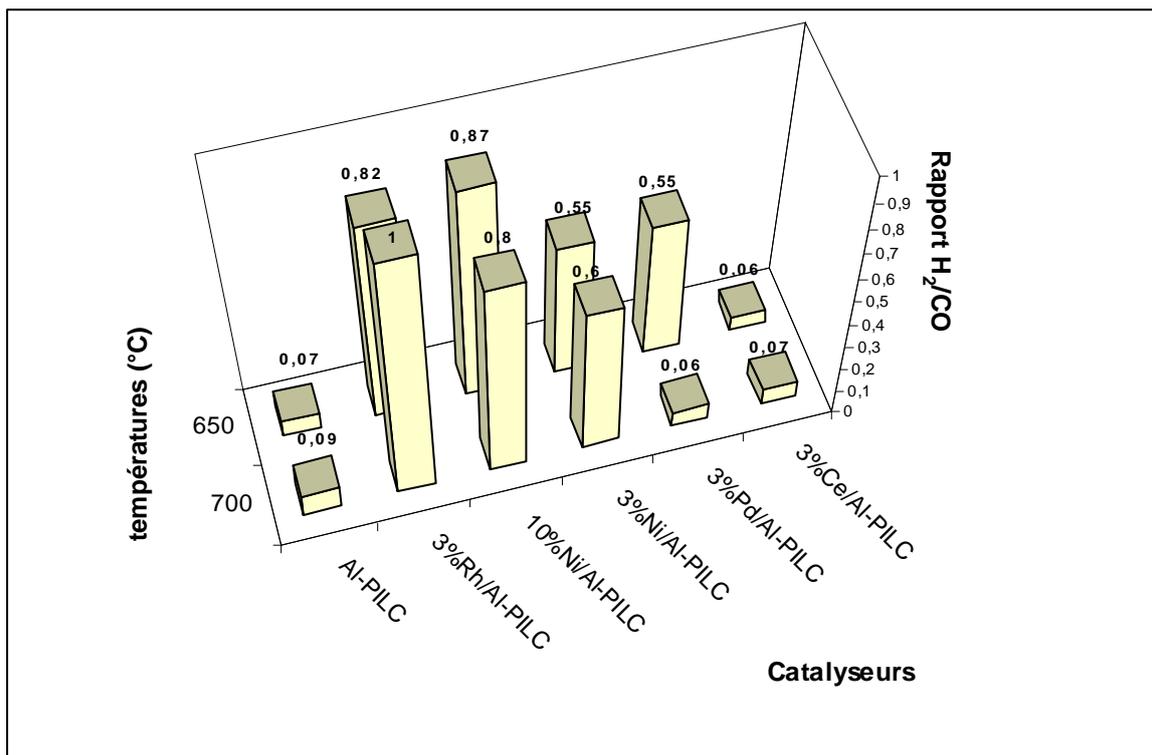


Figure 5-12 : Evolution du rapport H_2/CO en fonction de la température de réaction.

Le rapport H_2/CO subit une faible évolution quand la température augmente sauf pour le catalyseur au palladium. Pour tous les catalyseurs, excepté 3%Rh/Al-PILC, il est inférieur à la valeur théorique ($H_2/CO=1$). Cet écart, par rapport à la stœchiométrie de la réaction, peut impliquer la participation des réactions secondaires telles que la transformation de CO via la réaction de Boudouard ($2CO \leftrightarrow C + CO_2$), la réaction de décomposition du méthane ($CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$) et la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \equiv WGSR\text{-inverse}$). Cette dernière, qui tend à diminuer le rapport H_2/CO , semble la plus probable.

Selon les différentes valeurs du rapport H_2/CO , observées sur nos échantillons à 650 et 700°C, on peut distinguer deux régimes réactionnels (tableau 5-5):

- ✓ **Premier régime :** il correspond à un rapport $H_2/CO < 1$ pour lequel la production de CO est surélevée par rapport à celle de l'hydrogène ($Rdt.CO > Rdt.H_2$). Cette surproduction de CO peut avoir lieu via la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ qui accompagne généralement la réaction RMC. Sur nos solides, la très faible valeur du rapport H_2/CO , observée dans les conditions opératoires utilisées, peut être justifiée par une participation importante de cette réaction qui tend également à augmenter la conversion de CO_2 . Ceci va tout à fait dans le sens de nos résultats expérimentaux qui montrent une importante conversion de CO_2 .

- ✓ **Deuxième régime** : il est associé à un rapport H_2/CO égale ou très proche de la valeur théorique ($H_2/CO=1$) (enregistré sur les deux catalyseurs 3%Rh/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC) pour lequel le rendement de CO est égal ou très proche de celui de H_2 . Ce rapport est proche de celui des conversions ($conv.CH_4/conv.CO_2$). Dans ces conditions, la principale réaction, ayant lieu, est le RMC ; la contribution des réactions secondaires étant faible ou négligeable.

Pour le catalyseur 3%Rh/Al-PILC, les résultats, obtenus à 700°C (rapports $conv.CH_4/conv.CO_2=1$ et $H_2/CO=1$), sont ceux obtenus à l'équilibre thermodynamique, ils indiquent que le RMC est la réaction qui a lieu sur ce solide et que la contribution des réactions secondaires (citées précédemment) est négligeables. Par contre, pour 3%Pd/Al-PILC, la diminution rapide du rapport H_2/CO (de 0.55 à 0.06), quand la température augmente de 650 à 700°C, traduit une faible stabilité des propriétés de surface de ce solide. Pour ce dernier, la diminution de H_2 peut impliquer la participation de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$).

A cause de la présence de coke, observé sur l'ensemble de nos échantillons, on ne peut exclure les réactions secondaires qui tendent à produire, par craquage, du carbone de surface (la réaction de Boudouard : $2CO \leftrightarrow C+CO_2$ et du craquage du méthane : $CH_4 \leftrightarrow C+2H_2$).

Dans le cas de l'échantillon 10%Ni/Al-PILC, qui produit la quantité de coke optimale (25%), la réaction de Boudouard, qui tend à diminuer la conversion de CO_2 , n'est pas la réaction prédominante. Par contre le craquage du méthane qui tend à augmenter la conversion de CH_4 (devient légèrement supérieure à celle de CO_2) expliquerait mieux nos résultats. Ainsi les deux réactions secondaires que nous avons retenues sont:

- $CH_4 \leftrightarrow C+2H_2$ (tend à produire du coke)
- $CO_2+H_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$ (tend à équilibrer le rapport H_2/CO)

III.4.3.b/ Comparaison des activités des catalyseurs en fonction de la nature de l'élément métallique:

Les résultats révèlent globalement que, la conversion du méthane augmente après le greffage covalent de l'argile par les éléments métalliques Rh, Pd, Ni (tableau 5-5). Ce résultat rejoint plusieurs travaux de la littérature obtenus sur des catalyseurs supportés sur des argiles intercalées [60, 61].

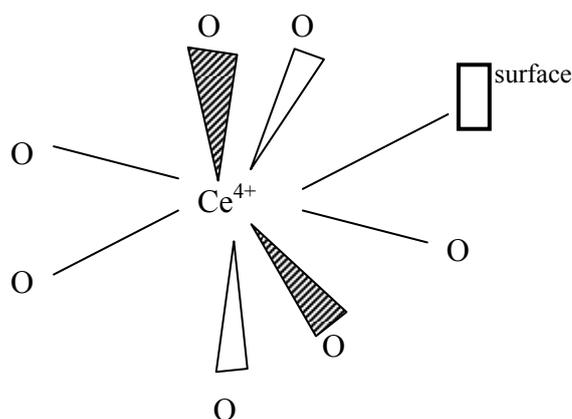
Afin de faciliter la comparaison entre les différents catalyseurs, nous avons choisi la température de 650°C qui correspond à la limite thermodynamique pour l'activation du méthane (c.f équations (1) et (2), § III.1). Les différentes conversions en méthane à cette température ont conduit au classement suivant :

Conv. CH₄ (650°C): **88.2% (3%Rh/Al-PILC) > 84.5% (10%Ni/Al-PILC) > 47.9% (3%Pd/Al-PILC) > 30.8% (3%Ni/Al-PILC) > 28.4% (Al-PILC) > 17.8% (3%Ce/Al-PILC)**

L'échantillon Al-PILC présente en RMC une conversion de 28.4% à la température 650°C. Cette activité, relativement importante, pourrait être expliquée par : **(i)** la présence, dans les couches silicatées de la montmorillonite, des espèces actives Fe³⁺ en position octaédriques, **(ii)** une augmentation de la mésoporosité (à température élevée) suite à l'augmentation des sites acides de Lewis. Ces hypothèses sont confortées par les données de la littérature [24, 26, 62, 63]. La conversion de CH₄ dépend de la nature chimique de l'élément métallique greffé :

– La supériorité de l'échantillon 3%Rh/Al-PILC, avec 88.2% de conversion de CH₄, pourrait s'expliquer par une grande aire spécifique (79 m²/g) qui permet une meilleure dispersion du rhodium sur le support Al-PILC. Pour justifier l'excellente activité de ce catalyseur, nous retenons aussi : **(i)** la nature chimique de l'élément Rh (métal noble très actif en catalyse et bon conducteur électrique), **(ii)** sa bonne réductibilité (cf. § II. 10, chapitre 4), **(iii)** sa faible sensibilité à l'empoisonnement par le coke (tableau 5-5). La plus faible proportion de carbone inactif est en effet observée sur ce catalyseur (0.12%).

– De tous les catalyseurs greffés, le catalyseur 3%Ce/Al-PILC est le moins actif malgré une aire spécifique importante (81 m²/g). Ce résultat, comparé à celui obtenu sur l'échantillon 3%Rh/Al-PILC, indique qu'une bonne surface spécifique n'est pas un paramètre suffisant pour avoir une bonne activité catalytique. Ces deux catalyseurs, possédant des surfaces spécifiques élevées et quasi-égales (81m²/g pour 3%Ce/Al-PILC contre 79m²/g pour 3%Rh/Al-PILC), présentent des activités très différentes. La faible activité du solide 3%Ce/Al-PILC à 650°C (17.8% contre 88.2% pour 3%Rh/Al-PILC) pourrait être associée à sa faible réductibilité (cf. § II. 10, H₂-TPR, chapitre 4) et également aux propriétés particulières des éléments de la famille des lanthanides. Il est vrai que le cérium est bien connu pour son aptitude à incorporer facilement l'hydrogène, présent dans un mélange réactionnel, pour former des hydrures. Sa réduction par H₂ conduit à la formation d'une série continue d'hydrures, selon l'équation [32] : $CeO_2 + (x/2)H_2 \rightarrow CeO_2H_x$ (avec $2 \leq x \leq 3$). Cette réduction se fait sur un site de type « O²⁻-Ce⁴⁺-□^{surface} », représenté par le schéma suivant [32] :



\square^{surface} : défaut ou lacune de surface

O : est l'oxygène de réseau (O^{2-})

La mobilité électronique de surface et la chimisorption de l'hydrogène gazeux conduit certainement au site réduit « $OH^- - Ce^{3+} - \square^{\text{surface}} - H$ » avec formation d'une espèce hydrure localisée dans une lacune anionique et la formation d'un groupement OH^- à partir d'une espèce H^+ et d'un ion O^{2-} du réseau [32]. Par analogie à la dissociation hétérolytique de H_2 , le RMC est envisagé sur les sites de type « $O^{2-} - Ce^{4+} - \square^{\text{surface}}$ » avec rupture hétérolytique de deux liaisons C-H de l'hydrocarbure CH_4 . Ce processus hétérolytique de CH_4 implique aussi la formation d'une espèce hydrure et la formation d'un groupement OH^- pour les sites réduits de type « $OH^- - Ce^{3+} - \square^{\text{surface}} - H$ ». À la différence du traitement H_2 -TPR, la réaction RMC (sous CO_2 et CH_4) doit prendre en compte la réoxydation du catalyseur par CO_2 . Celle-ci intervient probablement par l'intermédiaire des espèces hydrures réagissant instantanément avec CO_2 . En conclusion, nous pensons que la réduction du 3%Ce/Al-PILC, sous RMC, formerait des sites d'hydrures qui empêchaient l'activation des molécules CH_4 au cours du temps, et puisque la réaction est soumise à un cycle d'oxydoréduction sur plusieurs sites, ceci pourrait ainsi expliquer la faible activité du 3%Ce/Al-PILC par rapport au support Al-PILC. En matière de formation d'hydrures à la surface d'un matériau au cérium, nos analyses élémentaires, effectuées sur le catalyseur 3%Ce/Al-PILC à 650°C (tableau 5-5), vont tout à fait dans le sens des résultats de la littérature [64]. Elles ont révélé, pour 3%Ce/Al-PILC, la plus forte proportion en hydrogène ($H\% = 0.89\%$) par rapport aux autres catalyseurs.

– Pour les échantillons contenant le nickel, on note une augmentation de l'activité catalytique (de 30.8 à 84.5%) quand la teneur de la phase active augmente de 3 à 10% en masse. La différence d'activité, entre les deux solides, est probablement due à la contribution de la réaction de craquage du méthane avec formation de coke.

Concernant la formation de carbone, les pourcentages, observés sur nos catalyseurs à 650°C (tableau 5-5), sont similaires à ceux obtenus dans la littérature (à la même température) [64-71]. Les proportions de coke, observées sur nos échantillons, dépendent de la nature de l'élément métallique greffé. La formation de coke est favorisée en présence du nickel, connu pour être l'un des métaux le plus cokant. La plus forte proportion est observée sur le catalyseur le plus chargé en nickel 10%Ni/Al-PILC (environ de 25% contre 0.62% pour 3%Ni/Al-PILC). D'après les données de la littérature [22, 65, 72] plus l'oxyde de nickel est libre (en faible interaction avec la structure du support) plus la formation de carbone est favorisée dans les réactions de reformage du méthane. Pour notre part, nous pensons que le nickel, dans le catalyseur 10%Ni/Al-PILC, est en faible interaction avec la surface latérale de Al-PILC (c.f. figure 4-11 §II.1d., chapitre 4). Par ailleurs, nous avons montré, par MEB, que le catalyseur 10%Ni/Al-PILC, comparé à 3% Ni/Al-PILC, se présente sous forme de grosses particules responsables de la formation du carbone inactif [65].

III.4.3.c/ Stabilité des performances des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC en fonction du temps.

La stabilité des propriétés catalytiques des solides, en fonction du temps, a été examinée à $T=650^{\circ}\text{C}$ dans les conditions décrites précédemment. Le catalyseur est préalablement soumis à un conditionnement sous mélange réactionnel pendant environ 30 minutes. L'analyse des produits et réactifs est effectuée, à l'aide d'un spectromètre de masse, environ toutes les 6 minutes. Les résultats de cette étude sont illustrés sur les figures 5-13 à 5-18. Sur chaque figure, nous avons porté l'évolution des conversions de CH_4 , de CO_2 et celle du rapport H_2/CO en fonction de la durée du test.

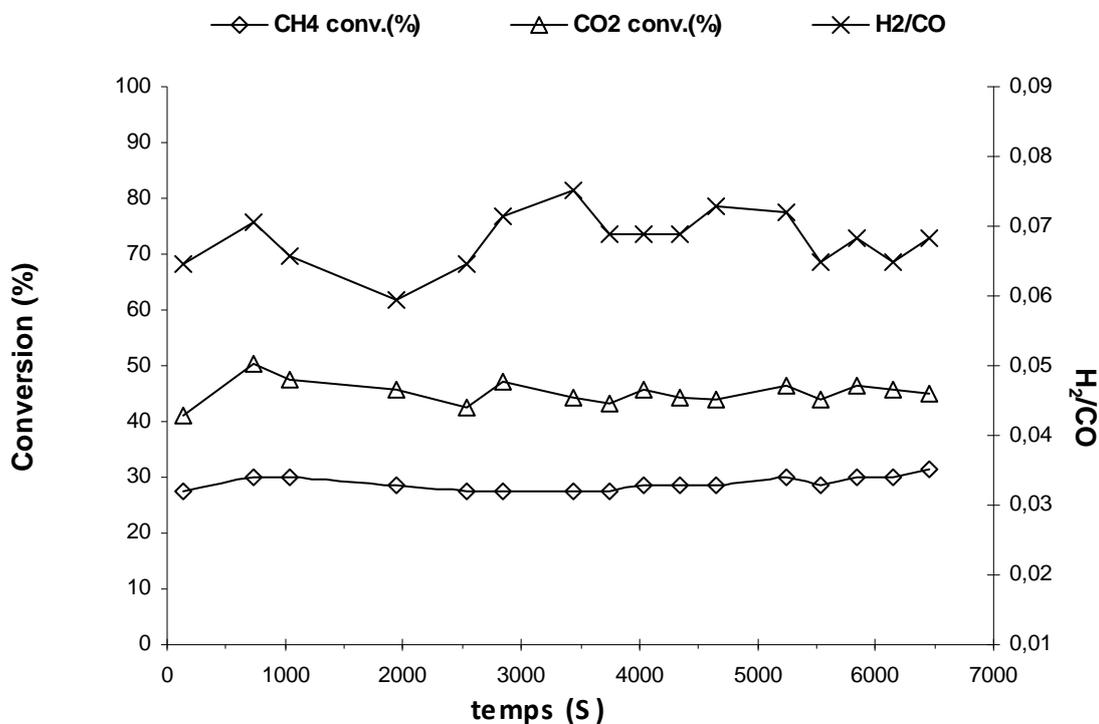


Figure 5-13 : Evolution des conversions de CH_4 et CO_2 et du rapport H_2/CO en fonction du temps sur le catalyseur Al-PILC ($T_r=650^{\circ}\text{C}$).

