

Généralités sur la transformation de la biomasse

Au moment où notre société industrielle commence à entrevoir la fin du pétrole bon marché et où la prise de conscience collective évolue en faveur de la lutte contre l'effet de serre, l'utilisation de la biomasse et des déchets comme source d'énergie et de produits chimiques constitue une alternative particulièrement attrayante. La biomasse, constituée de tous les végétaux qui se développent sur la planète, représente une ressource locale et renouvelable importante appelée à jouer un rôle déterminant dans les prochaines décennies¹. Si par ailleurs, certains pays entendent réduire ou limiter l'utilisation de l'énergie nucléaire, le recours à des énergies de substitution n'en sera que plus indispensable, ce qui explique l'engouement nouveau qui se répand en faveur des énergies dites renouvelables.

1.1.1 La biomasse comme alternative aux ressources fossiles

La biomasse est le produit de la photosynthèse du gaz carbonique et de l'eau, réalisée par le captage de l'énergie solaire par les plantes. Elle représente une ressource abondante qui pourrait potentiellement remplacer les ressources fossiles. Cependant, la transition des technologies basées sur les ressources fossiles vers celles adaptées à transformer la biomasse requiert le développement de stratégies innovantes et des débats éthiques sur l'utilisation de terres cultivables². Pour le moment, la bioénergie représente environ 10% de l'approvisionnement total en énergie³. Selon l'agence internationale de l'énergie (www.iea.org), la part des biocarburants est supposée passer de 2% en 2016 à 27% en 2050⁴. De la même façon, les produits biosourcés chimiques représentent seulement une fraction mineure des produits de l'industrie chimique. Il est estimé que la part des produits biosourcés devrait augmenter à 30% en poids en 2050 (3% en 2010)⁵. La plupart des produits issus de l'industrie pétrolière pourraient être remplacés à l'identique par des produits issus de la biomasse. Pour qu'une telle substitution prenne place, les produits biosourcés devront être compétitifs au point de vue coût contre les produits fossiles dont les procédés de transformation ont été optimisés depuis longtemps. Dans cette optique, beaucoup d'efforts de recherche et de développement sont faits dans le monde pour rendre les technologies de transformation de la biomasse viables techniquement et économiquement. Le concept de bioraffinerie a été introduit et est défini comme étant un ensemble de procédés permettant la transformation de la biomasse en carburants, énergie et molécules à haute valeur ajoutée. On distingue deux catégories de bioraffineries : celles concernant les filières dites de première génération, valorisant les plantes amylicées (maïs, blé, pomme de terre) et les huiles végétales

issues du colza ou du tournesol et celles concernant les filières dites de seconde génération, traitant l'ensemble de la biomasse lignocellulosique (paille, déchets forestiers, papeterie...). La transformation de la biomasse dite de seconde génération est la meilleure stratégie pour une industrialisation à large échelle puisqu'elle met en jeu l'utilisation de produits non comestibles réduisant considérablement les problématiques éthiques liées à l'utilisation de denrées alimentaires pour la production d'énergie ou de bioproduits.

1.1.2 Constitution de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est un assemblage complexe qui est composé majoritairement de trois grandes fractions (Figure 1. 1) : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. A la différence des hydrocarbures fossiles, ces produits sont constitués de molécules fortement oxygénées.

La cellulose est le composant le plus abondant, celle-ci étant composée de monomères de glucose liés entre eux par des liaisons β -1,4-glycosidiques et dont les chaînes sont liées par liaisons hydrogène. Ce réseau rend la cellulose cristalline et difficile à hydrolyser.

Les hémicelluloses contiennent des monomères de type sucre. Ceux-ci peuvent être, en plus du glucose, du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose. Cette structure hétérogène et leur ramification rend les hémicelluloses plus facile à hydrolyser que la cellulose.

La lignine est un polymère naturel complexe irrégulier composé de motifs monomériques phénoliques plus ou moins méthoxylés. Ces unités monomériques sont reliées entre elles par des liaisons éthers ou directement carbone-carbone. La complexité des différentes liaisons la rend difficile à hydrolyser de manière sélective.

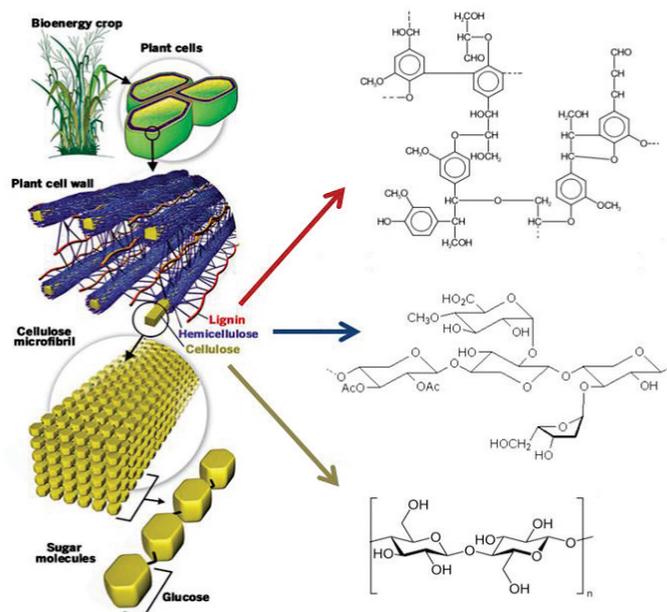


Figure 1. 1 Composants majeurs de la biomasse⁶

1.1.3 La catalyse hétérogène et la conversion de la biomasse

La catalyse hétérogène est au cœur des procédés utilisés dans l'industrie du raffinage pétrolier et de la pétrochimie. Actuellement, les carburants et les grands composés intermédiaires de la chimie sont produits par transformation des ressources fossiles. L'adaptation de ces procédés catalytiques aux problématiques de transformation de la biomasse n'est pas simple. Un gros challenge proposé par la biomasse provient de la non-volatilité de ses composés. Les sucres et autres composés oxygénés ont tendance à se dégrader à des températures bien inférieures à leur température d'ébullition. Ainsi, un procédé en phase liquide semble indispensable pour la conversion des carbohydrates de la biomasse. L'eau est un solvant approprié pour de tels procédés. En effet, en plus de son bas prix, de son abondance et de sa non-toxicité, elle permet de dissoudre efficacement les molécules oxygénées de la biomasse telles que les monosaccharides ou les polyols, comme le sorbitol ou le glycérol.

En 2004, l'agence américaine de l'énergie (Département of energy, DOE) a identifié une liste de 12 molécules plateformes qui peuvent être produites à partir de sucres via des procédés biologiques et/ou chimiques⁷. Cette liste a été modifiée et réduite à 10 molécules en 2010. Elle comprend des acides carboxyliques (succinique, furanique, hydroxypropanoïque, lévulinique, aspartique et lactique), des polyalcools (le glycérol, le sorbitol et le xylitol) et l'éthanol⁸. Ces 10 molécules plateformes peuvent être ultérieurement converties en un grand nombre de produits chimiques ou matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée⁷. Un exemple

est illustré Figure 1. 2 à partir du glycérol⁹. Ce dernier peut être transformé en un grand nombre de produits aux applications variées (polymères, agrochimie, industrie pharmaceutique, énergie...) par des voies redox (oxydation, hydrolyse), des procédés en catalyse acide (estérification, étherification), des déshydratations ou des oligomérisations.

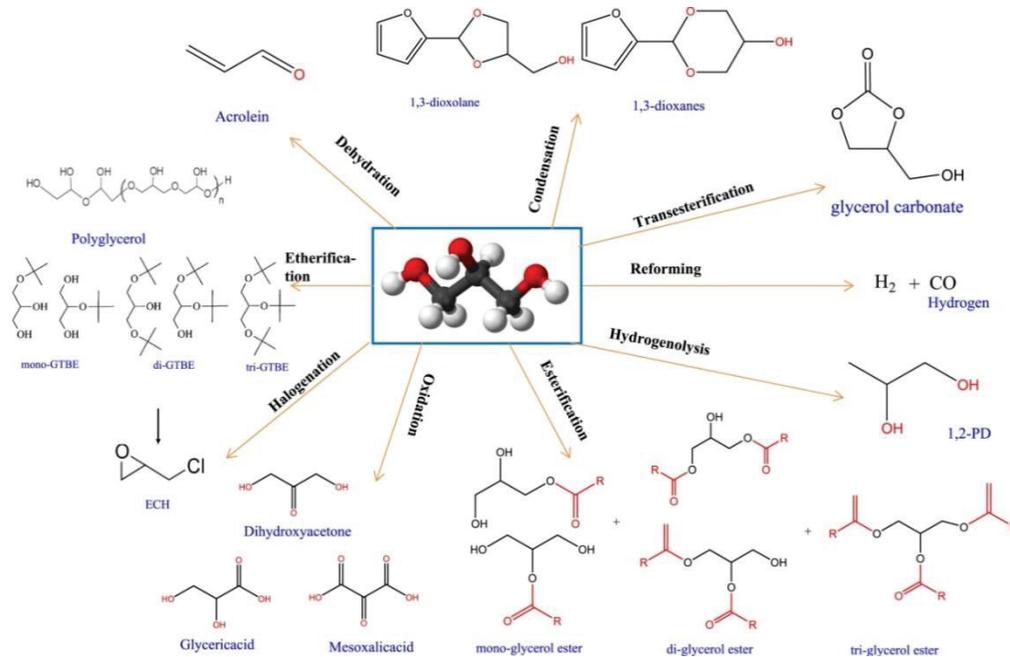


Figure 1. 2 Exemple de transformations possibles du glycérol selon différentes voies⁹

Parmi les procédés permettant d'obtenir et de convertir ces molécules plateformes, un grand nombre met en jeu l'utilisation de catalyseurs hétérogènes¹⁰. L'objectif de ce paragraphe n'est pas de présenter les différents procédés catalytiques existants dans le domaine, plusieurs revues étant disponibles dans la littérature à ce sujet¹¹⁻¹⁶. Le but est simplement d'illustrer le fait que le domaine se développe rapidement avec l'apparition de nouvelles opportunités pour produire des molécules clés à partir des constituants de la biomasse. Il est aussi important de noter que beaucoup de procédés nécessitent des conditions réactionnelles impliquant des réactions en phase aqueuse, en température (conditions hydrothermales dites HT) et des catalyseurs à base de métaux de transition supportés sur des charbons ou des oxydes¹⁴⁻¹⁶. Il est facilement compréhensible que la stabilité des catalyseurs utilisés dans ces procédés est un point primordial pour une éventuelle industrialisation. Un grand nombre de publications rapporte des activités remarquables de catalyseurs. Cependant, peu s'attardent sur leur stabilité en milieu aqueux et à des températures supérieures à 100°C. Ce milieu particulier nécessite de nouvelles exigences pour les catalyseurs, initialement développés pour des applications en phase gazeuse anhydre (raffinage pétrolier). Le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes stables en conditions HT a été désigné

récemment comme l'un des défis les plus importants pour le développement de procédés de transformation de produits biosourcés¹⁶.

1.1.4 Conditions hydrothermales

La Figure 1. 3 montre le diagramme de phase pression-température de l'eau ainsi que les conditions dans lesquelles des réactions spécifiques de transformation de la biomasse sont réalisées. Les réactions d'hydrolyse, de reformage en phase aqueuse (APR), de déshydratation et d'hydrogénation sont réalisées à des températures proches de 200°C. Pour maintenir l'eau sous phase liquide dans de telles conditions de température, il est nécessaire de travailler sous de fortes pressions (> 10 bars). Dans ces conditions HT, le produit ionique de l'eau (Ke) augmente fortement avec la température, ce qui entraîne une modification des propriétés acido-basiques du milieu¹⁷. Les ions H⁺ et OH⁻ sont susceptibles d'attaquer les surfaces des solides poreux utilisés en catalyse hétérogène, impliquant une dégradation des propriétés initiales des catalyseurs utilisés. Cette dégradation sera discutée plus en détail dans les paragraphes suivants.

Au laboratoire, ces conditions sont réalisées par chauffage d'une solution dans une enceinte close (autoclave ou « bombe »).

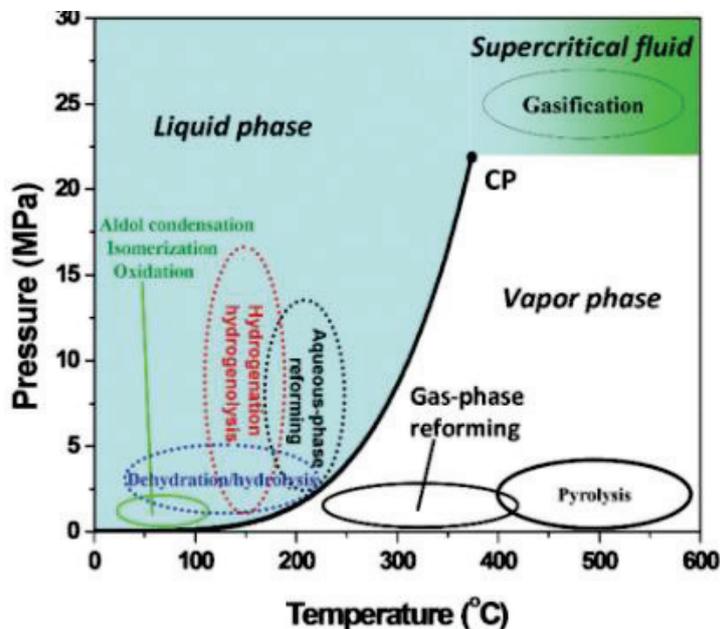


Figure 1. 3 Diagramme de phase de l'eau indiquant les régimes de température et de pression des différents procédés de conversion de la biomasse et de produits biosourcés¹⁸

1.2 L'alumine en tant que support de catalyseur

Un catalyseur est classiquement constitué d'une phase active métallique dispersée sur un support. Historiquement, un support catalytique a pour rôle principal d'être un solide capable de disperser la phase active pour optimiser ses performances, ce qui nécessite des propriétés texturales adaptées. Les supports oxydes classiquement utilisés dans les procédés de raffinage sont des zéolithes, des aluminosilicates mésoporeux amorphes (ASA), des silices et des alumines. Les ASA et les zéolithes sont des supports peu à très acides, souvent utilisés en catalyse hétérogène bifonctionnelle lorsqu'une fonction acide est nécessaire au procédé catalytique. L'alumine et la silice sont beaucoup moins acides et peuvent être utilisées en tant que supports classiques « inertes », c'est-à-dire sans fonctionnalité vis-à-vis de la réaction chimique visée. Ce paragraphe est consacré à la présentation des propriétés générales de l'alumine, matériau principal dont il sera question dans ce manuscrit.

