

**Synthèse de Matériaux  
Stables par Neutralisation  
des Sites d'Hydratation de  
l'Alumine**



## Table des Matières

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.1 Synthèse de supports C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec dépôt de carbone sélectif.....</b>                   | <b>180</b> |
| 5.1.1 Cycles adsorption / pyrolyse .....  | 180        |
| 5.1.2 Stabilité en conditions hydrothermales .....  | 183        |
| 5.1.3 Importance des paramètres de la synthèse .....  | 186        |
| 5.1.4 Propriétés des matériaux synthétisés par cycles et comparaison avec les synthèses dites conventionnelles..... | 188        |
| 5.1.5 Conclusions sur les synthèses C/alumine par dépôt de carbone sélectif....                                     | 197        |
| <b>5.2 Stabilisation de l'alumine par dépôt de silice.....</b>  | <b>198</b> |
| 5.2.1 Synthèses d'oxydes mixtes SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par greffage de TEOS .....         | 198        |
| 5.2.2 Propriétés texturales des matériaux SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                    | 200        |
| 5.2.3 Etude par RMN <sup>29</sup> Si .....  | 201        |
| 5.2.4 Evolution de l'acidité .....  | 203        |
| 5.2.5 Stabilité en conditions hydrothermales .....  | 206        |
| 5.2.6 Analyses IR .....   | 208        |
| 5.2.7 Déshydratation de l'éthanol .....   | 210        |
| 5.2.8 Conclusion sur les matériaux SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....                           | 211        |
| 5.2.9 Modélisation du dépôt de silice par DFT .....   | 211        |
| 5.2.10 Vers une rationalisation du gain de stabilité HT .....   | 219        |
| <b>Conclusion du Chapitre 5 .....</b>   | <b>221</b> |
| <b>Références du Chapitre 5.....</b>  | <b>223</b> |



Les résultats précédents suggèrent que certains sites spécifiques de la surface de l'alumine sont à l'origine de sa dissolution lors d'un traitement HT. Le but de ce chapitre est de synthétiser des matériaux stables en conditions HT par neutralisation préférentielle de ces sites. L'étude est structurée en deux grandes parties. La première est consacrée à la synthèse et à la caractérisation de matériaux C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec formation de carbone semi-graphitique sélectivement sur les sites d'hydratation dits « primaires » de l'alumine (pour simplifier, ces sites d'hydratation primaires correspondent aux sites d'adsorption du sorbitol et du xylitol). Dans la seconde partie, l'alumine est stabilisée par un dépôt contrôlé de silicium.

## 5.1 Synthèse de supports C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec dépôt de carbone sélectif

Dans le chapitre précédent, il a été établi que l'adsorption de sorbitol était sélective sur les sites d'hydratation primaires de l'alumine. Il est malheureusement difficile d'envisager l'utilisation du système polyol/alumine directement en tant que support de catalyseur, principalement parce que ces systèmes ne sont pas réutilisables en l'absence de sorbitol dans le milieu réactionnel. Par conséquent, une application dans un réacteur continu par exemple, serait non réaliste. Nous avons donc cherché à stabiliser ces matériaux en formant du carbone sur l'alumine à partir de sorbitol sélectivement adsorbé.

### 5.1.1 Cycles adsorption / pyrolyse

Le sorbitol est issu de l'hydrogénation du glucose, constitué d'une chaîne hydrocarbonée oxygénée, il peut former du carbone de type semi-graphitique lors d'un traitement thermique de type pyrolyse. Lorsqu'il est adsorbé en conditions hydrothermales, le sorbitol est localisé sur certains sites spécifiques qui sont à l'origine de la dissolution de l'alumine. Si la formation de carbone lors d'un traitement thermique de type pyrolyse respecte la localisation du polyol adsorbé, la pyrolyse du système sorbitol/alumine devrait permettre de générer du carbone localisé spécifiquement sur ces sites ou du moins à leur proximité. Dans cette optique, un composé sorbitol/alumine préparé par adsorption de sorbitol en conditions HT (200°C, 10 h, concentration en sorbitol en excès) est pyrolysé à 600°C sous azote suivant les mêmes conditions que lors des synthèses de composites C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par pyrolyse de saccharose discutées dans le Chapitre 3. Cependant, de la même façon que lors de ces dernières, la carbonisation du sorbitol n'est pas totale. Ainsi, la pyrolyse d'un échantillon contenant environ 5%*m* de sorbitol adsorbé mène à un composite carbone/alumine contenant 1,5%*m* de carbone (Cycle 0, Tableau 5. 1) contre les 2% attendus si tout le carbone du

sorbitol se retrouvait en surface après pyrolyse. De plus, le taux de recouvrement du carbone après pyrolyse est nettement inférieur à celui du sorbitol adsorbé. Le traitement hydrothermal de cet échantillon mène, en effet, à la formation de boehmite sans protection notable de la part du carbone formé, contrairement au matériau sorbitol/alumine parent (Tableau 5. 2 dans la section 5.1.2).

Afin d'accéder à des teneurs en carbone plus élevées et donc à un taux de recouvrement plus important, plusieurs cycles adsorption de sorbitol / pyrolyse ont été réalisés. Les conditions expérimentales sont adaptées d'un cycle à l'autre afin de conserver le rapport massique sorbitol ajouté en solution / masse de composé aluminique engagée. Puisque le même matériau est réutilisé au fur et à mesure des cycles, la quantité de matière disponible est de plus en plus faible (utilisation d'une partie pour des caractérisations et des tests de stabilité HT, ainsi que des pertes lors de la pyrolyse). La concentration en sorbitol appliquée n'est donc pas constante mais est ajustée en fonction de la quantité de matériau à traiter. Elle reste toujours largement supérieure à la concentration nécessaire à la saturation des sites d'adsorption primaires. Les données expérimentales sont exposées dans le Tableau 5. 1.

*Tableau 5. 1 Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse d'un composite C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la méthode de cycles adsorption/pyrolyse.*

| Cycle | Conditions opératoires lors de l'étape d'adsorption |                             |                                  |                                       | %m C <sup>1</sup><br>après<br>pyrolyse |
|-------|---|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|
|       | Masse de<br>matériau (g)                            | Masse de<br>sorbitol<br>(g) | Volume de la<br>solution<br>(mL) | Concentration en<br>sorbitol<br>(g/L) |  |
| 0     | 15  | 7.5                         | 100                              | 75                                    | 1,5%                                   |
| 1     | 10  | 4                           | 100                              | 40                                    | 2,8%                                   |
| 2     | 7.5   | 3                           | 75                               | 40                                    | 3,8%                                   |
| 3     | 5   | 2                           | 75                               | 33                                    | 4,6%                                   |
| 4     | 4   | 1,6                         | 75                               | 26                                    | 5,1%                                   |
| 5     | 2.5   | 1                           | 75                               | 16                                    | 5,9%                                   |
| 6     | 2   | 1                           | 75                               | 13                                    | 6,9%                                   |
| 7     | 1.3   | 0.6                         | 50                               | 12                                    | 7,4%                                   |
| 8     | 0.7   | 0.4                         | 50                               | 8                                     | 7,2%                                   |

<sup>1</sup>déterminé par analyse ATG après étape de pyrolyse

Les Figures 5. 1 et 5. 2 présentent les données ATG des échantillons issus de différents cycles, avant (Figure 5. 1) et après pyrolyse (Figure 5. 2). Deux zones de perte de masse distinctes apparaissent :

- une première zone entre 200 et 400 °C qui correspond majoritairement à la décomposition du sorbitol,
- une seconde zone entre 400 et 550 °C qui correspond à l'oxydation du carbone.

La quantité de sorbitol adsorbée diminue avec le nombre de cycles. La teneur en carbone augmente avec le nombre de cycles jusqu'au cycle numéro 7 (Figure 5. 3, Tableau 5. 1), à partir duquel elle se stabilise autour de 7%.

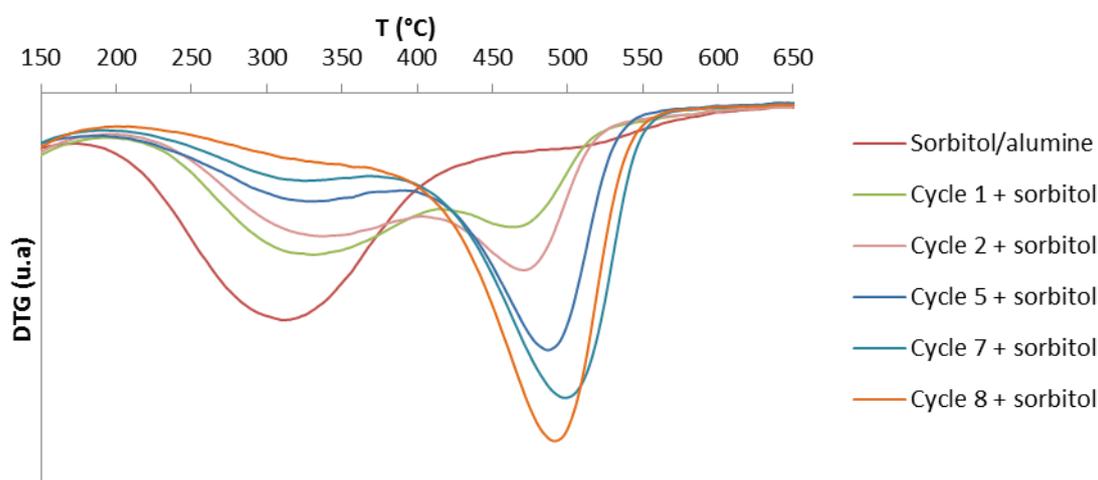


Figure 5. 1 Dérivées des courbes ATG d'échantillons sorbitol/alumine préparés par cycles adsorption/pyrolyse (avant l'étape de pyrolyse) (conditions : air 25g/L rampe de 10°C/min).

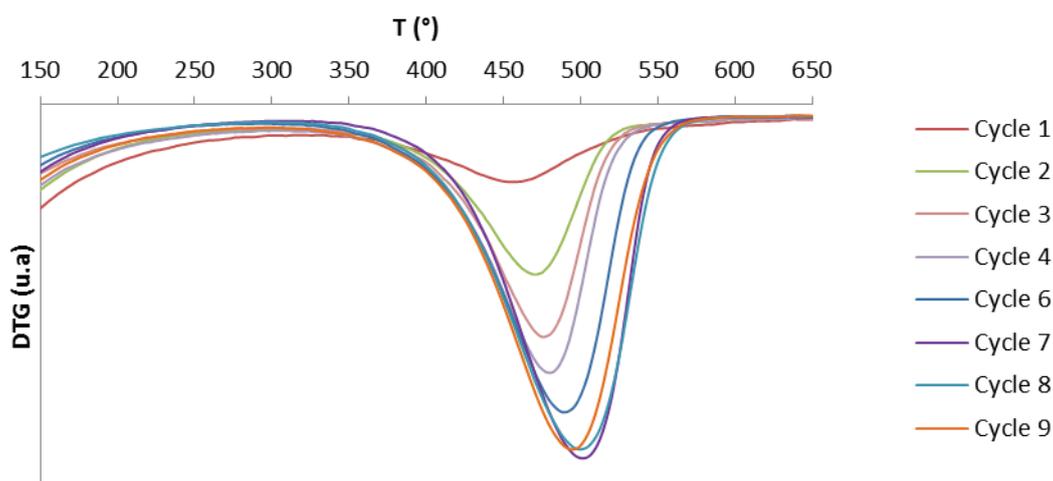


Figure 5. 2 Dérivées des courbes ATG des échantillons carbone/alumine préparés par cycles adsorption/pyrolyse (après l'étape de pyrolyse).

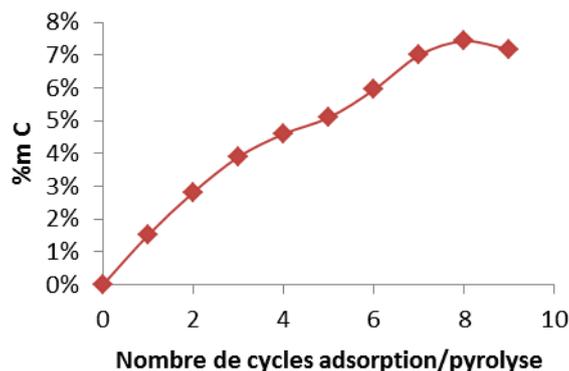


Figure 5. 3 Evolution de la teneur en carbone des échantillons  $C/Al_2O_3$  préparés par cycles adsorption/ pyrolyse.