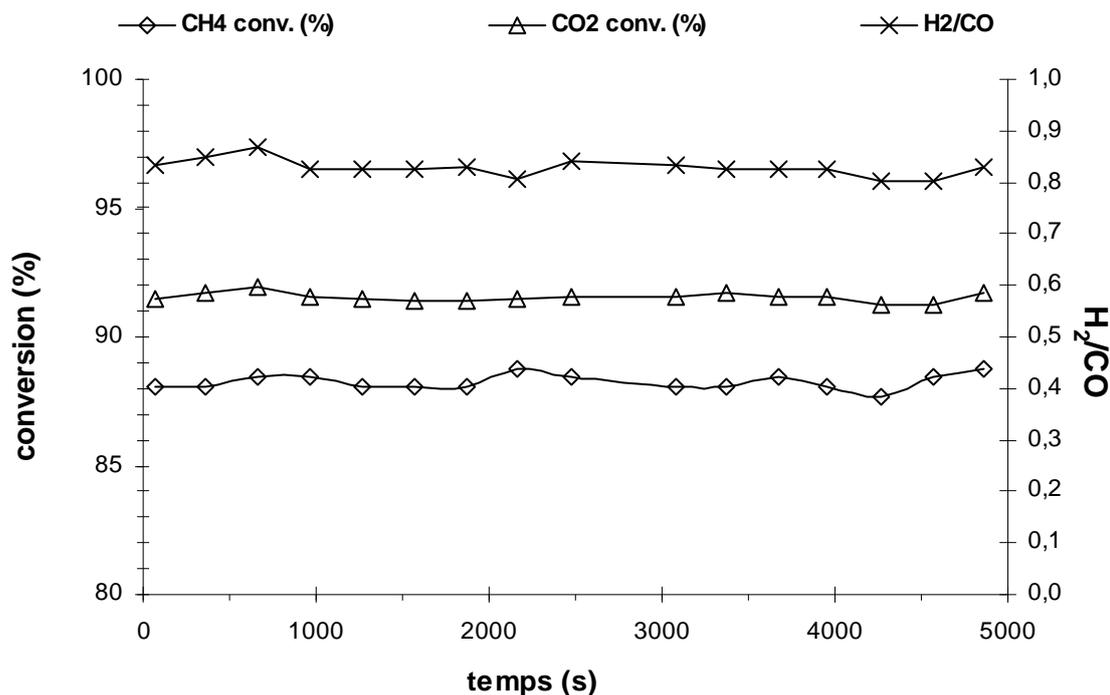


Figure 5-14 : Evolution des conversions de CH₄ et CO₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps sur le catalyseur 3%Rh/Al-PILC (Tr=650°C).

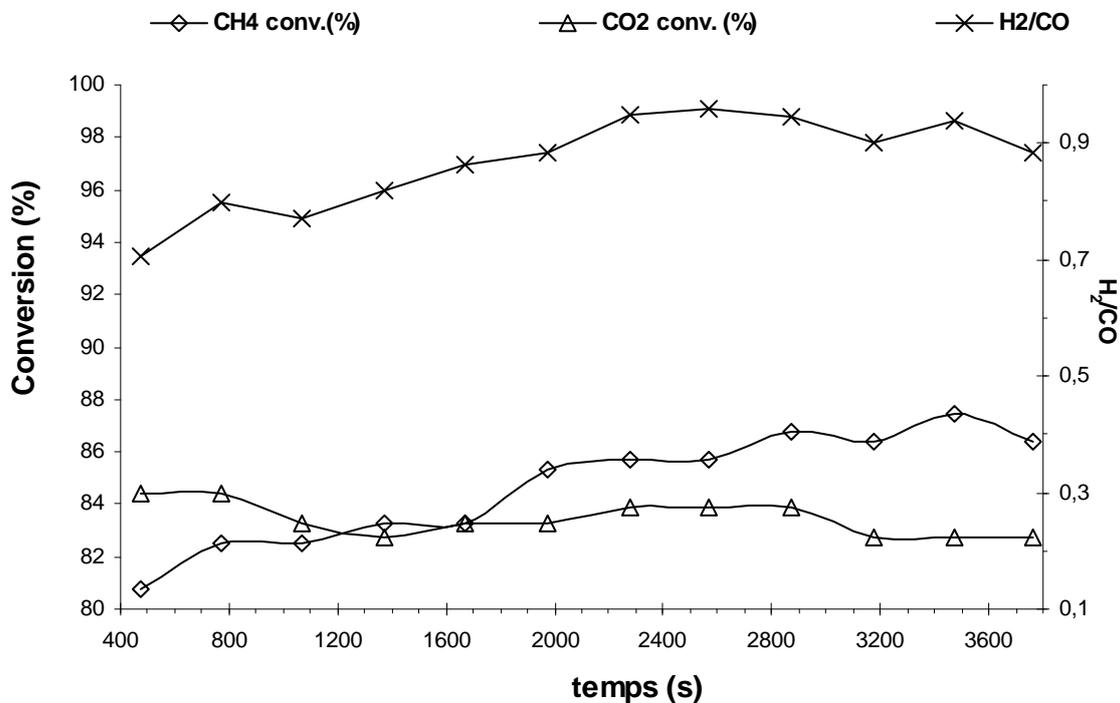


Figure 5-15: Evolution des conversions de CH₄ et CO₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps sur le catalyseur 10%Ni/Al-PILC (Tr=650°C).

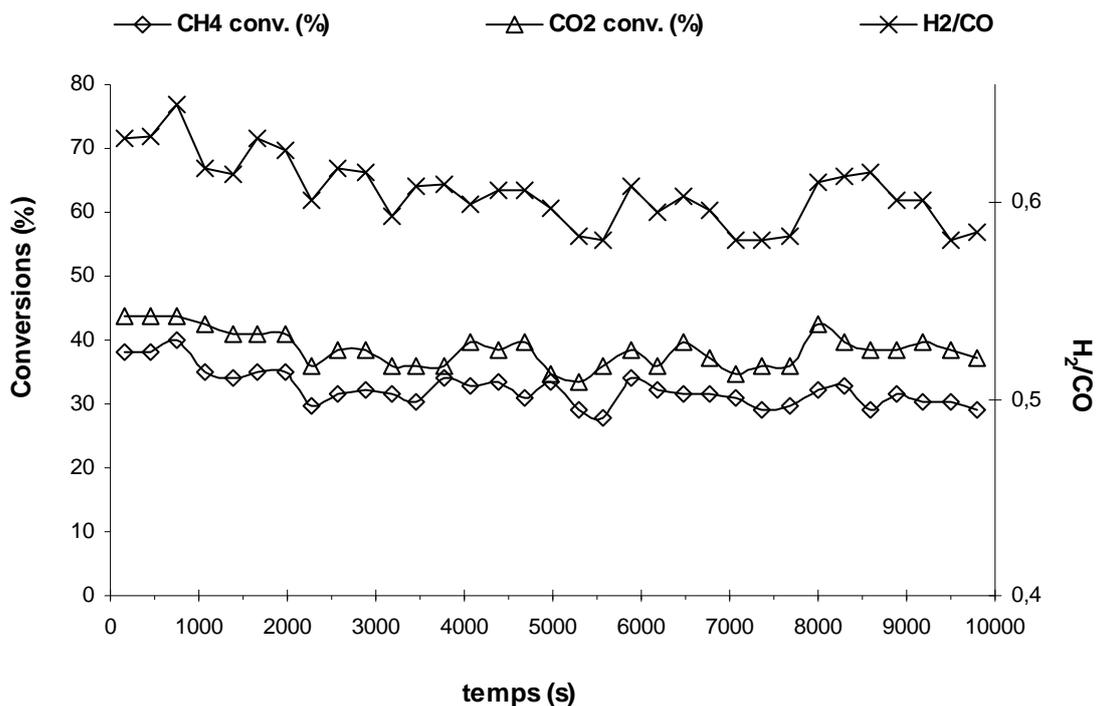


Figure 5-16: Evolution des conversions de CH₄ et CO₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps sur le catalyseur 3%Ni/Al-PILC (T_r=650°C).

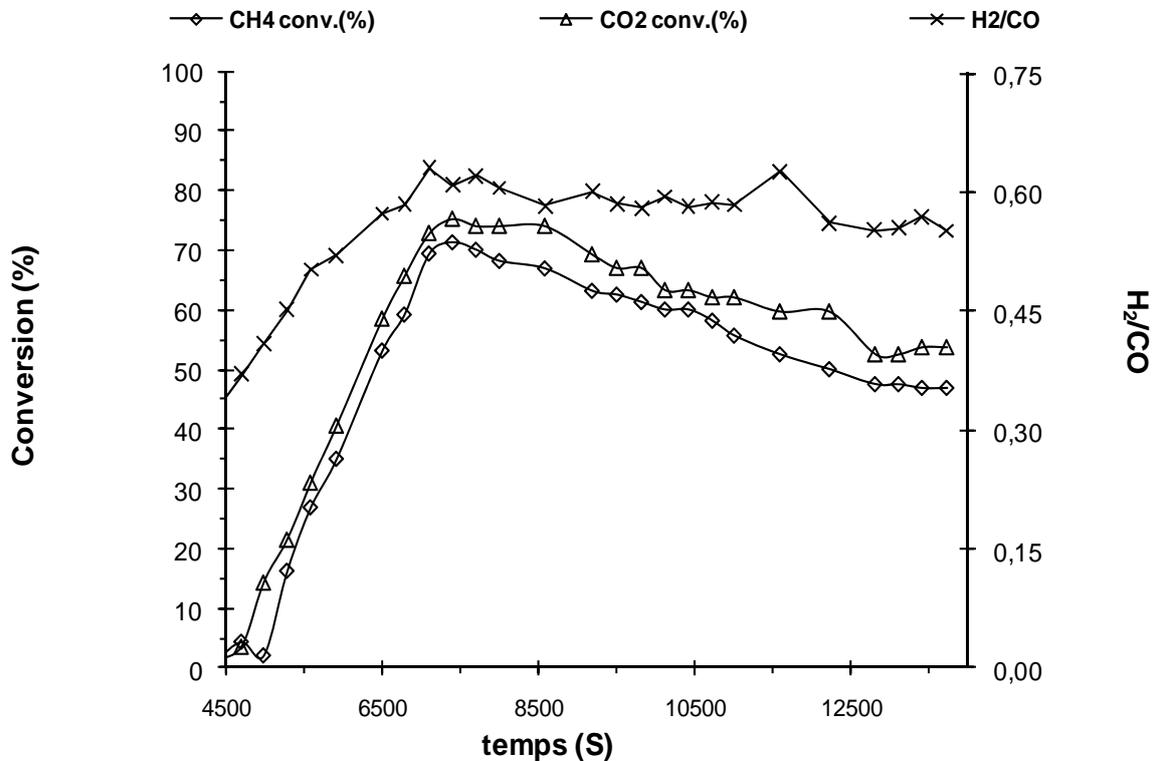


Figure 5-17: Evolution des conversions de CH₄ et CO₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps sur le catalyseur 3%Pd/Al-PILC (T_r=650°C).

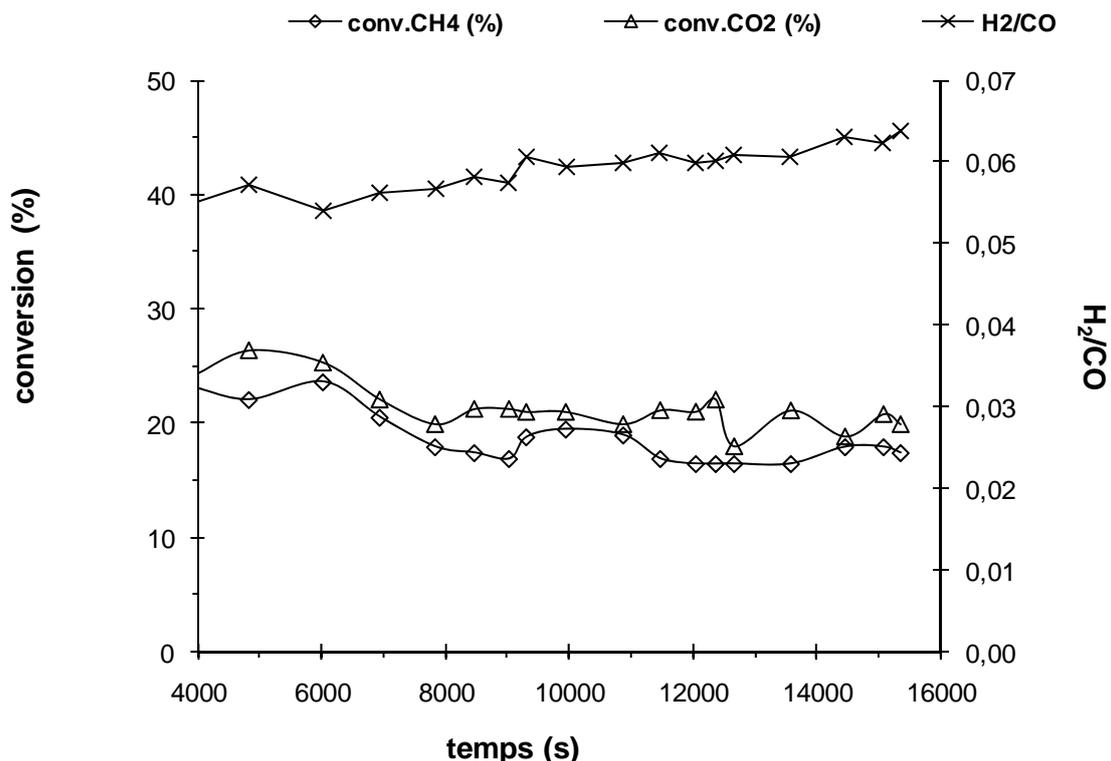


Figure 5-18: Evolution des conversions de CH₄ et CO₂ et du rapport H₂/CO en fonction du temps sur le catalyseur 3%Ce/Al-PILC (Tr=650°C).

D'après ces figures, aucun des catalyseurs étudiés ne subit une désactivation totale dans nos conditions de travail. Ceci est probablement lié, en partie, à la présence d'un support de grande surface spécifique tel que Al-PILC (S_{BET} supérieure à 200m²/g). Il favorise une bonne dispersion de la phase active en empêchant le frittage.

La meilleure stabilité des performances catalytiques est observée sur le solide à base du rhodium (figure 5-14). La conversion du méthane et celle de CO₂ restent pratiquement constantes après environ 02 heures de fonctionnement sous mélange réactionnel. On note que le rapport H₂/CO reste constant au cours du temps.

La faible stabilité du catalyseur 10%Ni/Al-PILC (figure 5-15), comparée à celle de 3%Ni/Al-PILC (figure 5-16), est, à notre avis, due principalement à la forte proportion de coke formée au cours de la réaction (25% contre 0.62%). Sur ce catalyseur, l'augmentation de la conversion du méthane, dans les premiers instants du test, pourrait s'expliquer par une réduction partielle du nickel sous le mélange réactionnel. Le nickel métallique (Ni⁰) est l'espèce active en RMC, il est le siège de l'adsorption dissociative du méthane produisant de l'hydrogène et des espèces de carbone chimisorbées.

La plus faible stabilité est observée sur le catalyseur 3%Pd/Al-PILC (figure 5-17). Les conversions maximales sont atteintes après 1,8 heure de RMC, puis une faible chute des performances catalytiques est observée au delà de ce temps. Cette faible diminution des performances, est probablement due soit à :

- ✓ une saturation de la surface, provoquée par la l'adsorption/désorption au cours du temps de CH₄ et CO₂. En effet, selon Yang-guang Chen et col. [73], en présence d'un catalyseur au palladium, la saturation de la surface (chute des performances) est causée par la réduction du CO₂ chimisorbé à la surface, selon le mécanisme:



- ✓ Une réaction au cours du temps, entre l'eau (produit secondaire) et les espèces actives de palladium. En effet, A. Udea et col. [74] ont observé un effet inhibiteur de l'eau sur des catalyseurs au palladium, ce phénomène est expliqué par l'adsorption dissociative de l'eau sur les mêmes sites d'adsorption que CH₄ et CO₂, entraînant ainsi la chute des performances catalytiques.

IV. Réactivité en RMC des systèmes catalytiques multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O.

Les catalyseurs Mo-V-W-Pd-O, Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O, ont été testés dans le reformage sec du méthane. Le tableau 5-7 présente les résultats obtenus.

Les performances catalytiques des Mo-V-Me-Pd-O, ont été évaluées dans un réacteur en quartz en forme « U » et dans les conditions suivantes :

- masse de catalyseur de 200 mg,
- composition du mélange réactionnel : CO₂/CH₄/N₂=6/6/88,
- débit total du mélange réactionnel (CH₄, CO₂, N₂) : 100 ml/min,
- temps de contact en hydrocarbure : 10 secondes,
- Températures de réaction : 600 et 700°C.

Tableau 5-7 : Performances catalytiques des catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O (Me=W, Te, Sb). Les teneurs de préparation respectées sont Me/Mo=0.12, V/Mo=0.2.

Catalyseurs	Conversion(%) du CH ₄ (T en °C)	Conversion(%) du CO ₂ (T en °C)	Rendement en H ₂ (T en °C)	Rendement en CO (T en °C)
Mo-V-W-Pd-O	0.75 (630)	1.24 (630)	0.09 (630)	0.76 (630)
	0.7 (650)	2.1 (650)	0.2 (650)	0.92 (650)
	0.94 (680)	2.64 (680)	0.7 (680)	2.4 (680)
	1.8 (700)	3.8 (700)	1.07 (700)	4.84 (700)
Mo-V-Te-Pd-O	6.4 (600)	4.95 (600)	0.0 (600)	1.9 (600)
	6.1 (630)	5.3 (630)	0.18 (630)	2.1 (630)
	5.4 (650)	3.94 (650)	0.24 (650)	2.4 (650)
	5.7 (680)	3.5 (680)	0.36 (680)	2.3 (680)
	6.7 (700)	5.5 (700)	1.0 (700)	4.6 (700)
Mo-V-Sb-Pd-O	3.9 (600)	3.1 (600)	0.0 (600)	1.8 (600)
	4.15 (630)	3.6 (630)	0.0 (630)	1.7 (630)
	4.5 (650)	4.22 (650)	0.0 (650)	2.13 (650)
	4.5 (680)	4.0 (680)	0.0 (680)	1.85 (680)
	3.8 (700)	3.8 (700)	0.0 (700)	1.1 (700)

L'examen de ces résultats montre :

- Les catalyseurs Mo-V-Me-Pd-O présentent, quelle que soit la nature de l'élément métallique Me, une très faible activité en RMC comparés aux catalyseurs argileux (3 et 10)%Me/Al-PILC. Les conversions en méthane (0.7-7%) et en dioxyde de carbone (1.25-6%) ainsi que les rendements en H₂ et CO restent très faibles. Ils présentent des conversions du méthane (0.7-7%) très faibles. Les conversions du dioxyde de carbone (1.25-6%) et des rendements en H₂ restent très faibles, quand la température augmente. Pour une même température de réaction, le catalyseur Mo-V-W-Pd-O est systématiquement le moins actif. Les performances catalytiques varient dans l'ordre suivant :

Mo-V-Te-Pd-O > Mo-V-Sb-Pd-O > Mo-V-W-Pd-O

- Les meilleures performances sont observées pour le catalyseur Mo-V-Te-Pd-O possédant la plus forte concentration en phase M2. La faible activité de Mo-V-W-Pd-O pourrait être liée à l'absence de la phase M2.