1.2.1 Généralités sur les oxydes d'aluminium

L'alumine peut désigner différents types de structures composées principalement d'aluminium et d'oxygène¹⁹ : les trihydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, les oxyhydroxydes d'aluminium AlOOH , les alumines de transition Al_2O_3 ou l'alumine corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En catalyse, le support alumine le plus couramment utilisé est l'alumine de transition- γ . En plus de posséder de très bonnes propriétés physiques et mécaniques, cet allotrope est généralement doté d'une grande surface spécifique favorable à la dispersion de phases métalliques. L'oxyhydroxyde d'aluminium qui permet par calcination d'obtenir l'alumine- γ est la boehmite (Figure 1. 4). La phase thermodynamiquement stable est le corindon, les autres phases étant métastables sur différents domaines de températures. Dans la suite du rapport, le terme alumine fera toujours référence à l'alumine- γ .

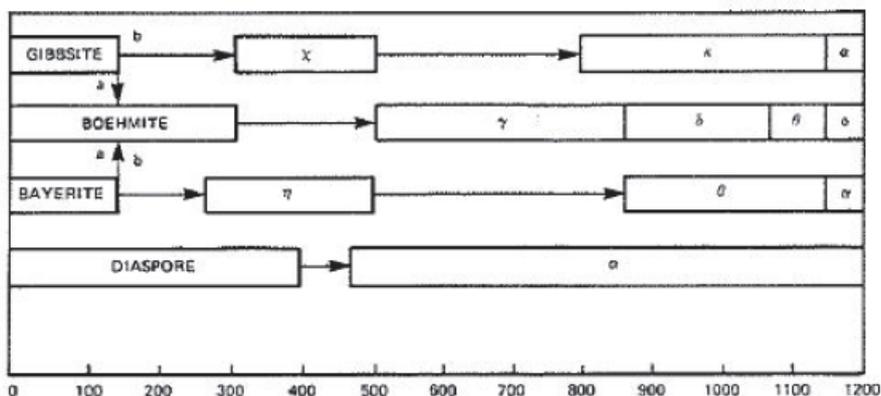


Figure 1. 4 Plage de stabilité des alumines en fonction de la température¹⁹

1.2.2 La boehmite

La structure de la boehmite a été largement étudiée par diffraction des rayons X (DRX) et des neutrons^{20,21}, spectroscopies Raman et infrarouge et résonance magnétique nucléaire^{22,23} (RMN) afin de déterminer précisément la taille de la maille cristalline et la position des atomes dans celle-ci. La cellule unitaire de la boehmite a des paramètres de maille $a = 2,868 \text{ \AA}$, $b = 12,23 \text{ \AA}$, $c = 3,692 \text{ \AA}$ et appartient au groupe d'espace $Cmcm$. Sa structure peut être décrite par un empilement de feuillets Al-O-Al le long de l'axe b liés par liaisons hydrogène (Figure 1. 5). Les atomes d'aluminium sont en coordinance octaédrique selon un réseau cubique compact dans la direction a , c . La taille ainsi que la morphologie des cristallites de boehmite peuvent être contrôlées (dans une certaine mesure) par les conditions de synthèse.

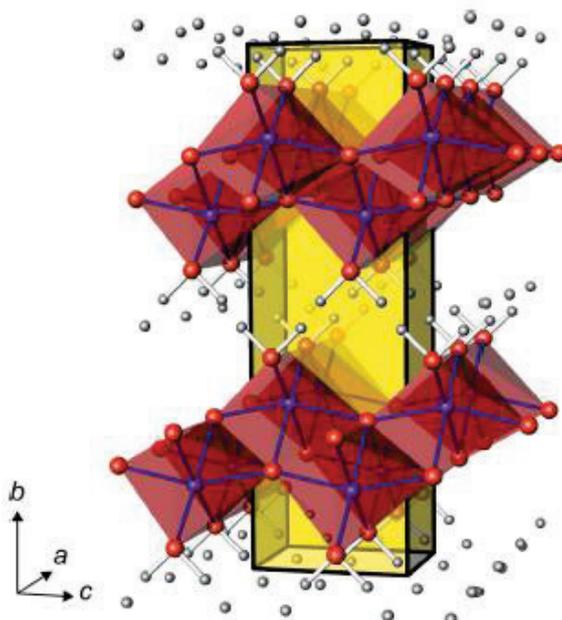


Figure 1. 5 Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représente la maille élémentaire²⁴

La boehmite peut être synthétisée de différentes manières : hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium²⁵, thermohydrolyse d'un sel d'aluminium, hydroxylation par ajout de base à un sel d'aluminium acide ou d'un acide à un sel d'aluminium basique²⁶. Il est aussi possible de co-précipiter un sel d'aluminium basique en présence d'un sel d'aluminium acide pour augmenter la concentration en alumine finale. La co-précipitation s'effectue à une température contrôlée par un bain thermostaté et à un pH contrôlé par les débits en précurseurs. Le gel ainsi obtenu

est lavé à l'eau chaude pour éliminer les ions indésirables provenant des sels de précurseurs, puis filtré et enfin séché à 110°C.

1.2.3 L'alumine- γ

a) *Transition boehmite/alumine*

La transition boehmite-alumine s'effectue par une calcination sous air à une température d'environ 500°C. Des analyses thermiques (ATG-ATD) de cette transition mettent en évidence deux départs d'eau : un à environ 100 °C, correspondant à l'élimination de l'eau physisorbée et l'autre à 350-550 °C, dû à l'élimination de l'eau de structure²⁷. L'élimination d'eau et l'effondrement de la structure lamellaire provoqués par la calcination conduisent à une contraction volumique des cristaux et à une réduction de la surface spécifique.

La morphologie des particules d'alumine γ est héritée de celle des particules de boehmite. La transformation de l'une à l'autre est topotactique, c'est-à-dire que la morphologie des nanoparticules reste inchangée^{28,29} (moyennant des relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures). Ces particules sont souvent représentées comme des plaquettes à base octogonale irrégulière. Les noms des faces d'une cristallite d'alumine γ correspondent aux plans cristallographiques qui se réfèrent au sous-réseau cfc des atomes d'oxygène, ce qui explique leur modification par rapport à la boehmite initiale (cf paragraphe suivant). L'alumine gamma expose trois variétés de plans cristallographiques dans des proportions différentes qui peuvent varier selon les conditions de synthèse, les plans basaux (110) étant toujours les plus représentés³⁰.

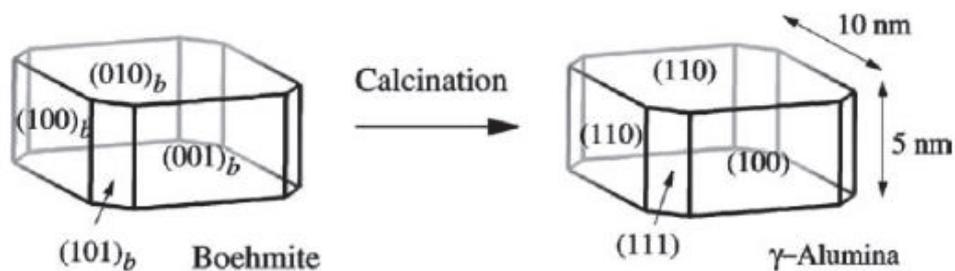


Figure 1. 6 Modèle d'une cristallite de boehmite et transition boehmite/alumine topotactique²⁹

b) *Structure cristallographique*

Comme mentionné précédemment, l'alumine gamma est obtenue par décomposition thermique de boehmite. Sa structure cristallographique a été longtemps (et est toujours) débattue dans la littérature. En 1964, Lippens et Boer l'ont décrite comme une structure

cubique spinelle lacunaire (ou spinelle non-stœchiométrique)³¹. Cette structure concerne les composés de stœchiométrie AB_2O_4 avec un réseau d'oxygène cubique à faces centrées et des cations A^{2+} et B^{2+} occupant des positions tétraédriques et octaédriques. Dans le cas de la structure dite spinelle lacunaire de l'alumine, des lacunes d'aluminium (sur des sites tétraédriques ou octaédriques) sont présentes afin de conserver la stœchiométrie.

Cependant, d'autres études suggèrent que pour conserver la stœchiométrie, une partie des cations aluminium occupent des sites dits non-spinelle ou extra-spinelle^{30,32,33} (interstices inoccupés dans le réseau cubique face centré (cfc) d'une structure spinelle stœchiométrique). Krokidis et al. ont proposé en 2001 un modèle de structure cristallographique en simulant une transformation topotactique de déshydratation de la boehmite par DFT³³. La structure obtenue est orthorhombique déformée de groupe d'espace $P2_1/m$. La cellule d'alumine gamma la plus stable présente 25% des cations en position tétraédrique (Figure 1. 7) et pas de lacunes interstitielles. A ce jour, ce modèle d'alumine dit « non-spinelle » est le plus populaire. Néanmoins, des résultats ab initio récents de Ferreira et al., concluent que les modèles d'alumine γ de type spinelle sont plus stables et permettent de mieux reproduire les bandes IR de structure du solide massique que les modèles non-spinelle³⁴.

La principale différence entre le modèle spinelle et le modèle non-spinelle tient aux positions relatives des atomes d'aluminium tétraédriques et octaédriques. Cependant, les coupes de ces structures pour obtenir les modèles de surface donnent naissance aux mêmes types de groupements pour une orientation cristallographique donnée, même si leurs nombres et positions relatives peuvent varier selon le modèle et selon le plan de coupe choisi^{35,36}.

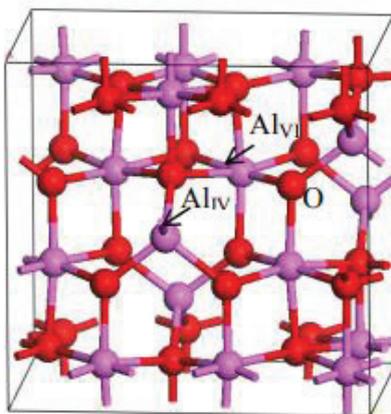


Figure 1. 7 Structure cristalline de l'alumine gamma, type non-spinelle³³. Les atomes d'oxygène figurent en rouge, les atomes d'aluminium en rose

c) Modèle de surface

A partir du modèle « non-spinelle » de Krokidis et al., Digne et al. ont proposé un modèle de surface pour les différentes orientations cristallographiques^{29,37} (Figure 1. 8). Totalement déshydratée, la surface (100) ne présente que des aluminiums pentacoordinés (Al_V). La surface (110) présente plus de variété de sites avec trois atomes d'aluminium tetracoordinés (Al_{IV}) et un aluminium tricoordiné (Al_{III}). Ce site Al_{III} , du fait de sa basse coordination, est un site de Lewis très réactif accommodant facilement une base de Lewis (en particulier l'eau) pour former une espèce tétraédrique.

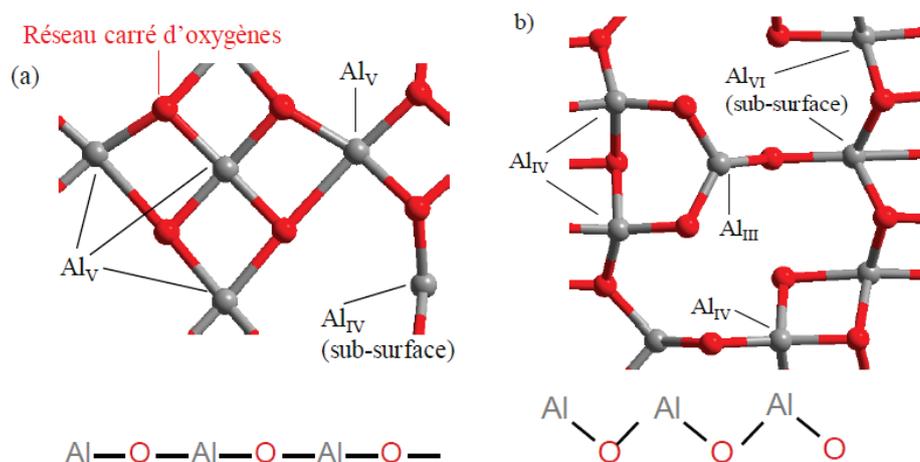


Figure 1. 8 Couche atomique terminale des modèles de surface d'alumine gamma déshydratée, vue du dessus (a) (100) (b) (110). Les atomes d'oxygène sont figurés en rouge, les atomes d'aluminium en gris. En-dessous de chaque modèle est représenté de manière schématique l'aspect de la surface vue de côté : la surface (100) est plane, tandis que la surface (110) est plus accidentée. D'après Digne et al.²⁹

d) Hydroxyles de surface

En 1978, grâce à une étude basée sur la spectroscopie infrarouge, Knözinger et al. distinguent cinq types d'hydroxyles en surface de l'alumine (Ia, Ib, IIa, IIb, III en fonction de la covalence des groupements OH)³⁸. Plus récemment, les travaux de Digne et al., basés sur le modèle de surface présenté précédemment, ont montré que jusqu'à douze catégories d'hydroxyles peuvent être identifiées en fonction de leur environnement local et de la face cristallographique considérée²⁹ (Figure 1. 9). Un spectre infrarouge simulé des hydroxyles de l'alumine a permis d'attribuer chaque bande observée expérimentalement avec un type d'hydroxyle bien identifié.

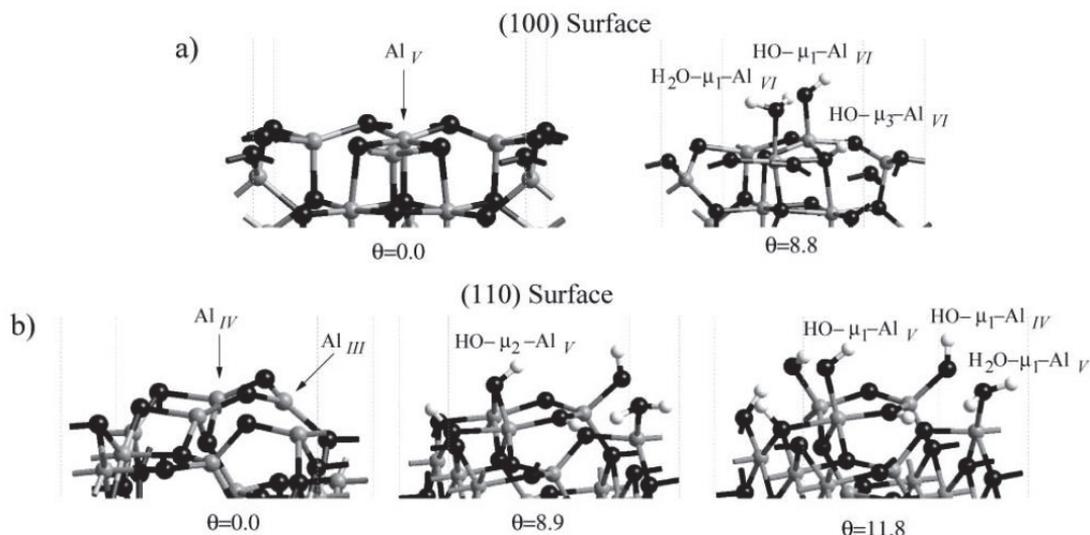


Figure 1. 9 Modèle de surface d'alumine gamma (a) (100) et (b) (110) à différents taux d'hydroxylation. Les atomes d'aluminium sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en noir et les atomes d'hydrogène en blanc. Selon Digne et al.²⁹ Le terme θ correspond au taux d'hydroxylation (exprimé en OH/nm^2).