Lors de la pyrolyse à  $600^\circ\text{C}$  sous  $N_2$ , une partie de la surface originellement occupée par le sorbitol est libérée laissant ainsi à nouveau des sites d'adsorption accessibles. Lors d'un deuxième traitement HT en présence de sorbitol, le sorbitol s'adsorberait alors sélectivement sur ces sites fraîchement libérés. Une seconde pyrolyse permet de déposer à une teneur en carbone plus élevée, et ainsi de suite. Lorsque la quantité de carbone formée devient telle que l'accès à des sites d'adsorption du sorbitol ne soit plus possible, il devient difficile de déposer du carbone supplémentaire en augmentant le nombre de cycles. Le matériau synthétisé après 7 cycles contient 7%*m* de carbone et ne présente plus (ou peu) de capacité d'adsorption du sorbitol à  $200^\circ\text{C}$ .

### 5.1.2 Stabilité en conditions hydrothermales

La Figure 5. 4 présente les diffractogrammes après traitement HT des échantillons décrits précédemment après 3, 4 ,6 ,7 et 9 cycles adsorption sorbitol / pyrolyse à  $600^\circ\text{C}$ . Les teneurs en boehmite obtenues après les tests de stabilité HT sont données dans le Tableau 5. 2.

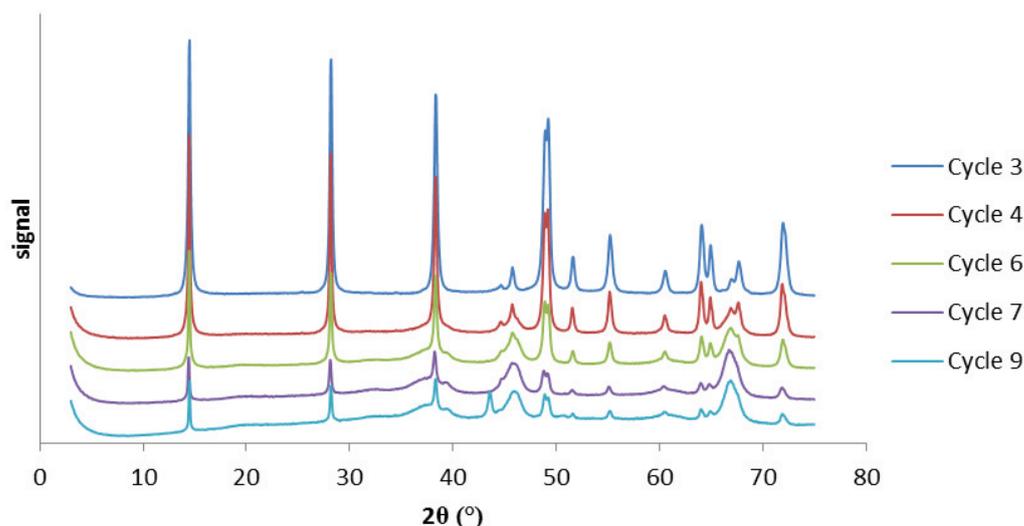


Figure 5. 4 Diffractogrammes de solides  $C/Al_2O_3$  préparés par des cycles adsorption de sorbitol / pyrolyse après traitement hydrothermal de 10 h à 200°C.

La Figure 5. 5 présente la teneur en boehmite formée après test de stabilité HT en fonction de la teneur en carbone des échantillons préparés par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol. Elle diminue avec l'augmentation de la teneur en carbone et se stabilise après 7 cycles autour de 15%  $AlOOH$  pour une teneur proche de 7% de carbone. Afin de comparer cette méthode de synthèse à une synthèse plus conventionnelle mais en utilisant le même précurseur sorbitol, un solide avec une teneur massique en carbone de 7% préparé par imprégnation à sec de sorbitol suivi d'une pyrolyse à 600°C a été synthétisé. Cet échantillon montre une résistance HT très faible avec la formation de 85%  $AlOOH$  (Tableau 5. 2 et Figure 5. 5), indiquant qu'une synthèse en plusieurs étapes est primordiale pour l'obtention d'un matériau stable avec cette teneur en carbone. L'importance de la température pendant l'étape d'adsorption n'a pas été évaluée pour les synthèses par cycles. Il est possible qu'une adsorption à température ambiante soit suffisante pour accéder à un matériau aux mêmes propriétés de résistance HT. Dans la même optique, il est également possible qu'une synthèse par plusieurs cycles imprégnation à sec / pyrolyse avec des solutions d'imprégnation très peu concentrées permette d'obtenir un matériau équivalent. Ces études n'ont pas été effectuées dans le cadre de cette thèse mais pourraient constituer des pistes intéressantes pour faciliter le protocole de synthèse.

Tableau 5. 2 Teneurs en boehmite des solides préparés par cycles adsorption de sorbitol / pyrolyse ainsi que par imprégnation à sec de sorbitol / pyrolyse après traitement hydrothermal.

| Echantillon           | %m C | %m AlOOH      |
|-----------------------|------|---------------|
| Cycle 1               | 1,5% | > 95%         |
| Cycle 2               | 2,8% | > 95%         |
| Cycle 3               | 3,8% | > 95%         |
| Cycle 4               | 4,6% | 61%           |
| Cycle 5               | 5,1% | non déterminé |
| Cycle 6               | 5,9% | 33%           |
| Cycle 7               | 6,9% | 12%           |
| Cycle 8               | 7,4% | 15%           |
| Cycle 9               | 7,2% | 13%           |
| Imprégnation/pyrolyse | 6,6% | 85%           |

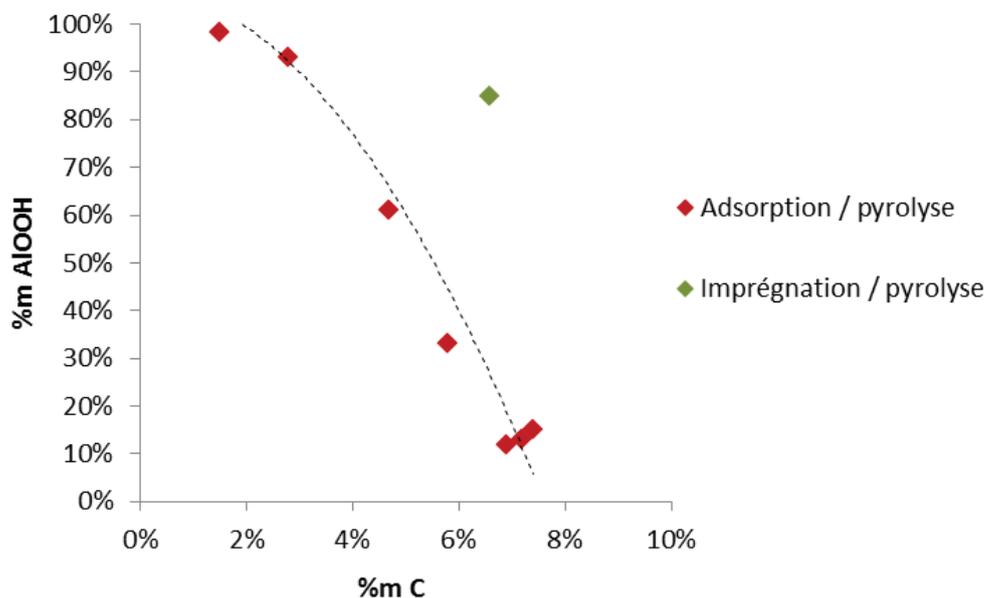


Figure 5. 5 Teneur en boehmite formée en fonction de la teneur en carbone des matériaux préparés par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol et par imprégnation/pyrolyse de sorbitol.

Cette méthode de synthèse par cycles permet donc de synthétiser des composites carbone/alumine proposant une bonne stabilité HT avec une teneur en carbone relativement faible. Il semble que le carbone soit bien localisé sur les sites d'adsorption du

sorbitol ou à proximité immédiate. Ces matériaux sont comparés à ceux obtenus par les synthèses dites conventionnelles décrites dans le Chapitre 3 dans la section 5.2.

### 5.1.3 Importance des paramètres de la synthèse

La synthèse par cycles adsorption/pyrolyse s'est avérée difficilement reproductible. Afin d'obtenir une quantité finale de matériau suffisante pour l'utiliser en tant que support de catalyseur, les conditions expérimentales ont dû être modifiées. Lors de la synthèse précédente, une grande partie du matériau a été utilisée pour des caractérisations ou des tests de stabilité HT, ou a été perdue lors de l'étape de pyrolyse (four tubulaire traversant entraînant une partie de la poudre qui est très pulvérulente). Au-delà des paramètres physiques (agitation, volume de l'autoclave utilisée lors de l'adsorption, séchage...), deux paramètres peuvent être importants pour contrôler les synthèses par cycles : la concentration en sorbitol et la masse de matériau engagée lors de l'adsorption (la durée de l'adsorption n'ayant pas ou peu d'impact sur la quantité adsorbée au plateau, Chapitre 4). En théorie, il devrait suffire d'ajuster la concentration en sorbitol pour toujours être en large excès lors de l'étape d'adsorption (sur le plateau d'adsorption voir Chapitre 4, p. 150-157). Malheureusement, cette méthode n'a pas donné les résultats attendus. En utilisant une concentration initiale en sorbitol de 25 g/L quelle que soit la masse de matériau, à savoir un très large excès de sorbitol, la teneur finale en carbone après 10 cycles s'est avérée plus importante que prévue (10%*m*) pour une stabilité HT équivalente à celle des échantillons de la première série (Figure 5. 6, points verts). Afin d'optimiser la concentration en sorbitol utilisée, une étude de l'impact de la masse d'alumine engagée sur la concentration en sorbitol minimale permettant une protection totale en conditions HT a été réalisée (étude présentée en Annexe 6). La concentration en sorbitol a été ajustée entre chaque cycle pour conserver un excès constant de sorbitol. Les concentrations choisies correspondent aux concentrations minimales (déterminées en Annexe 6) multipliées par deux afin de rester en large excès de sorbitol et ainsi d'éviter tout risque de formation de boehmite. Les résultats de cette synthèse sont donnés sur la Figure 5. 6 (points bleus) et dans le Tableau 5. 3. En ajustant les conditions de cette façon, un matériau aux propriétés équivalentes à celui obtenu lors de la série initiale a pu être synthétisé. Ce matériau obtenu après 10 cycles possède une stabilité accrue (environ 15% AlOOH) et une faible teneur en carbone (5,8%*m*). Lors de chaque nouvelle synthèse effectuée, une stabilité proche de 15% AlOOH est toujours atteinte après 10 cycles contrairement à la première synthèse où seulement 7 cycles ont été suffisants. Ce phénomène

n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent. Il doit certainement provenir des différences de quantités de matériau engagées entre chaque cycle puisque ce paramètre est celui qui change le plus entre la synthèse initiale et les suivantes.

Enfin, une synthèse utilisant la teneur minimale en sorbitol n'a pas donné de résultats concluants puisqu'après 10 cycles, la teneur en carbone est toujours très faible (3%*m*) et la protection obtenue n'est pas satisfaisante.

Tableau 5. 3 Teneurs en carbone et en boehmite formée après traitement HT de 10 h à 200°C d'échantillons préparés par cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol après optimisation ou non des paramètres de la synthèse.

| Echantillon           | % <i>m</i> C | % <i>m</i> AlOOH |
|-----------------------|--------------|------------------|
| Cycle 5 – large excès | 6,1          | 60               |
| Cycle 10- large excès | 10,0         | 16               |
| Cycle 7 - excès       | 4,5          | 37               |
| Cycle 10 - excès      | 5,8          | 15               |
| Cycle 10 –minimale    | 3,0          | 70               |

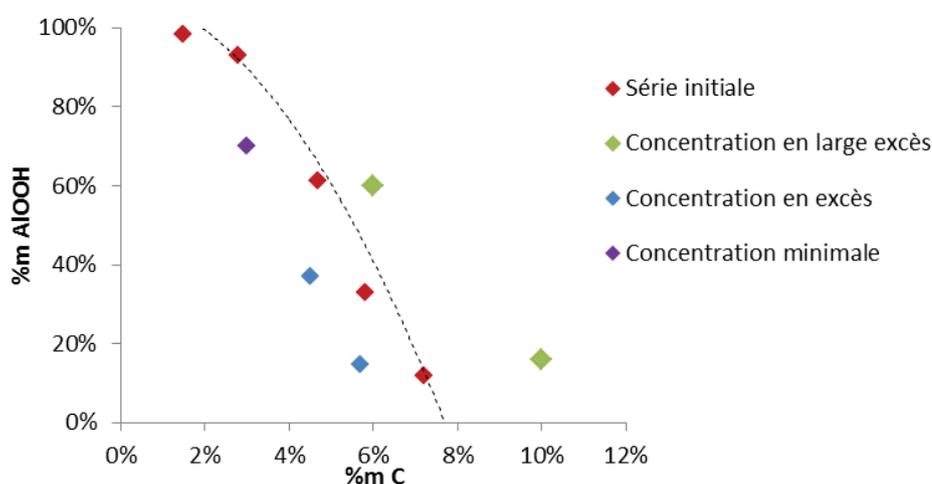


Figure 5. 6 Teneur en boehmite formée en fonction de la teneur en carbone d'échantillons préparés par cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol pour des concentrations en sorbitol variables lors de l'étape d'adsorption.