- Sur l'ensemble des oxydes, le rapport H₂/CO est très faible. Il reste inférieur à la valeur stœchiométrique (H₂/CO=1) et ce quels que soient le catalyseur et les conditions de températures utilisées. Cette valeur remarquablement faible (H₂/CO < 0.1) peut traduire une forte participation de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau :



En conclusion, l'activité catalytique de ces oxydes, dans le reformage du méthane par CO₂, est très insuffisante et inintéressante. Pour valoriser ces matériaux, nous avons étudié, dans le paragraphe suivant, leurs comportements électriques pour d'éventuelles applications dans d'autres réactions catalytiques ou dans le domaine de l'électronique.

V. Mesure de la Conductivité électrique (E.C) des catalyseurs

Mo-V-Me-Pd-O multiphasiques :

Pour apporter un complément d'informations sur les oxydes molybdo-vanado-métalliques dopés au palladium (Mo-V-Me-Pd-O), nous avons effectué, sur ces derniers, des mesures de conductivité électrique sous pression partielle d'oxygène. L'objectif est de déterminer le type de semi-conduction associé aux catalyseurs multiphasiques Mo-V-Me-Pd-O. De plus, les mesures de conductivité électrique constituent une méthode d'étude des interactions électroniques gaz-solide. Par conséquent, nous avons utilisé cette technique pour corréler les propriétés électriques et catalytiques des solides et en déduire éventuellement un mécanisme réactionnel. Les mesures ont été effectuées sur les solides Mo-V-Me-Pd-O (Me=Te, Sb, W).

Par l'étude de la conductivité électrique (notée « E.C »), nous pouvons obtenir des informations sur : **(i)** la nature des défauts structuraux de surface, **(ii)** l'existence des espèces oxydantes, telles espèces ioniques d'oxygène adsorbé et anions superficiels actifs **(iii)** la nature de la phase active dans la réaction catalytique (impliquant des processus redox entre les réactifs et le solide catalytique). Le comportement électrique des catalyseurs est en général fonction de la température et de la pression d'oxygène.

Les catalyseurs ont été testés sur le montage (décrit dans le chapitre 2) réalisé par le Dr. Edouard Capoen de l'Université USTL de Lille (unité UCCS) [75]. Nous avons effectué une mesure E.C sous oxygène dans l'intervalle de température 25°–650°C. La température varie proportionnellement avec la pression d'oxygène (P^{O₂}).

Les mesures E.C ont été réalisées en deux cycles de températures, chaque cycle est décrit de la de manière suivante :

- **Etape 1** : équilibrage de la pression partielle d'oxygène à 25°C.
- **Etape 2** : montée en température de 25°C à 650°C avec plusieurs paliers ; la vitesse de chauffe étant égale à 5°C/min, et chaque palier de température ($\Delta T \approx 35^\circ\text{C}$ entre deux paliers) correspond à une pression partielle de O_2 donnée. Une fois l'équilibre atteint (au palier 650°C), le régime passe à la descente en température (refroidissement) jusqu'à la température ambiante (25°C), en respectant les paliers.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la pression d'oxygène sur la conductivité électrique des catalyseurs ; chaque palier de température étant caractérisé par une mesure de conductivité électrique par spectroscopie d'impédance [76].

Afin de vérifier, si la variation de la conductivité électrique en fonction de la température est réversible, les mesures E.C ont été réalisées en augmentant et en diminuant la température. Par ailleurs, afin de vérifier la reproductibilité des mesures E.C, nous avons répété le cycle (cycle-1 et cycle-2).

Les échantillons testés par mesures E.C, se présentent sous forme d'un fritté cylindrique préalablement calciné sous air à 650°C. Après calcination, les frittés cylindriques ont été placés dans un pulvérisateur-Au (c.f. §I.11, chapitre 2), les deux facettes de chaque matériau cylindrique, subissent une pulvérisation de nanoparticules d'or dans le but de métalliser les deux surfaces. L'échantillon cylindrique est ensuite disposé dans le porte-échantillon de la cellule électrique où il sera maintenu entre deux têtes métalliques en or (facettes en contact avec les électrodes). La différence de potentiel entre les deux électrodes est de 0.5 volt avec une fréquence de balayage (fréquence d'impédance) située dans le domaine 1Hz-1MHz.

La figure 5-19, illustre la disposition du matériau cylindrique maintenu entre les têtes métalliques des électrodes en or.

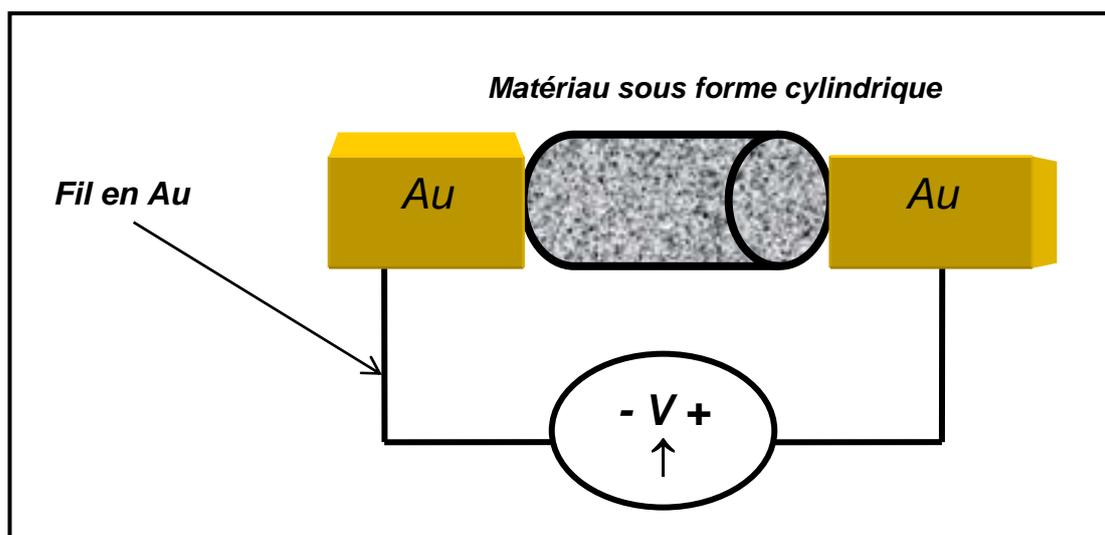


Figure 5-19 : Disposition de l'échantillon maintenu entre deux électrodes en or.

Les figures 5-20 à 5-22 illustrent l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène. Le cycle-1 comporte une montée en température notée «*montée1*» et une descente en température notée «*descente1*» ; idem pour le cycle-2 (cycle-2=montée2 + descente2).

Rappelons que, la conductivité électrique des oxydes « σ » varie en fonction des pressions partielles P^{O_2} de l'oxygène réactionnel et en fonction de la température de la réaction, elle obéit à une loi d'Arrhenius [77]:

$$\sigma (P^{O_2}, T) = C. (P^{O_2})^{(+1/x)} .exp (-\Delta H_c /R.T) \dots\dots\dots \text{Equation (1)}$$

- ✓ $\sigma (P^{O_2}, T)$: représente la conductivité électrique exprimée en $\Omega.cm^{-1}$. Elle dépend des deux variables P^{O_2} (atm) et T (°C).
- ✓ ΔH_c : est l'enthalpie de conduction exprimée en $kcal.mol^{-1}$. L'énergie d'activation de conduction ΔH_c peut être calculée à partir de la pente de la droite obtenue en portant le $\text{Log } \sigma$ en fonction de $10^3/T$.
- ✓ **T et R** : sont respectivement, la température absolue et la constante du gaz parfait (l'équation du gaz parfait est: $P \times V = n \times R \times T$ avec $n_{O_2} = 1$ mole).
- ✓ **C**: est une constante qui dépend des différentes caractéristiques de l'échantillon (mobilité de l'oxygène de réseau, point de contact entre les grains etc...).
- ✓ **+1/x**: représente un facteur préexponentiel, qui indiquera le type de semi-conducteur (type *n*, type *p*, ou type *intrinsèque*). La valeur algébrique de «x» peut orienter vers la nature du solide et peut être reliée à un type de défauts de structure agissant comme sources de trous positifs.

Le logiciel informatique de pilotage-acquisition relié à la cellule E.C, tracera les courbes de la variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction du logarithme de la pression partielle de l'oxygène (Cycle-1= *montée1* + *descente1* et Cycle-2= *montée2* + *descente2*). L'équation (1) s'écrit alors:

$$\text{Log } \sigma = (+1/x) . \text{Log}(P^{O_2}) - (\Delta H_c /R.T) \dots\dots\dots \text{Equation (2)} \quad (\text{avec } \text{Log}C=0)$$

Cette courbe $\text{log } \sigma = f(\text{Log}P^{O_2})$ traduisant l'équation (2) et comportant deux cycles de températures (25–650°C, vitesse de montée=5°C/min), sera appelée «courbe Log-Log Plots». Quand P^{O_2} augmente, le $\text{Log}P^{O_2}$ augmente et la température de la mesure E.C augmente alors proportionnellement.

Rappelons, qu'un semi-conducteur peut être :

1. « extrinsèque » de type *n* ou *p* :
 - le type «*n*» correspond à la dérivée $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{Log}P^{O_2}) < 0$
 - le type «*p*» caractérise une dérivée $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{Log}P^{O_2}) > 0$
2. «intrinsèque» traduit une dérivée $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{Log}P^{O_2}) = 0$

C'est donc, la variation de $\text{Log } \sigma$ en fonction de $\text{Log } P^{O_2}$ qui permettra de déterminer la nature de la semi-conductivité [78] et le comportement du semiconducteur sera influencé par la température.

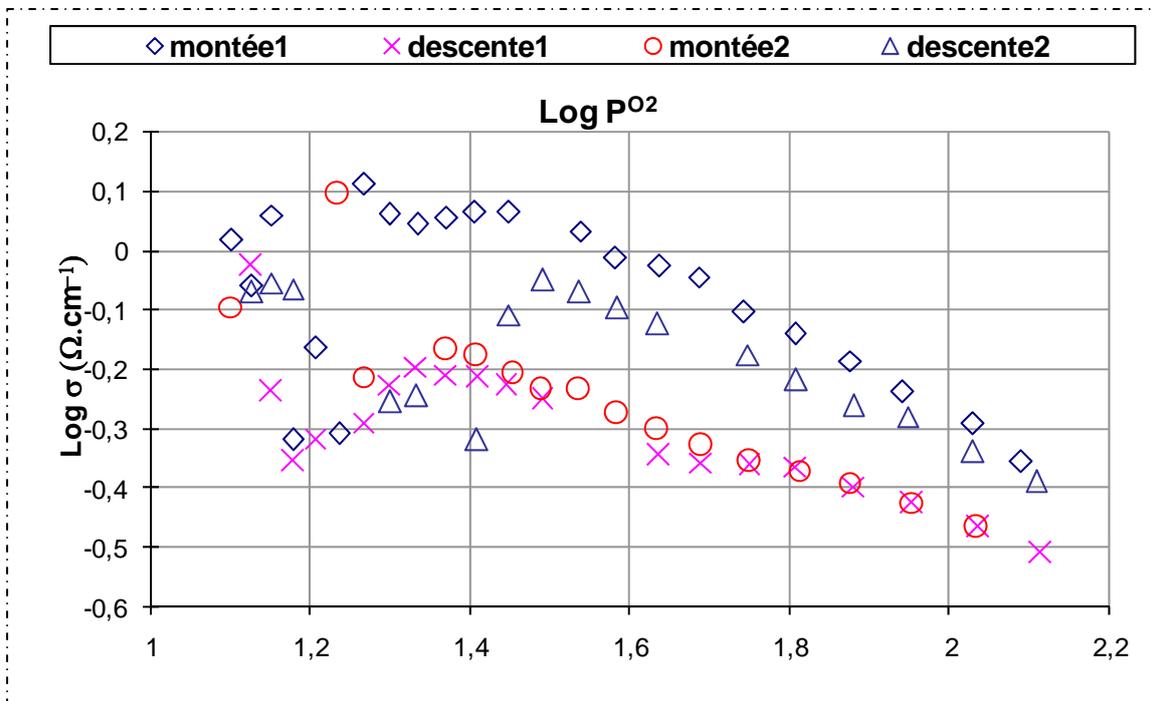


Figure 5-20 : évolution de la conductivité en fonction de P^{O_2} mesurée sur $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ dans le domaine 25-650°C (montée1+montée2=sous pression d'oxygène croissante et descente1+ descente2=sous pression d'oxygène décroissante).

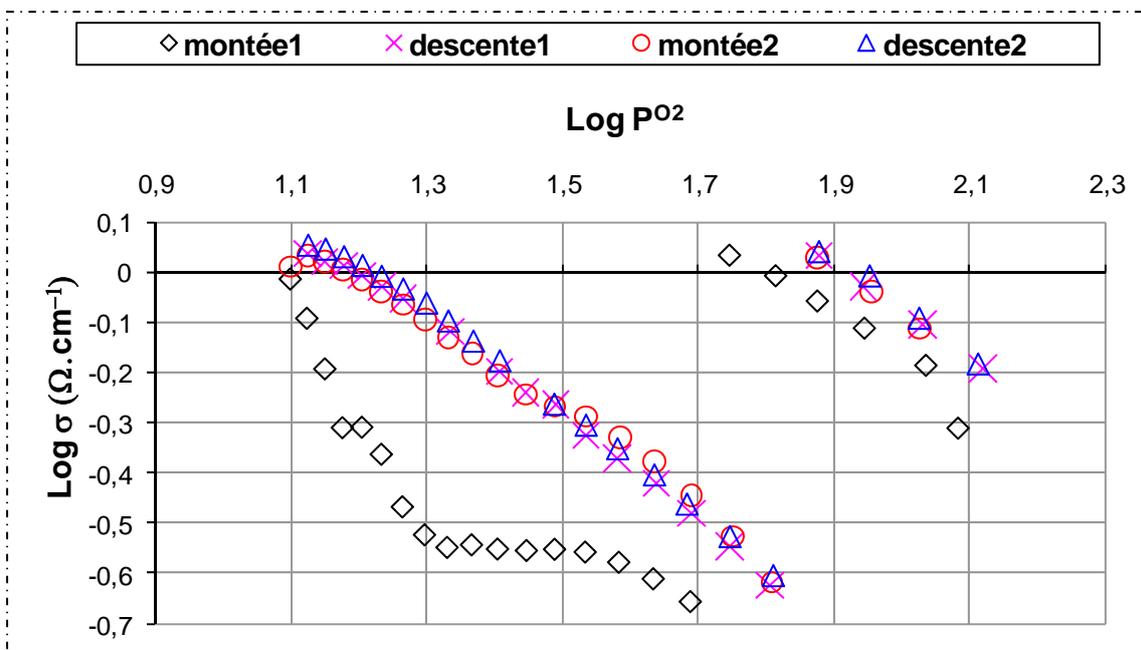


Figure 5-21: évolution de la conductivité en fonction de P^{O_2} mesurée sur $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ dans le domaine 25-650°C (montée1+montée2=sous pression d'oxygène croissante et descente1+ descente2=sous pression d'oxygène décroissante).

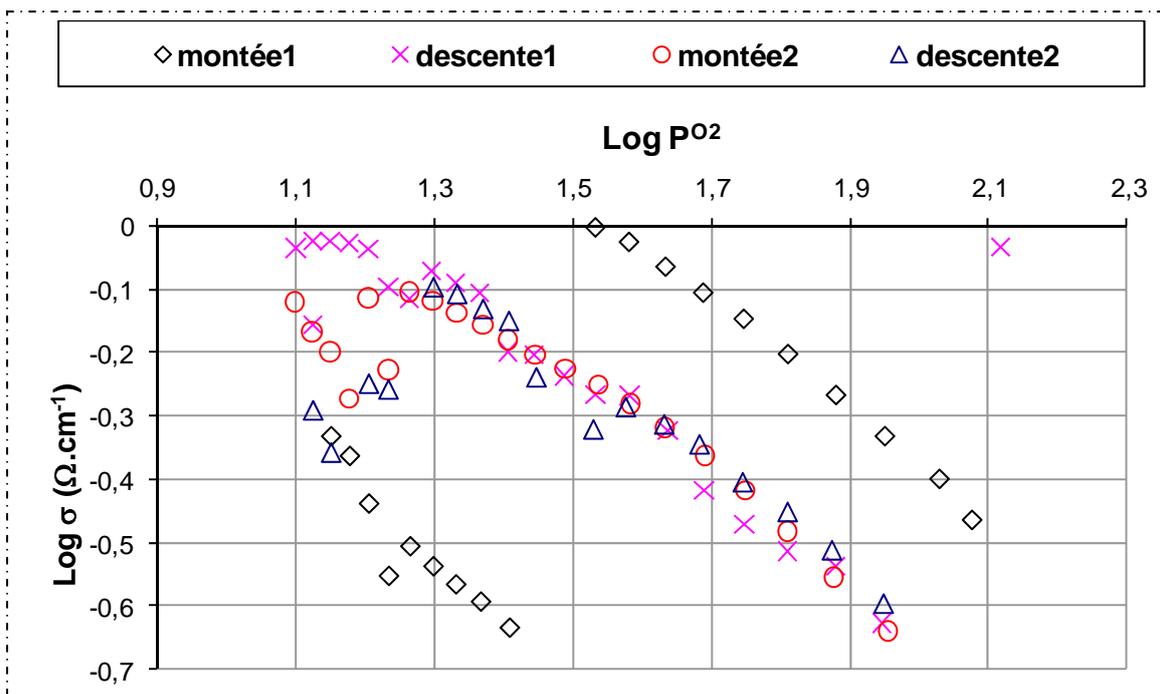


Figure 5-22 : évolution de la conductivité en fonction de P^{O_2} mesurée sur $Mo_1V_{0,4}W_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$ dans le domaine 25-650°C (montée1+montée2=sous pression d'oxygène croissante et montée1+montée2=sous pression d'oxygène décroissante).