En 2012, Wishert et al. ont apporté quelques modifications au modèle de Digne concernant la surface (110) (Figure 1. 10). Leur étude montre une reconstruction de surface avec la mobilité d'un cation aluminium sous l'effet de l'hydratation de surface (à partir de $9 \text{ OH}/\text{nm}^2$)³⁹. Cette reconstruction entraîne une forte stabilisation de la surface.

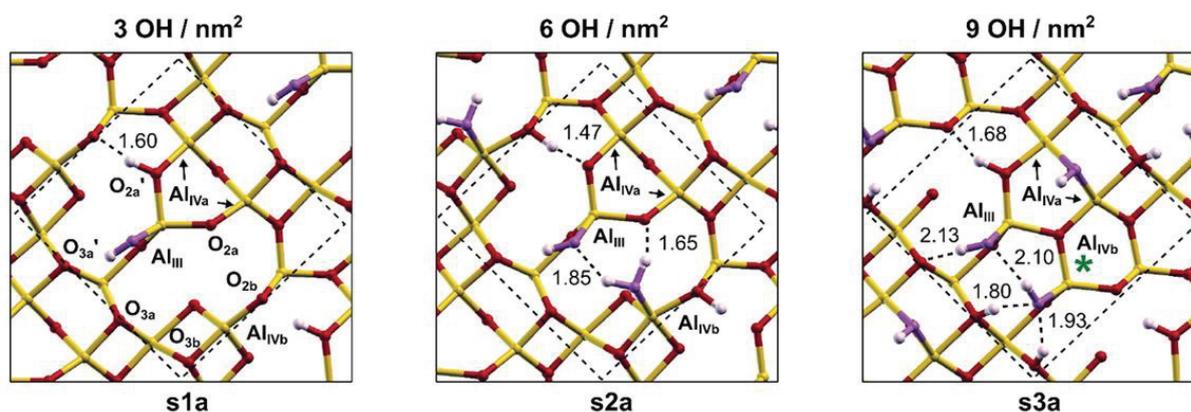


Figure 1. 10 Modification de la structure de la surface (110) d'alumine gamma sous l'effet du taux d'hydroxylation. Les atomes d'oxygène de surface sont représentés en rouge, les atomes d'aluminium en jaune et les atomes d'oxygène de l'eau en violet³⁹.

Ces dernières années, les modèles de surface de Digne et de Wishert ont permis d'expliquer plusieurs phénomènes observés en catalyse hétérogène. Ils ont montré l'importance de l'aluminium tricoordiné (Al_{III} sur la surface (110)) pour l'activation de petites

molécules non polaires (H_2 , N_2 , et CH_4)³⁹⁻⁴¹, ainsi que le rôle des atomes d'aluminium pentacoordinés (Al_V sur les surfaces (100)) pour la déshydratation des alcools en oléfines⁴²⁻⁴⁵.

e) Cas de la face (111)

La structure de la face (111) présente une alternance de plans d'atomes d'oxygène et d'aluminium (Figure 1. 11). Ceci induit un moment dipolaire de surface qui rend cette surface instable d'un point de vue électrostatique. Elle est cependant observée expérimentalement car l'adsorption de molécules d'eau stabilise la surface. La démarche de Digne et al. a été d'étudier la déshydratation de cette surface totalement hydratée (Figure 1. 11) plutôt que l'hydratation comme ce fut le cas pour les faces (100) et (110). Il en ressort que cette surface est très difficile à déshydrater car les hydroxyles sont liés par un fort réseau de liaisons hydrogène³⁷ impliquant une réactivité très faible par rapport aux surfaces (110) et (100).

Sur cette face, on observe des hydroxyles principalement sur des Al_{VI} qui peuvent être monopontés, bipontés ou tripontés.

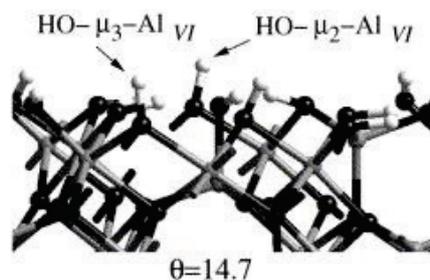
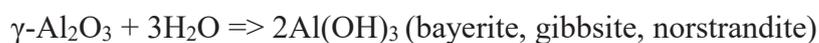


Figure 1. 11 Surface (111) totalement hydratée³⁷

1.2.4 Comportement en milieu aqueux

L'alumine s'hydrate en présence d'eau menant aux phases hydroxydes ($Al(OH)_3$) et/ou oxyhydroxydes d'aluminium ($AlOOH$)⁴⁶⁻⁴⁸ selon les équations suivantes :



A température ambiante, la formation de gibbsite et/ou de bayerite est observée après 10 heures de traitement. La phase majoritairement formée est la bayerite, la phase gibbsite apparaît uniquement lors de traitement dans des milieux à pH acide⁴⁶. Après 4 mois de traitement, l'équilibre n'est toujours pas atteint, la phase alumine gamma est toujours majoritaire⁴⁷. A des températures supérieures à 150°C, la phase boehmite est thermodynamiquement favorisée par rapport aux phases gibbsite et bayerite^{49,50}. Le

mécanisme de transformation de l'alumine en hydroxydes ou oxyhydroxydes le plus souvent proposé consiste en une dissolution de l'alumine suivie d'une précipitation des hydroxydes^{46,51}. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens quant aux phénomènes mis en jeu (mécanismes de dissolution, mécanismes de précipitation, impact des conditions...). Une connaissance plus poussée de ces mécanismes pourrait permettre de développer de nouveaux catalyseurs susceptibles de résister à cette hydratation. Par simplicité, le terme hydratation de l'alumine sera souvent utilisé dans ce manuscrit pour désigner sa transformation en boehmite.

De manière générale, l'hydratation de l'alumine dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, le temps de vieillissement... Malgré le nombre croissant de travaux relatifs aux modifications de l'alumine en milieu aqueux ces dernières années^{46,48,50-55}, peu d'entre eux traitent de l'hydratation en conditions hydrothermales. De nombreuses connaissances restent à acquérir sur la réactivité de surface de l'alumine en phase aqueuse et d'autant plus pour des conditions de température et de pression élevées.

Ce paragraphe a pour but de présenter rapidement les différentes données disponibles dans la littérature relatives aux transformations de l'alumine en milieu HT.

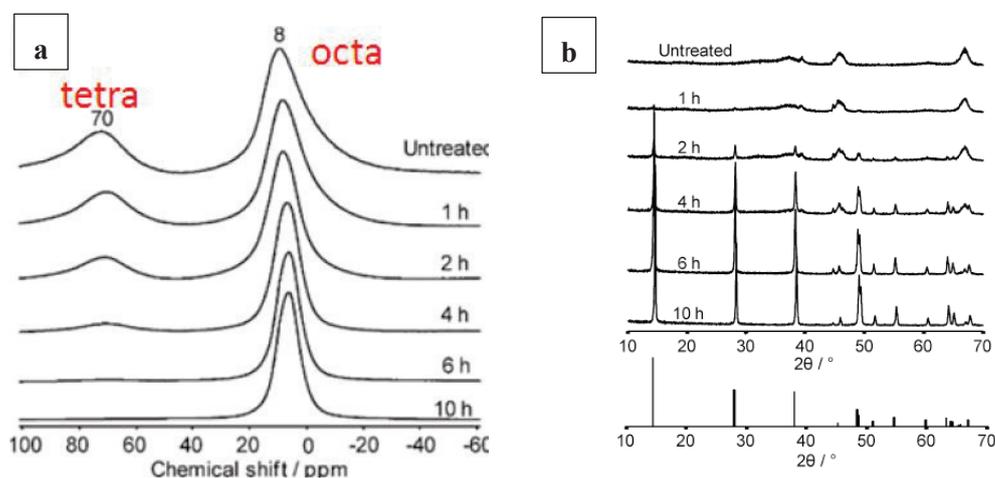
a) Impact des conditions opératoires

Mironenko et al.⁵⁶ ont mis en évidence l'influence de la température du milieu sur l'hydratation de l'alumine. Leurs travaux s'appuient sur la DRX pour déterminer le pourcentage de boehmite formée après un traitement HT de 3 h réalisé à différentes températures allant de 50 à 200°C et pour un rapport massique solide/liquide constant de 1/25 (Tableau 1. 1). La formation de boehmite n'augmente pas linéairement avec la température du traitement HT. En conditions HT, d'autres paramètres comme la pression et le pH interviennent et ne sont pas proportionnellement modifiés avec la température. A 200°C, un traitement de 3 h suffit à hydrater 100% de l'alumine de départ en boehmite.

Tableau 1. 1 Effet de la température de traitement hydrothermal (3 h, P_{auto} , rapport massique solide/liquide = 1/25) d'une alumine γ sur la quantité de boehmite formée⁵⁶

Température de traitement hydrothermal (°C)	Quantité de boehmite formée (%)
50	5
120	9
150	24
200	100

Ravenelle et al.⁴⁸ se sont intéressés à l'effet du temps de traitement en suivant par RMN ^{27}Al et DRX l'hydratation d'une alumine γ à 200°C. Les résultats de RMN montrent clairement la transformation progressive de l'alumine en boehmite puisque les pics correspondant à l'aluminium en coordination tétraédrique ($\delta = 70$ ppm) présents uniquement sur l'alumine, disparaissent progressivement (Figure 1. 12). Cette transformation est suivie par DRX avec l'apparition des raies spécifiques du réseau cristallin de la boehmite. A la différence des résultats de Mironenko et al., l'hydratation totale de l'alumine est observée au bout de 10 h (vs. 3 h). Cette différence pourrait provenir des protocoles expérimentaux et plus particulièrement de la nature de l'alumine de départ (taille des cristallites, polymorphe...).



b) Modifications texturales

En plus du changement de phase dû à l'hydratation, les propriétés texturales de l'alumine sont totalement modifiées en conditions hydrothermales. Plusieurs travaux^{47,48} ont

montré une augmentation de la surface spécifique du matériau durant les premières heures d'hydratation d'une alumine γ (environ 14% en 2 h à 200°C en conditions HT (Figure 1. 13)). Les auteurs suggèrent que cette augmentation provient de la formation de nanoparticules de phases hydroxyde/oxyhydroxyde d'aluminium sur la surface de l'alumine. Ce résultat a été confirmé récemment par Abi Aad et al.⁵¹ qui ont observé le même phénomène. Dans un premier temps ($t < 2$ h), les nanoparticules de boehmite vont créer de la surface en augmentant la rugosité du matériau sans diminuer la porosité initiale. Pour un temps d'hydratation plus long, la phase hydroxyde devient majoritaire. Les cristallites qui la constituent croissent, faisant diminuer la porosité initiale (issue de l'empilement de petites plaquettes d'alumine).

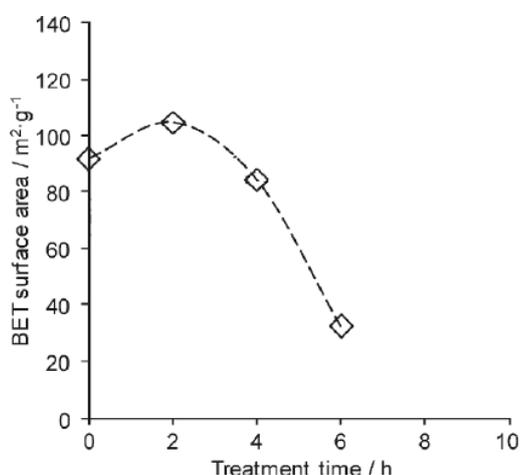


Figure 1. 13 Evolution de la surface BET d'une alumine soumise à un traitement HT de 200°C en fonction du temps⁴⁸

L'équipe de Fei a étudié l'hydratation de l'alumine à 140°C pour des durées de vieillissement allant de 1 à 24 h⁵⁷ et notamment l'évolution de la taille et de la forme des cristallites. Grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB), les auteurs ont mis en évidence la formation/croissance des cristallites de boehmite (Figure 1. 14). A l'état initial, les nanoparticules d'alumine- γ sont étroitement compactées (Figure 1. 14-1). Puis, une augmentation de la taille des cristallites avec le temps de traitement apparaît. Ces résultats sont en accord avec les observations de Ravenelle et al. discutées précédemment⁴⁸.

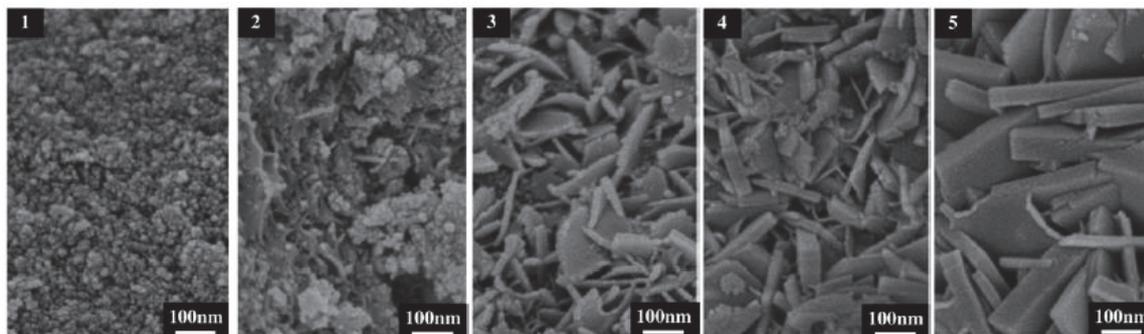


Figure 1. 14 Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps d'une alumine soumise à un traitement HT de 140°C (P_{auto} , rapport massique solide/liquide = 1/10). (1) Alumine, (2) 1 h, (3) 2 h, (4) 6 h, (5) 24 h

c) Influence sur l'acidité

La concentration et la force des sites acides de surface sont des paramètres clés en catalyse hétérogène. Les sites acides de Brønsted peuvent être formés par chimisorption dissociative d'eau sur des surfaces d'alumine⁵⁸. Les travaux de Ravenelle et al., ont mis en évidence l'évolution des sites acides de l'alumine lors d'un traitement HT par adsorption de pyridine suivie par IR⁴⁸. Aucun site acide de Brønsted n'est détecté sur l'alumine gamma ou sur la boehmite formée après traitement HT. En réalité, l'alumine présente des sites acides de Brønsted mais ces derniers se sont pas assez forts pour protoner la pyridine⁵⁹. Une diminution de la concentration des sites acides de Lewis en fonction du temps de traitement a pu être corrélée avec la fraction d'alumine hydratée en boehmite (Figure 1. 15). L'alumine possède une structure avec des atomes d'aluminium en coordinations tétraédrique et octaédrique³³. L'acidité de Lewis provient d'espèces coordinativement insaturées et leur concentration de surface dépend des facettes cristallographiques exposées. Dans ces travaux, un site acide de Lewis est associé avec un aluminium tetracoordiné. Il est supposé par les auteurs que ces sites sont à l'origine de l'hydratation de l'alumine. La boehmite ne contient que des atomes d'aluminium en coordination octaédrique et donc non enclins à former des sites acides de Lewis. La concentration en sites acides de Lewis diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration en boehmite. Les auteurs attribuent cette observation à une implication de ces sites dans les mécanismes à l'origine de la dissolution de l'alumine. Cependant, on pourrait objecter qu'une disparition similaire de ces sites serait observée dans tous les cas puisque la boehmite ne possède pas de sites de Lewis équivalents.