Afin d'obtenir un matériau stable en conditions HT avec une teneur en carbone relativement faible après 10 cycles adsorption / pyrolyse, il est donc important de contrôler

l'étape d'adsorption de sorbitol. Les conditions les plus favorables sont obtenues lors d'une adsorption dans une solution avec une concentration en excès correspondant à 2 fois la concentration minimale permettant une protection totale de l'alumine. Si la solution est trop concentrée, une partie du carbone formée n'est vraisemblablement pas localisée directement à proximité des sites d'adsorption du sorbitol. Au contraire, si la solution est peu concentrée, la quantité de carbone formé après pyrolyse devient très faible, ce qui implique la nécessité de procéder à un plus grand nombre de cycles adsorption / pyrolyse pour atteindre une stabilité HT satisfaisante. L'explication de ces phénomènes n'est pas évidente et met certainement en jeu les mécanismes de formation du carbone lors de la pyrolyse.

#### **5.1.4 Propriétés des matériaux synthétisés par cycles et comparaison avec les synthèses dites conventionnelles**

Afin de mettre en évidence les propriétés originales des matériaux préparés par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées. Cette section présente les résultats en les comparant à ceux obtenus pour des matériaux synthétisés par des méthodes dites conventionnelles (imprégnation/pyrolyse de saccharose et CVD de l'éthanol). Par souci de simplicité, la dénomination des échantillons est faite selon le nombre de cycles adsorption/pyrolyse qu'ils ont subi.

##### a) Stabilité HT

La Figure 5. 7 présente la teneur en boehmite formée après test de stabilité HT de ces différents composites. Pour des teneurs en carbone équivalentes, les échantillons préparés par cycles adsorption / pyrolyse sont beaucoup plus stables en conditions HT que les échantillons préparés par des méthodes conventionnelles. Pour atteindre une stabilité proche de 80% (i.e seulement 20% AlOOH formés après test), il est nécessaire de déposer environ 30%<sub>m</sub> de carbone avec les méthodes conventionnelles alors qu'une stabilité équivalente est atteinte avec seulement 7%<sub>m</sub> par la méthode des cycles. De manière générale, pour des teneurs en carbone équivalentes, la méthode des cycles permet une protection beaucoup plus efficace. Ce résultat est tout à fait cohérent avec notre hypothèse de dépôt de carbone sélectif à proximité des sites d'hydratation primaires de l'alumine.

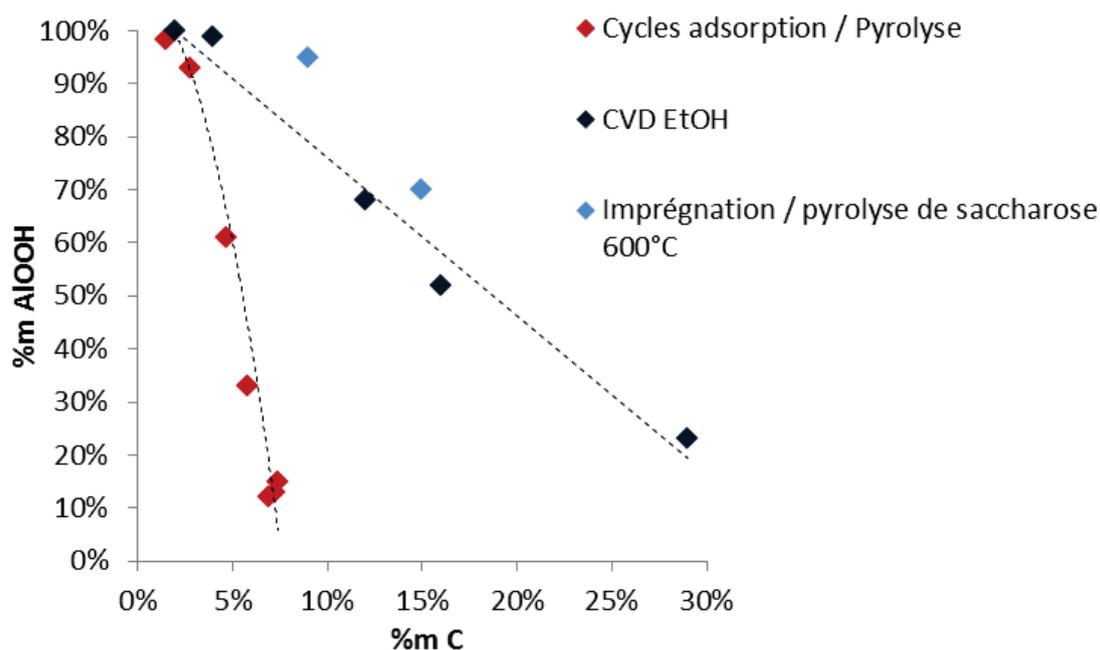


Figure 5. 7 Teneur en boehmite formée en fonction de la teneur en carbone d'échantillons préparés par cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol, CVD de l'éthanol et imprégnation / pyrolyse de saccharose.

#### b) Nature de la phase carbonée

La nature chimique de la phase carbonée a été déterminée par des analyses RMN  $^{13}\text{C}$  ainsi que des analyses Raman sur un échantillon préparé par cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol (Cycle 10 – large excès). Les résultats sont présentés sur les Figures 5. 8 et 5. 9 : la phase carbonée est de nature très similaire à celle des échantillons préparés par imprégnation / pyrolyse à  $600^\circ\text{C}$  de saccharose (Chapitre 3, p.102-103)). En effet, les analyses RMN montrent la présence de carbone très majoritairement aromatique avec un seul pic situé à 125 ppm (les deux autres pics sont des artefacts dus à la rotation limitée de l'échantillon). De la même façon, les analyses Raman montrent la présence des deux bandes D et G à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de carbone semi-graphitique. Le rapport ID/IG est égal à 0,68, ce qui est très proche des valeurs de 0,75 et 0,65 obtenues pour des échantillons C/alumine préparés par CVD EtOH et imprégnation/pyrolyse de saccharose, respectivement.

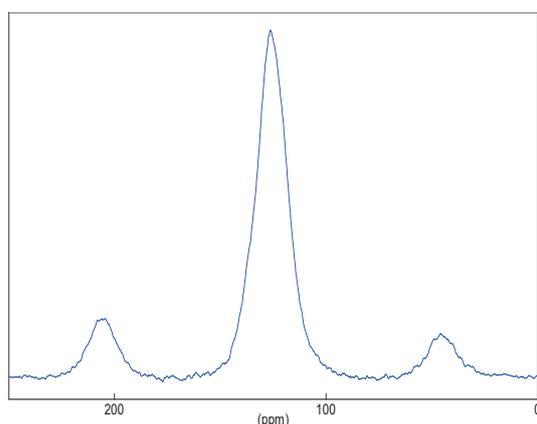


Figure 5. 8 Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de l'échantillon Cycle 10 – large excès.

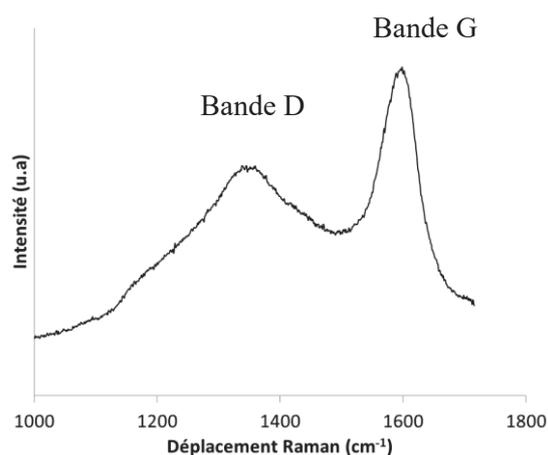


Figure 5. 9 Spectres Raman de l'échantillon Cycle 10 – large excès.

Ces résultats sont en accord avec les résultats du Chapitre 3 et indiquent que le paramètre le plus influent sur la nature chimique du carbone formé est la température de pyrolyse. La nature du précurseur utilisé ainsi que sa localisation à la surface du support ne semblent pas avoir d'impact sur la nature du carbone formé.

### c) Propriétés texturales

Les propriétés texturales des échantillons correspondant aux cycles 1, 4, 6 avant traitement hydrothermal, et 7 après traitement hydrothermal, déterminées par physisorption d'azote sont présentées sur la Figure 5. 10 et dans le Tableau 5. 4.

Tableau 5. 4 Propriétés texturales d'échantillons préparés par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol ou par des méthodes conventionnelles.

|  | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | %m C | Dp dés.<br>(nm) | Vp<br>( $\text{mL/g}$ ) |
|--|---|------|-----------------|-------------------------|
| <b>Alumine</b>                           | 212   | 0    | 9               | 0,55                    |
| <b>Cycle 1</b>                           | 207   | 1,5  | 7,9             | 0,48                    |
| <b>Cycle 4</b>                           | 180   | 4,6  | 6,7             | 0,35                    |
| <b>Cycle 6</b>                           | 185   | 5,9  | 6,4             | 0,33                    |
| <b>Cycle 7 HT</b>                        | 198   | 6,9  | 6,5             | 0,32                    |
| <b>Cycle 10 excès</b>                    | 176   | 5,8  | 5,6             | 0,28                    |
| <b>Cycle 10 excès HT</b>                 | 194   | 5,8  | 5,6             | 0,28                    |
| <b>Imprégnation/pyrolyse de sorbitol</b> | 214   | 6,6  | 7,8             | 0,42                    |
| <b>CVD-29</b>                            | 122   | 29   | x               | 0,18                    |

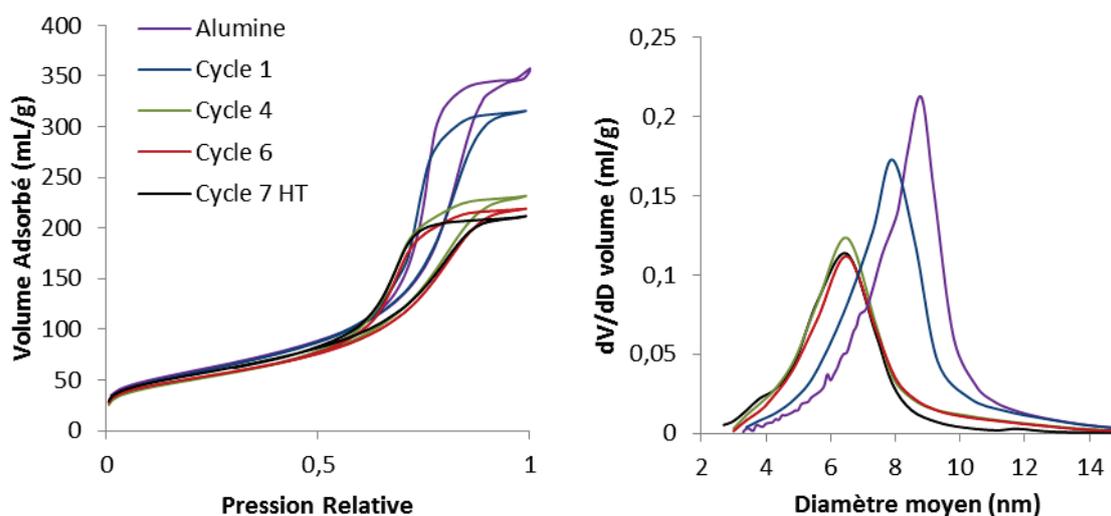


Figure 5. 10 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et répartition des diamètres de pores d'échantillons préparés par cycles adsorption de sorbitol / pyrolyse.