Discussion générale

Pour chacun des solides étudiés, nous allons commenter les résultats des courbes Log-Log Plots :

➤ **Catalyseur $Mo_1V_{0,4}Te_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$:**

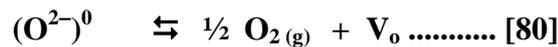
Quand le $\text{Log}P^{O_2}$ augmente, le diagramme (figure 5-20) se révèle comme linéaire aux valeurs supérieures à 1.4. Dans ce domaine [1.4 – 2.1] de $\text{Log}P^{O_2}$, les pentes des droites correspondantes aux deux cycles, sont négatives. Ces dérivées $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{Log}P^{O_2}) < 0$ indiquent que le matériau au tellure est un semi-conducteur extrinsèque de type «n». On note, sur le diagramme, un espacement entre la *montée1* et la *montée2*, il traduit une légère diminution de la conductivité en fonction du temps. Celle-ci pourrait indiquer un changement de structure et de symétrie du matériau au tellure, après le cycle-1.

➤ **Catalyseur $Mo_1V_{0,4}Sb_{0,12}Pd_{4,10-4}O_n$:**

Sous oxygène, la courbe Log-Log Plots (figure 5-21), montre une amélioration de « σ » au cours du temps ($\text{Log}P^{O_2} > 1.7$). Ce résultat peut être expliqué par l'existence de deux sites de consommation de O^{2-} superficiel, le premier site réagit

dans le domaine $1.1 < \text{LogP}^{\text{O}_2} < 1.9$ et le deuxième site aux valeurs $\text{LogP}^{\text{O}_2} > 1.7$. Selon J.C. Vadrine [78], dans les oxydes de type Mo_xO_y , la chimisorption de l'oxygène gazeux correspond à des lacunes cationiques mono-ionisées formées à la surface du catalyseur.

Par ailleurs, J.M. Millet et col. [79] expliquent que, la diminution de « σ » en fonction de logP^{O_2} pour un catalyseur de type V-Sb-O, est attribuée à un phénomène de surface et à une formation de lacunes anioniques superficielles, suivant les équations suivantes :



Avec :

O^{2-} : entité chargée négativement, mais neutre par rapport au réseau.

V_o : lacune anionique non-ionisée.

V_o^\bullet : lacune anionique mono-ionisée, espèce chargée positivement par rapport au réseau.

D'après ces auteurs [79], ces lacunes anioniques sont dues à une déshydratation; suite à un déplacement de protons de surface, d'une molécule d'eau adsorbée à une autre molécule d'eau de surface.

Tout comme le catalyseur au tellure (figure 5-20), le diagramme de $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ (figure 5-21), révèle une linéarité, avec des dérivées $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{LogP}^{\text{O}_2}) < 0$ qui suggèrent un matériau semi-conducteur extrinsèque de type «n». À l'exception de la *montée1*, les valeurs de conductivité pour la *descente1*, la *montée2* et la *descente2*, sont identiques. Ce résultat pourrait indiquer une stabilité physique du matériau au Sb au cours de la mesure électrique.

➤ **Catalyseur $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$:**

Aux valeurs de $\text{LogP}^{\text{O}_2} > 1.5$ (figure 5-22), la *montée-1* montre une excellente conductivité au cours du temps. Nous observons une chute de « σ » pour la *descente1*, la *montée2* et la *descente2*. Cette chute a été attribuée aux lacunes cationiques formées en surface.

Le catalyseur au W, se comporte globalement comme Mo-V-Sb-Pd-O ; les valeurs de conductivité de la *descente1*, la *montée2* et la *descente2*, sont identiques. Ceci indique une stabilité physique de $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$.

La courbe Log-Log Plots de la figure 5-22 est linéaire et les dérivées $\delta(\text{Log}\sigma)/\delta(\text{LogP}^{\text{O}_2}) < 0$ indiquent que l'échantillon au W est un semi-conducteur extrinsèque de type «n».

Les variations de « σ » comme fonction de P^{O_2} indiquent clairement dans les courbes Log-Log Plots que tous les solides sont des semi-conducteurs de type « n » dans les conditions de température de catalyse (réaction RMC), car les « σ » mesurées (figures 5-20, 5-21 et 5-22) montrent des variations linéaires qui obéissent à l'équation type d'Arrhenius (équation 1) [77]. Les résultats obtenus indiquent que la reproductibilité de l'expérience (cycle-1 et cycle-2) n'a pas abouti avec le catalyseur $Mo_1V_{0.4}Te_{0.12}Pd_{4.10-4}O_n$. En revanche, pour les solides Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O, les valeurs de conductivités des deux cycles sont proches.

Par comparaison avec les résultats de la littérature [33, 75, 82-84] nos résultats sont très satisfaisants, probablement à cause de la contribution des éléments métalliques très conducteurs W, Sb et Te (conductivité des éléments métalliques: $Te = 200 \Omega.m^{-1}$; $Sb = 2.8810^6 \Omega.m^{-1}$ et $W = 8.9 \cdot 10^6 \Omega.m^{-1}$ avec $\Omega = W.K^{-1}$).

Après l'expérience de E.C, l'échantillon-pastille Mo-V-Te-Pd-O a complètement fondu contrairement aux deux échantillons Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O qui restent intacts. Ceci indique clairement une instabilité de l'échantillon au tellure (un effondrement des structures cristallines). La figure 5-23 représente les diffractogrammes RX réalisés sur Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O après le test de conductivité électrique. Ils indiquent un élargissement des pics entre $2\theta = 30^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$, voir même un dédoublement pour certains d'entre eux entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 30^\circ$. Ceci est caractéristique de l'apparition de nouvelles phases. Ces observations peuvent être reliées à une métastabilité des phases initialement présentes dans les catalyseurs aux Sb et W.

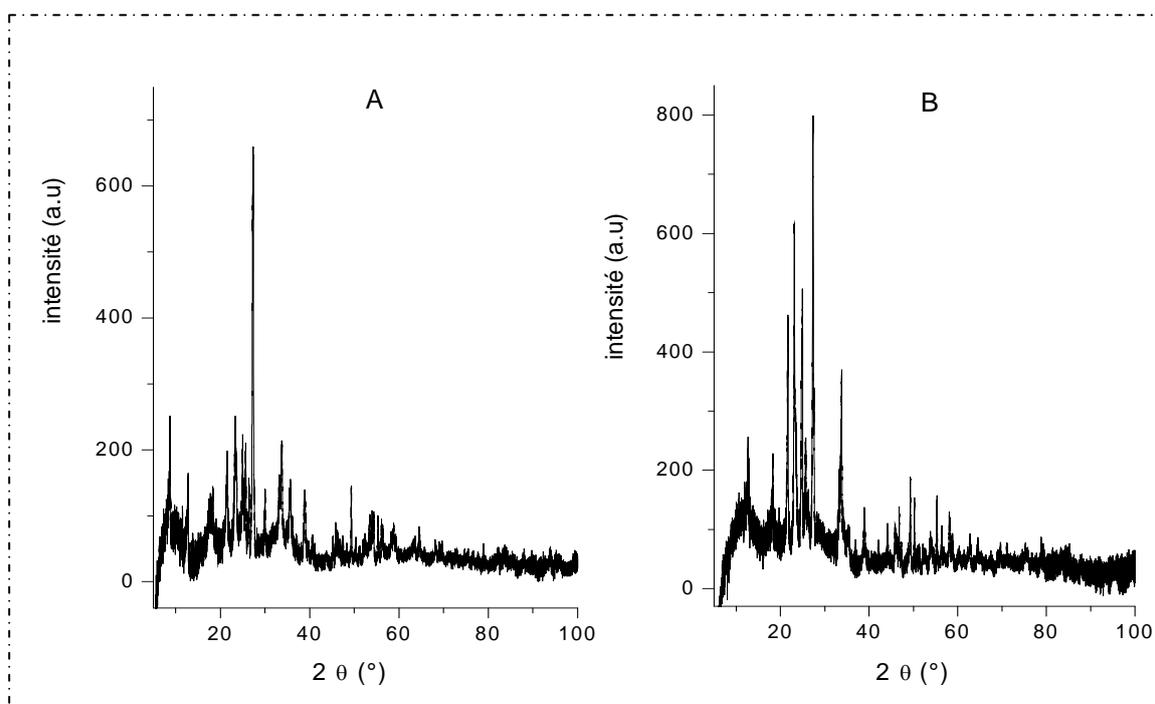


Figure 5-6 : Diffractogrammes RX après le test de conductivité électrique de : (A) Mo-V-Sb-Pd-O (B) Mo-V-W-Pd-O.

Nous avons également, suivi la variation des masses volumiques expérimentales des trois échantillons Mo-V-Te-Pd-O ; Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O et comparé les changements avant et après la mesure E.C. Le tableau 5-8 regroupe les calculs et mesures obtenus.

Tableau 5-8 : Dimensions et masses des échantillons cylindriques (diamètre, surface, hauteur, masse) Calculs du : rapport expérimental E/S, volume et masse volumique des échantillons.

<i>Avant la mesure E.C</i>	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>
d (diamètre de la facette circulaire)	4.24 mm	5.30 mm	5.18 mm
E (hauteur de la forme cylindrique)	3.35 mm	5.23 mm	5.24 mm
*S (surface de la facette circulaire)	14.11 mm ²	22.06 mm ²	21.07 mm ²
Rapport E/S (cm⁻¹)	2.3725	2.3706	2.486
masse de l'échantillon (g)	0.1730	0.2376	0.2323
** volume de l'échantillon (cm³)	0.047	0.1153	0.1104
« ρ » masse volumique (g/cm³)	3.65	2.05	2.10
<i>Après la mesure E.C</i>	<i>Mo-V-Te-Pd-O</i>	<i>Mo-V-Sb-Pd-O</i>	<i>Mo-V-W-Pd-O</i>
d (diamètre de la facette circulaire)	/	6.10 mm	6.02 mm
E (hauteur de la forme cylindrique)	/	3.32 mm	1.97 mm
*S (surface de la facette circulaire)	/	29.22 mm ²	28.46 mm ²
masse de l'échantillon (g)	/	0.2343	0.2342
** volume de l'échantillon (cm³)	/	0.0970	0.0560
« ρ » masse volumique (g/cm³)	/	2.41	4.17

*S= π. (d/2)² **V= π. R².E

Rappelons que pour pouvoir comparer les résultats de la mesure de conductivité électrique, le rapport E/S (calculé avant test E.C) doit être identique ou proche pour les trois échantillons Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O.

Le tableau 5-8, montre en effet que ces trois rapports E/S sont proches et rendent la comparaison possible :

- Avant test E.C, les masses volumiques (ρ en g/cm³) des trois échantillons varient dans le sens décroissant suivant :

$$\rho=3.65 \text{ (Mo-V-Te-Pd-O)} > \rho=2.10 \text{ (Mo-V-W-Pd-O)} > \rho=2.05 \text{ (Mo-V-Sb-Pd-O)}$$

Notons que l'échantillon cylindrique Mo-V-Te-Pd-O est le moins volumineux.

- Après test E.C, les « ρ » des échantillons aux Sb et W, augmentent considérablement, passant de 2.10 à 4.17 g/cm³ pour Mo-V-W-Pd-O et de 2.05 à 2.41 g/cm³ pour Mo-V-Sb-Pd-O. En accord avec les observations DRX effectuées après le test E.C, l'augmentation de « ρ » est caractéristique de l'apparition de nouvelles phases.

En conclusion, la comparaison des trois solides Mo-V-Me-Pd-O, montre que la conductivité électrique « σ » dépend de la cristallinité du solide. De plus, nous observons que la conductivité électrique sous oxygène diminue graduellement avec l'augmentation de la température mais reste toujours importante à 650°C. Nos catalyseurs ont été désignés comme de très bons conducteurs électriques et peuvent être utilisés pour des applications catalytiques, en tant que membranes conductrices dans la production de gaze de synthèse [85]. Par ailleurs, les masses volumiques des catalyseurs augmentent après le test E.C, ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'on n'a pas uniquement un phénomène de surface correspondant à la formation des lacunes anioniques superficielles, nous avons également à un phénomène de volume qui intervient dans les réactions de chimisorption. La diffusion des lacunes d'oxygène dans le volume du solide jouerait alors, un rôle important dans la réaction électrique à haute température. Elle pourrait même être l'étape déterminant de la vitesse de transformation du CH₄ ou de l'isopropanol.



Références bibliographiques

- [1] *Amel Benadda, Thèse de Doctorat (2005), de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). Thème : « Catalyseurs à base de Molybdène et de Tungstène pour le reformage des hydrocarbures. Structure, réactivité et mécanisme »*
- [2] *A. Benadda, A. Katrib, J.W. Sobczak and A. Barama, Applied Catalysis A: General 260 (2004) 175-183.*
- [3] *A. Pantazidis, A. Auroux, J.M Herrmann, C. Mirodatos, Catal. Today, 32 (1996) 81.*
- [4] *L.M. Cornaglia, E.A Lombardo, J.A. Anderson, J.A. Anderson, J.L. Garcia Fierro, Appl. Catal. 100 (1993)37.*
- [5] *T. Blasco, J.M. Lopez-Nieto, A. Dejoz, M.I. Vazquez, J. Catal. 127 (1995) 271.*
- [6] *L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, M. Gubelmann-Bonneau Catal. Letters 38(1996) 197.*
- [7] *L. Savary, J. Saussey, G. Costentin, M.M. Bettahar, J.C. Lavalley, M. Gubelmann-Bonneau Catal. Letters 32 (1996) 57.*

- [8] Drame Harouna, Thèse de Doctorat ès-Sciences (1998) de l'Institut de Chimie de l'Université d'Ottawa-Carleton (CANADA). Thème: « Modifications physico-chimiques des argiles de type smectite, caractérisation et perspectives environnementales comme catalyseurs et adsorbants ».
- [9] R. Grabowski, B. Grybowska, K. Samson, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo, *Appl. Catal.* 125 (1995) 129.
- [10] R. Grabowski, B. Grybowska, A. Kozłowska, J. Sloczynski, J. Stoch, K. Wcislo, Y. Barbeaux *Topics in Catalysis* 3 (1996) 277.
- [11] Abdellah Ouqour, Thèse de Doctorat (1991), de l'Université Claude Bernard-Lyon-I. Thème : « Conversion de l'isopropanol : réaction test d'acido-basicité. Application aux catalyseurs oxydes. »
- [12] K. Tanabe, M. Misuno, Y. Ono, H. Hattori, « New solid acids and bases » *Sci. Catal.* 51 (1989).
- [13] A.K. Ladavos, P.N. Trikalitis, P.J. Pomonis; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 106 (1996) 241-254.
- [14] A. Moronta, T. Oberto, G. Carruyo, R. Solano, J. Sanchez, E. Gonzalez, L. Huerta, *Applied Catalysis, A: General* 334 (2008) 173-178.
- [15] M.L. Ocelli, R.M. Tindwa, *Clays Clay Mineral*, 3 (1983) 22.
- [16] P. Cañizares, J.L. Valverde, M.R. Sun Kou, C.B. Molina, *Microporous and Mesoporous Materials*, 29 (1999) 267-281.
- [17] Koffi Léon KONAN, Thèse de doctorat (2006), Ecole Doctorale de l'Université de Limoges. Thème : « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium ».
- [18] G. Guiu, P. Grange, *J. Catal.* 168 (1997) 463.
- [19] S. Barama, C. Dupeyrat-Batiot, M. Capron, E. Bordes-Richard, O. Bakhti-Mohammedi, *Catalysis Today* 141 (2009) 385-392.
- [20] D. Nistor, N. D. Miron, G. G. Surpățeanu et A. Azzouz, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76 (2004) 913-920.
- [21] L. Chmielarz, M. Zbroja, P. Kuoetrowski, B. Dudek, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj, *J. Thermal Anal. Calorim.* 77 (2004) 115.
- [22] Abdelhamid DJAIDJA, Thèse de Doctorat (2006) de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB). Thème : « Production d'hydrogène par reformage du méthane en présence de systèmes catalytiques à base de nickel, magnésium et Aluminium ».
- [23] D. Plee, F. Borg, L. Gatineau, J.J. Fripiat, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2262.
- [24] M.L. Ocelli, A. Auroux, G.J. Ray, *Microporous Macroporous Mater.* 39 (2000) 43.
- [25] D. Zhao, Y. Yang, X. Guo, *Zeolites* 15 (1995) 58.
- [26] N.N. Binitha, S. Sugunan, *Microporous and Mesoporous Materials* 93 (2006) 82-89.
- [27] S.J. Centry, R. Rudham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 70 (1974) 1685.
- [28] R. Rudham, A. Stockwell, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1974) 113.
- [29] A. Gervasini, G. Bellussi, J. Fenyvesi, A. Auroux, *J. Phys. Chem.* 99(1995) 5117.
- [30] C. Lahousse, J. Bacheleier, J-C. Lavalley, H. Lauron-Pernot and A-M. Le Govic, *J. Mol. Catal.* 87 (1994) 329.

- [31] R. Issaadi, F. Garin, C.-E. Chitour, *Catalysis Today* 113 (2006) 166–173.
- [32] Anne Ponchel, *Thèse de Doctorat en Spectrochimie (1998), Université des Sciences et Technologies de Lille, USTL. Thème : « Oxydeshydrogénation du propane en propène sur catalyseurs oxydes mixtes : Structure de site actif et mécanisme réactionnel ».*
- [33] Ioan-Cezar MARCU, *Thèse de Doctorat de (2002), de l'université CLAUDE BERNARD – LYON 1. Thème: « Déshydrogénation oxydante du n-Butane sur des catalyseurs à base de pyrophosphates métalliques ».*
- [34] B. Solsona, F. Ivars, P. Concepcion, J.M. López Nieto, *Journal Of Catalysis* 250 (2007) 128–138.
- [35] T. Ushikudo, *Catalysis Today*, 78 (2003) 2003.
- [36] J.M. López Nieto, P. Botella, M.I. Vazquez, A. Dejoz, *Chem. Commun.* (2002) 1906.
- [37] P. Botella, E. García-González, A. Dejoz, J.M. López Nieto, M.I. Vázquez and J. González-Calbet, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 428–438.
- [38] J.M.M. Millet, H. Roussel, A. Pigamo, J.L. Dubois, J.C. Jumas, *Applied Catalysis A: General*, 232 (2002) 77–92.
- [39] J.M.M. Millet, M.Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda, J.L. Dubois, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 359–370.
- [40] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud and F. Mázquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445–455.
- [41] R.K. Grasselli, J.D. Burrington, D.J. Buttrey, P. De santo, C.G. Lugmair, A.F. Volpe, T. Weingard, *Topic in Catalysis*, 23 (2003), 5
- [42] W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitry, T. Hisano, Y. Kayashima, *Catal. Surv. Japan*, 6 (2002) 33.
- [43] P. Jr. DeSanto, D.J. Buttrey, R.K. Grasselli, C.G. Lugmair, A.F. Jr. Volpe, B.H. Toby, T. Vogt, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 219 (2004) 152-165.
- [44] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, A. Mifsud, *Applied Catalysis A: Generale*, 257 (2004) 67-76.
- [45] F. Delmaire, *Thèse de Doctorat (1997), de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.*
- [46] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catalysis Today* 96 (2004) 241-249.
- [47] M.I. Zaky, G.A.M. Hussein, H.A. El-Ammawy, S.A.A. Mansour, J. Polz, H. Knözinger, *J. Mol. Catal.* 57 (1990) 367
- [48] Y. Sakata, V. Ponec, *Appl. Catal.*, 166 (1998) 173.
- [49] Hélène LAUNAY, *Thèse de Doctorat (2002), de l'Université Claude Bernard–Lyon1. Thème: « Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur slice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde ».*
- [50] Ph. Courty, et P. Chaumette, *Energy Progress*, 7(1) (1987) 23.
- [51] R. Sheldon, *Chemicals from Synthesis Gas*, “D. Reidel Publishing Company”, Dordrecht (1983).
- [52] S. Ayab, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka et K. Eguchi, *Appl. Catal. A.*, 241 (2003) 261.