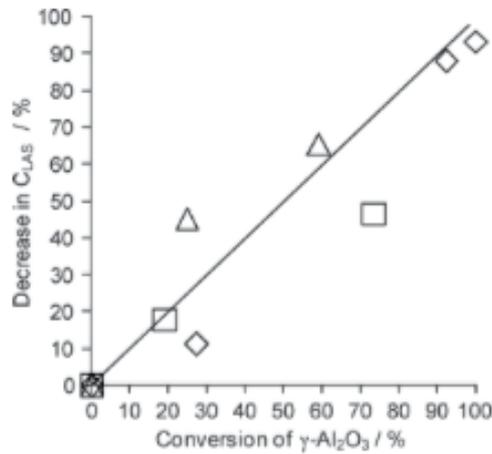


Figure 1. 15 Diminution de la concentration des sites acides de Lewis en fonction de l'hydratation de l'alumine. losanges = Al_2O_3 , triangles = 1%Pt/ Al_2O_3 , carrés = 1%Ni/ Al_2O_3 ⁴⁸

d) Mise en évidence du mécanisme de dissolution/reprécipitation

L'équipe de Carrier a mis en évidence le mécanisme de dissolution/reprécipitation lors d'un traitement d'une alumine dans un milieu aqueux^{46,51}. Leurs travaux démontrent que la transformation de l'alumine (plusieurs polymorphes de l'alumine ont été utilisés) en phases hydroxydes ou oxyhydroxydes est uniquement contrôlée par la dissolution. La précipitation ainsi que la nature des phases hydroxydes suivent les mêmes règles que lors d'une précipitation d'hydroxyde d'aluminium classique (à partir de précurseurs d'aluminium) en milieu aqueux et est donc majoritairement contrôlée par les conditions du milieu.

En fonction de la nature de l'alumine de départ, les cinétiques de dissolution sont significativement modifiées (Figure 1. 16). Ces dernières dépendent majoritairement de la surface spécifique du matériau initial, mais il est également indiqué que sa structure cristalline (polymorphe) pourrait avoir un rôle à jouer⁵¹. Globalement, la dissolution serait défavorisée par l'augmentation de la cristallinité de l'alumine de transition et par l'augmentation de la taille des nanoparticules la constituant.

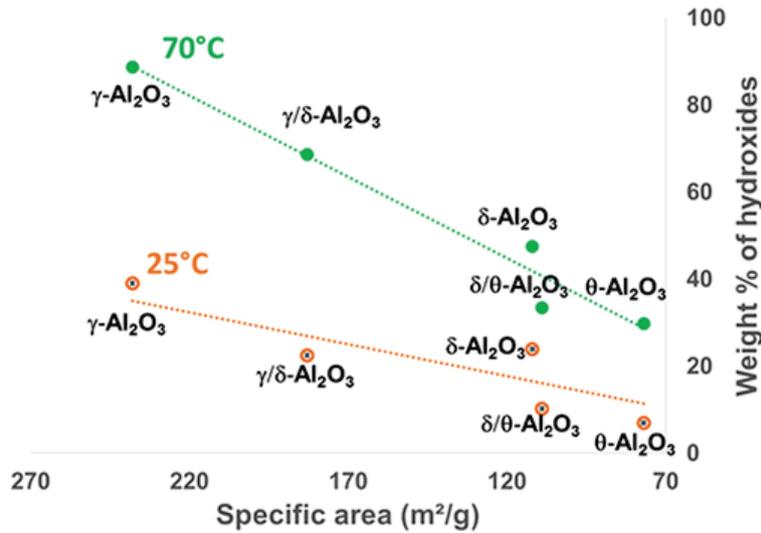


Figure 1. 16 Variation de la quantité totale d'hydroxydes formés pour différentes aluminates de transition soumises à un traitement dans l'eau à 70°C pendant 7 jours (points verts) et 25°C pendant 25 jours (points oranges)⁵¹

e) Etudes théoriques

Ngouana-Wakou et al. ont utilisé la dynamique moléculaire ab initio pour décrire l'interface eau liquide / alumine. Leur étude est consacrée aux différences de comportement des surfaces (100) et (110) (modèle de Digne) submergées par de l'eau liquide⁶⁰. Leurs résultats montrent une influence plus importante de la présence d'eau sur les hydroxydes de la face (110). Les hydroxydes de la face (100) seraient stabilisés par un réseau de liaisons hydrogène plus fort limitant l'impact de l'eau sur leur état. Les auteurs concluent que les surfaces (110) seraient plus « solvatées » que les (100).

Très récemment, Réocreux et al. ont également mené une étude théorique de dynamique moléculaire ab initio (AIMD) sur la structuration de l'interface eau liquide / surface (110) d'alumine gamma (modèle de Digne avec reconstruction de Wischert)⁶¹. Leurs travaux montrent que la surface de l'alumine impose une structuration particulière aux molécules d'eau. De plus, un mécanisme de détachement d'un aluminium de la surface a été avancé⁶². Il met en jeu un Al tétraédrique bien identifié avec un mécanisme impliquant les hydroxydes des Al octaédriques adjacents.

f) Conclusion sur l'alumine en milieu hydrothermal

L'alumine gamma s'hydrate en boehmite en conditions HT. Cette transformation est contrôlée par la dissolution de l'alumine. La température augmente les cinétiques de dissolution et, à 200°C, la transformation est totale au bout de quelques heures seulement.

Lors d'un traitement HT, la surface spécifique augmente d'abord légèrement, puis chute fortement, parallèlement à la croissance des cristallites de boehmite. L'hydratation engendre une disparition des sites acides de Lewis de l'alumine qui pourraient être à l'origine de sa dissolution.

1.3 Synthèse de composites carbone/alumine

Pour rappel, un objectif de la thèse est de synthétiser des matériaux profitant des avantages structuraux des oxydes et de l'inertie chimique en conditions hydrothermales du carbone. Pour synthétiser de tels solides, deux choix s'offrent à nous :

- développer des carbones mésoporeux dont la structure ressemblerait à celle des oxydes conventionnels,
- modifier les oxydes conventionnels afin de les rendre résistants en conditions hydrothermales.

C'est cette seconde voie qui a été choisie. La stratégie consiste à recouvrir la surface de ces oxydes avec une couche de carbone protectrice. Ce chapitre présente les techniques décrites dans la littérature pour la synthèse de tels matériaux dans le cas de l'alumine. Une présentation très générale du carbone est proposée en Annexe 1.

1.3.1 Imprégnation/pyrolyse d'un précurseur organique

a) *Imprégnation de sucres*

La méthode la plus simple et la plus décrite dans la littérature pour synthétiser des composites carbone/oxyde consiste à pyrolyser un précurseur de carbone préalablement imprégné à la surface de l'oxyde à modifier. Le précurseur le plus utilisé pour ce type de synthèse est un sucre : le saccharose, qui est un dimère glucose/fructose.

La première étape pour synthétiser le matériau recherché consiste à imprégner l'oxyde avec le précurseur de carbone. Les premiers travaux qui relatent ce procédé en détail datent de 2005 et ont été réalisés par l'équipe de Li⁶³. Ayant déjà travaillé sur des problématiques de dispersion de sucres à la surface de l'alumine⁶⁴, cette équipe s'est intéressée aux corrélations entre la dispersion du saccharose à la surface d'une alumine après imprégnation à sec et l'homogénéité de la phase carbonée générée par pyrolyse d'échantillons imprégnés. La quantité de sucre nécessaire pour saturer la surface d'une alumine est déterminée par DRX. Selon les auteurs, la monocouche de sucre est atteinte lorsque le signal spécifique du sucre

apparaît sur le diffractogramme des échantillons imprégnés (Figure 1. 17). Cette quantité minimale serait de l'ordre de 0,35 g de saccharose par gramme d'alumine (Figure 1. 17- B).

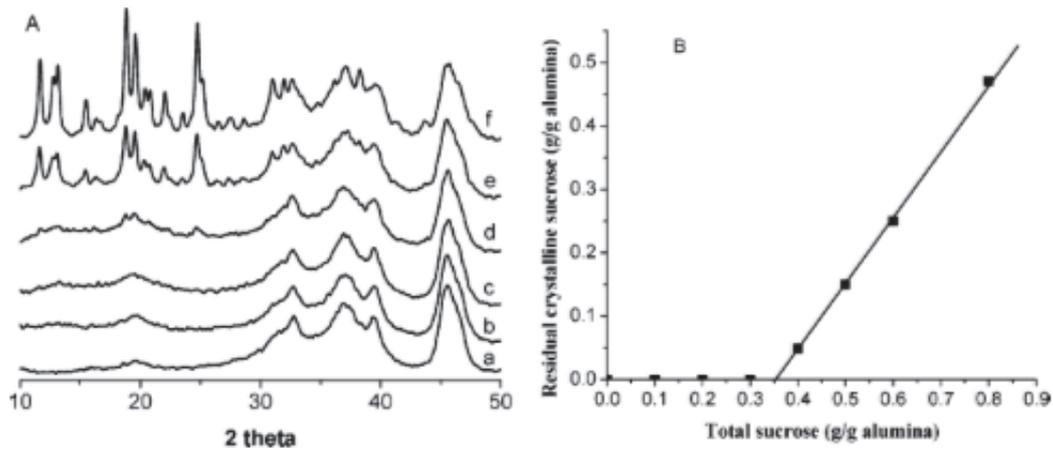


Figure 1. 17 A Diffractogrammes de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b-f) sucrose/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une teneur en sucre de (b) 0,30 (c) 0,40 (d) 0,50 (e) 0,60 et (f) 0,80 g saccharose/g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. B : teneur sucrose cristallin en fonction de la teneur en saccharose totale⁶³

Après imprégnation, les échantillons sont pyrolysés à 600°C sous un flux d'azote. Les résultats de physisorption d'azote à 77K indiquent qu'aux plus faibles teneurs en sucre imprégné, le carbone se répartit vraisemblablement de façon homogène sur l'alumine. Lorsque la teneur en sucre est supérieure à la monocouche déterminée par DRX, l'apparition d'une porosité propre au carbone est observée, dont l'origine proviendrait de l'excès de saccharose. Cette nouvelle porosité a également été observée en 2014 par l'équipe de Luo et al.⁶⁵ qui ont mis en évidence son évolution en fonction de la teneur en carbone de l'échantillon (Figure 1. 18). Les teneurs massiques sont déterminées par ATG et correspondent à la teneur en carbone par rapport à la masse totale de l'échantillon.

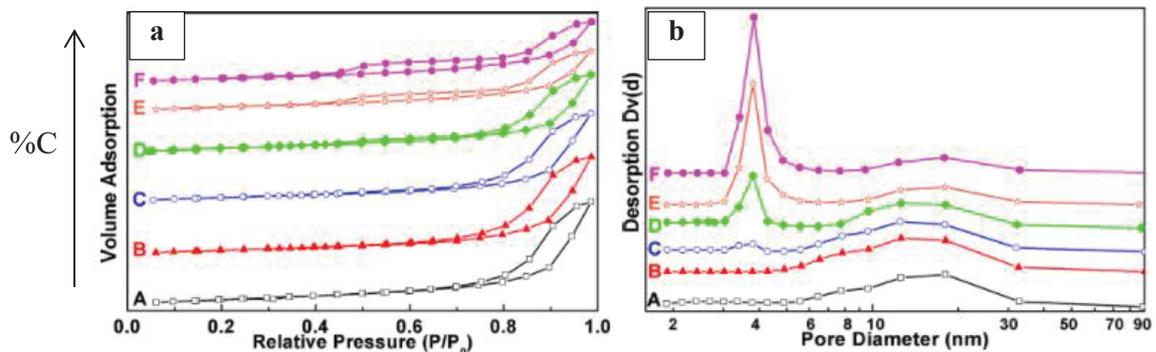


Figure 1. 18 a : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et b : distribution poreuse BJH d'alumines carbonées à des teneurs en carbone croissantes respectives de 0%, 5%, 8%, 12%, 15% et 19%⁶⁵

Lin et al. ont aussi observé que pour recouvrir de manière homogène l'intégralité d'une surface d'alumine, il est préférable de procéder à plusieurs cycles successifs « imprégnation/pyrolyse » sur le même échantillon⁶³. Le sucre aurait tendance à s'adsorber préférentiellement sur une surface aluminique par rapport à une surface carbonée.

b) Autres précurseurs

Pour préparer des composés carbone/alumine avec cette méthode en deux étapes imprégnation/pyrolyse, autant de protocoles différents que de composés organiques susceptibles d'être imprégnés sur une surface aluminique sont imaginables. Dans la littérature, plusieurs sources de carbone ont été utilisées, allant de composés organiques simples comme l'alcool furfurylique⁶⁶, l'acétylacétone⁶⁷ ou encore la dopamine⁶⁸ à des molécules plus complexes comme le 4,4'-méthylènebis(phenylisocyanate)⁶⁹ (Figure 1. 19). Des polymères ont également été utilisés comme un polyuréthane⁷⁰. Il est difficile de généraliser les paramètres qui permettent de recouvrir au mieux l'alumine de départ et donc de faire, a priori, le matériau le plus intéressant. Il semblerait tout de même que la taille du précurseur ainsi que son affinité pour la surface aluminique soient deux paramètres importants à prendre en compte pour accéder à une carbonisation homogène⁶⁹.

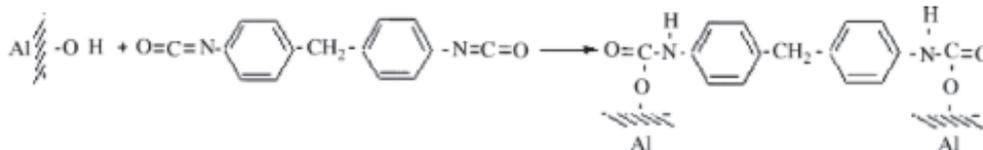


Figure 1. 19 Réaction du méthylènebis(phenylisocyanate) avec une surface d'alumine ⁶⁹

1.3.2 Carbonisation d'hydrocarbures en phase gazeuse

a) Formation de coke

Une autre technique conduisant au dépôt de carbone solide est le phénomène de cokéfaction, souvent observé et subi lors de la transformation d'hydrocarbures en phase gazeuse. Ce phénomène est d'ailleurs la première cause observée de désactivation des catalyseurs dans les procédés industriels du raffinage pétrolier⁷¹. La composition chimique du coke dépend fortement du système catalytique : nature du catalyseur, charge hydrocarbonée et conditions opératoires (atmosphère, température, pression...). La température de réaction joue un rôle déterminant. Pour des transformations à une température supérieure à 350°C, le coke est composé majoritairement de molécules polyaromatiques. Pour des transformations à plus

basses températures, les produits formés ne sont pas polycycliques et résultent surtout de réactions de condensation⁷¹. Le temps de séjour du catalyseur dans le réacteur est également un paramètre très important : plus celui-ci est long, plus les produits formés seront complexes et polyaromatiques. Enfin, la composition des produits dépend significativement de la nature des sites actifs présents sur le catalyseur (acido-basiques et/ou métalliques) puisque ceux-ci peuvent être catalytiquement actifs pour la cokéfaction.