Quel que soit l'échantillon, la distribution en taille des pores est déplacée vers les plus bas diamètres et la surface spécifique et le volume poreux sont diminués (passage de 212 m<sup>2</sup>/g à 185 m<sup>2</sup>/g après 6 cycles). Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en C augmente. L'apparition d'une porosité propre à la phase carbonée n'est pas observée, contrairement aux synthèses du Chapitre 3. Les données de l'échantillon issu de 7 cycles (avant traitement HT) ne sont pas disponibles, mais elles peuvent être raisonnablement assimilées à celles de l'échantillon issu de 6 cycles. Après traitement HT, les propriétés de l'échantillon cycle 7 sont peu modifiées (passage de 0,33 mL/g à 0,32 mL/g pour le V<sub>p</sub> et de 6,4 nm à 6,5 nm pour le D<sub>p</sub>). L'augmentation de la surface spécifique peut être attribuée à la formation de micro domaines de boehmite créant ainsi une nouvelle rugosité de surface conformément aux observations de Ravenelle et al<sup>1</sup> et aux résultats du Chapitre 3. **D'une manière générale, les propriétés texturales des composites synthétisés par la méthode de cycles d'adsorption de sorbitol/pyrolyse permettent un dépôt homogène de carbone en surface de l'alumine.** La chute du volume poreux est néanmoins plus importante que prévue pour de telles teneurs en carbone. En effet, si l'on compare les propriétés texturales d'un échantillon à 6%<sub>m</sub>C obtenu après 10 cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol (Figure 5. 11 et Tableau 5. 4, Cycle 10 – excès) avec celles d'un échantillon à 7%<sub>m</sub>C obtenu après imprégnation à sec/pyrolyse de sorbitol en une seule étape (Figure 5. 11 et Tableau 5. 4, imprégnation/pyrolyse de sorbitol), on constate que le volume poreux ainsi que le diamètre de pore moyen sont très différents malgré une teneur en carbone similaire. Ces différences peuvent provenir du grand nombre de

traitements subi par le matériau cyclé (10 traitements HT dans des solutions de sorbitol ainsi que 10 réactions de pyrolyse à 600°C). Même si l'alumine de départ n'a pas été transformée en boehmite lors des traitements HT, il est possible que ces derniers aient modifié ses propriétés texturales. Ainsi, les modifications observées proviendraient non plus seulement de la phase carbonée, mais d'un réagencement de la porosité de l'alumine elle-même. Cette hypothèse a été vérifiée par analyse texturale de l'échantillon Cycle-10-excès après calcination (donc élimination du carbone). L'alumine obtenue possède un  $V_p$  de 0,32 mL/g ce qui confirme ce réarrangement de la porosité. Le matériau conserve tout de même une structure mésoporeuse proche de celle de l'alumine de départ avec un diamètre de pore moyen bien défini proche de 6 nm (Figure 5. 11-b) et un volume poreux nettement supérieur à celui de l'échantillon comportant 29% m C synthétisé par CVD de l'éthanol (Figure 5. 11-a, Tableau 5.4).

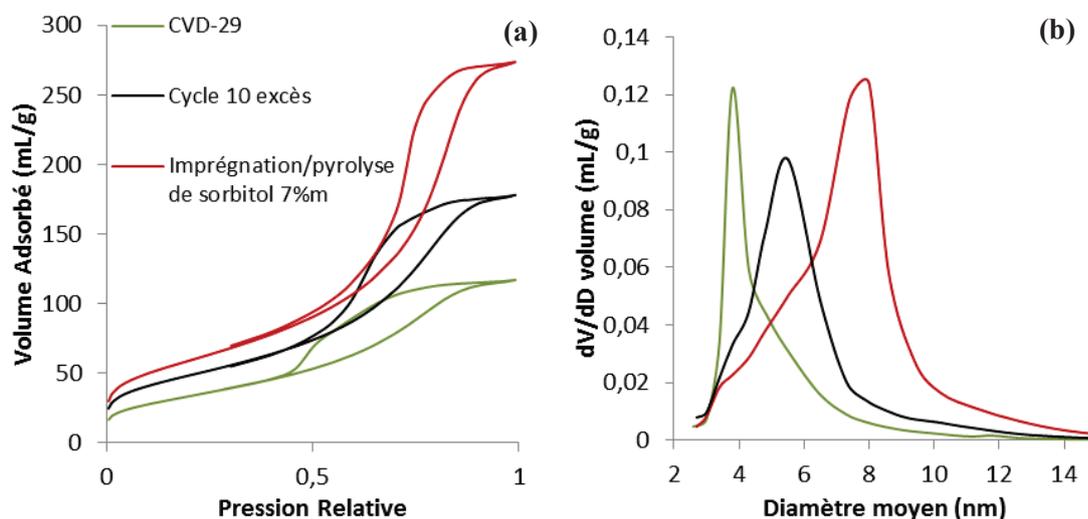


Figure 5. 11 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote et répartition des diamètres de pores d'un échantillon préparé par cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol, CVD-EtOH et imprégnation/pyrolyse de sorbitol.

#### d) Analyses IR

Afin de déterminer si la phase carbonée est située préférentiellement sur certains sites de surface de l'alumine, des analyses IR-OH ont été réalisées sur des échantillons C/alumine avec de faibles teneurs en carbone et après un prétraitement à 600°C sous vide secondaire pendant 1 h. En effet, pour des teneurs en carbone supérieures à 4% m (cycle 4), le signal observé est sous forme de gaussienne sans différenciation possible des différentes bandes OH (non montré ici). Seuls les échantillons avec une teneur en carbone proche de 1,5% permettent

une analyse suffisamment fine dans la région des OH. La Figure 5. 12 présente les spectres IR d'un composé carbone/alumine à 1,5% de carbone déposé par pyrolyse à 600°C après adsorption de sorbitol en conditions hydrothermales (cycle 1) et d'un échantillon à 1,5% carbone préparé par imprégnation à sec puis pyrolyse de sorbitol. Dans le cas de l'imprégnation à sec, par analogie avec les résultats d'imprégnation / pyrolyse de saccharose, il est supposé que l'adsorption du sorbitol n'est pas aussi sélective que lors d'un traitement HT en présence de sorbitol. Les échantillons ont été prétraités à 600°C sous vide secondaire pendant 1 h. Les attributions sont faites selon les résultats de Digne et al.<sup>2</sup> qui sont données dans le Tableau 2. 2 dans le Chapitre 2 (p. 82).

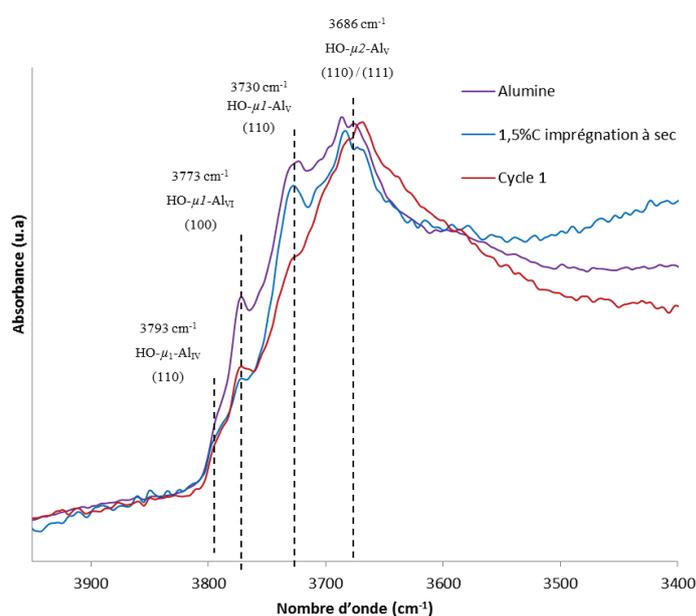


Figure 5. 12 Spectres IR dans la régions des bandes OH, d'alumine (violet), de 1,5%C/alumine préparé par adsorption / pyrolyse de sorbitol (rouge) et de 1,5%C/alumine préparé par imprégnation à sec / pyrolyse de sorbitol (bleu).

Pour une teneur en carbone équivalente (mesurée par ATG), le spectre IR de l'échantillon préparé par adsorption de sorbitol en conditions HT (rouge) est différent de celui préparé par imprégnation à sec de sorbitol (bleu). La plus grande différence provient de la bande des contributions des OH- $\mu_1$ -Al $\nu$  à 3730  $\text{cm}^{-1}$ , qui semble plus faible dans le cas de l'adsorption sélective de sorbitol/pyrolyse. Par contre, les autres contributions sont du même ordre de grandeur, ce qui pourrait signifier une adsorption préférentielle sur la face (110). Dans le cas de l'échantillon imprégné de sorbitol et pyrolysé, la contribution des OH- $\mu_1$ -Al $\nu$  de la face (100) est majoritairement impactée. L'intensité des bandes à 3730 et 3680  $\text{cm}^{-1}$  est quasi similaire à celle de l'alumine de départ.

e) Taux de recouvrement

Afin d'évaluer le taux de recouvrement des échantillons préparés par cycles, des analyses ATG-EtOH ont été effectuées (analyses décrites dans le Chapitre 3, p. 107). Le taux de recouvrement déterminé pour l'échantillon obtenu après 9 cycles est donné dans le Tableau 5. 5. Le taux de recouvrement de cet échantillon est très faible avec 87% de la surface d'alumine toujours accessible à l'éthanol (soit un taux de recouvrement de 13%); il est pourtant stable en conditions HT avec 13% AlOOH formé. Pour comparaison, un échantillon préparé par CVD proposant un taux de recouvrement de 86% (CA-CVD-29) n'atteint pas les mêmes performances en terme de stabilité HT. Ce résultat démontre que lors des synthèses par cycles, le carbone n'est pas formé sur toute la surface de l'alumine mais bien préférentiellement à proximité des sites d'hydratation primaires. Cette localisation préférentielle du carbone engendre une hydrophobicité locale, stabilisant l'alumine malgré sa grande proportion de surface toujours accessible à l'éthanol.

$$\%Al_2O_3 \text{ accessible} = \frac{\text{EtOH adsorbé après purge (}/nm^2)}{2,66} * 100$$

Tableau 5. 5 Surface d'alumine accessible déterminée par adsorption d'éthanol suivie par ATG et pourcentage de boehmite après traitement HT.

| Echantillon | %mC | EtOH adsorbé après purge (molécule/nm <sup>2</sup> ) | % alumine accessible | %m AlOOH |
|-------------|-----|--|----------------------|----------|
| Alumine     | 0   | 2,66   | 100                  | 100      |
| CA-CVD-29   | 29  | 0,38   | 14                   | 23       |
| Cycle 9     | 7   | 2,33   | 87                   | 13       |

f) Thermodésorption d'éthanol

La dernière méthode utilisée pour caractériser les sites d'adsorption du sorbitol en conditions HT consiste à évaluer l'activité des solides carbone/alumine pour la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène. L'alumine est un matériau catalytiquement actif pour les réactions de déshydratation des alcools et de nombreuses études ont été consacrées à ces réactions. En 2011, Kwak et al. ont suivi la déshydratation de l'éthanol par ATG sur différents solides aluminiques<sup>3</sup>. Leurs travaux indiquent que les sites actifs pour catalyser la déshydratation de l'éthanol sont des sites acides de Lewis faibles Al<sub>v</sub> localisés sur la face (100) de l'alumine gamma. Ces résultats ont été appuyés récemment par les travaux

théoriques et expérimentaux de Larmier concernant la déshydratation d'isopropanol sur alumine<sup>4</sup> et par Lee Jang et al. qui ont pu corréler la morphologie de plaquettes d'alumine avec leur activité en déshydratation de l'éthanol<sup>5</sup>. La réaction choisie pour nos systèmes est la déshydratation de l'éthanol suivie par ATG selon le protocole de Kwak et al. décrit dans le Chapitre 2 (p. 80).

L'éthanol peut s'adsorber sur trois types de sites de l'alumine :

- des sites d'adsorption faibles, pour lesquels l'éthanol se désorbe à température ambiante,
- des sites d'adsorption moyens, pour lesquels l'éthanol se désorbe à une température inférieure à 200°C,
- des sites de déshydratation, sur lesquels l'éthanol reste adsorbé et est déshydraté en éthylène à une température supérieure à 200°C. En se basant sur les travaux de la littérature, ces sites sont donc des Al<sub>v</sub> situés sur les faces (100).

En traçant la courbe de la dérivée de la perte de masse au cours de la thermodésorption en fonction du temps (dm(t)/dt), on distingue 2 pics correspondant respectivement aux pertes de masses issues de la désorption de l'éthanol des sites d'adsorption moyens (T<200°C) et des sites de déshydratation (T>200°C). La déconvolution de la courbe DTG permet de quantifier la part d'éthanol déshydraté :

$$EtOH \text{ déshydraté (\%)} = \frac{\text{Aire du pic de déshydratation}}{\text{Aire du pic de désorption} + \text{Aire du pic de déshydratation}} * 100$$

La quantité intrinsèque d'éthanol déshydraté est déterminée en ramenant cette valeur à la quantité d'éthanol restant après l'étape de purge :

$$EtOH \text{ déshydraté (nm}^{-2}\text{)} = EtOH \text{ déshydraté (\%)} * EtOH \text{ restant après purge (nm}^{-2}\text{)}$$

La déshydratation s'exécute de manière stœchiométrique, c'est-à-dire que chaque molécule d'éthanol déshydraté correspond à un seul site acide de surface de l'échantillon analysé. La Figure 5. 13 présente les courbes dérivées de la perte de masse lors de la thermodésorption d'éthanol et le Tableau 5. 6 donne la quantité d'éthanol déshydraté par nanomètre carré de surface pour 4 échantillons différents (i.e. nombre de sites de déshydratation de l'éthanol) :

- l'alumine,

- un échantillon préparé par CVD présenté dans le Chapitre 3 avec une teneur massique en carbone de 12% (CA-CVD-12),
- un échantillon préparé par imprégnation de saccharose / pyrolyse avec une teneur massique en carbone de 9% également présenté dans le Chapitre 3 (CA-600-9),
- un échantillon préparé par cycles d'adsorption / pyrolyse de sorbitol (cycle 9 - 7%<sub>m</sub> C).