- [53] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya et T. Kojima, *Catal. Today*, 56 (2000) 75.
- [54] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J. Power Sources*, 87 (2000) 28.
- [55] K. Tomishige, *Catal. Today*, 89 (2004) 405.
- [56] K. Tomishige, Y. G. Chen et K. Fujimoto, *J. Catal.*, 181 (1999) 91.
- [57] A. Pigamo, *Communication privée Arkema* (2004), *Info Chimie Magazine*, n°458, septembre 2004. Intitulée : « développement de catalyseurs à base d'oxyde de Mo ou de V supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde ».
- [58] Mynard-C. Hamming et Norman-G. Foster. *Appendice-spectrométrie de l'ouvrage* (1972): «Mass spectrometry; Organic compounds; Spectra», nouvelle Edition Mc-Lafferey (2002).
- [59] D. Ciuparu, M. R. Lyubovsky, E. Altman, L. D. Pfefferle and A. Datye, *Catalysis Reviews*, 44 N°4 (2002) 593-649.
- [60] S. Wang, H. Y. Zhu, and G. Q. (Max) Lu, *Journal of Colloid and Interface Science* 204 (1998) 128–134.
- [61] Z. Hao, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 275–286.
- [62] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi, *Microporous Materials* 6 (1996) 55-63.
- [63] M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, and F. Gonzalez, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2154-2159.
- [64] G. Xu, K. Shi, Y. Gao, H. Xu, Y. Wei, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 147 1999 47–54
- [65] A. Djaidja, A. Kiennemann, A. Barama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 162 (2006) 945.
- [66] P. Gronchi, E Centola, R. Del Rosso, *Applied Catalysis A: General* 152 (1997) 83-92.
- [67] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, and X. E. Verykios, *Journal Of Catalysis*. 158 (1996), 51–63.
- [68] T. Osaki and T. Mori, *Journal of Catalysis* 204, 89–97 (2001.)\$
- [69] M.J. Hei , H.B. Chen, J. Yi , Y.J. Lin, Y.Z. Lin, G.Wei , D.W. Liao, *Surface Science* 417 (1998) 82–96.
- [70] Y-G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Applied Catalysis A: General* 165 (1997) 335-347.
- [71] M.F. Mark and W. F. Maier, *J. Of Catal.* 164, 122–130 (1996).
- [72] K. Tomishige, O. Yamazaki, Y.G. Chen, K. Yokoyama, X. Li et K. Fujimoto, *Catal. Today*, 45 (1998) 35.
- [73] Y-G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama et K. Fujimoto, *J. Catal.*, 184 (1999) 479.
- [74] A. Udea, T. Nakao, M. Azuma, T. Kobayashi, *Catal. Today* 45 (1998) 135.
- [75] Edouard Capoen, *Thèse de Doctorat* (2002), à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Thème : «Etude de composés oxydes conducteurs mixtes anioniques et électroniques, pour leur utilisation en tant que matériaux membranaires pour la séparation sélective de l'oxygène de l'air ».

- [76] *Mémoire de DEA en électrochimie (2001), présenté par Stéphanie Walkiewicz, Institut National Polytechnique de Grenoble ENSEEG, intitulé : « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique de piles à combustible à membranes échangeuses de protons ».*
- [77] *Guy-Marie Côme, ouvrage Ellipses/Edition 1999, intitulé : « Energie et procédés. Réactions thermiques en phase gazeuse, thermodynamique, cinétique, mécanismes réactionnels », loi ARRHENIUS-KOOIJ page 131.*
- [78] *J.M. Hermann, B. Imelik et J.C. Vedrine, ouvrage : « les techniques physiques d'étude des catalyseurs » Editions Technip. (1988) Pages 753.*
- [79] *J.M.M. Millet, I.C. Marcu, J.M. Herrmann, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 226 (2005) 111–117.*
- [80] *R. Nilsson, T. Lindblad, A. Andersson, J. Catal. 148 (1994) 501.*
- [81] *T. Birchall, A.E. Sleight, Inorg. Chem. 15 (1976) 868.*
- [82] *M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo, Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) 2331-2344*
- [83] *E. Capoen, G. Nowogrocki, R.J. Chater, S.J. Skinner, J.A. Kilner, M. Malys, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Solid State Ionics, 177, Issues 5-6 (2006) 489-492.*
- [84] *C. Pirovano, M.C. Steil, E. Capoen, G. Nowogrocki, R.N. Vannier, Solid State Ionics, 176, Issues 25-28 (2005) 2079-2083.*
- [85] *Grégory Etchegoyen, Thèse de Doctorat (2005), de L'Université de LIMOGES. Thème : « Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse ».*

Conclusions générales

Ce travail se rapporte à l'étude des propriétés physico-chimiques et catalytiques de deux séries de catalyseurs multiphasiques :

- ✓ (3 et 10)%Me/Al-PILC préparés par greffage des métaux nobles, de transition et lanthanide (Me= Rh, Pd, Ni, Ce) sur une bentonite algérienne intercalée à l'aluminium (Al-PILC).
- ✓ $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{O}_n$ et $\text{Mo}_1\text{V}_{0.4}\text{Me}_{0.12}\text{Pd}_{4.10}^{-4}\text{O}_n$ (Me=W, Te, Sb) correspondant à des oxydes mixtes contenant la phase M2.

Les matériaux ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : DRX, BET/porosimétrie, SLR, FTIR, HT-XPS, ATG/ATD-DSC, MEB/EDAX, ^{27}Al -RMN, HT-DRX, H_2 -TPR, NH_3 -TPD, conductivité par impédance. Les deux familles de solides ont été prétraités dans des conditions variées puis testés dans le reformage sec du méthane ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$). Les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude peuvent être résumées comme suit:

A. Catalyseurs argileux (3 et 10)%Me/Al-PILC et Al-PILC.

1. La diffraction des rayons X du composé Al-PILC (avant et après calcination) montre la présence de raies caractéristiques de la montmorillonite-15A, du quartz et du silicate d'aluminium et de sodium $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$. La réflexion basale (001), située avant calcination à $d_{001}=15.91\text{\AA}$, subit une diminution après calcination de $d_{001}=15.91\text{\AA}$ à $d_{001}=15.63\text{\AA}$. Cette diminution (rétrécissement de 1.76%) serait due au processus de déshydroxylation des piliers d'aluminium en piliers d'oxydes stables ou bien à une migration des protons dans les feuillettes de l'argile.

De même, pour tous les catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC, la DRX révèle la présence des raies caractéristiques de la montmorillonite, du quartz et de $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$. Les raies (moyennement intenses) des oxydes Rh_2O_3 , PdO, NiO et CeO_2 sont également observées. Face aux différents greffages de Al-PILC, la distance d_{001} subit une très forte diminution qui dépend de la nature du métal incorporé et du pourcentage métallique. En conséquence, la présence des raies (d_{002} ; d_{100} ; d_{105} et d_{300}), caractéristiques de la montmorillonite et observée sur les diffractogrammes de tous les catalyseurs, est la preuve que le greffage covalent n'a pas conduit à la destruction de l'édifice argileux.

2. La surface spécifique des catalyseurs est influencée par le pourcentage et la taille des cations métalliques greffés. Elle diminue dans le sens :

$229\text{m}^2/\text{g}$ (Al-PILC) > $113\text{m}^2/\text{g}$ (3%Ni/Al-PILC) > $81\text{m}^2/\text{g}$ (3%Ce/Al-PILC) > $79\text{m}^2/\text{g}$ (3%Rh/Al-PILC) > $76\text{m}^2/\text{g}$ (Natur-Bent) > $67\text{m}^2/\text{g}$ (3%Pd/Al-PILC) > $32\text{m}^2/\text{g}$ (10%Ni/Al-PILC).

Les isothermes l'adsorption/désorption de N_2 sont de type IV et présentent des boucles d'hystérésis H4 à l'exception du solide 10%Ni/Al-PILC qui présente une boucle d'hystérésis H3. Ces isothermes, associées à des interactions fortes entre adsorbant et adsorbat, témoignent de la présence de mésopores. Les échantillons présentent une distribution bimodale avec une contribution importante de la région des

micropores/supermicropores. Les volumes microporeux et surfaces microporeuses, développés par les solides (3 et 10)%Me/Al-PILC, sont supérieurs à ceux de Al-PILC. L'augmentation de ces grandeurs texturales, après greffage covalent, montre qu'elles sont fort influencées par la présence des éléments métalliques et par la variation de la charge massique en nickel.

3. La RMN-MAS du noyau ^{27}Al révèle, pour tous les solides étudiés, plusieurs espèces d'aluminium (tétraédriques Al^{IV} , octaédriques Al^{VI} et pentaédriques Al^{V}). Le greffage de Al-PILC, par les éléments métalliques, entraîne une diminution du rapport $(\text{Al}^{\text{VI}}+\text{Al}^{\text{V}})/\text{Al}^{\text{IV}}$ qui témoigne d'une augmentation des espèces d'aluminium en position tétraédrique Al_{Td} . L'augmentation de l'espèce tétraédrique Al_{Td} , après greffage covalent, proviendrait d'un réarrangement des structures octaédriques ($\text{Al}_{\text{Oh}} \rightarrow \text{Al}_{\text{Td}}$) dû à une déshydroxylation qui impliquerait le départ des groupements OH de la couche interfoliaire. Le spectre 1D ^{27}Al 3Q-MAS permet d'estimer les populations des différentes espèces Al_{Oh} , Al_{pent} et Al_{Td} . Il montre que la population des espèces Al_{Oh} reste prédominante, elle est quatre fois plus élevée que celle de Al_{pent} et deux fois plus importante que celle de Al_{Td} .
4. La spectroscopie de photoélectron X donne une estimation de la composition de surface des catalyseurs. Celle-ci dépend de la nature et du pourcentage massique de l'élément greffé. Le rapport superficiel Métal/ Al^{total} décroît dans l'ordre suivant : ***0.14 (3%Ni/Al-PILC) < 0.50 (10%Ni/Al-PILC) < 0.55 (3%Rh/Al-PILC) < 0.62 (3%Pd/Al-PILC) < 0.74 (3%Ce/Al-PILC)***. Parmi les éléments greffés, le cérium est l'élément le plus présent en surface. Le rapport Si/ Al^{total} est également fonction des éléments greffés. Il augmente dans le sens : ***0.71 (3%Ce/Al-PILC) < 0.83 (3%Rh/Al-PILC) < 1.26 (3%Pd/Al-PILC) < 1.36 (10%Ni/Al-PILC) < 1.40 (3%Ni/Al-PILC) < 1.74 (Al-PILC)***. Le silicium, très présent à la surface de Al-PILC, diminue sur les catalyseurs greffés. Le rapport Si/ Al^{total} le plus faible est observé sur le solide 3%Ce/Al-PILC ayant le plus fort pourcentage métallique en surface. Sur la base de cette observation, on peut penser que la présence de l'élément métallique, sur la surface latérale de Al-PILC, rend le silicium moins accessible au rayonnement XPS.
5. Les analyses ATG/ATD-DSC, montrent, pour Al-PILC, une déshydroxylation plus prononcée comparé aux catalyseurs greffés. Ce résultat indique une meilleure stabilité de la montmorillonite en présence de l'élément métallique.
6. La réductibilité des catalyseurs, examinée par H_2 -TPR, montre pour Al-PILC un large pic de réduction dans le domaine 250-450°C attribué à la réduction des espèces Fe^{3+} présentes dans les sites octaédriques de l'argile. Pour l'argile Al-PILC greffée, la TPR met en évidence la réductibilité des phases NiO ; Rh_2O_3 ; PdO et CeO_2 avec formation d'espèces métalliques ($\text{M}^{\text{n+}} \rightarrow \text{M}^{\circ}$). La réductibilité des solides dépend de la nature et du pourcentage de l'élément greffé, elle décroît dans l'ordre : ***3%Pd/Al-PILC (60°C) > 3%Rh/Al-PILC (90°C) > 10%Ni/Al-PILC (domaine 300-600°C, indéterminé) > 3%Ni/Al-PILC (460°C) > 3%Ce/Al-PILC (663°C)***.
7. Les analyses EDAX révèlent des rapports Si/Al très proches et du même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons greffés. Ce résultat indique, en accord avec nos analyses DRX et RMN, que le greffage covalent ne modifie quasiment pas l'édifice argileux.

B. Catalyseurs Mo-V-O et Mo-V-Me-Pd-O.

1. L'analyse DRX de l'oxyde Mo-V-O montre l'apparition de quatre phases ammoniacuées de structure hexagonale: $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{14}(\text{H}_{14}\text{Mo}_{37}\text{O}_{112})$, $(\text{NH}_4)_8(\text{Mo}_{10}\text{O}_{34})$ et $(\text{NH}_4)_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})$. Le cation NH_4^+ occupe les cavités électroniques de ces structures et semble augmenter leur stabilité. En revanche, pour les solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O, la DRX met en évidence la présence de quatre phases $\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88}\text{O}_{2,94}$ (hexagonale); h-MoO₃ (hexagonale); phase M2 (hexagonale) de stoechiométrie théorique $\text{M}_2\text{Me}_{0,66}\text{O}_{6,66}$ (M=Mo+V, Me=Te ou Sb) et $\alpha\text{-MoO}_3$ (orthorhombique) sous forme de traces. La présence du tellure favorise la formation de la phase M2-hexagonale alors que celle de l'antimoine oriente préférentiellement vers la formation du mélange des phases hexagonales $\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88}\text{O}_{2,94}$ et h-MoO₃. Dans l'échantillon Mo-V-W-Pd-O, le tungstène, contrairement au tellure et à l'antimoine, inhibe totalement la formation de la phase M2 et semble totalement incorporé dans la structure monoclinique de la phase de Magnéli ($\text{Mo}_{9,35}\text{W}_{1,65}\text{O}_{32}$). Dans cet échantillon, la présence de l'oxyde V_2O_5 , à l'état libre, serait probablement liée à l'absence de la phase M2.
2. Les analyses par spectroscopie Laser Raman confirment les résultats DRX. Ainsi, pour les solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O, les vibrations $\nu(\text{Mo-O-V})$, $\nu(\text{Mo=O})$, $\nu(\text{V=O})$ et $\nu(\text{Mo-O-Mo})$, observées dans le domaine spectral $140\text{-}1000\text{cm}^{-1}$, sont caractéristiques des phases M2, MoO₃ et $\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88}\text{O}_{2,94}$ détectées par DRX. La bande, localisée à 984 cm^{-1} , pourrait correspondre à la vibration $\nu(\text{Mo=O})$ et/ou à la vibration $\nu(\text{V=O})$ attribuées respectivement à l'oxyde MoO₃ et à la phase M2. En outre, nous avons noté la présence de la vibration $\nu(\text{V=O})$ caractéristique uniquement de la phase M2. En revanche, pour le catalyseur Mo-V-W-Pd-O, nous avons observé plusieurs bandes qui se superposent et interagissent les unes avec les autres. Cette interaction de bandes rappelle et rejoint celle observée avec les pics de la DRX que nous avons attribué à la faible cristallinité de ce solide.
3. Les analyses de surface par XPS, effectuée sur les oxydes mixtes $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{O}_n$ et $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Me}_{0,12}\text{Pd}_{4,10,4}\text{O}_n$ (Me=Te, Sb) après différents traitements, ont permis de déterminer la composition de surface des solides. En régime d'oxydation, les éléments Mo, Te et Sb existent tous sous forme d'une seule espèce (Mo^{VI} , Te^{VI} , Sb^{III}) tandis que le vanadium se manifeste sous forme de deux espèces différentes V^{5+} et V^{4+} . Le rapport $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ dépend de la nature de l'élément métallique Me, il varie comme suit: $6.017(\text{Mo-V-Te-Pd-O}) > 3.48(\text{Mo-V-W-Pd-O}) > 2.22(\text{Mo-V-Sb-Pd-O})$. La proportion en surface des espèces V^{5+} est relativement plus importante en présence du tellure. Celui-ci, par rapport à l'antimoine et au tungstène, semble mieux stabiliser le degré d'oxydation (+V) du vanadium. Après un traitement réducteur, les surfaces des trois solides sont composées exclusivement d'espèces V^{4+} . Une réoxydation ne permet pas de régénérer les surfaces initiales. En effet, les rapports $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$, observés avant réduction des solides, ne sont pas retrouvés après réoxydation. Le taux de réoxydation le plus important est observé en présence de l'antimoine avec un rapport $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}=4.014$ (contre 1.69 pour Mo-V-Te-Pd-O et 3.02 pour Mo-V-W-Pd-O). Le tellure et l'antimoine, contrairement au tungstène, ont

une forte influence sur l'état d'oxydation du vanadium.