Un schéma simplifié est présenté sur la Figure 1. 20. Les alcanes et les naphthènes ne forment pas directement les molécules de coke et passent par un intermédiaire insaturé contrairement aux alcènes, aromatiques et alcènes cycliques.

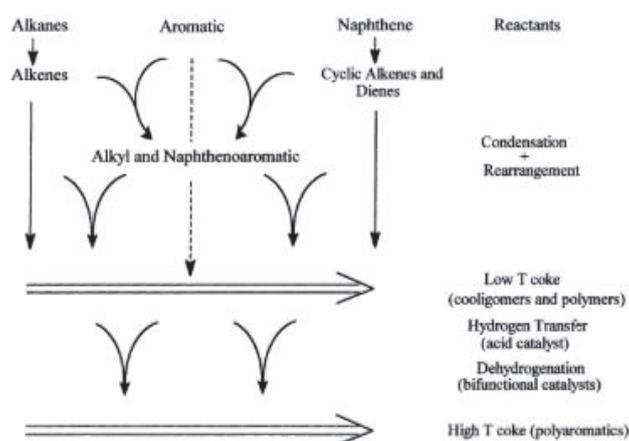


Figure 1. 20 Représentation schématique de la formation de coke sur des catalyseurs acides et bifonctionnels métal/acide⁷¹

b) CVD sur alumine

Lorsque le carbone est déposé sur un substrat poreux, on parle de CVI (chemical vapor infiltration). La CVI met en jeu les mécanismes propres au dépôt de carbone en plus de ceux liés au transport dans le milieu poreux. La faible taille des pores conduit à des flux convectifs faibles dans la structure poreuse. Le transport de matière est essentiellement assuré par la diffusion, ce qui ne permet pas de renouveler rapidement la phase gazeuse à l'intérieur des pores : il y a donc un appauvrissement local en espèces hydrocarbonées et un enrichissement en sous-produits de réaction et donc en hydrogène. A cause de ces différents phénomènes, la vitesse de dépôt diminue avec la profondeur d'infiltration conduisant à un gradient de l'épaisseur du carbone déposé de la surface vers le cœur du réseau poreux⁷² (Annexe 1). Dans ce manuscrit, nous conserverons le terme de CVD qui est plus courant.

Les premiers travaux relatant le dépôt de carbone sur alumine par CVD datent de 1988 avec l'équipe de Vissers et al.⁷³ (inspirés des travaux de Youtsey et al.⁷⁴) qui ont synthétisé des composites carbone/alumine par cokéfaction de benzène et d'éthylène entre 600 et 800°C. Leurs résultats confirment l'importance de la diffusion de l'espèce à carboniser pour accéder à un recouvrement homogène. Febelonov et al., en 1996, iront un peu plus loin en comparant la texture de coke issu de régime cinétique ou diffusionnel⁷⁵. En régime cinétique (600-650°C), la carbonisation est contrôlée par la vitesse de décomposition des hydrocarbures. Dans ce cas, le carbone est déposé uniformément sur la surface de l'alumine. En régime diffusionnel (650-700°C), la vitesse de décomposition des hydrocarbures devient plus grande que la vitesse de diffusion des réactifs dans les pores de l'alumine. Dans ce cas, le carbone est déposé sur la surface extérieure sans entrer profondément dans la porosité.

Pour des teneurs similaires en carbone ajouté, les propriétés texturales du matériau final sont différentes en fonction du précurseur choisi. Ainsi, en utilisant l'éthylène comme précurseur, le taux de recouvrement de l'alumine évalué par XPS est significativement plus élevé qu'avec le benzène (77% vs 45%). Dans tous les cas, la texture finale du matériau n'égale pas la texture théorique calculée pour un dépôt homogène (Figure 1. 21), indiquant que le carbone ne recouvre vraisemblablement pas l'alumine de façon homogène.

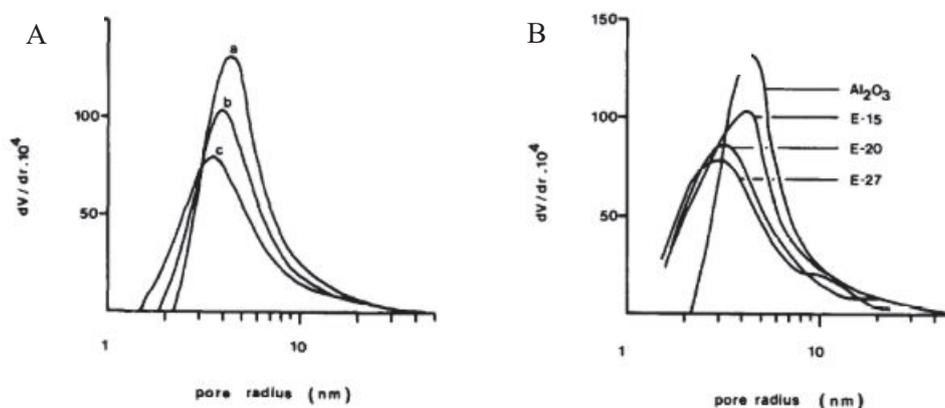


Figure 1. 21 A) Distribution poreuse BJH théorique d'alumine recouverte par une couche de carbone de (a) 10 %C (b) 20 %C et (c) 32,5%C B) Distribution poreuse BJH d'alumine et trois composites carbone/alumine préparés par carbonisation d'éthylène (respectivement 15%, 20% et 27%C)⁷³

En 2015, d'Ilinich et al. ont également étudié le phénomène de dépôt de carbone sur alumine par CVD de l'éthylène⁷⁶. Leur étude s'attarde notamment sur l'impact de la température de la réaction, de la concentration de la charge en éthylène (5 ou 15% dans

l'argon) et des conditions de prétraitement sur l'homogénéité du dépôt. Ces conditions opératoires sont optimisées pour accéder à la formation d'une fine couche de carbone répartie de manière homogène en surface de l'alumine (Figure 1. 22).

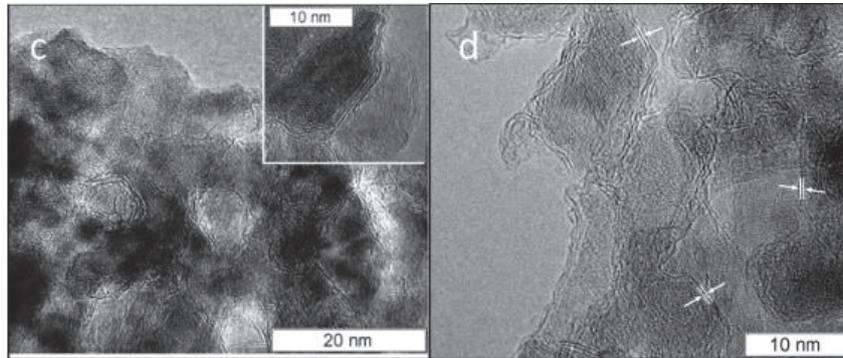


Figure 1. 22 Clichés MET haute résolution d'échantillons carbone/alumine préparés par CVI de l'éthylène. Les flèches montrent les couches de carbone à l'intérieur du réseau poreux⁷⁶

Une originalité de ces travaux réside dans les techniques de caractérisation des échantillons carbonés utilisées pour estimer le taux de recouvrement de l'alumine. La première consiste à mesurer la conductivité électrique des échantillons par XPS. Ainsi, selon les auteurs, plus un échantillon sera recouvert de façon homogène, plus il sera conducteur. Un deuxième moyen d'évaluer ce paramètre est de soumettre l'échantillon à une solution acide d'HCl à température ambiante pendant une longue durée (2,5 mois). Si la surface d'alumine est accessible, les propriétés texturales de l'échantillon devraient être modifiées en raison de la dissolution de l'alumine en milieu très acide. Par contre, le carbone devrait permettre de protéger l'alumine d'une telle dissolution si celui-ci la recouvre entièrement (Figure 1. 23).

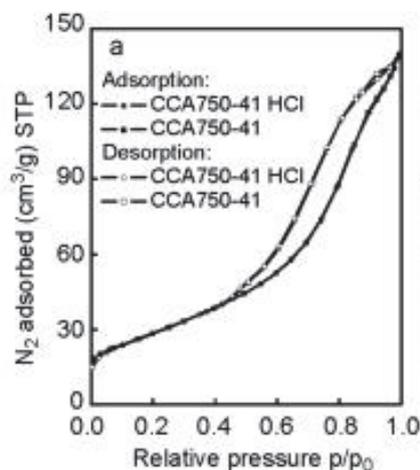


Figure 1. 23 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'échantillons carbone/alumine avant et après maturation dans une solution d'HCl 3,6M pendant 2,5 mois. La nomenclature des échantillons correspond à la température de préparation⁷⁶

Enfin, l'équipe de Datye et al. en collaboration avec l'équipe de Dumesic, a synthétisé en 2015 des composites carbone/alumine par CVD du méthane⁷⁷. Le protocole consiste simplement à soumettre l'alumine à une pression partielle de méthane dans l'argon à une température de 900°C. La teneur en carbone est contrôlée par la durée de réaction uniquement. Ils rapportent que cette technique permet d'accéder à un carbone graphitique, plus stable que le carbone pyrolytique obtenu par carbonisation de saccharose lors de leurs précédents travaux⁷⁸.

1.3.3 Comparaison CVD/imprégnation

En 2008, l'équipe de T. Zhang a proposé une étude comparant des alumines carbonées selon les deux grandes techniques discutées précédemment⁶⁶. La première série d'échantillons est préparée par imprégnation/pyrolyse de saccharose, la seconde par CVD de benzène. Les résultats montrent que l'utilisation de sucre engendre l'apparition d'une porosité liée au carbone, en augmentant significativement la surface spécifique du matériau synthétisé alors que la CVD permettrait un recouvrement plus homogène avec bouchage des pores par du carbone non poreux pour les plus hautes teneurs en carbone (Tableau 1. 2).

Tableau 1. 2 Propriétés texturales d'échantillons carbone/alumine préparés par imprégnation d'une solution de saccharose à différentes concentrations (CCA-S-ratio massique saccharose/alumine) et par CVD de benzène à différentes durées de réaction (CCA-B-durée en heure)⁶⁶

Echantillons	Température de préparation (°C)	SBET (m ² /g)	Dp (nm)	Smicro (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Teneur en carbone (%)
Al ₂ O ₃ -800	800	186	4,9	0	0,32	0
CCA-S-0,4	800	196	4,4	20	0,25	9,3
CCA-S-0,5	800	204	4,1	17	0,24	11,4
CCA-S-0,6	800	217	3,8	24	0,23	16,1
CCA-B-1	720	177	4,3	0	0,25	9,2
CCA-B-2	720	132	3,6	0	0,15	19,8
CCA-B-3	720	99	3,6	0	0,11	25,6

Conclusion sur les synthèses de matériaux carbone/alumine

Dans la littérature, les composites carbone/alumine sont exclusivement synthétisés selon deux grandes méthodes : l'imprégnation d'un précurseur carboné suivi d'une pyrolyse ou la carbonisation en phase gaz d'un précurseur léger. La littérature est beaucoup plus riche dans le cas des composites carbone/silice ou carbone/zéolithe car de nombreux travaux sont consacrés à la synthèse de répliques carbonées de solides à porosité bien définie (mésostructurés)^{79,80}. Les nombreuses méthodes discutées pour arriver à un recouvrement en carbone homogène à la surface de ces oxydes pourraient potentiellement être appliquées pour des composites carbone alumine.

1.4 Synthèse d'oxyde mixtes SiO₂/Al₂O₃ par greffage

Une deuxième méthode de stabilisation étudiée durant cette thèse concerne l'utilisation de silicium comme additif de surface. Récemment plusieurs travaux ont montré que l'ajout de silicium en surface de l'alumine permettait de la stabiliser en conditions HT^{49,81}. Ces travaux seront présentés plus en détail dans le paragraphe 1. 7.4. Ce paragraphe, non exhaustif, présente brièvement de grandes généralités sur les synthèses d'oxydes mixtes via le greffage d'alcoxydes de silicium ainsi que quelques propriétés particulières des matériaux SiO₂/Al₂O₃ obtenus.

1.4.1 Mécanismes du greffage de siloxanes

Le greffage consiste à incorporer une molécule organique ou une espèce inorganique par une liaison covalente à la surface d'un support oxyde modifiant ainsi les propriétés intrinsèques du substrat initial. Pour un greffage de type silice sur alumine, la modification de surface de l'alumine par un dépôt silicique se fait par une réaction de condensation entre un hydroxyle de surface de l'alumine et un précurseur silicique (greffon) de type alcoxysilane Si(OR)₄ (comme l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ou de tétraméthyle (TMOS)) hydrolysé (équation 1. 1). La réaction peut être conduite en phase liquide (CLD, Chemical Liquid Deposition) dans un solvant organique anhydre ou en présence d'eau^{82,83} mais également en phase gazeuse (CVD, Chemical Vapor Deposition)^{83,84}. Récemment, Mouat et al. ont proposé une étude comparative des deux méthodes de synthèse de dépôt de TEOS (CVD et CLD) en conditions anhydres⁸⁵. Ils indiquent que les deux méthodes permettent d'accéder à une homogénéité (i.e une distribution homogène des espèces siliciques en surface) de dépôt équivalente. Le post-traitement thermique appliqué aurait plus d'impact que les conditions de

synthèse sur la répartition des espèces siliciques. La Figure 1. 24 présente un exemple de mécanisme de greffage d'un alcoxyde de silicium (TEOS) sur une surface aluminique⁸⁶.

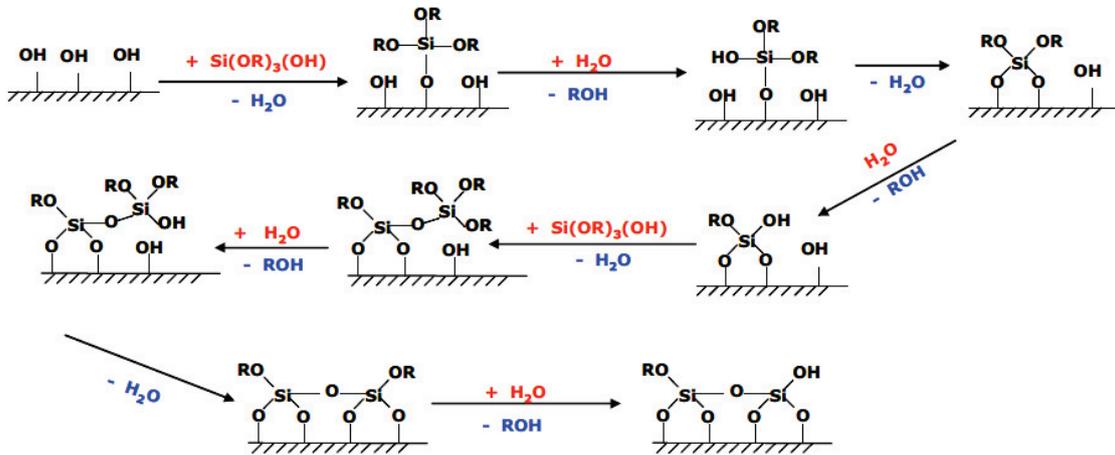


Figure 1. 24 Exemple de mécanisme mis en jeu lors du greffage d'alcoxydes sur un substrat aluminique dans un milieu contenant des traces d'eau⁸⁶.