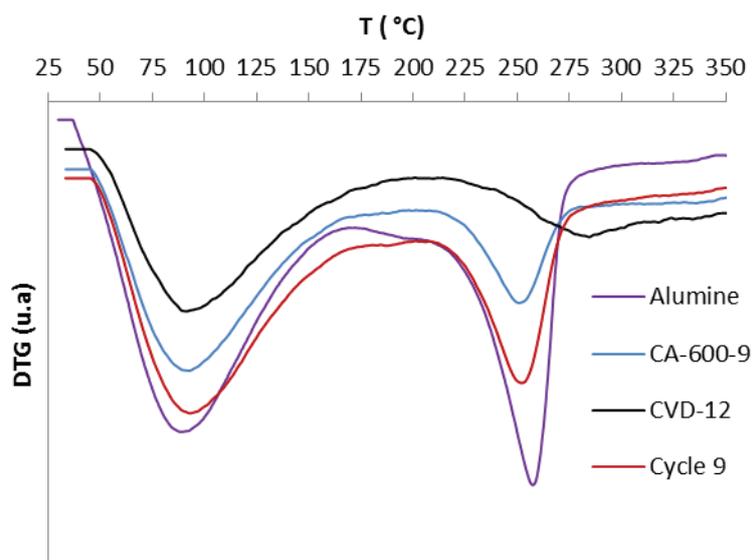


Figure 5. 13 Courbes dérivées de la perte de masse lors de la thermodesorption d'éthanol de différents échantillons carbone/alumine.

Tableau 5. 6 Quantité d'éthanol déshydraté et température de déshydratation associée pour les échantillons de la Figure 5. 11. Les teneurs en carbone ainsi que les teneurs en boehmite formée en conditions HT des échantillons sont rappelées.

| Echantillon                 | SBET (m <sup>2</sup> /g) | % <sub>m</sub> C | EtOH déshydraté /nm <sup>2</sup> | T déshydratation (°C) | % <sub>m</sub> AlOOH |
|-----------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Alumine                     | 212                      | 0                | 0,92                             | 258                   | 100%                 |
| Cycle 9 – 7% <sub>m</sub> C | 180                      | 7                | 0,60                             | 252                   | 13%                  |
| CA-600-9                    | 194                      | 9                | 0,35                             | 251                   | 95%                  |
| CVD-12                      | 195                      | 12               | < 0,10                           | -                     | 70%                  |

Sur l'alumine seule, la densité de sites acides capables de déshydrater l'éthanol est de 0,92 sites/nm<sup>2</sup> (pour une température de prétraitement de 200°C). Cette quantité diminue

lorsque du carbone est déposé en surface. Elle est presque nulle dans le cas du solide préparé par CVD et contenant 12%<sub>m</sub> de carbone (CVD-12) et elle est diminuée de 60% dans le cas de celui préparé par imprégnation de saccharose / pyrolyse contenant 9%<sub>m</sub> de carbone (CA-600-9). Dans le cas de l'échantillon préparé par cycles d'adsorption de sorbitol / pyrolyse, la quantité de sites est diminuée de 35%.

Le nombre de sites acides capables de déshydrater l'éthanol est ensuite comparé avec la stabilité en conditions hydrothermales des matériaux. Le composite ayant très peu de sites de déshydratation accessibles se révèle peu résistant en conditions HT. L'échantillon CA-600-9 possède également un nombre limité de sites de déshydratation et présente une faible résistance en conditions HT. Au contraire, l'échantillon Cycle 9 – 7%<sub>m</sub>C présente une bonne stabilité HT (13% seulement de boehmite formée) alors qu'une grande proportion des sites actifs pour la déshydratation est toujours accessible. **Cela indique que les sites actifs pour la déshydratation des alcools sur alumine et les sites à l'origine des phénomènes d'hydratation en conditions hydrothermales ne sont pas les mêmes.** Or, d'après la littérature, les sites de déshydratation sont des  $Al_V$  situés sur les faces (100)<sup>5,6</sup>. De plus, les sites présents sur les faces (100) sont tous de la même nature ( $Al_V-OH$ , d'après le modèle de Digne et al.). Cette face est donc vraisemblablement inactive dans les processus de transformation alumine / boehmite mis en jeu en conditions HT. Les faces (111) étant inertes chimiquement<sup>7</sup>, **les sites actifs pour l'adsorption de sorbitol seraient donc bien localisés sur la face (110)**, ce qui est tout à fait cohérent avec les résultats d'adsorption présentés dans le Chapitre 4 et avec les observations de Watling et al. mentionnées précédemment<sup>8</sup>.

### 5.1.5 Conclusions sur les synthèses C/alumine par dépôt de carbone sélectif

Dans cette partie, nous avons pu mettre à profit les connaissances acquises dans le Chapitre 4 afin de synthétiser des matériaux  $C/Al_2O_3$  stables en conditions HT. La méthode a consisté à faire des cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol afin de former du carbone localisé à proximité des sites d'adsorption du sorbitol et donc à proximité des sites d'adsorption primaires de l'alumine. Les matériaux ainsi synthétisés proposent une bonne stabilité HT avec une faible teneur en carbone comparativement aux matériaux issus de méthodes de préparation plus conventionnelles. Ces matériaux seront utilisés dans le Chapitre 6 comme support de catalyseur pour une réaction de transformation d'un produit biosourcé en phase aqueuse (hydrogénolyse du glycérol). Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons de l'effet

d'un autre additif permettant d'inhiber la dissolution de l'alumine en conditions hydrothermales : la silice.

## 5.2 Stabilisation de l'alumine par dépôt de silice

La deuxième stratégie utilisée pour stabiliser l'alumine consiste à modifier sa surface par dépôt de silice. Cette méthode a déjà été décrite dans la littérature : Abi Aad et al. ont montré que l'ajout de seulement 3,5%*m* de silicium en surface de l'alumine (environ 3,2 Si/nm<sup>2</sup>) permettait une prévention complète de son hydratation lors d'un traitement HT à 150°C de 4 h<sup>9</sup>. Cet effet a également été observé par Liu et al. lors de traitements HT d'alumine dans des conditions plus sévères (225°C, 12 h)<sup>10</sup>. L'étude présentée dans ce paragraphe a pour but de rationaliser cet effet protecteur en suivant la même stratégie que pour les systèmes C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et polyol/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.2.1 Synthèses d'oxydes mixtes SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par greffage de TEOS

Les composés SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont synthétisés par greffage de TEOS en conditions contrôlées, selon le protocole décrit par Caillot et al.<sup>11</sup> détaillé dans le Chapitre 2 (p. 72), et utilisé par Abi Aad et al.<sup>9</sup>. Le premier objectif est de déterminer à partir de quelle teneur en silicium la protection totale de l'alumine est observée. La première étape a donc été de synthétiser des solides SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des teneurs en SiO<sub>2</sub> différentes, en faisant varier la quantité de TEOS utilisée. Les teneurs massiques sont déterminées à partir des résultats de fluorescence X selon l'équation suivante :

$$\%m SiO_2 = \frac{mSiO_2}{mSiO_2 + mAl_2O_3}$$

La Figure 5. 14 présente les teneurs massiques en SiO<sub>2</sub> en fonction des teneurs massiques théoriques qui auraient été obtenues si 100% du TEOS ajouté se retrouvait en surface de l'alumine. Ces résultats sont également reportés dans le Tableau 5. 7. Pour les faibles quantités de TEOS ajoutées (teneur théorique en silice inférieure à 5%*m*), la teneur déposée correspond à la teneur introduite. Autrement dit, 100% du TEOS ajouté se retrouve greffé en surface de l'alumine. Par contre, pour les quantités de TEOS supérieures, la teneur en silice déposée plafonne autour de 5%*m*. Ce résultat est attribuable à l'encombrement stérique des greffons non hydrolysés qui, une fois adsorbés, bloquent l'accès à la surface de par leurs chaînes alcoxyles non hydrolysées<sup>11</sup>. Afin d'accéder à des teneurs en silice supérieures, une solution consiste à ajouter de l'eau dans le milieu réactionnel. Selon les

résultats de Caillot et al., lorsque une quantité d'eau correspondant à la quantité stœchiométrique nécessaire pour hydrolyser tous les groupements alcoxydes du TEOS est introduite ( $n_{\text{eau}}/n_{\text{TEOS}} = 4$ ), le dépôt formé reste homogène avec une répartition de la silice préférentiellement sur les surfaces aluminiques<sup>11</sup>. Une autre solution consisterait en une synthèse en plusieurs étapes greffage/calcination pour éliminer les groupements organiques. Dans cette étude, la première solution a été choisie et deux solides avec des teneurs supérieures au plateau de 5% ont été préparés (8,1 et 10,0% SiO<sub>2</sub>).

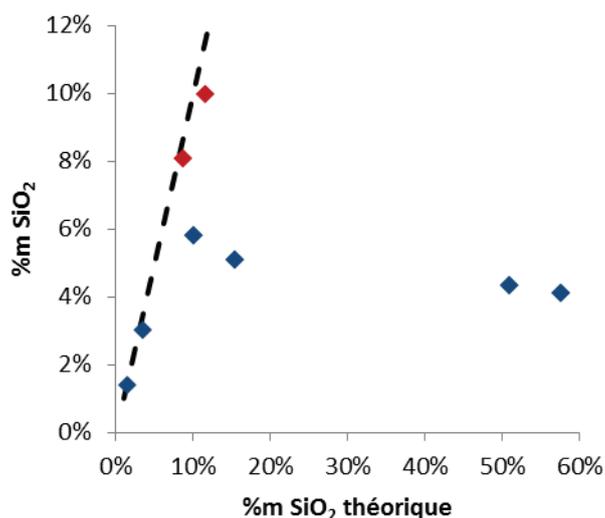


Figure 5. 14 Teneurs massiques en SiO<sub>2</sub> (par fluorescence X) en fonction des teneurs massiques en SiO<sub>2</sub> théoriques si 100% du TEOS ajouté était greffé. Les points rouges correspondent aux synthèses en présence d'eau.

Tableau 5. 7 Propriétés des échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

| Echantillon             | % $\text{mSiO}_2$<br>théorique <sup>1</sup> | % $\text{mSiO}_2$ <sup>2</sup> | $\theta_{\text{Si}^3}$ (Si/nm <sup>2</sup> ) | % $\text{AlOOH}$ <sup>4</sup> | Taux de recouvrement <sup>5</sup><br>(%) |
|-------------------------|---|--------------------------------|--|-------------------------------|--|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0%  | 0%                             | 0  | 100%                          | 0  |
| SA-1,4                  | 1,4%  | 1,4%                           | 0,7  | 49%                           | 13%                                      |
| SA-3,0                  | 3,4%  | 3,0%                           | 1,5  | 28%                           | 30%                                      |
| SA-4,1                  | 57,6%                                       | 4,1%                           | 2,0  | 19%                           | 41%                                      |
| SA-4,3                  | 50,9%                                       | 4,3%                           | 2,1  | 20%                           | 43%                                      |
| SA-5,1                  | 15,5%                                       | 5,1%                           | 2,5  | 27%                           | 51%                                      |
| SA-5,8                  | 10,1%                                       | 5,8%                           | 2,9  | 13%                           | 58%                                      |
| SA-8,1                  | 8,6%  | 8,1%                           | 4,2  | 1%                            | -  |
| SA-10,0                 | 11,5%                                       | 10,0%                          | 5,2  | 1%                            | -  |

<sup>1</sup> Teneur massique théorique correspondant au greffage de 100% du TEOS ajouté

<sup>2</sup> Par fluorescence X

<sup>3</sup> Densité de silice greffée en silicium /nm<sup>2</sup> calculée à partir de la surface spécifique de l'alumine

<sup>4</sup> Après un traitement HT de 10 heures à 200°C

<sup>5</sup> Déterminé selon la méthode de Finocchio et al.<sup>12</sup> (voir section 5.2.3)

### 5.2.2 Propriétés texturales des matériaux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les propriétés texturales des échantillons SA-1,4 ; SA-3,0 ; SA-5,8 et SA-8,1 sont données dans le Tableau 5. 9 et les isothermes d'adsorption/désorption d'azote correspondantes sont présentées sur la Figure 5. 15-(a). Les échantillons choisis sont représentatifs de toute la gamme des matériaux préparée. Le greffage de silice entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. L'effet est d'autant plus important que la teneur en silice augmente. Cependant, même aux plus fortes teneurs en silice, la texture des matériaux synthétisés reste proche de celle de l'alumine de départ avec une rétention de plus de 80% de la surface spécifique et de plus de 75% du volume poreux (Tableau 5. 8). Le diamètre de pore moyen est moins impacté, il reste proche de 8 nm quelle que soit la teneur en silice (Figure 5. 13-(b)). Ce résultat est assez surprenant puisqu'on pourrait s'attendre à une diminution progressive du diamètre de pore avec la teneur en silice de la même manière que pour les autres paramètres texturaux.