Pour le solide $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,12}\text{Pd}_{4,10}^{-4}\text{O}_n$, la réduction entraîne une redispersion des éléments Te et Mo comme en témoigne la valeur du rapport atomique Te/Mo qui passe de 0.11 à 0.24 respectivement pour le système oxydé et réduit. La réduction entraîne une migration du tellure vers la surface dont le pourcentage a doublé par rapport à la stoechiométrie théorique (Te/Mo=0.12). En revanche, pour les échantillons $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10}^{-4}\text{O}_n$ et $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{W}_{0,12}\text{Pd}_{4,10}^{-4}\text{O}_n$, les éléments Sb et W sont principalement situés à la surface des solides et le traitement réducteur ne modifie pas leur dispersion ($\text{Sb}/\text{Mo}^{\text{oxyd}} = 0.41$ contre $\text{Sb}/\text{Mo}^{\text{réd}} = 0.40$ et $\text{W}/\text{Mo}^{\text{oxyd}} = 0.51$ contre $\text{W}/\text{Mo}^{\text{réd}} = 0.52$). Ces résultats mettent en évidence, une fois de plus, le rôle des éléments Te, Sb et W sur la composition de la surface et suggèrent une interaction entre ces cations métalliques et le molybdène.

C. Les mesures d'acidité, d'activité et de conductivité électrique:

1. Les propriétés acido-basiques de surface des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC et de Al-PILC ont été évaluées par Thermodésorption programmée de NH_3 suivie par spectroscopie de masse dans le domaine de températures 25-650°C. Selon les températures de désorption de NH_3 , deux types de sites acides (Lewis et/ou de Brønsted) de force différente ont été identifiés sur nos catalyseurs. Compte tenu des quantités de NH_3 , désorbées sur nos échantillons à basses et hautes températures, le greffage des cations métalliques entraîne une évolution de l'acidité de surface. Cette acidité dépend à la fois de la nature et de la teneur du cation greffé. L'acidité, évaluée dans le domaine de températures 100–650°C, varie dans l'ordre : **3%Pd/Al-PILC (211.6 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ce/Al-PILC (226.4 $\mu\text{moles/g}$) < Al-PILC (300.7 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Rh/Al-PILC (427.4 $\mu\text{moles/g}$) < 3%Ni/Al-PILC (439.4 $\mu\text{moles/g}$) < 10%Ni/Al-PILC (510.8 $\mu\text{moles/g}$).**

Les catalyseurs les plus acides sont ceux qui contiennent le nickel. L'acidité augmente avec la teneur en nickel.

2. Pour les oxydes Mo-V-O, Mo-V-Te-Pd-O, Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O, l'acidité de surface a été estimée par la décomposition de l'isopropanol dans le domaine de températures 100-300°C. L'acétone (produit de déshydrogénation), le propène et l'éther diisopropylique DIPE (produits de déshydratation) sont les trois produits de la réaction. Le propène et le diisopropylether, qui constituent une estimation de l'acidité des solides, sont les principaux produits de la réaction observés sur nos échantillons. Le propène se forme sur les sites acides forts et l'éther diisopropylique sur des sites acides faibles. Les propriétés acides des oxydes augmentent avec la température. A base températures, DIPE est le produit majoritaire de la réaction et à haute température le propène devient pratiquement le seul produit formé. Dans le domaine 200-300°C°, la force acide varie dans l'ordre: **Mo-V-Te-Pd-O \approx Mo-V-Sb-Pd-O > Mo-V-W-Pd-O > Mo-V-O**. Les solides Mo-V-Te-Pd-O et Mo-V-Sb-Pd-O semblent développer la plus forte acidité de surface quand la température augmente.
3. Les tests de réactivité, dans le reformage sec du CH_4 dans le domaine de température 550-700°C, ont été menés sur l'ensemble des catalyseurs (3 et 10)%Me/Al-PILC et oxydes

mixtes $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Me}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$. Les catalyseurs argileux (3 et 10)%Me/Al-PILC présentent les meilleures performances. Leur activité diminue à 650°C dans l'ordre: ***3%Rh/Al-PILC > 10% Ni/Al-PILC > 3%Pd/Al-PILC > 3%Ni/Al-PILC > Al-PILC > 3%Ce/Al-PILC.***

Les catalyseurs les plus actifs sont 3%Rh/Al-PILC et 10%Ni/Al-PILC. Sur le solide au rhodium, la conversion de CH_4 atteint 88% et celle de CO_2 91%. Quand aux rendements en H_2 et CO , ils conduisent à un rapport H_2/CO égal à 1.11. Pour 10%Ni/Al-PILC, la conversion du méthane et celle de CO_2 sont similaires et relativement élevées (85% environ) avec un rapport H_2/CO (<1). Cet écart du rapport H_2/CO , par rapport à la stœchiométrie de la réaction ($\text{H}_2/\text{CO}=1$), a été attribué à une participation des réactions secondaires telles que la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}+\text{CO}_2$), celle du craquage de méthane ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}+2\text{H}_2$) avec une surproduction d'hydrogène et/ou la réaction inverse du gaz à l'eau $\text{CO}_2+\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}+\text{H}_2\text{O}$ (WGSR-inverse). Le classement de ces solides, en fonction du rendement en hydrogène observé, est: ***10%Ni/Al-PILC (38.9%) > 3%Rh/Al-PILC (28%) > 3%Pd/Al-PILC (23.1%) > 3%Ni/Al-PILC(10%) (23.1%) > 3%Ce/Al-PILC (2.2%) > Al-PILC (1.7%).***

Les catalyseurs les plus actifs sont également les plus sélectifs en hydrogène. L'analyse élémentaire, effectuée après le test catalytique à 650°C, montre que la quantité de coke formée varie comme suit: ***10% Ni (25.58) > 3%Pd (0.17) > 3%Rh (0.12) > 3%Ce (0.16) > 3% Ni (0.11).*** L'important dépôt de coke, observé sur le catalyseur riche en nickel, est tout à fait compatible avec sa plus forte acidité de surface observée par la TPD de NH_3 .

4. Pour apporter un complément d'informations sur les oxydes dopés au palladium Mo-V-Me-Pd-O, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique (E.C). Ces mesures varient en fonction des pressions partielles PO_2 de l'oxygène réactionnel et de la montée de température. Elles ont révélé que les matériaux $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ et $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$ sont de très bons conducteurs électriques, les valeurs de « σ » indiquent que les Mo-V-Me-Pd-O sont des semi-conducteurs de type n. Pour $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Te}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$, une légère diminution de la conductivité « σ » est observée au cours du temps qui pourrait indiquer un changement de structure et de symétrie du matériau. Tandis que pour le solide $\text{Mo}_1\text{V}_{0,4}\text{Sb}_{0,12}\text{Pd}_{4,10-4}\text{O}_n$, les analyses indiquent une amélioration de la conductivité « σ » au cours du temps. Après l'expérience E.C, l'échantillon Mo-V-Te-Pd-O a complètement fondu contrairement aux deux échantillons Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O qui restent intacts. Ceci indique clairement une instabilité de l'échantillon au tellure (effondrement de la structure cristalline). La DRX, réalisée sur Mo-V-Sb-Pd-O et Mo-V-W-Pd-O après le test de conductivité électrique, indique un élargissement des pics entre $2\theta=30^\circ$ et $2\theta=40^\circ$ voire même un dédoublement pour certains d'entre eux situés entre $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=30^\circ$. Ceci est caractéristique de l'apparition de nouvelles phases. Ces observations peuvent être reliées à une métastabilité des phases initialement présentes dans les catalyseurs aux Sb et W.

Annexe

Définition de la Synthèse Slurry:

C'est une préparation par voie aqueuse largement utilisée dans la littérature, elle repose essentiellement sur la dissolution totale (sous une forte agitation et un chauffage élevé) des sels précurseurs, et se fait via une très lente évaporation aqueuse (temps de chauffage dure plusieurs jours). Une étape d'acidification par des agents acidifiants tels HCl ou H₂NO₃ est nécessaire en début de la synthèse, afin d'éviter d'aller vers des pH basiques pouvant détruire l'oxyde mixte final. Durant la durée de synthèse, plusieurs réarrangements sont possibles avant l'obtention de l'oxyde mixte final. L'oxyde final obtenu, sera récupéré par rotavapeur puis sera lavé plusieurs fois. Le volume du surnageant récupéré en fin de synthèse est ≈ 20% du volume initial et le rendement chimique de cette réaction slurry est d'environ 90%.

Tableau-1-annexe: Propriétés cristallographiques des phases pures de Mo-V-O.

Phases	Système cristallin	Paramètres de la maille (Å)	Réseau	groupe spatial de Laue
$(NH_4)_6V_{10}O_{28}.6H_2O$	<i>Triclinique</i>	a= 10,162 b= 10,294 c= 16,733	Primitive	P-1 (2)
		$\alpha= 83,46^\circ$ $\beta= 87,14^\circ$ $\gamma= 71,02^\circ$		
$(NH_4)_{14}(H_{14}Mo_{37}O_{112})$	<i>Monoclinique</i>	a= 27,173 b= 44,085 c= 23,427	Base centrée	C2/c (15)
		$\alpha= \gamma= 90^\circ$ $\beta= 103,49^\circ$		
$(NH_4)_8(Mo_{10}O_{34})$	<i>Triclinique</i>	a= 7,75 b= 10,889 c= 11,038	Primitive	P-1 (2)
		$\alpha= 73,13^\circ$ $\beta= 80,82^\circ$ $\gamma= 81,71^\circ$		
$(NH_4)_2(Mo_4O_{13})$	<i>Triclinique</i>	a= 8,264 b= 8,344 c= 10,245	Primitive	P-1 (2)
		$\alpha= 104,61^\circ$ $\beta= 106,05^\circ$ $\gamma= 109,67^\circ$		

Tableau-2-annexe: Propriétés et variétés cristallographiques des phases pures de Mo-V-Te-Pd-O et de Mo-V-Sb-Pd-O.

Phase	Système cristallin	Réseau	Paramètres de la maille (la maille Å)	Groupe spatial de Laue	Volume de la maille (Å ³)
V _{0,12} Mo _{0,88} O _{2,94}	Hexagonale	primitive	a=b=10,59 c=3,69	P63 (173)	359,015
			α=β=90° γ=120°		
h-MoO ₃	Hexagonale	primitive	a=b=10,53 c=14,87	P(0)	1428,75
			α=β=90° γ=120°		
α-MoO ₃ (H ₂ O) _{0,33}	Orthorhombique	base-centrée	a= 7,3323 b= 7,6901 c= 12,6721	Aba2 (41)	714,531
			α=β=γ=90°		
M2 phase	Hexagonale	primitive	a= 12,6294 b= 7,2916 c= 4,0201	Pmm2 (25)	370,20
			α=β=γ=90°		

Tableau-3-annexe: Données et paramètres cristallographiques des phases pures de Mo-V-W-Pd-O.

Phase	Système cristallin	Type de maille	Paramètres de la maille (Å)	Groupe spatiale de Laue	Volume de la maille (Å ³)
h-MoO ₃	hexagonale	primitive	a=b=10,53 c=14,87 α=β=90° γ=120°	P (0)	1428,75
Mo _{9,35} W _{1,65} O ₃₂	monoclinique	primitive	a=16,6,b=4, c=18,7 α=γ=90° β=74°	P2/a (13)	1193,58
V _{0,12} Mo _{0,88} O _{2,94}	hexagonale	primitive	a=b=10,59 c=3,69 α=β=90° γ=120°	P63 (173)	359,015
γ-V ₂ O ₅	orthorhombique	primitive	a=9,94 b=3,58 c=10,04 α=β=γ=90°	Pnma (62)	358,096

Figure-1-annexe: Spectres Raman des précurseurs purs : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (noté HMA), Sb_2O_3 , H_6TeO_6 (acide tellurique). Conditions: laser sans Filtre.

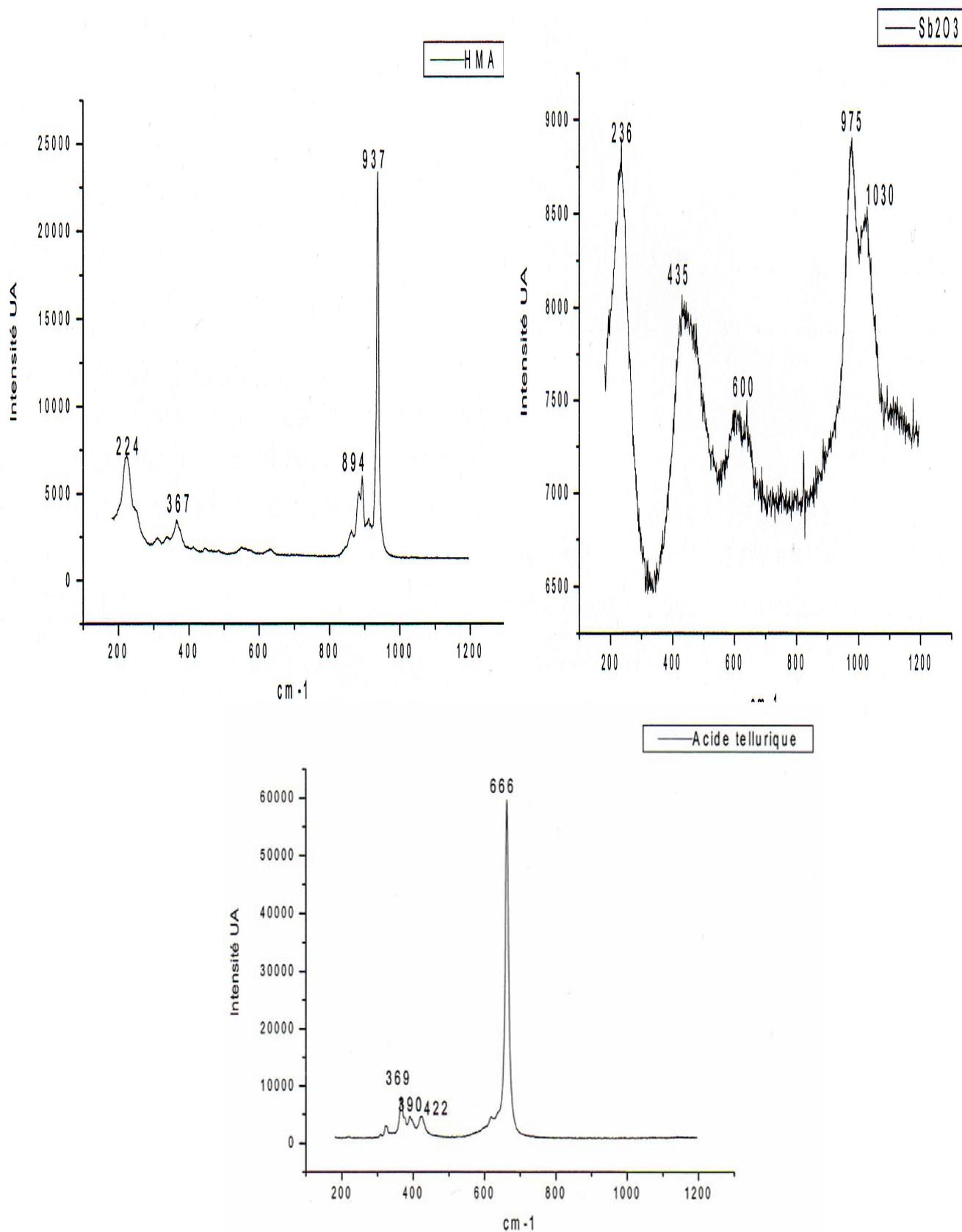


Figure-2-annexe: Spectres Raman du catalyseur Mo-V-Te-Pd-O obtenus avec différents filtres-Laser. Conditions de l'analyse : $\lambda_{\text{laser}} = 532,19 \text{ nm}$; lentille= $\times 50$; puissance Laser à la sortie des filtres = {D4 < 0,1 mW ; D3= 0,18 mW ; D2= 0,24 mW ; D1= 0,33 mW ; D0,3= 2,07mW ; Sans Filtre= 4,06mW}. Les différentes phases : * : MoO_3 ; M2 : Phase M2; x : $\text{V}_{0,12}\text{Mo}_{0,88}\text{O}_{2,94}$.

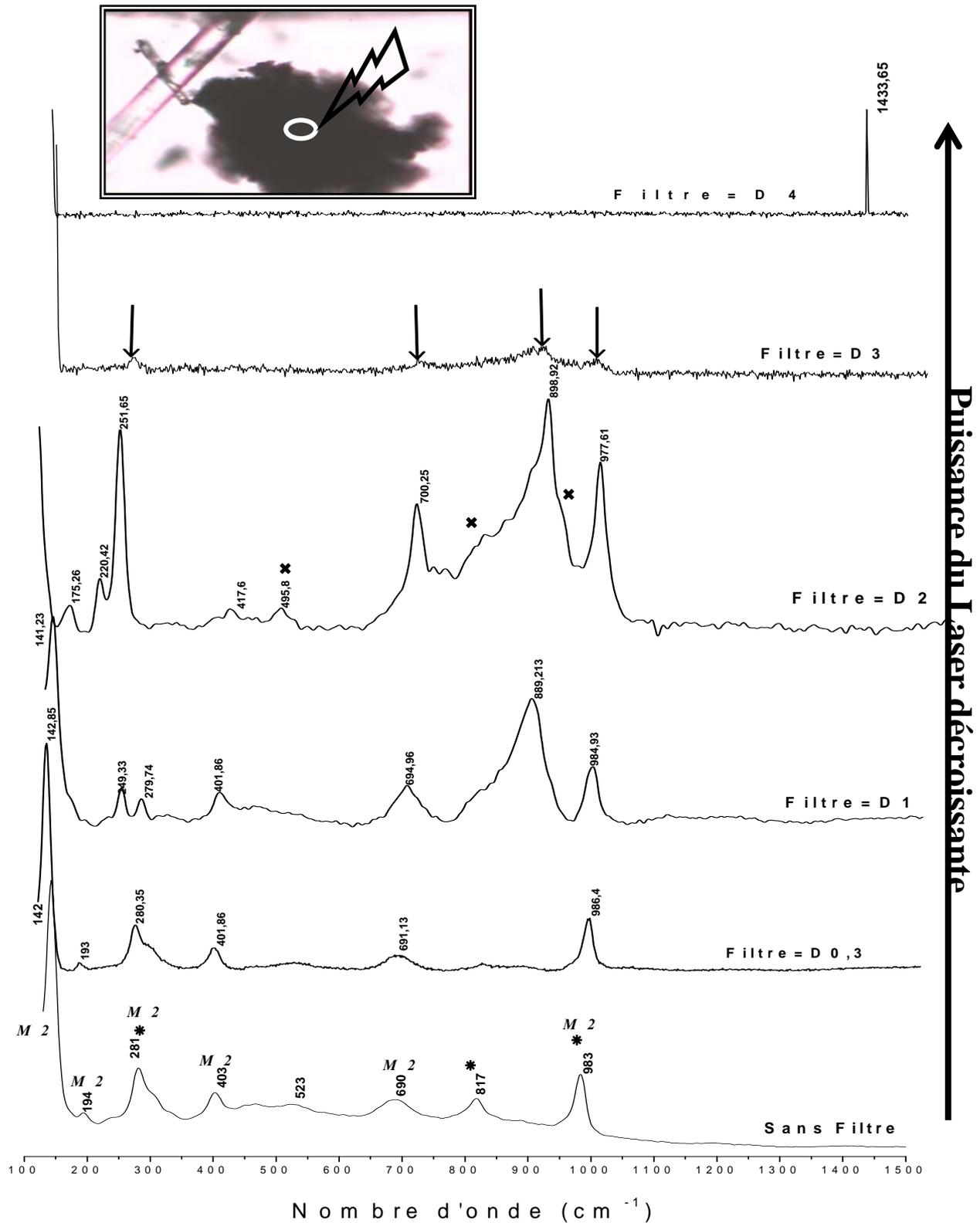


Figure-3-annexe: Spectres du catalyseur Mo-V-Sb-Pd-O obtenus avec différent filtres-Laser. Conditions de l'analyse : $\lambda_{\text{laser}} = 532,19 \text{ nm}$; lentille= $\times 50$; la puissance Laser à la sortie des filtres= {D0,6= 1,05mW ; D0,3= 2,07mW ; Sans Filtre= 4,06mW}. Les Phases : * : MoO_3 ; M2 : Phase M2.