Cette représentation est en fait idéalisée et non représentative de la complexité des réactions possibles. En effet, pour des siloxanes multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi sont généralement hydrolysées par l'eau présente dans le milieu formant de nouveaux hydroxyles qui peuvent eux même être à l'origine de réactions de condensation. Ainsi, les siloxanes multifonctionnels se greffent à la surface mais sont également susceptibles de polymériser pour former une nouvelle phase purement silicique.

La morphologie du dépôt obtenu est très dépendante des conditions réactionnelles⁸³ (nature de la surface, teneur en eau, température, temps de réaction, concentration et nature de l'organosilane dans la solution...). Une description exhaustive de l'influence de chaque paramètre sur les mécanismes relatifs au greffage serait fastidieuse et sortirait du cadre de cette thèse. On notera tout de même que la teneur en eau du milieu est un paramètre critique, un milieu riche en eau favorisant l'hydrolyse/condensation de l'alcoxyde sur lui-même et donc la formation de domaines purement siliciques.

1.4.2 Estimation du taux de recouvrement

La question du taux de recouvrement de l'alumine par des espèces siliciques n'est pas triviale et est souvent soulevée dans la littérature. En 1990, Miki-Niwa et al. ont proposé une étude du taux de recouvrement d'espèces siliciques sur un support alumine (synthèse par

dépôt de TEOS en phase gaz) en utilisant une méthode appelée titration BAT (Benzaldéhyde Ammonia Titration) basée sur l'adsorption sélective du benzaldéhyde sur la surface de l'alumine alors qu'il ne s'adsorbe pas sur la silice⁸⁷. Leurs résultats indiquent que le TEOS se greffe préférentiellement sur une surface d'alumine jusqu'à la formation d'une monocouche. Cette dernière est atteinte pour une densité d'environ 13 Si/nm² (Figure 1. 25) correspondant à une stœchiométrie 1:1 entre atomes de silicium et atomes d'aluminium en surface (la densité d'atomes d'aluminium en surface étant évaluée entre 9,3 et 14,5 Al/nm²³⁸). Plus récemment, Caillot et al. ont adapté la méthode BAT en utilisant l'éthanol comme molécule sonde suivant le même principe d'adsorption sélective⁸⁸. Leurs résultats sont cohérents avec ceux de Miki-Niwa et al.⁸⁷ avec un recouvrement total autour de 12 Si/nm² pour des synthèses en phase liquide anhydre ou en phase gaz.

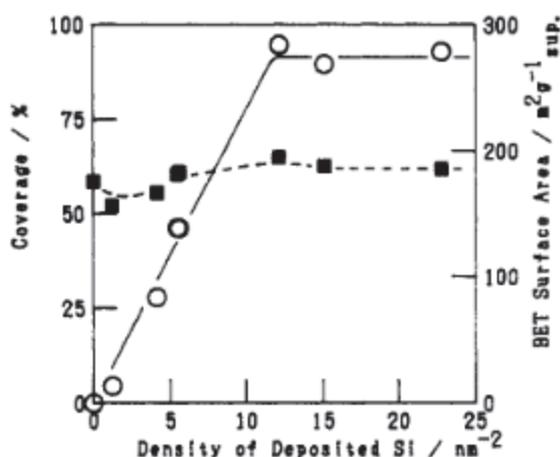


Figure 1. 25 Evolution du taux de recouvrement et de la surface BET d'une alumine en fonction de la densité de silicium déposé par greffage de TEOS en phase gaz⁸⁷

Finocchio et al.⁸⁹ ont estimé le taux de recouvrement de matériaux synthétisés par dépôt de TEOS sur alumine en phase liquide en déterminant la surface occupée par un silicate isolé. Ainsi, un silicate triponté (Figure 1. 26 (1)) occuperait une surface projetée de 25 A² et un silicate biponté (Figure 1. 26 (2)) une surface de 20A². En utilisant cette méthode, le taux de recouvrement estimé est trois fois plus élevé que celui déterminé par Miki-Niwa et al. (7,7 A² par Si dans le cas d'un recouvrement de 100% à 13 Si/nm²). Katada et al. ont également utilisé cette méthode pour comparer le taux de recouvrement théorique à un taux de recouvrement expérimental (mesuré par la méthode BAT)⁹⁰. Ils démontrent que, pour les faibles taux de recouvrement ($\theta < 2$ Si/nm², synthèse par dépôt en phase gaz), les résultats de titration BAT sont conformes à un recouvrement de 20 A² par silicate (mono, bi ou triponté).

Cependant, lorsque la densité de silicium augmente, la formation d'oligomères ne permet plus d'utiliser ce modèle de calcul⁹⁰.

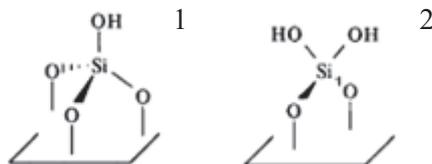


Figure 1. 26 Représentation d'un silicate triponté (1) ou biponté (2) greffé en surface d'une alumine⁸⁹

1.4.3 Sites d'ancrage du silicium et genèse de sites acides

Un grand nombre de travaux liés à la synthèse d'aluminosilicate par greffage de silice sur alumine sont consacrés à l'étude de l'acidité de ces matériaux. Lors du greffage de silice sur alumine, les sites acides de Lewis de l'alumine disparaissent progressivement⁹¹. La perte de cette acidité de Lewis, due au recouvrement de l'alumine, s'accompagne de l'apparition de sites acides de Brønsted de force moyenne^{87,92}. Ces sites proviennent de la formation d'une zone aluminosilicique amorphe en surface de l'alumine. Contrairement aux zéolithes dont la nature des sites acides est bien identifiée, la nature de l'acidité des aluminosilicates amorphes est toujours sujette à débat⁹³⁻⁹⁶. En effet, plusieurs géométries de sites sont proposées dans la littérature. Certains auteurs attribuent la faible acidité des ASA à la présence de sites acides de type zéolithiques mais en faible concentration⁹⁶, d'autres proposent que cette acidité résulte de sites acides spécifiques aux ASA^{84,88,97}.

En 2014, Caillot et al. ont effectué une étude expérimentale de greffage de TEOS sur alumine en essayant de corréler les mécanismes de greffage aux différentes facettes cristallographiques de l'alumine (i.e à la nature des sites acides de Lewis de l'alumine)^{83,88,98}. Leurs travaux indiquent que le TEOS se greffe sélectivement sur deux types de surfaces de l'alumine. Dans un premier temps, le greffage s'opère sur les faces (100) des cristallites d'alumine ce qui engendre une forte diminution de l'activité du solide en déshydratation de l'éthanol (catalysée par des sites acides Al_V localisés sur les faces (100)⁴²). Lorsque cette face devient saturée, le silicium se greffe sur les faces basales (110) entraînant une forte augmentation de l'acidité de Brønsted du matériau. Les sites acides de Brønsted proposés sont de structure dite silanol pseudo-pontant^{95,97}. Ils mettent en jeu deux sites aluminiques bien identifiés sur les surfaces (110) des cristallites d'alumine (Figure 1. 27).

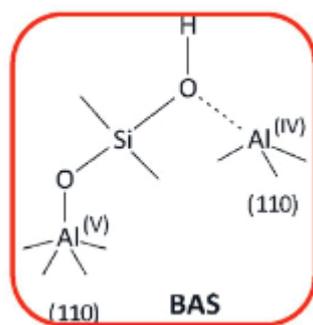


Figure 1. 27 Modèle de site acide pseudo-pontant issu du greffage de silicium en surface d'alumine⁸⁸

1.5 Amélioration de la stabilité hydrothermale des oxydes

Les solides issus des synthèses présentées jusqu'à présent seraient susceptibles de répondre à notre problématique de résistance hydrothermale. Cependant, très peu d'entre eux ont été conçus pour les besoins d'une telle application. Le dépôt de carbone est généralement utilisé pour neutraliser l'acidité de surface de l'alumine (que ce soit pour réduire les interactions métal/support^{68,73} ou pour limiter les réactions menant à la formation de coke lors de la déshydrogénation des parafines⁹⁹). Le dépôt de silice est souvent utilisé pour rationaliser l'acidité d'aluminosilicates mésoporeux amorphes (ASA)^{83,84}. Ce paragraphe présente les principaux travaux de la littérature consacrés à l'amélioration de la résistance hydrothermale des oxydes poreux par le biais de ces méthodes de modification de surface.

1.5.1 Stabilisation par une couche de carbone

a) *Pyrolyse de sucre*

Les premiers travaux relatant d'oxydes recouverts par du carbone à des fins d'amélioration de leur stabilité hydrothermale datent seulement de 2012 avec l'équipe de Datye^{78,100}. Leur première approche a consisté à carboniser du sucre en surface de silice et d'alumine selon la méthode mise au point par Lin et al. discutée dans la partie 1. 3⁶³. La pyrolyse est effectuée à 400°C dans leurs travaux contre 600°C dans les travaux de Lin et al.

Leurs résultats montrent un gain significatif de stabilité hydrothermale de la silice et de l'alumine lorsque celles-ci sont recouvertes de carbone (10% m de C déposé par rapport à la masse totale de l'échantillon). Ainsi, la porosité organisée d'une silice mésostructurée de type SBA-15 est partiellement conservée et la diminution de sa surface spécifique n'est que de

55% (contre 96% pour une SBA-15 non carbonée⁷⁸) après un test hydrothermal de 12 h à 200°C (Figure 1. 28).

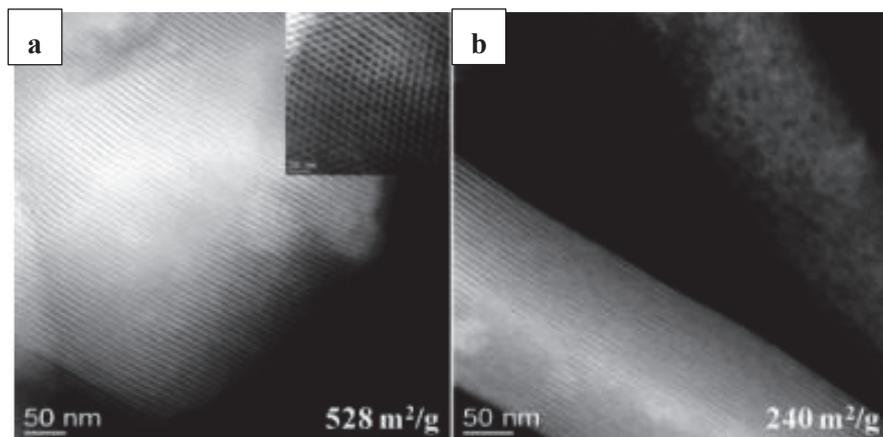


Figure 1. 28 Clichés MET d'une SBA-15 recouverte pas 10%*m* de carbone avant (a) après (b) un traitement hydrothermal de 12 h à 200°C⁷⁸

Des résultats similaires sont observés pour des composés carbone/alumine et carbone/silice poreuse non mésostructurée avec une rétention presque totale de la surface spécifique et une prévention de l'hydratation de l'alumine en boehmite. La teneur en carbone est fixée à 10%*m* quel que soit l'oxyde concerné, le taux de recouvrement de l'oxyde n'étant pas discuté dans l'article. On peut raisonnablement penser que celui-ci dépend de la surface spécifique de départ et donc que la fraction de surface non recouverte par du carbone n'est pas la même pour la SBA-15 ou l'alumine (S_{BET} de 720 m²/g et 120 m²/g, respectivement). Ces résultats posent de nombreuses questions quant à l'impact du taux de recouvrement sur l'efficacité de la protection.

La structure chimique de la couche de carbone a été analysée par RMN ¹³C : il s'agit de carbone fortement oxygéné et fonctionnalisé (Figure 1. 29). Cette structure est conforme à une pyrolyse de sucre à basse température et est susceptible d'être instable en conditions hydrothermales¹⁰¹. Ce phénomène n'est pas abordé dans cet article mais entrera en considération dans un autre article de la même équipe en 2015⁷⁷.

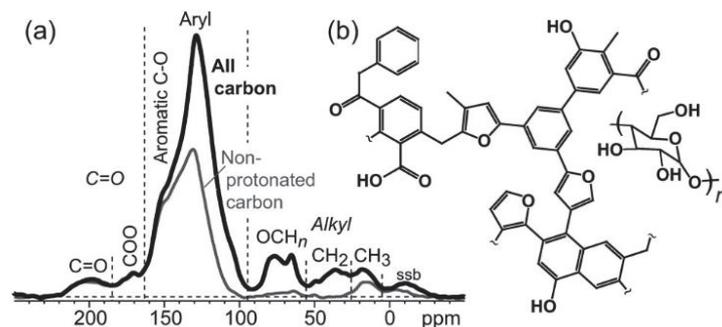


Figure 1. 29 a) Spectres ^{13}C RMN des atomes de carbone (trait épais) et des atomes de carbone non protonés (trait fin) de la phase carbonée d'un échantillon C/SBA-15 préparé par pyrolyse de glucose à 400°C b) Simulation de la structure d'une phase carbonée correspondant aux données expérimentales

Un autre aspect important lorsqu'on s'intéresse à la stabilité hydrothermale des catalyseurs concerne la stabilité de la phase métallique. Cette phase métallique a tendance à s'agglomérer en conditions hydrothermales. Ce phénomène peut être accéléré ou facilité par la dégradation du support oxyde. En 2015, Pham et al.¹⁰² ont étudié ce phénomène en comparant la stabilité HT de catalyseurs de palladium supporté sur silice et silice carbonée. Ils ont également procédé à une carbonisation des catalyseurs après imprégnation du métal. Le frittage du palladium en conditions hydrothermales est moins prononcé pour un support carboné. Une carbonisation post-imprégnation donne les meilleurs résultats en termes de maintien de la dispersion (Figure 1. 30). On peut cependant s'interroger sur l'efficacité d'une telle technique quant à l'accessibilité du palladium et son activité en réaction, celui-ci étant en partie recouvert par du carbone.