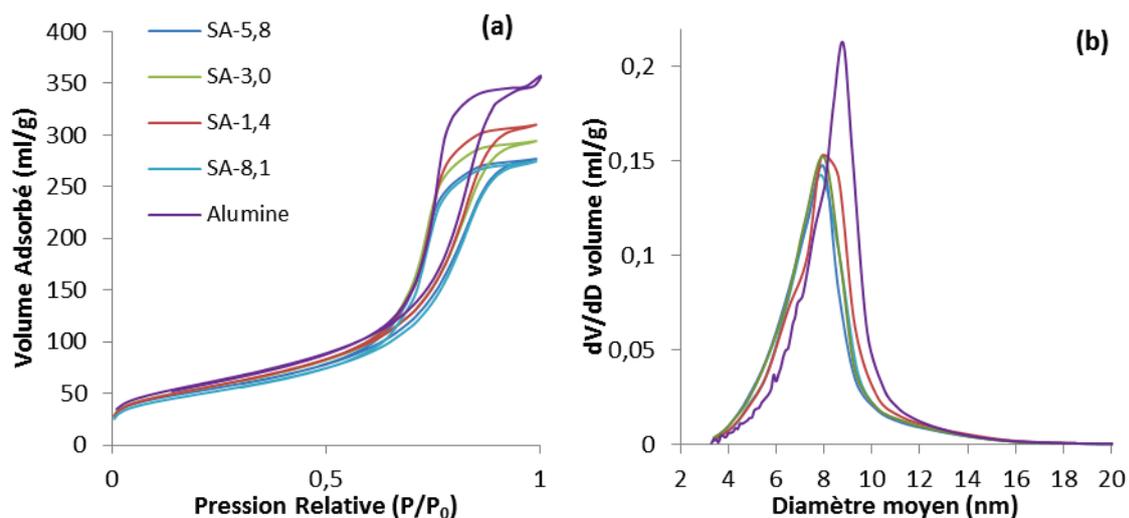


Figure 5. 15 (a) Isothermes d'adsorption / désorption d'azote d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) diamètres de pores moyens calculés selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'isotherme.

Tableau 5. 8 Propriétés texturales d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurées par physisorption d'azote à 77K.

| Echantillon                    | %mSiO <sub>2</sub> | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | Vp<br>(mL/g) | Dp dés.<br>(nm) |
|--------------------------------|--------------------|---|--------------|-----------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0%                 | 212                                     | 0,53         | 8,8             |
| SA-1,4                         | 1,4%               | 196                                     | 0,48         | 7,9             |
| SA-3,0                         | 3,0%               | 195                                     | 0,45         | 8,0             |
| SA-5,8                         | 5,8%               | 188                                     | 0,43         | 7,9             |
| SA-8,1                         | 8,1%               | 177                                     | 0,42         | 7,9             |

### 5.2.3 Etude par RMN <sup>29</sup>Si

La Figure 5. 16 présente les spectres RMN <sup>29</sup>Si des échantillons SA-1,4 ; SA-3,0 ; SA-4,1 ; SA-5,8 ; SA-8,1 et SA-10,0 après normalisation. Pour les plus faibles teneurs en SiO<sub>2</sub>, un pic large centré entre -80 et -90 ppm est observable. Il correspond majoritairement à des espèces monomériques et dimériques bi- ou tridentées par rapport à la surface de l'alumine (Figure 5. 17). Pour les deux teneurs en silice les plus élevées (8,1 et 10,0% m SiO<sub>2</sub>), le pic est déplacé vers les plus bas déplacements chimiques et devient centré sur des valeurs proches de -95 ppm. Cela traduit l'augmentation de la présence d'oligomères de type Si(2Si,1Al,1OH) ou

Si(3Si,1OH). Un signal à -110 ppm correspondant à un environnement purement silicique (Si(4Si)) est même détectable. Ces données indiquent que le dépôt est très homogène pour les plus faibles teneurs avec un dépôt de silice de type monocouche. Pour les teneurs supérieures ou égales à 8,1% (4,2 Si/nm<sup>2</sup>), le dépôt reste homogène mais la formation d'îlots siliciques est observée, ils correspondent à une croissance verticale de la silice par rapport à la surface de l'alumine.

Tableau 5. 9 Attributions simplifiées des résonances des spectres RMN <sup>29</sup>Si selon<sup>13</sup>.

| Environnement possible des atomes de silicium | Déplacement chimique (ppm) |
|---|----------------------------|
| Si(1Al, 3H)                                   | -75                        |
| Si(2Al, 2H)                                   | -80                        |
| Si(3Al, 1H) ou Si(1Si, 1Al, 2H)               | -85                        |
| Si(2Si, 2H) ou Si(1Si, 2Al, 1H)               | -90                        |
| Si(1Si, 3Al) ou Si(2Si, 1Al, 1H)              | -95                        |
| Si(3Si, 1H) ou Si(2Si, 2Al)                   | -100                       |
| Si(4Si)                                       | -110                       |

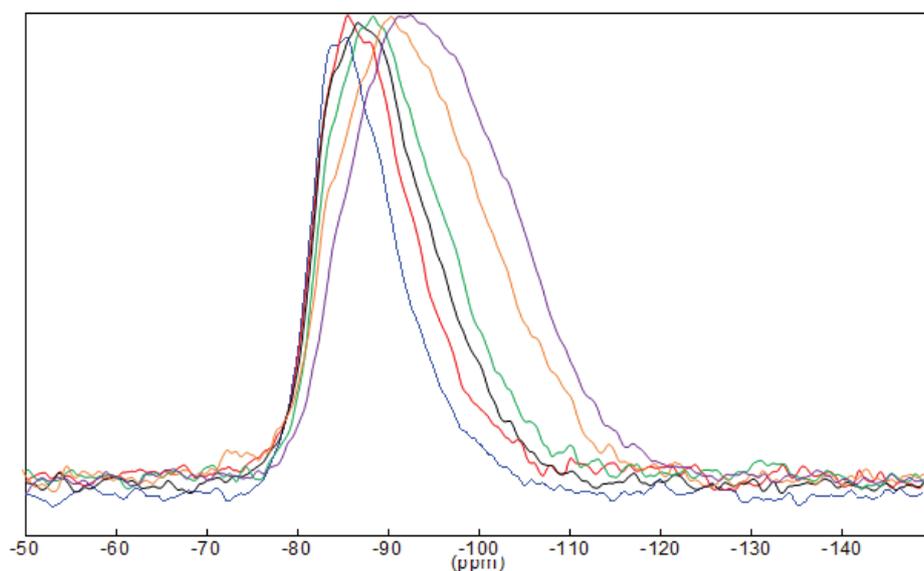


Figure 5. 16 Spectres RMN <sup>29</sup>Si des échantillons SA-1,4 (bleu) ; SA-3,0 (rouge) ; SA-4,1 (noir) ; SA-5,8 (vert) ; SA-8,1 (jaune) ; SA-10,0 (violet).



Figure 5. 17 Représentation schématique des configurations probables entre -80 et -95 ppm<sup>14</sup>

Les résultats RMN permettent de valider l'utilisation du modèle de Finocchio et al. pour estimer le taux de recouvrement de la silice en considérant la surface projetée d'un silanol isolé égale à  $20\text{\AA}^2$ <sup>12</sup>. Ce modèle est valable uniquement pour les plus faibles teneurs en silice en raison de la formation d'oligomères pour les plus hautes teneurs<sup>15</sup>. Dans le cas d'une répartition uniquement sous la forme de silanols isolés, un taux de recouvrement de 100% est supposé être atteint pour une densité de  $5\text{ Si/nm}^2$  alors qu'expérimentalement, la saturation de la surface n'est atteinte que pour une densité proche de  $12\text{ Si/nm}^2$ <sup>16,17</sup> (résultats obtenus par titration BAT et discutés dans le Chapitre 1, p. 36). On peut donc raisonnablement supposer que dans notre étude, la surface de l'alumine n'est pas saturée, quel que soit le matériau considéré. Ceci sera d'ailleurs confirmé par les analyses IR présentées par la suite. Si l'on considère uniquement les taux de recouvrement aux plus faibles teneurs en  $\text{SiO}_2$ , on obtient une valeur du taux de recouvrement comprise entre 40% et 60 % pour les teneurs en silice proches de 5% (correspondant au plateau). En réalité, ces teneurs sont déjà trop importantes pour appliquer la méthode de calcul, les résultats présentés sont donc vraisemblablement surévalués. Pour les teneurs en  $\text{SiO}_2$  supérieures (8,1% et 10,0%), ce calcul n'a pas été appliqué puisqu'il n'a pas de sens physique. Le taux de recouvrement de ces échantillons se situe certainement entre 50 et 70% selon les données de la littérature. En effet, Katada et al. ont déterminé expérimentalement (par titration BAT) un taux de recouvrement de 70% pour un matériau  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une densité de  $5,2\text{ Si/nm}^2$ <sup>15</sup>, ce qui pourrait être cohérent avec le matériau le plus chargé présenté ici (SA-10,0).

#### 5.2.4 Evolution de l'acidité

L'ajout de silice en surface de l'alumine entraîne la formation de domaines aluminosiliques générant potentiellement des sites acides de Brønsted<sup>16</sup>. Afin d'évaluer l'évolution de l'acidité des matériaux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , deux techniques ont été utilisées : l'adsorption de pyridine suivie par IR et un test catalytique d'isomérisation du m-xylène (réaction catalysée par une acidité de type Brønsted uniquement).

La pyridine est une base forte permettant de distinguer l'acidité de type Brønsted et celle de type Lewis de solides acides par un suivi IR de son adsorption. Les bandes analysées correspondent aux vibrations  $\nu$ -CN de la pyridine qui, en fonction du site d'adsorption, apparaissent à  $1545\text{ cm}^{-1}$  suite à la formation de l'ion pyridinium ( $\text{PyH}^+$ ) résultant de la protonation de la pyridine par les sites de Brønsted, et à  $1455\text{ cm}^{-1}$  pour la base coordonnée sur un site de Lewis ( $\text{PyL}$ ). L'adsorption de pyridine est réalisée à  $150^\circ\text{C}$  puis une thermodésorption est réalisée sous vide secondaire à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2 h, avant d'enregistrer les spectres.

Ces analyses n'ont pas permis de détecter la présence de sites acides de Brønsted (bien qu'un petit épaulement soit observable) pour les matériaux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de cette étude (Figure 5. 18). Ces sites sont certainement trop faibles et/ou en trop petite quantité pour être sondés. En revanche, les sites acides de Lewis de l'alumine sont bien sondés (Tableau 5. 10) et leur concentration surfacique est très affectée par la présence de silice. Le greffage de silice entraîne donc une consommation des sites acides de Lewis de l'alumine, ce qui a déjà été observé dans la littérature<sup>10,18</sup>. Cependant, ces derniers sont toujours détectés sur l'échantillon SA-8,1, ce qui confirme que le recouvrement de la surface de l'alumine n'est pas total même pour cette teneur élevée en silice. Si l'on compare les valeurs des aires sous le pic correspondant à l'interaction de la pyridine avec les sites acide de Lewis de 245 et 121 respectivement, on peut estimer un taux de recouvrement proche de 50 % ( $A_{\text{SA-8,1}}/A_{\text{alumine}}$ ) en cohérence avec les estimations faites précédemment.

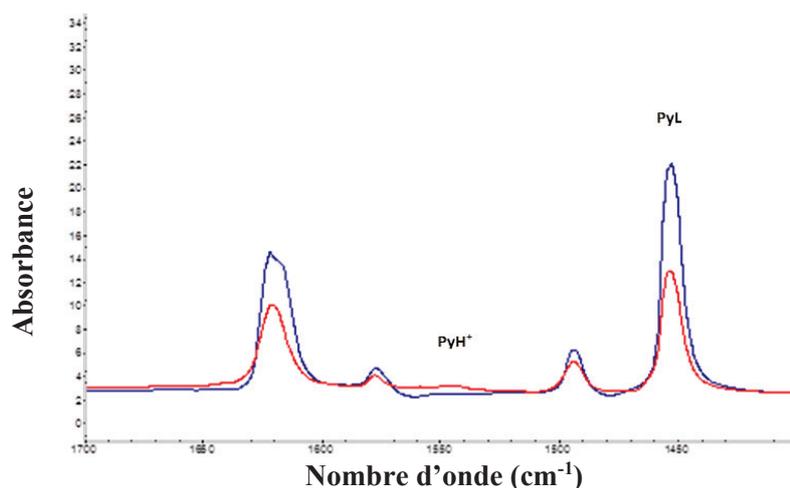


Figure 5. 18 Spectres IR dans la zone d'interaction de la pyridine avec l'alumine (bleu) et l'échantillon SA-8,1 (rouge) après adsorption, puis désorption de pyridine à  $150^\circ\text{C}$ .