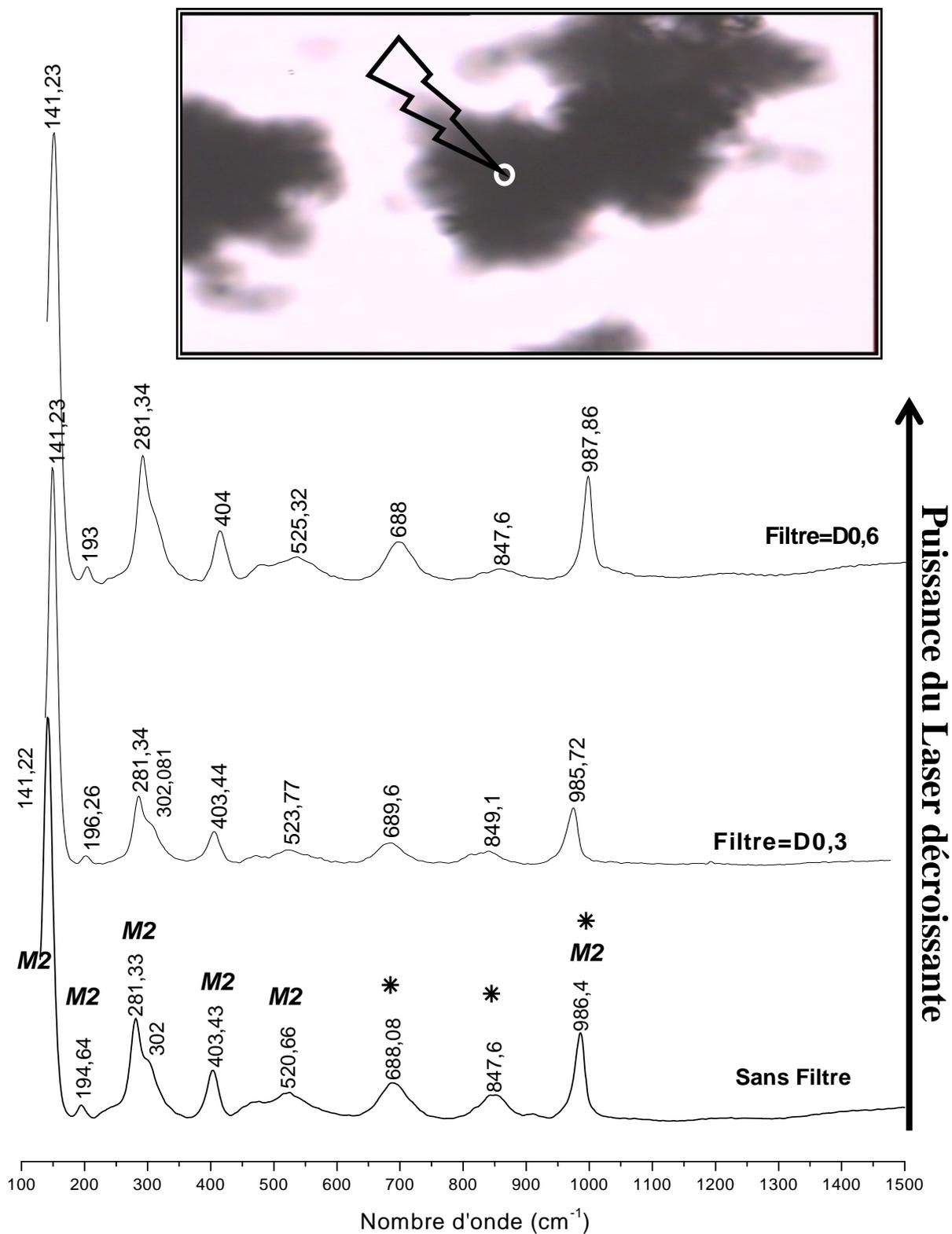


Figure-4-annexe: Spectres XPS du précurseur Al-PILC correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Na_{KLL}; Ti2s, Fe2p3/2; Mg1s et Ca2p; et C1s et F1s (analyses sous vide à température ambiante).

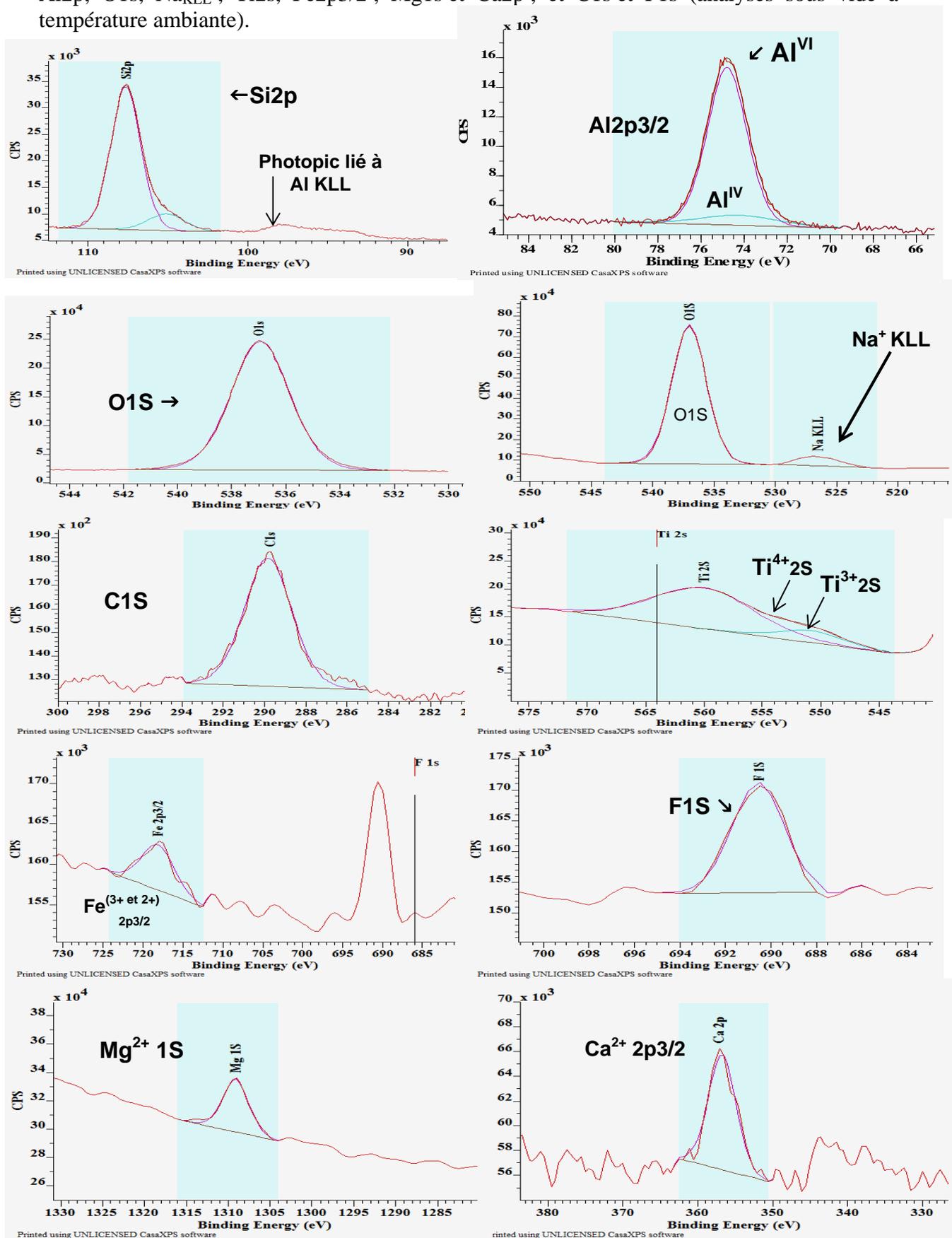


Figure-5-annexe: Spectres XPS du catalyseur 3%Ni/Al-PILC, correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Ni2p, C1s et F1s (analyses sous vide à température ambiante).

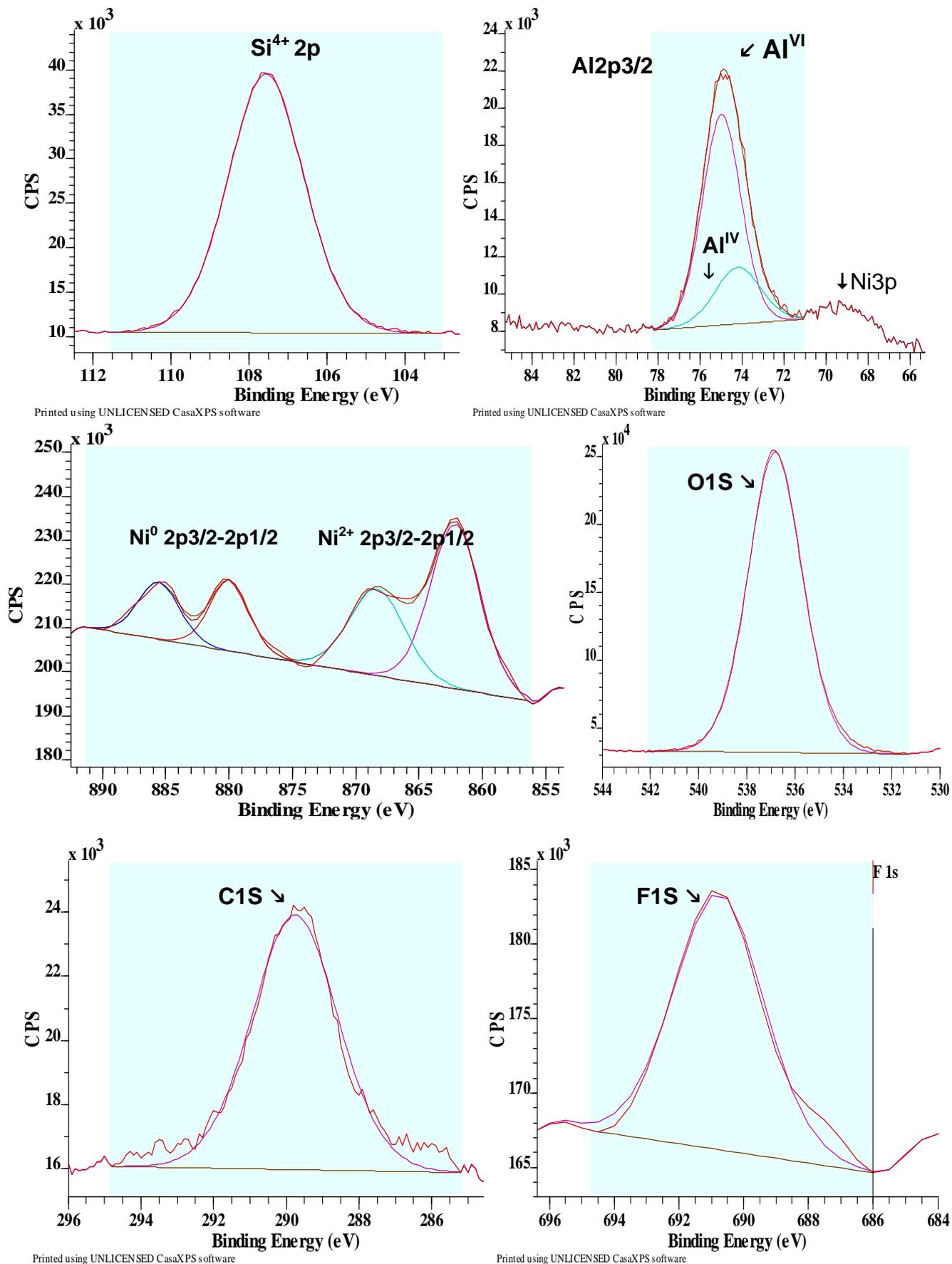
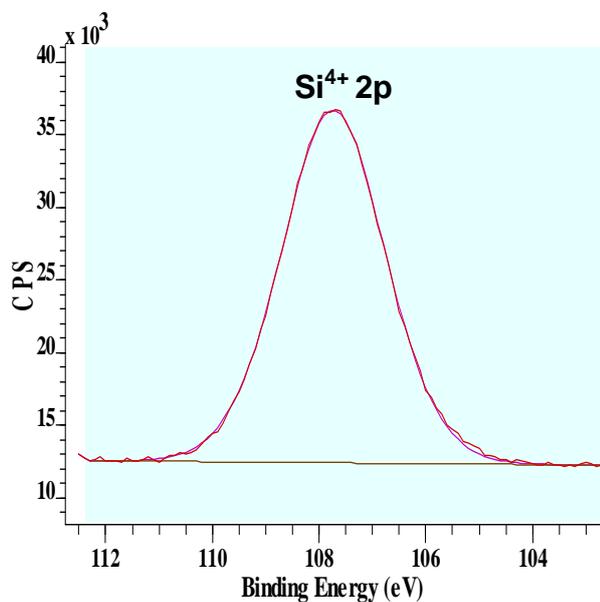
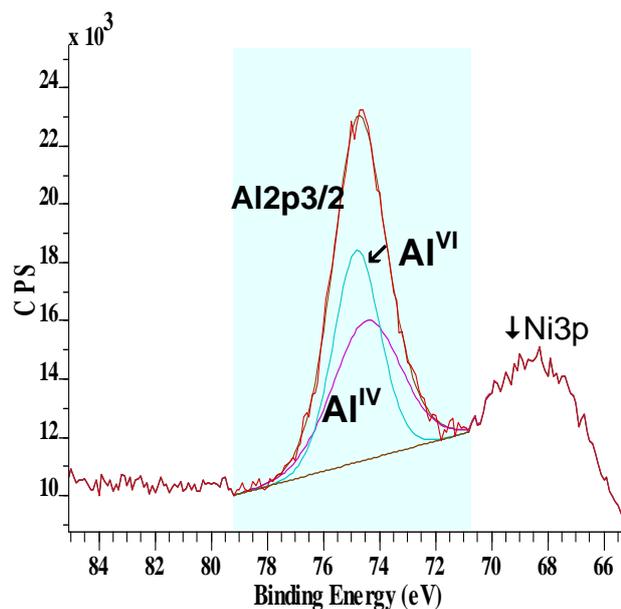


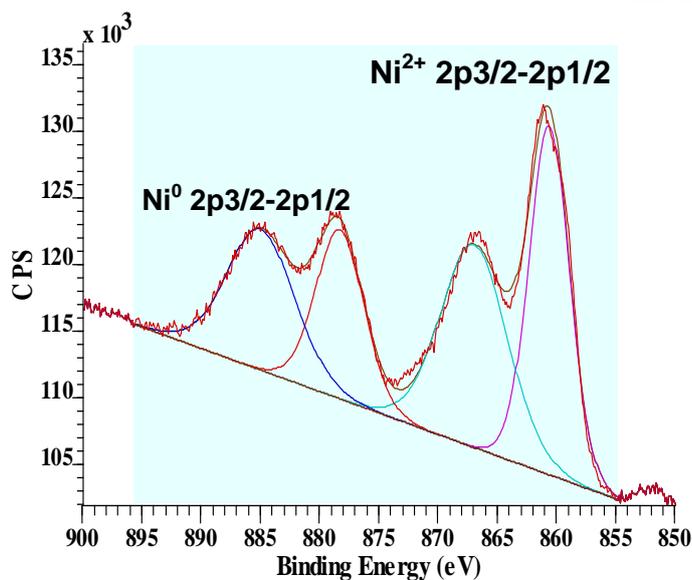
Figure-6-annexe: Spectres XPS du catalyseur 10%Ni/Al-PILC, correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Ni2p, C1s et F1s (analyses sous vide à température ambiante).