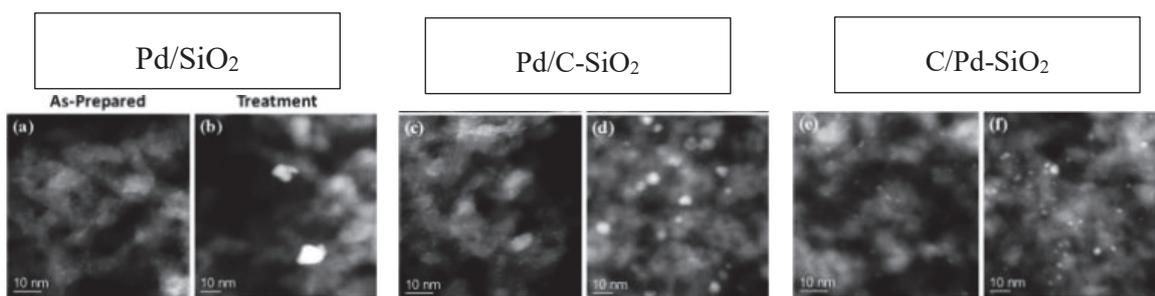


Figure 1. 30 Clichés MET haute résolution de catalyseurs 0,5% Pd/SiO₂, 0,5% Pd/C-SiO₂ et 0,5% Pd/SiO₂ recouverts d'une couche de carbone avant (a, c, e) et après (b, d, f) un traitement hydrothermal de 12 h à 200°C ¹⁰²

Les performances catalytiques de ces catalyseurs carbonés ont été évaluées avec deux réactions catalytiques modèles. Le premier test est l'hydrogénation de l'acétone en

isopropanol. La réaction est conduite en phase aqueuse à 180°C sous une pression d'hydrogène de 22 bars avec un catalyseur Pd/Silice et un catalyseur Pd/Silice recouvert par du carbone après imprégnation puis réduction d'un précurseur métallique. Les résultats sont présentés sur la Figure 1. 31. On observe une rapide désactivation du catalyseur sur silice alors que le catalyseur carboné semble rester stable. Le deuxième test catalytique est l'hydrogénation de furfural en alcool furfurylique (Figure 1. 32). La réaction est également conduite en phase aqueuse mais à 130°C et sous 22 bars d'hydrogène. Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs au cuivre supporté cette fois ci sur alumine et recouverts ou non de carbone après imprégnation et réduction d'un précurseur du métal (Cu/Alumine et Cu/C-Alumine). Le catalyseur recouvert de carbone montre également une meilleure stabilité que le catalyseur classique. On notera toutefois que les performances sont exprimées en TOF. Elles ne rendent donc pas compte de l'accessibilité des sites métalliques actifs.

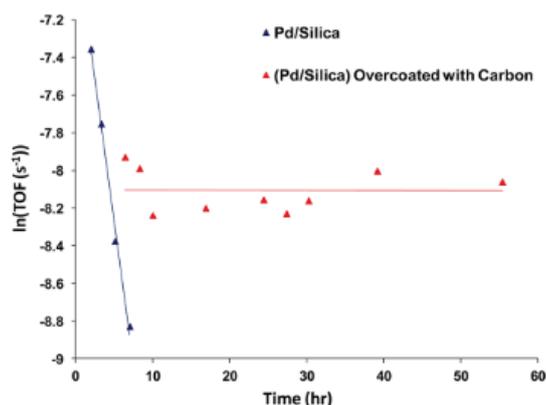


Figure 1.31 Hydrogénation de l'acétone dans l'eau à 180°C et sous 22 bars d'hydrogène catalysée par 5%*m* Pd/SiO₂ (bleu) et 5%*m* Pd/SiO₂ recouvert de carbone (rouge)¹⁰²

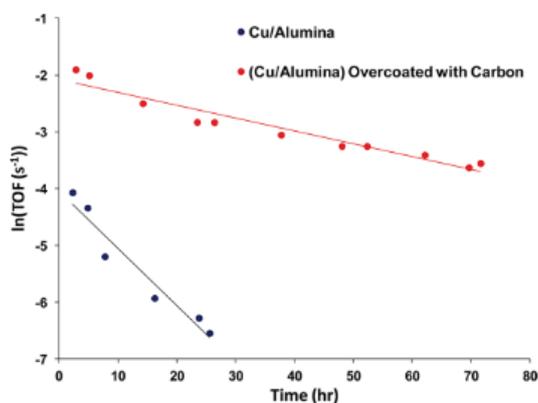


Figure 1.32 Hydrogénation du furfural dans l'eau liquide à 130°C et sous 22 bars d'hydrogène catalysée par Cu/Al₂O₃ (bleu) et Cu/Al₂O₃ recouvert par du carbone (rouge)¹⁰²

b) Dépôt de carbone en phase gaz par CVD

Xiong et al.⁷⁷ ont utilisé la CVD pour synthétiser des composites carbone sur alumine et silice par carbonisation de méthane à 900°C. Le carbone formé se trouve sous forme quasi-graphitique, dépourvue de fonctions oxygénées et donc plus stable en conditions HT que le carbone pyrolytique obtenu par pyrolyse de saccharose de leurs précédents travaux⁷⁸. Cette structure semi-graphitique a été confirmée par spectroscopie Raman. Leurs travaux montrent un fort pouvoir stabilisant de ce carbone graphitique sur l'hydratation de l'alumine (Figure 1. 33) avec une préservation de la quasi-totalité de sa surface spécifique (Figure 1. 34). Les auteurs affirment que la distribution de la taille de pores ne varie pas avec la teneur en carbone, mais aucune courbe isotherme d'adsorption d'azote ou répartition BJH des pores n'est montrée dans l'article. L'augmentation de la surface spécifique aux faibles teneurs en carbone est attribuée à une hydratation partielle de l'alumine. On notera qu'une protection totale de l'hydratation est observée pour une teneur en carbone de 35% minimum, cette teneur étant beaucoup plus élevée que celle des travaux précédents utilisant le saccharose comme précurseur de carbone (10% C).

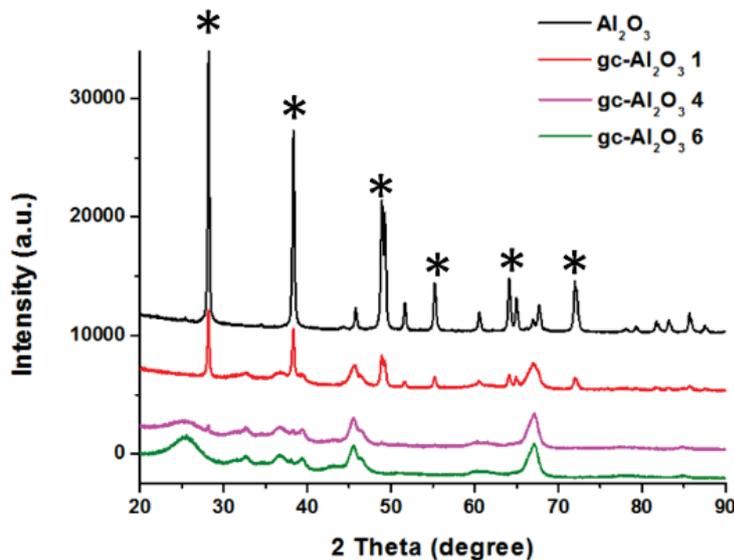


Figure 1. 33 Diffractogrammes d' Al_2O_3 et $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement hydrothermal de 220°C pendant 12 h. Les teneurs en carbone correspondantes sont respectivement (0%, 13%, 35% et 45%) *= raies caractéristiques de la phase boehmite AlOOH

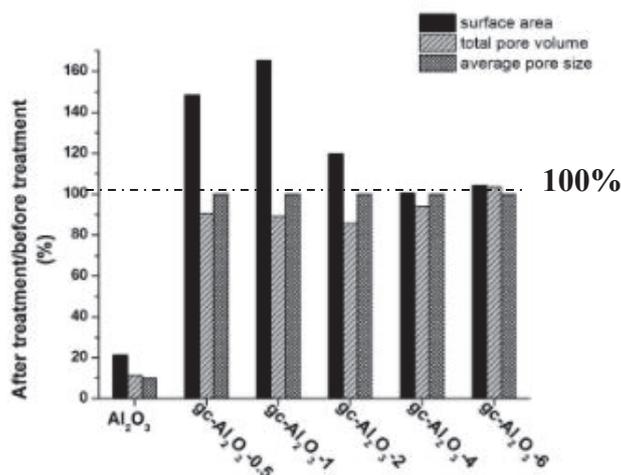


Figure 1. 34 Rapport des surfaces spécifiques, volume poreux et taille moyenne des pores après traitement hydrothermal/avant traitement hydrothermal d'échantillons carbone/alumine préparés par CVD du méthane. Les teneurs en carbone correspondantes sont respectivement (0%, 7%, 13%, 21%, 35% et 45%)

Les performances catalytiques de catalyseurs supportés sur alumine carbonée par cette technique ont été évaluées en hydrogénation de l'acide lactique en 1,2-propanediol en phase aqueuse à 120°C. Les résultats des tests catalytiques sont présentés sur la Figure 1. 35. Les performances catalytiques du catalyseur supporté sur alumine carbonée sont stables alors que le catalyseur classique supporté sur alumine se désactive très rapidement. Cette fois encore, les résultats sont exprimés en TOF et ne rendent donc pas compte de l'accessibilité à la phase métallique.

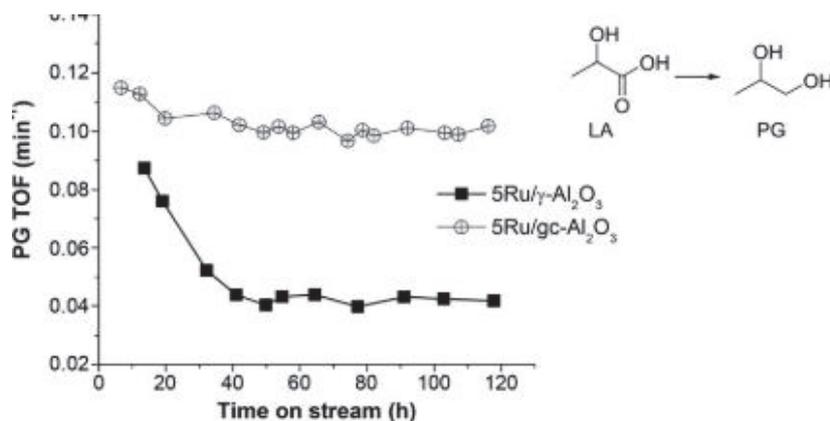


Figure 1. 35 Formation de propylène glycol (PG) par hydrogénation d'acide lactique en phase liquide à 120°C en fonction du temps pour deux catalyseurs ruthénium supporté sur alumine (5% Ru/Al₂O₃) et alumine carbonée (5% Ru/gc-Al₂O₃)

1.5.2 Adsorption de polyols in situ

Une autre équipe de recherche très active ces dernières années sur la problématique de stabilité hydrothermale de catalyseurs pour la conversion de la biomasse est l'équipe de C. Sievers (Université de Géorgie, USA).

Une de leurs approches est basée sur l'adsorption des polyols et autres composés organiques de la biomasse in situ sur l'alumine. Leurs premiers travaux ont montré que la présence de sorbitol ou de glycérol dans le milieu aqueux réactionnel prévenait l'hydratation de l'alumine (pour un catalyseur 1%Pt/Al₂O₃) (Figure 1. 36) et permettait de conserver sa surface spécifique¹⁰³. Le mécanisme proposé consiste en une adsorption forte de ces composés sur les sites coordinativement insaturés de l'alumine, permettant ainsi la formation d'une couche de protection carbonée¹⁰⁴. L'effet protecteur est d'autant plus prononcé que le polyol de départ possède des fonctions OH susceptibles de réagir avec plusieurs sites de l'alumine simultanément (adsorption multidentate). Ainsi, la présence de 5%*m* de sorbitol dans le milieu hydrothermal (ce qui correspond dans ces travaux à un rapport massique sorbitol/alumine = 3) permet une rétention de 95% de l'alumine de départ (5% boehmite calculés par DRX et RMN ³⁷Al) alors que dans une solution contenant 5%*m* de glycérol, seulement 85% de l'alumine sont conservés (15% boehmite).

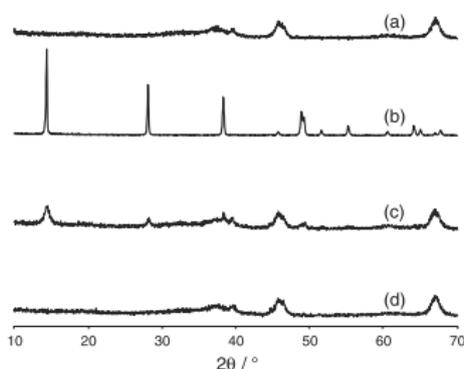


Figure 1. 36 Diffractogrammes de 1% Pt/Al₂O₃ avant (a) et après un traitement hydrothermal de 10 h à 225°C dans l'eau (b), dans une solution aqueuse 5%*m* de glycérol (c) et dans une solution aqueuse à 5%*m* de sorbitol (d)¹⁰³ (pour 0,5 g d'alumine dans 30 mL de solution)

La formation d'une couche carbonée in situ par des mécanismes d'adsorption/condensation de sorbitol ou de glycérol joue également un rôle sur la stabilité de la phase métallique supportée (platine dans ce cas). Dans ce même article, il est montré que le frittage du platine est largement prévenu par la formation des espèces carbonées de surface. Il est supposé par les auteurs que celles-ci recouvrent partiellement les particules de platine

limitant ainsi leur mobilité. Malgré la conservation de la taille des particules de platine, la surface métallique accessible chute fortement après formation de la couche carbonée (50% pour le glycérol et 60% pour le sorbitol, Figure 1. 37). Ceci est expliqué par l'encapsulation d'une partie des particules par les espèces carbonées.

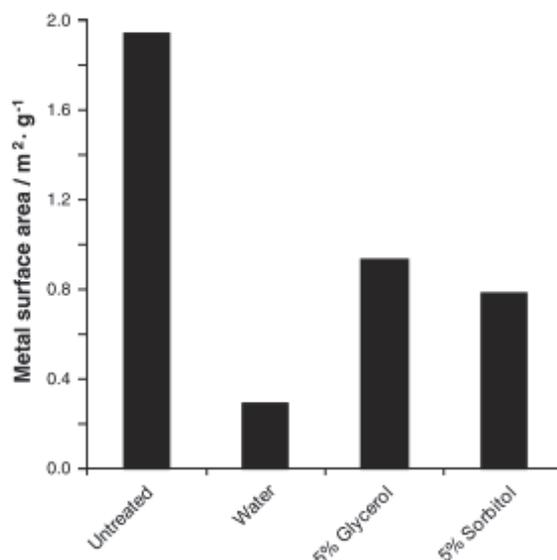


Figure 1. 37 Surface métallique accessible de catalyseurs 1% Pt/Al₂O₃ avant et après un traitement hydrothermal de 10 h à 225°C dans différentes solutions¹⁰³

1.5.3 Autres adsorptions

Dans un second papier de l'équipe de Sievers en collaboration avec celle de Weckhuysen en 2013, d'autres composants organiques de la biomasse (plus précisément des dérivés de la lignine) ont été testés pour évaluer leur effet stabilisant sur l'hydratation de l'alumine en conditions HT¹⁰⁵. Les résultats sont concordants avec les conclusions du premier article : l'effet stabilisant dépend du nombre de groupements hydroxyles du composé en solution. Ainsi, des composés comme le phénol, l'anisole ou le benzaldéhyde ont un pouvoir stabilisant très faible alors que la lignine permet une prévention quasi totale de l'hydratation de l'alumine en boehmite (Figure 1. 38).