Tableau 5. 10 Aire sous le pic correspondant à l'interaction de la pyridine avec les sites acides de Lewis à  $1455\text{ cm}^{-1}$  pour l'alumine et l'échantillon SA-8,1.

| Alumine<br>(u.a) | SA-8,1<br>(u.a) |
|------------------|-----------------|
| 245              | 121             |

La deuxième méthode utilisée pour évaluer l'acidité de Brønsted des matériaux consiste à mesurer leur activité en isomérisation du méta-xylène en phase gaz à  $350^{\circ}\text{C}$ . En présence d'acidité de Brønsted, le m-xylène s'isomérisse en o- et p-xylène ou subit une dismutation en toluène et triméthylbenzène et ses isomères. Ce test catalytique permet donc d'évaluer de façon indirecte l'acidité de Brønsted de solides acides. L'activité catalytique est proportionnelle au nombre et à la force des sites acides de Brønsted du solide évalué. Elle est calculée à partir de la conversion selon l'équation suivante :

$$\text{activité (mmol. h}^{-1}. \text{g}^{-1}) = \text{Conversion à 10 minutes (\%)} \times \frac{\text{flux gaz (cm}^3\text{h}^{-1}) \times \text{densité}_{m\text{-xylène}} (\text{g cm}^{-3})}{M_{m\text{-xylène}} (\text{g mol}^{-1}) \times m_{\text{catalyseur}} (\text{g})}$$

Les résultats sont reportés sur la Figure 5. 19. Le taux de conversion est toujours très faible ( $\leq 1\%$ ) mais semble être corrélé avec la teneur en silice des matériaux. L'acidité de Brønsted des matériaux augmenterait donc linéairement avec la teneur en silice, l'acidité maximum qui correspondrait à l'apparition d'un maximum sur la Figure 5. 19 n'ayant pas été atteinte dans les gammes de teneurs en silice testées. Ce gain d'acidité n'a vraisemblablement pas d'impact sur la stabilité HT des matériaux mais pourrait potentiellement jouer un rôle pour des réactions catalytiques en phase aqueuse (Chapitre 6).

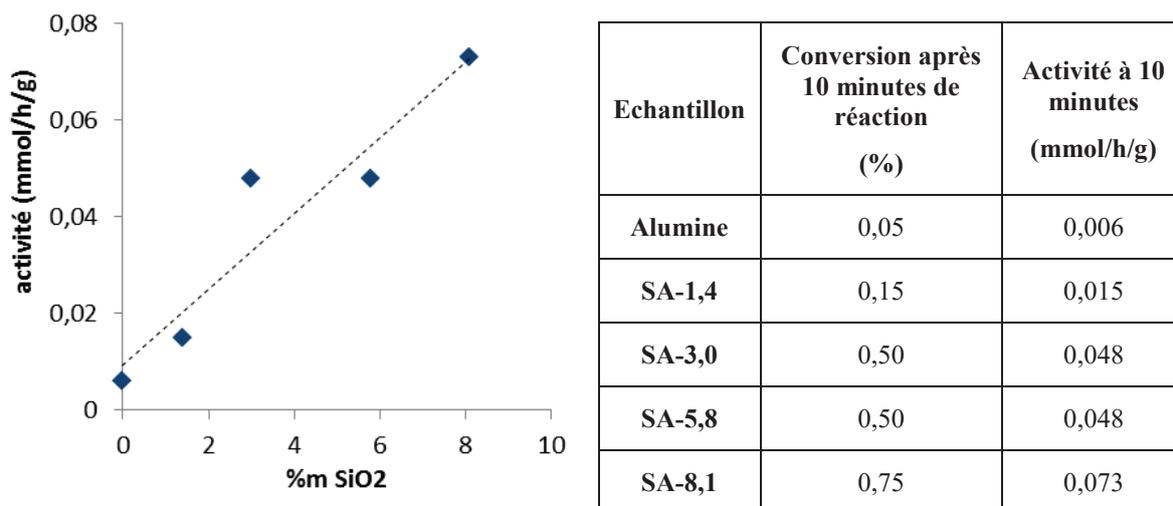


Figure 5. 19 Activité en isomérisation du *m*-xylène d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec différentes teneurs en  $\text{SiO}_2$ .

### 5.2.5 Stabilité en conditions hydrothermales

Les échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont soumis à un traitement hydrothermal de 10 h à  $200^\circ\text{C}$  (0,5 g de solide dans 100 mL d'eau). La Figure 5. 20-(a) présente la teneur en boehmite formée après traitement HT en fonction de la teneur en silice des échantillons. Les diffractogrammes après traitement HT de quatre échantillons représentatifs de la série sont proposés Figure 5. 20-(b). La teneur en boehmite formée diminue fortement avec la teneur en silice. L'alumine est déjà protégée à 50% avec seulement 1,4%*m* de silice déposée à sa surface. Les échantillons correspondant au plateau de greffage du TEOS (entre 4 et 6%*m*) se comportent de façon similaire avec une proportion de boehmite formée entre 10 et 20% en fonction de la teneur en silice. Une protection quasi-totale est atteinte pour une teneur supérieure ou égale à 8,1%*m*.

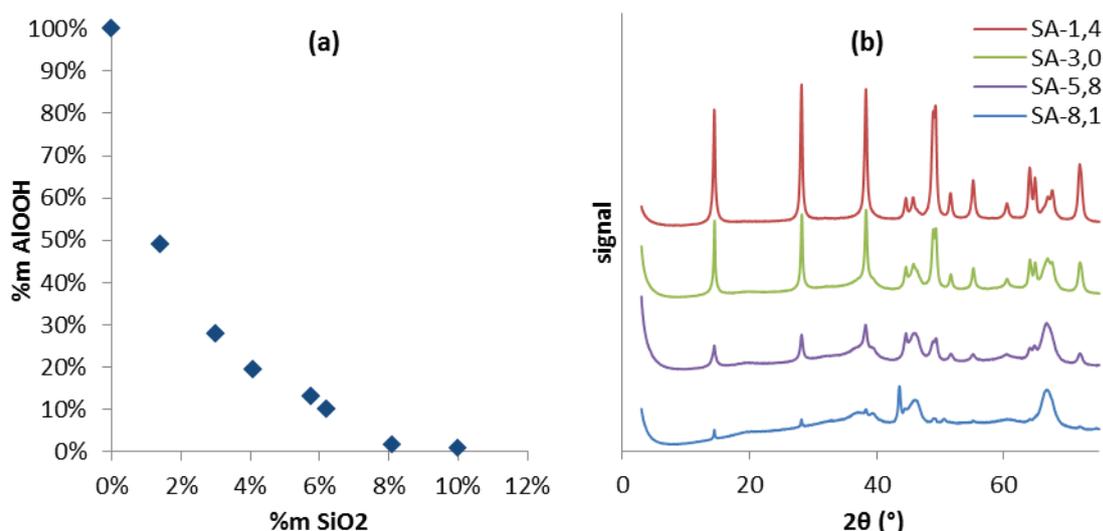


Figure 5. 20 (a) Teneur en boehmite et (b) diffractogrammes d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  après un traitement HT de 10 heures à  $200^\circ\text{C}$ .

Le gain de stabilité est également observable à partir des analyses texturales de physisorption d'azote avant et après traitement HT (Tableau 5. 11). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les répartitions des diamètres de pores mesurées sur la branche de désorption sont proposées en Annexe 7. Pour la teneur en silice la plus faible (1,4% $\text{m}$ ), la texture originelle du matériau est totalement modifiée avec une forte diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Avec l'augmentation de la teneur en silice à 3,0 ou 5,8% $\text{m}$ , la texture du matériau est de mieux en mieux conservée. Pour une teneur supérieure de 8,1% $\text{m}$  en silice, seule une légère augmentation de la surface spécifique est observée. L'allure de l'isotherme est bien conservée tout comme le diamètre de pore moyen et le volume poreux (Figure 5. 21), ce qui démontre bien la protection forte apportée par la silice.

Tableau 5. 11 Propriétés texturales d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurées par physisorption d'azote à 77K.

| Echantillon             | %m $\text{SiO}_2$ | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{BET}}$<br>après HT<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_p$<br>( $\text{mL}/\text{g}$ ) | $V_p$<br>après HT<br>( $\text{mL}/\text{g}$ ) | $D_p$<br>(nm) | $D_p$<br>après HT<br>(nm) |
|-------------------------|-------------------|---|---|-----------------------------------|---|---------------|---------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0%                | 212   | 40  | 0,53                              | 0,32  | 8,8           | 33,2                      |
| SA-1,4                  | 1,4%              | 196   | 99  | 0,48                              | 0,42  | 7,9           | 9,4                       |
| SA-3,0                  | 3,0%              | 195   | 170   | 0,45                              | 0,43  | 8,0           | 7,9                       |
| SA-5,8                  | 5,8%              | 188   | 215   | 0,43                              | 0,49  | 7,9           | 7,9                       |
| SA-8,1                  | 8,1%              | 177   | 203   | 0,42                              | 0,41  | 7,9           | 7,3                       |

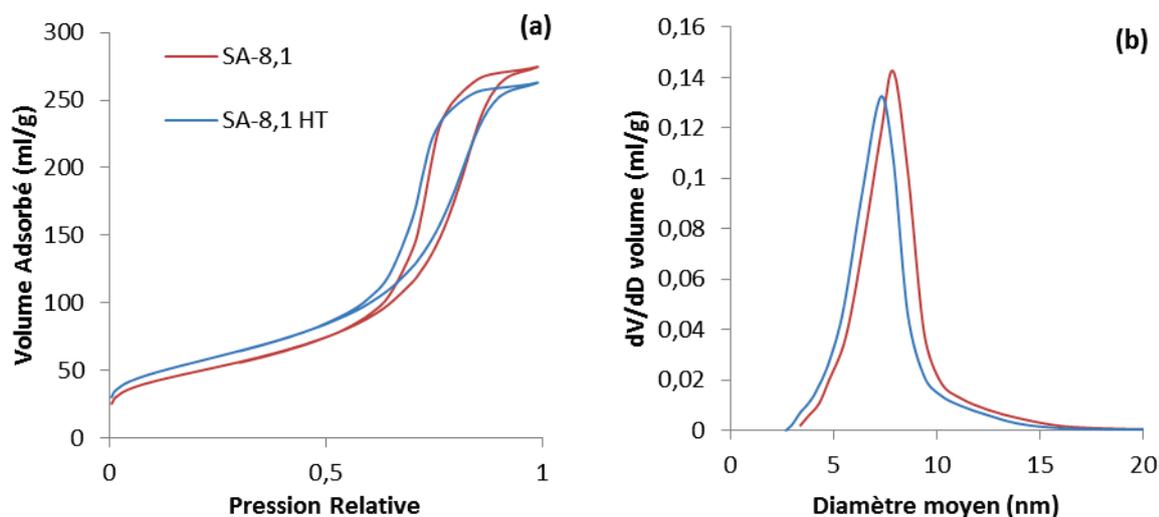


Figure 5. 21 (a) Isothermes d'adsorption / désorption d'azote et (b) répartition du diamètre de pore moyen calculé selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption de l'échantillon SA-8,1 avant (rouge) et après (bleu) un traitement HT de 10 heures à 200°C

### 5.2.6 Analyses IR

Afin de déterminer la sélectivité de la localisation du dépôt de silice, des analyses IR-OH ont été effectuées. Les résultats bruts sont présentés sur la Figure 5. 20 alors que la Figure 5. 22 présente les spectres après soustraction du signal de l'alumine seule. Une diminution progressive de l'intensité de plusieurs bandes OH est observable. Les bandes les plus affectées semblent être celles caractéristiques des OH- $\mu_1$  à 3770 et 3790  $\text{cm}^{-1}$  des faces (100) et (110) respectivement ainsi que le massif à 3670-3690  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux OH de type  $\mu_2$  des surfaces (110) et (111). En parallèle, une bande correspondant à la vibration des silanols<sup>19</sup> à 3740  $\text{cm}^{-1}$  apparaît. La bande à 3730  $\text{cm}^{-1}$  attribuable aux hydroxyles  $\mu_1$  des faces (110) semble moins affectée que les autres. Cependant, la présence de la contribution des silanols à une longueur d'ondes très proche peut jouer un rôle non négligeable sur l'intensité de cette bande. En effet, le signal des silanols apparaît généralement sous la forme d'un pic asymétrique<sup>20</sup> dont la croissance pourrait compenser la disparition du pic à 3730  $\text{cm}^{-1}$ . De manière générale, plusieurs pics correspondant à des sites localisés sur des faces différentes sont affectés par la présence de silice. Le dépôt de silice doit donc se faire sur différents sites en parallèle. Ce résultat est cohérent avec les observations de Liu et al.<sup>10</sup> et de Mouat et al.<sup>21</sup>, à savoir une diminution globale de l'intensité de tous les pics des groupements hydroxyles de l'alumine après un dépôt de silice par greffage de TEOS.