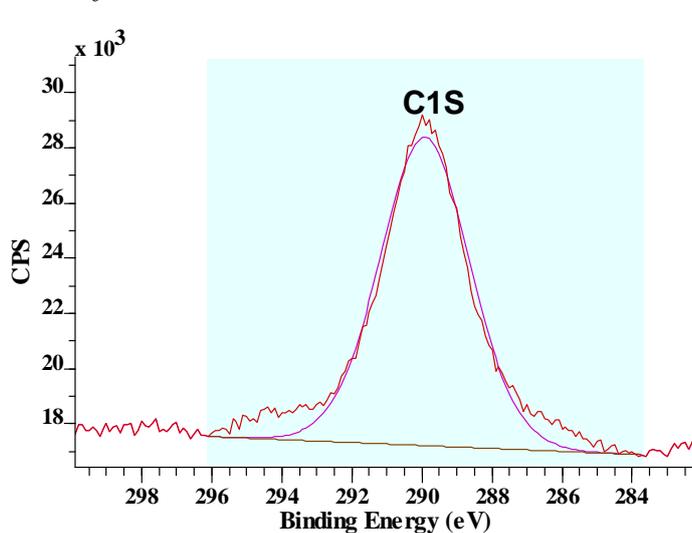
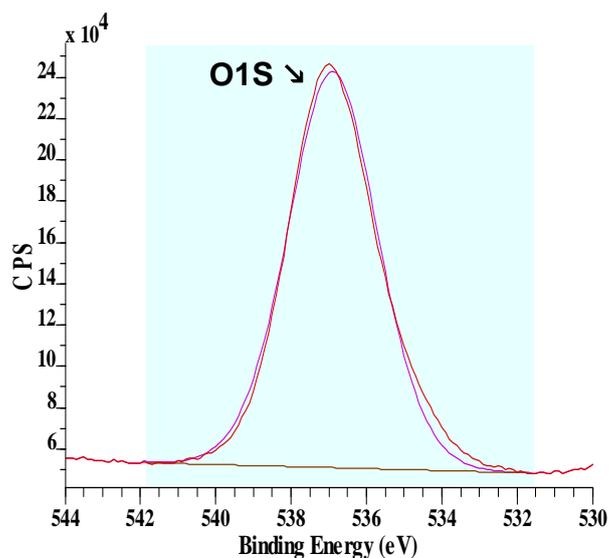
Printed using UNLICENSED CasaXPS software



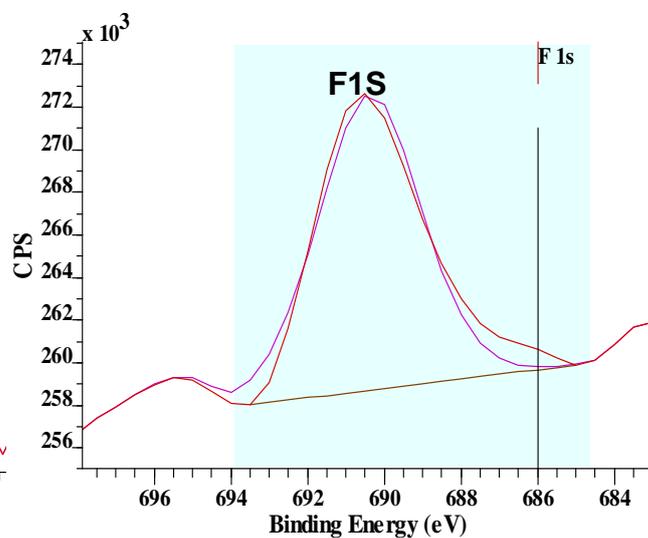
Printed using UNLICENSED CasaXPS software



Printed using UNLICENSED CasaXPS software



Printed using UNLICENSED CasaXPS software



Printed using UNLICENSED CasaXPS software

Figure-7-annexe: Spectres XPS du catalyseur 3%Rh/Al-PILC, correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Rh3d, C1s et F1s. Analyses ESCA sous vide à température ambiante.

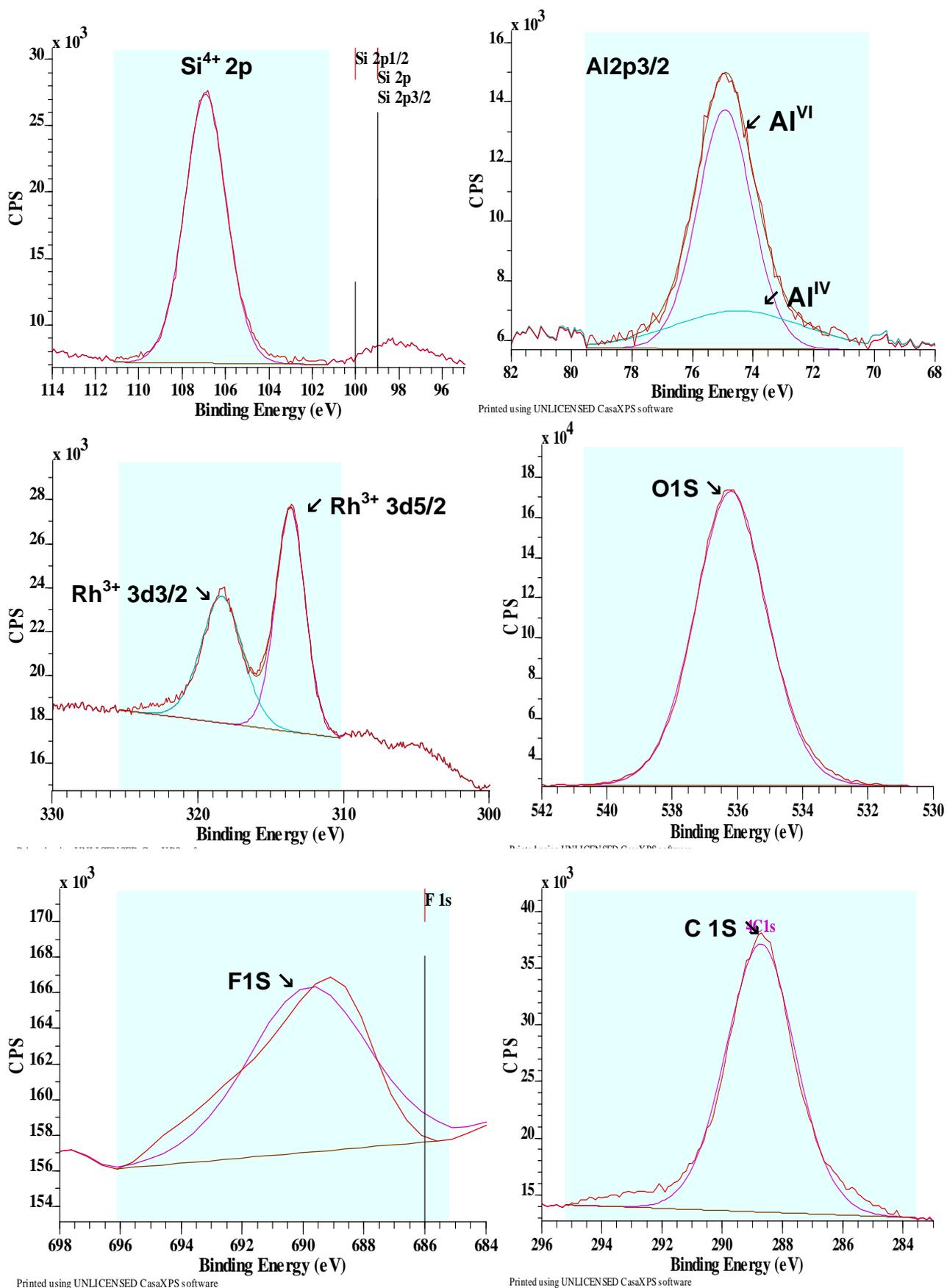


Figure-8-annexe: Spectres XPS du catalyseur 3%Pd/Al-PILC, correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Pd3d, C1s et F1s (analyses sous vide à température ambiante).

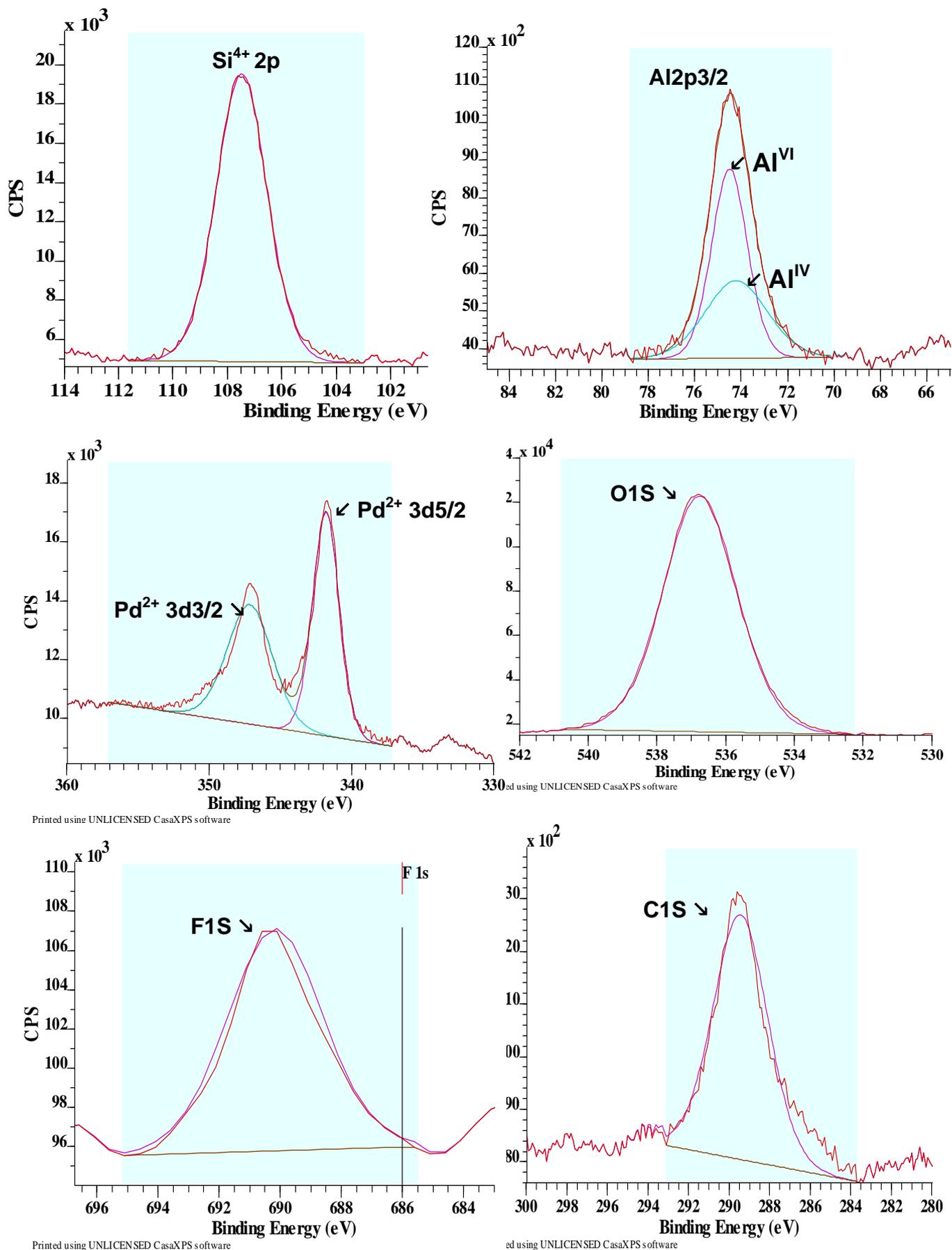
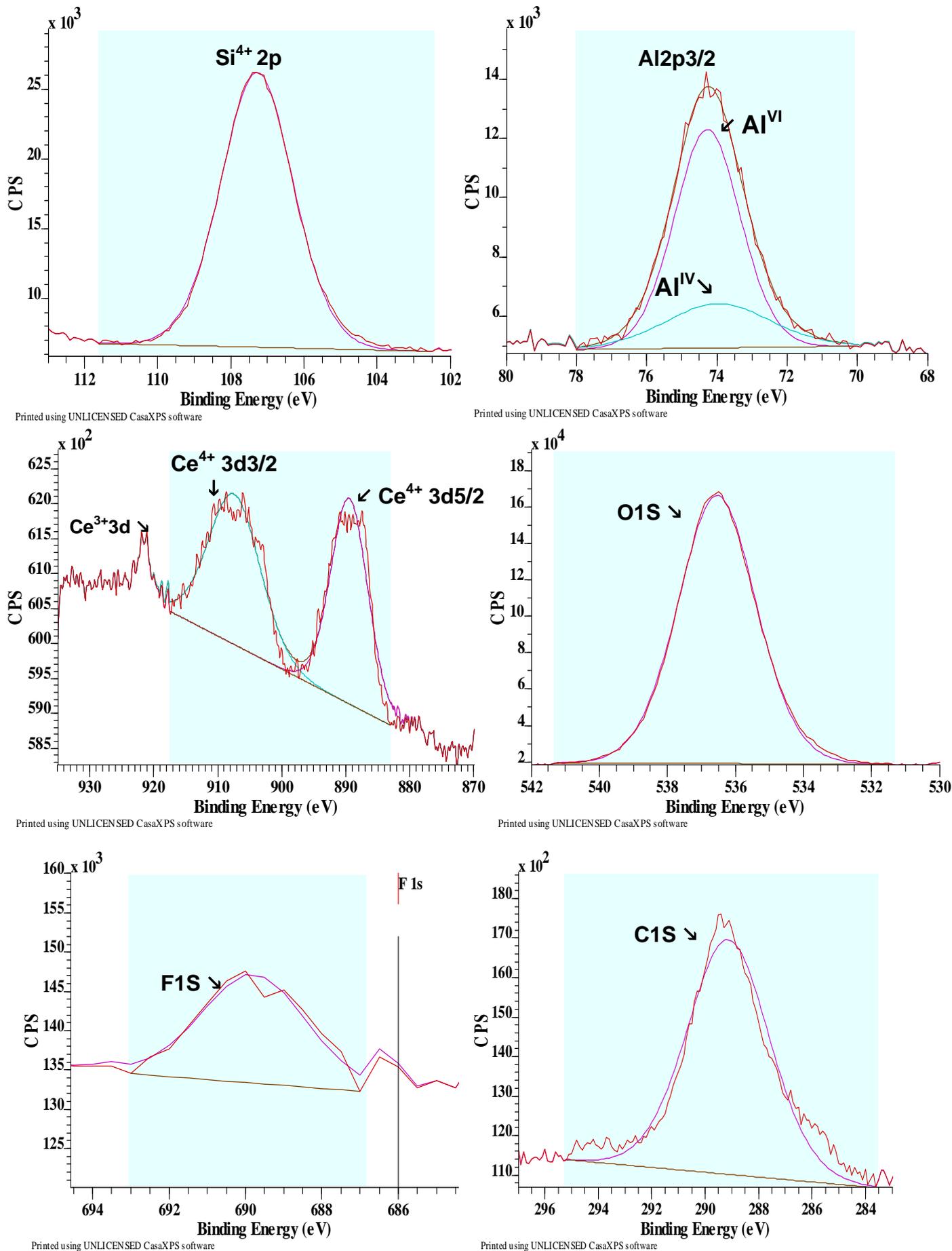


Figure-9-annexe: Spectres XPS du catalyseur 3%Ce/Al-PILC, correspondants aux niveaux: Si2p, Al2p, O1s, Ce3d, C1s et F1s (analyses sous vide à température ambiante).



Stabilité des suspensions argileuses:

A- Théorie D.L.V.O :

La stabilité des suspensions caractérise la qualité de la dispersion des particules dans le milieu. L'instabilité peut se matérialiser par l'agglomération, la coagulation ou la floculation (gonflement) des particules. La théorie D.L.V.O. (Dejarguin, Landau, Verwey, Overbeek)* décrit les interactions entre particules comme une compétition des forces électrostatiques et des forces de Van der Waals et permet de déterminer la hauteur de la barrière énergétique susceptible d'éviter le contact permanent.

1. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives, omniprésentes, qui résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. Dans le cas de deux particules liées par des forces de Van der Waals, l'épaisseur des 2 particules sera notée « t » et la distance entre elles sera notée « H », l'énergie potentielle d'interaction V_A s'écrit:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left[\frac{1}{H^3} + \frac{1}{(H+2t)^3} - \frac{1}{(H+t)^3} \right]$$

Où, « A » est la constante de Hamaker qui dépend de la nature des particules.

2. Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui résultent de l'interaction des doubles couches électriques. Lorsque deux particules se rapprochent, les parties diffuses des doubles couches se repoussent. L'expression de l'énergie potentielle d'interaction V_R est donnée par la relation suivante:

$$V_R = \frac{64\rho k_B T}{\chi} \left(\tanh \frac{z e \psi_s}{4 k_B T} \right)^2 e^{-KH}$$

Où, ρ est la densité des contre-ions ; k_B est la constante de Boltzmann ; T est la température absolue, χ est la longueur de Debye, z représente la valence, e est la charge élémentaire ;

* : Luckham P. F et Rossi S., "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 82, pp. 43-92, 1999.

ψ_s est le potentiel de la couche de Stern ; H la distance entre deux particules ; et K est l'inverse de la longueur de Debye, qui représente la portée de l'interaction électrostatique et est couramment assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse. Il est donné par la relation suivante:

$$K = \sqrt{\frac{2e^2 \rho z^2}{\epsilon_0 k_B T}}$$

Où, ϵ_0 est la constante diélectrique du milieu.

B- La stabilisation électrostatique:

Un facteur important qui n'est pas pris en compte dans la théorie D.L.V.O. est l'adsorption, à la surface des particules argileuses, de longues chaînes polymériques (étape d'intercalation). Cette adsorption peut permettre d'obtenir une suspension stable, même avec un potentiel électrique faible. La stabilisation stérique apparaît dans des suspensions à faible constante diélectrique. On appelle "stérique" l'interaction entre des particules argileuses ayant adsorbé des espèces polymères. La conformation des polymères dépend de l'affinité respective avec le solvant et la surface des particules. Ces chaînes polymériques sont susceptibles de former une couche d'épaisseur suffisante pour empêcher les particules de s'approcher dans la distance d'influence des forces attractives *de Van der Waals* (figure-10-annexe). La dispersion stérique dépendra donc de l'adsorption du polymère et de l'épaisseur de la couche développée. Dans certains cas, la stabilisation peut être à la fois stérique et électrostatique en même temps. On parle alors de mécanisme électrostérique. L'expression de l'énergie potentielle totale s'écrit alors: $V_T = V_A + V_R + V_S$, où V_S est le potentiel d'interaction stérique. Cette combinaison des deux mécanismes semble être le meilleur type de dispersion.

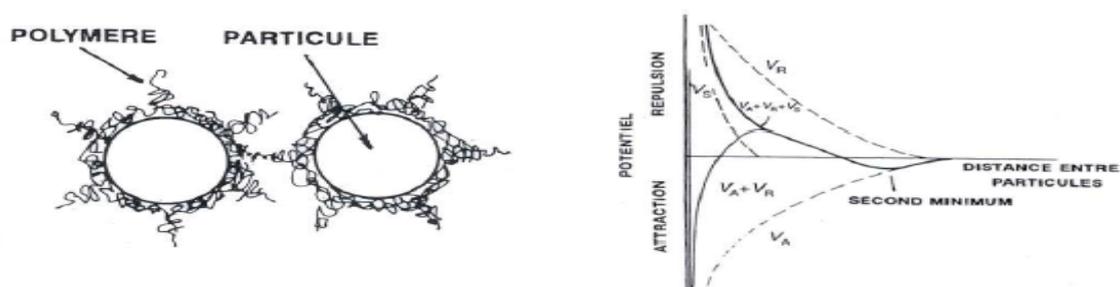


Figure10-annexe: Particules argileuses entourées d'un réseau de macromolécules