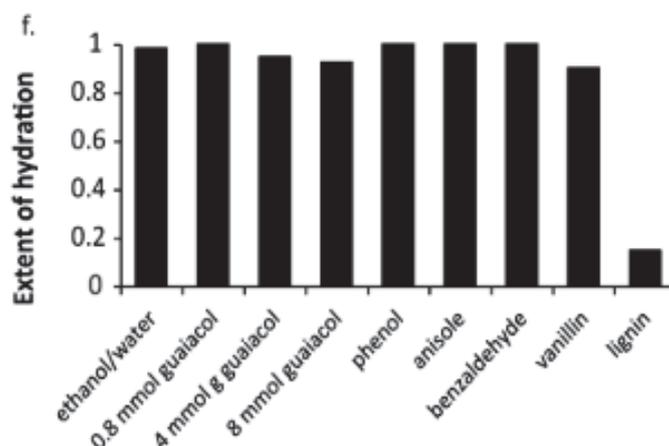


Figure 1. 38 Teneurs en boehmite formées d'un catalyseur 1% Pt/Al₂O₃, déterminées par RMN de l'Al²⁷ après un traitement HT de 4 h à 225°C dans une solution éthanol/eau en présence de 4 mmol de différents composés oxygénés ou de 5 g de lignine (1 g catalyseur dans 30 mL de solution)

1.5.4 Stabilisation par greffage de silicium

Pour améliorer la stabilité HT de l'alumine, il est également possible d'utiliser des additifs inorganiques. Dans la littérature, les effets d'additifs ioniques (comme le phosphore^{106,107} ou le fluor¹⁰⁶), d'oxydes (comme la zircone^{108,109}, la silice⁸¹ ou la cerine¹¹⁰), ou encore métalliques (comme le platine ou le nickel⁴⁸) sont discutés. De manière générale, un des additifs les plus efficaces pour protéger l'alumine en conditions HT semble être le silicium^{49,81}. Pour cette thèse, il a donc été choisi d'étudier ces systèmes SiO₂/Al₂O₃ et de les comparer aux composites C/Al₂O₃ en termes d'amélioration de la stabilité HT.

Abi Aad et al.⁴⁹ ont montré une inhibition totale de la formation de boehmite après un traitement HT d'une alumine à 150°C avec un dopage de 3,5% m de silicium. Cet effet inhibant du silicium est observé pour un dépôt de TEOS en phase liquide mais également si le greffage est effectué en phase gaz. L'effet protecteur du silicium est beaucoup plus important que celui d'autres additifs inorganiques comme le nickel, le magnésium ou le zirconium. L'effet est attribué au greffage sélectif du silicium par liaisons covalentes sur les sites les plus réactifs de l'alumine. On note cependant que la méthode de synthèse appliquée n'est pas la même pour le silicium (greffage en phase liquide et gazeuse contre imprégnation à sec pour les autres additifs), ce qui pourrait expliquer cet effet.

Encore plus récemment, Liu et al. ont proposé une étude de la stabilité HT en conditions réactionnelles d'APR (Aqueous Phase Reforming) du glycérol (225°C, 12 h, 5% m solution

aqueuse de glycérol) de systèmes Pt/Si/Al₂O₃ synthétisés par greffage de TEOS en phase liquide⁸¹. Leurs résultats montrent également un fort pouvoir stabilisant du silicium sur la dissolution de l'alumine et l'effet est une nouvelle fois attribué à la neutralisation de sites acides de Lewis les plus réactifs, mais aussi à la formation de ponts Si-O-Al, plus difficiles à hydrolyser que les ponts Al-O-Al¹¹¹. Cependant, les auteurs montrent que cette inhibition n'est pas pérenne puisque après quatre traitements successifs, 50% de l'alumine est transformée en boehmite (Figure 1. 39).

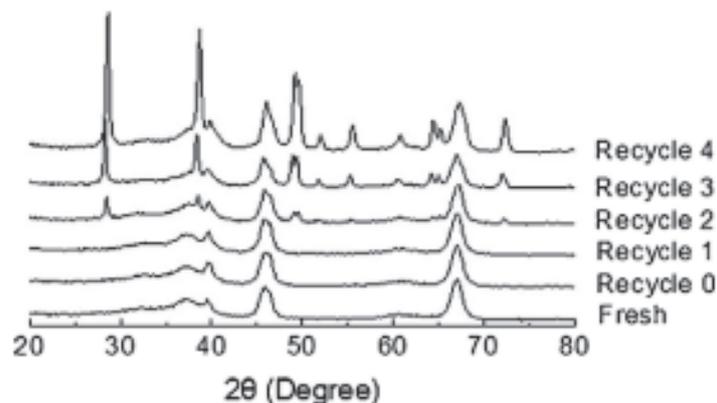


Figure 1. 39 Diffractogrammes de Pt/Al₂O₃ frais et 2,1%Si/Pt/Al₂O₃ après 0-4 recyclages d'un test d'APR du glycérol (225°C, 12 h, solution aqueuse 5% m glycérol, 30 bars He)⁸¹

Ce gain de stabilité des systèmes Si/Al₂O₃ s'accompagne de l'apparition d'acidité de Brønsted au détriment de l'acidité de Lewis, changeant ainsi les propriétés acides du support^{81,83,84} (Tableau 1. 3). En effet, le support ne peut plus être utilisé comme une alumine classique mais doit être considéré comme un aluminosilicate, support comportant une acidité de Brønsted. Cette nouvelle acidité change la nature du catalyseur, elle peut jouer un rôle non négligeable dans les réactions catalytiques mises en jeu. Ce paramètre sera discuté à nouveau dans les Chapitre 5 et 6.

Tableau 1. 3 Concentration de sites acides mesurés par adsorption de pyridine suivie par FT-IR pour Pt/Al₂O₃, 1,1%, 2,1% et 2,6% Si/Pt/Al₂O₃⁸¹

Catalyst	Acid site concentrations (μmole/g)		
	C _{total}	Brønsted	Lewis
Pt/Al ₂ O ₃	618	0	618
Pt/Al ₂ O ₃ -4	575	0	575
Pt/Al ₂ O ₃ -8	365	35	330
Pt/Al ₂ O ₃ -12	232	59	173

1.5.5 Impact d'une phase métallique

Un élément peu mentionné jusqu'à maintenant peut jouer un rôle important sur la stabilité hydrothermale des supports de catalyseurs. Il s'agit de la phase active métallique supportée (Pt, Pd, Ru, Ni...). En 2012, Ravenelle a étudié l'impact de cette phase métallique sur la stabilité hydrothermale de l'alumine¹¹². Ses travaux montrent un ralentissement des phénomènes d'hydratation et d'effondrement de la texture de l'alumine lorsque celle-ci est imprégnée de 1% de platine ou de nickel⁴⁸ (Figure 1. 40). Selon les auteurs, ce phénomène peut être expliqué par le blocage des sites d'hydratation primaires par les particules métalliques.

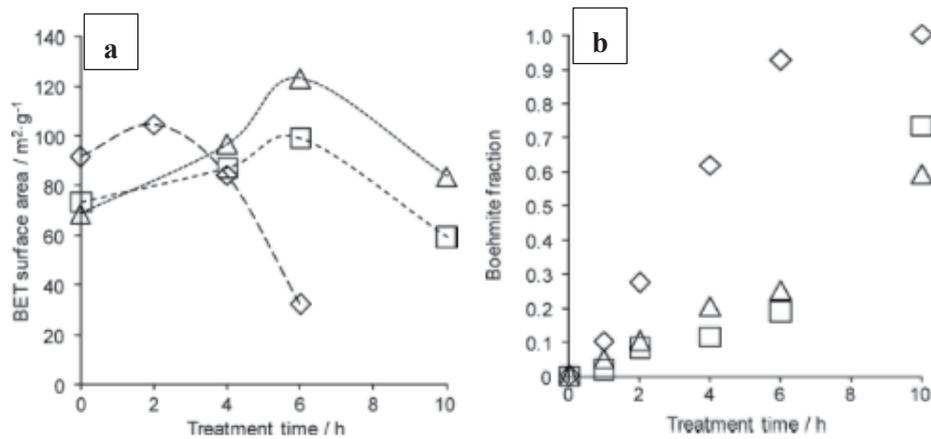


Figure 1. 40 a : Cinétique de formation de la boehmite lors d'un traitement hydrothermal dans l'eau liquide à 200°C. b : Evolution de la surface spécifique mesurée par physisorption de N₂ en fonction de la durée du traitement hydrothermal. Losanges : Al₂O₃, triangles : 1% Pt/Al₂O₃, carrés : 1% Ni/Al₂O₃¹¹²

Il faut aussi préciser qu'en conditions hydrothermales, cette phase métallique n'est elle-même pas stable et a tendance à fritter. Ainsi, un catalyseur Pt/Al₂O₃ perd 85% de sa surface de platine accessible après un traitement hydrothermal de 10 h à 200°C¹⁰³. Ce problème a également été souligné par Pham et al. sur des catalyseurs au palladium supportés sur silice¹⁰² (Figure 1. 41). En plus du frittage, des effets d'encapsulation par la phase oxyde interviennent.

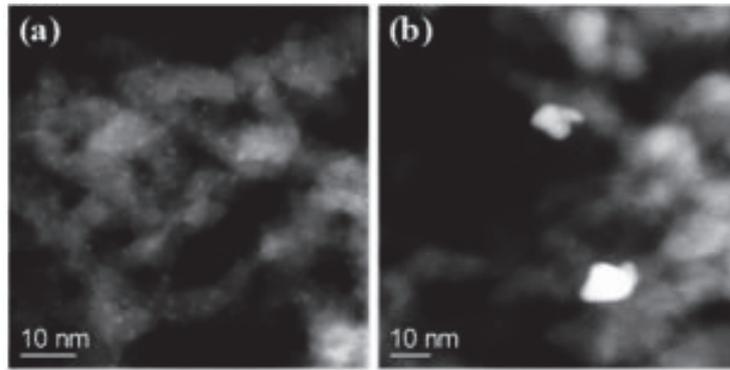


Figure 1. 41 Clichés MET d'un catalyseur Pd/SiO₂ avant et après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans l'eau liquide⁷⁸

Ravenelle et al. ont également étudié l'influence de la nature du précurseur de platine ((H₂PtCl₆, H₂Pt(OH)₆) utilisé pour l'imprégnation d'alumine sur la résistance HT des catalyseurs (1%Pt/alumine). Leurs travaux montrent un impact non négligeable de la nature du précurseur, notamment dans le cas du précurseur chloré¹¹² (Figure 1. 42). Les effets observés sont attribués à la modification de surface de l'alumine par le chlore avec l'apparition d'espèces AlOCl et AlCl₃. L'utilisation de précurseurs chlorés engendre également une modification importante du PZC de l'alumine, la dissolution des espèces chlorées en conditions hydrothermales augmentant l'acidité de la solution. Ces considérations sont à prendre en compte lors de réactions en phase aqueuse où l'acidité du milieu peut jouer un rôle primordial sur les sélectivités des réactions mises en jeu.

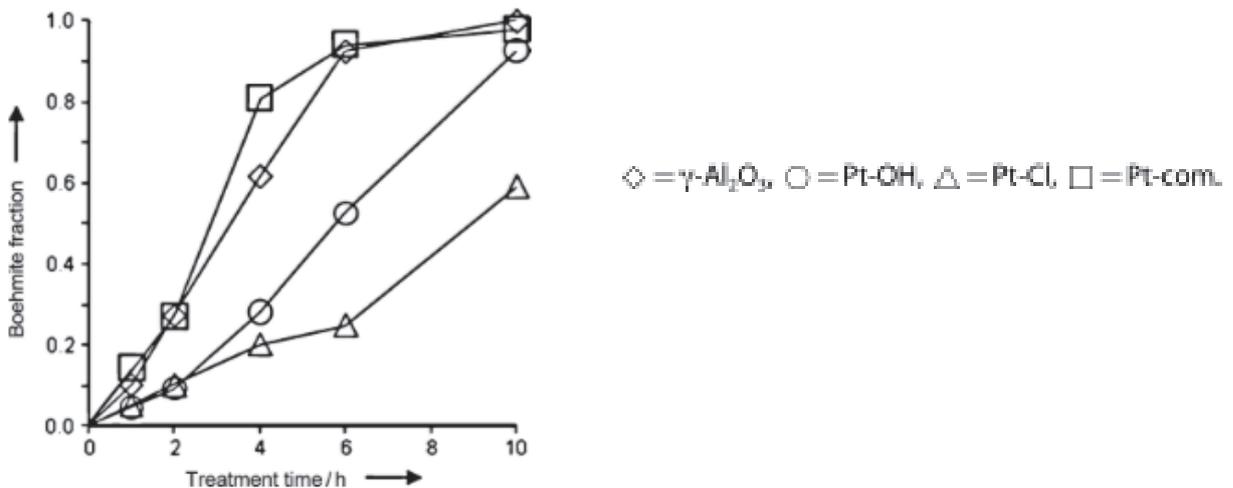


Figure 1. 42 Cinétiques de formation de boehmite d'échantillons Pt/alumine préparés avec différents précurseurs de platine lors d'un traitement hydrothermal de 200°C. Pt-com : catalyseur Pt/alumine commercial, Pt-OH : préparé avec H₂Pt(OH)₆, Pt-Cl : préparé avec H₂PtCl₆¹¹²

Conclusions sur les techniques d'amélioration de la stabilité HT des oxydes

Dans ce chapitre, plusieurs techniques permettant d'améliorer la stabilité hydrothermale de l'alumine ont été discutées. De manière générale, trois grandes méthodes sont utilisées :

- le recouvrement de la surface de l'oxyde par du carbone pyrolytique ou semi-graphitique afin de rendre cette dernière plus hydrophobe,
- l'adsorption de composés organiques oxygénés in situ lors du test de stabilité hydrothermale,
- l'addition d'additifs inorganiques en surface de l'alumine avec une efficacité accrue dans le cas du silicium.

Dans le premier cas, la protection est assurée par un simple recouvrement de la surface de l'oxyde sans spécificité de sites. Dans le second et le troisième cas, la modification de la surface peut être locale avec une adsorption ou un greffage spécifique à certains sites. Les mécanismes de protection mis en jeu semblent donc différents d'une méthode à une autre.

La phase métallique supportée elle-même semble jouer un rôle sur la stabilité HT des supports oxydes en ralentissant les cinétiques d'hydratation.