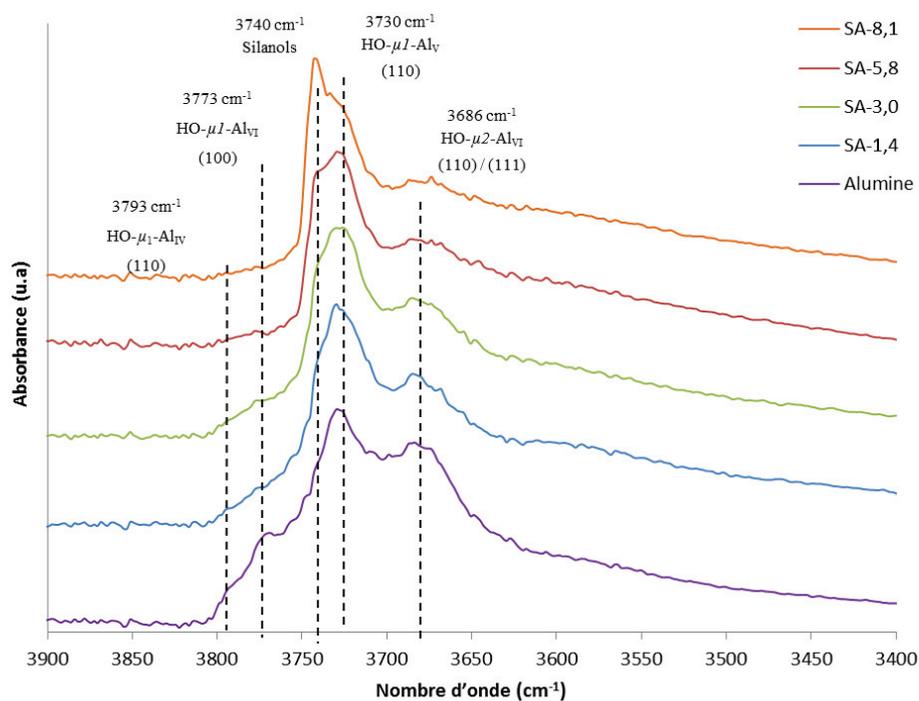


Figure 5. 22 Spectres IR dans la région des hydroxyles des échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

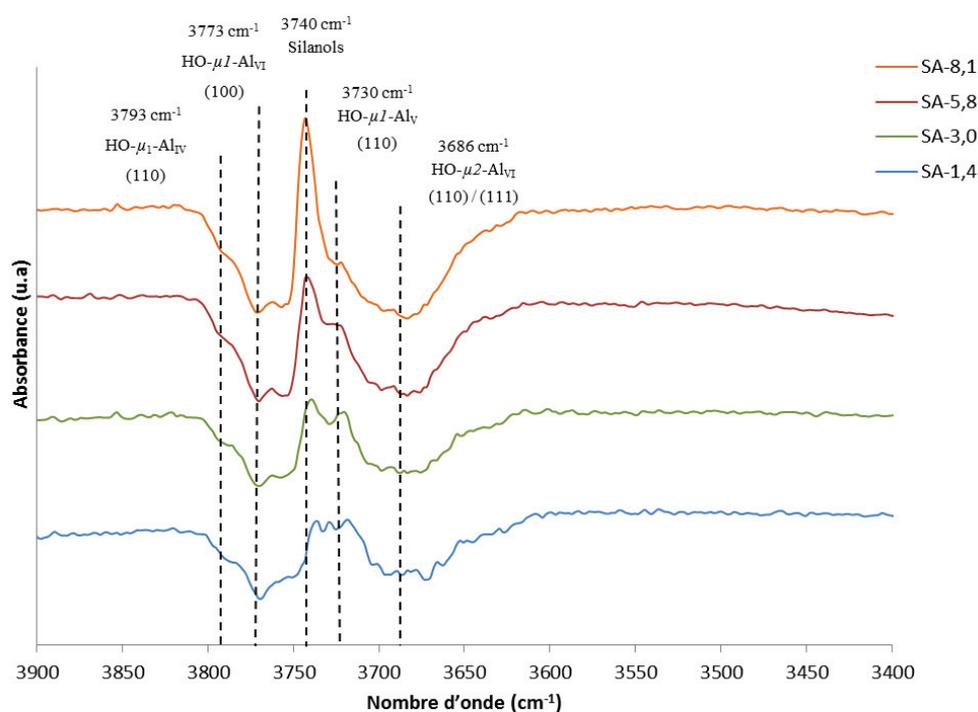


Figure 5. 23 Spectres IR dans la région des hydroxyles des échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  après soustraction du signal de l'alumine.

### 5.2.7 Déshydratation de l'éthanol

Pour terminer, la déshydratation de l'éthanol a été suivie par ATG sur les solides  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La Figure 5. 24 présente les courbes DTG lors de la thermodésorption. Une nette diminution de la quantité d'éthanol déshydratée est observée après greffage de silice. Cette diminution est progressive et atteint 0,45 EtOH déshydraté/nm<sup>2</sup> avec 8,1% de silice déposée. Les sites de déshydratation de l'éthanol de l'alumine seraient donc consommés lors du dépôt de silice, ce qui implique un greffage sur les faces latérales (100) des plaquettes d'alumine<sup>5,6</sup>. Ce résultat est cohérent avec les résultats de Caillot et al. qui indiquent un greffage préférentiel du TEOS sur les faces (100)<sup>16</sup>. La température de déshydratation est également modifiée avec un déplacement vers les plus hautes températures après dépôt de silice (278°C pour SA-5,8 contre 258°C pour l'alumine). Cette température peut être très différente en fonction de la force et/ou de la nature des sites acides impliqués<sup>22</sup>. Par exemple, la déshydratation de l'éthanol sur une zéolithe (H-USY, forte acidité de Brønsted) dans les mêmes conditions s'effectue à une température proche de 200°C<sup>23</sup>. Ainsi, le dépôt de silice modifie la nature des sites de déshydratation de l'éthanol, ce qui n'est pas le cas du carbone dans les matériaux  $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure 5. 8 dans la section 5.1). Une fois de plus, ces résultats montrent que la silice ne peut pas être déposée uniquement sur les sites d'adsorption des polyols.

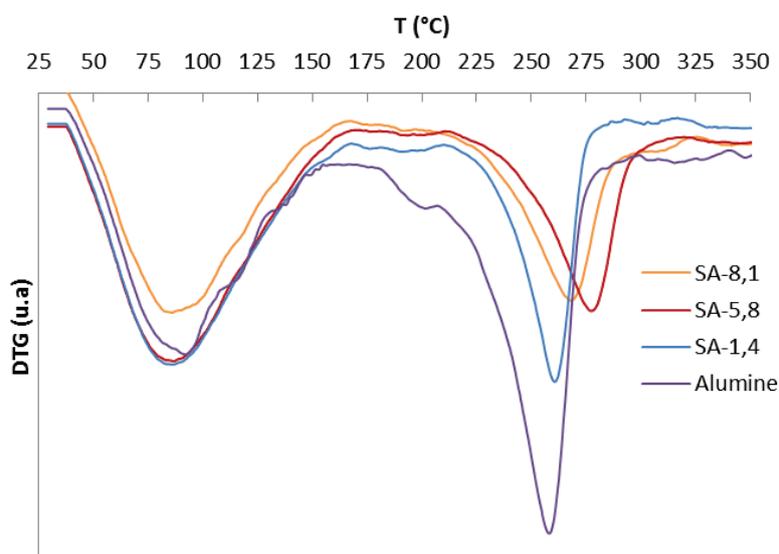


Figure 5. 24 Courbes dérivées de la perte de masse lors de la thermodésorption d'éthanol de différents échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tableau 5. 12 Propriétés des matériaux  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la déshydratation de l'éthanol suivie par ATG

| Echantillon | $d_{\text{Si}}$<br>( $\text{Si}/\text{nm}^2$ ) | EtOH déshydraté<br>( $\text{nm}^2$ ) | T déshydratation<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | %m AlOOH<br>après traitement HT |
|-------------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| Alumine     | 0,0  | 0,92                                 | 258  | 100%                            |
| SA-1,4      | 0,7  | 0,72                                 | 261  | 49%                             |
| SA-5,8      | 2,9  | 0,49                                 | 277  | 13%                             |
| SA-8,1      | 4,2  | 0,45                                 | 268  | 1%                              |

### 5.2.8 Conclusion sur les matériaux $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

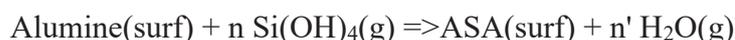
Une série d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été préparée par greffage de TEOS sur alumine. Le dépôt de silice entraîne une forte stabilisation de l'alumine en conditions HT. Il est supposé que le TEOS se greffe sur les sites d'hydratation « primaires » qui sont également les sites d'adsorption du sorbitol et du xylitol. Cependant, les différentes techniques de caractérisations utilisées n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse, puisqu'il semblerait que la silice soit déposée sur plusieurs types de sites en parallèle. Afin de déterminer la nature exacte de ces différents sites, une étude théorique de modélisation moléculaire ab initio simulant le greffage d'acide silicique sur une surface d'alumine a été utilisée. Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 5.2.9 Modélisation du dépôt de silice par DFT

Des travaux de modélisation moléculaire en partie non publiés ont été menés à IFPEN en 2008 par Céline Chizallet et Pascal Raybaud (Direction Catalyse et Séparation, IFPEN) dans le but de rationaliser les liens unissant structure et acidité des ASA<sup>24</sup>. Une partie de ces travaux a généreusement été partagée pour être incorporée dans ce manuscrit. Ces données théoriques apportent des éléments qui permettent de rationaliser les observations expérimentales relatives aux systèmes  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les calculs sont basés sur le greffage d'acide silicique ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) sur les surfaces (100) et (110) d'alumine gamma selon le modèle de Digne et al.<sup>2,7</sup>. Les calculs ont été effectués sur des surfaces totalement déshydratées ou fortement hydratées (17,8 OH/nm<sup>2</sup> pour la surface (110) et 17,1 OH/nm<sup>2</sup> pour la surface (100)). Pour notre étude, nous considérerons uniquement les résultats obtenus sur surfaces

hydratées, les taux d'hydratation étant cohérents avec l'état de surface théorique de l'alumine après un prétraitement en conditions douces tel que celui appliqué pour les synthèses effectuées (40°C, vide secondaire)<sup>2,25</sup>. La Figure 5. 25 présente ces modèles de surfaces (100) et (110) hydratées avec la nomenclature choisie pour les différents atomes de surface. Les atomes d'aluminium sont indexés en chiffres romains, les atomes d'oxygène en lettres latines modernes. Avant tout greffage, les cellules élémentaires ayant été quadruplées, les sites sont équivalents 4 à 4. Cette équivalence étant levée dès lors qu'un complexe est greffé, tous les atomes sont indicés de 1 à 4 selon la cellule unitaire simple d'appartenance. Les atomes d'aluminium nommés III et IV correspondent respectivement aux  $Al_{(2)}$  et  $Al_{(1)}$  dans le Chapitre 4 et les atomes d'aluminiums appelés I et II correspondent aux  $Al_{(\alpha)}$  et  $Al_{(\beta)}$  respectivement (sans reconstruction de Wischert pour l' $Al_{(\beta)}$ ).

Globalement la réaction de greffage sur une surface hydratée s'écrit :



avec ASA(surf) correspondant à la surface aluminosilicique obtenue après greffage de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

Le greffage s'accompagne du départ de molécules d'eau de la surface, dont le nombre dépend du nombre de complexes greffés et de la multiplicité (mono, bi ou tridentate) du mode d'adsorption. L'énergie d'échange permet de quantifier la thermodynamique du processus :

$$\Delta_{\text{ech}}U = (U_{\text{ASA}(\text{surf})} + n' U_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - U_{\text{alumine}(\text{surf})} - n U_{\text{Si}(\text{OH})_4(\text{g})})/n$$

Les surfaces d'alumine hydratées de départ ne présentent que des molécules d'eau dont l'adsorption est un processus exothermique. Leur départ va donc être coûteux en énergie. On peut donc s'attendre, à ce stade, à ce que les complexes multidentates (à l'origine du départ du plus grand nombre de molécules d'eau) soient défavorisés par rapport aux complexes faiblement dentés, d'un point de vue énergétique.

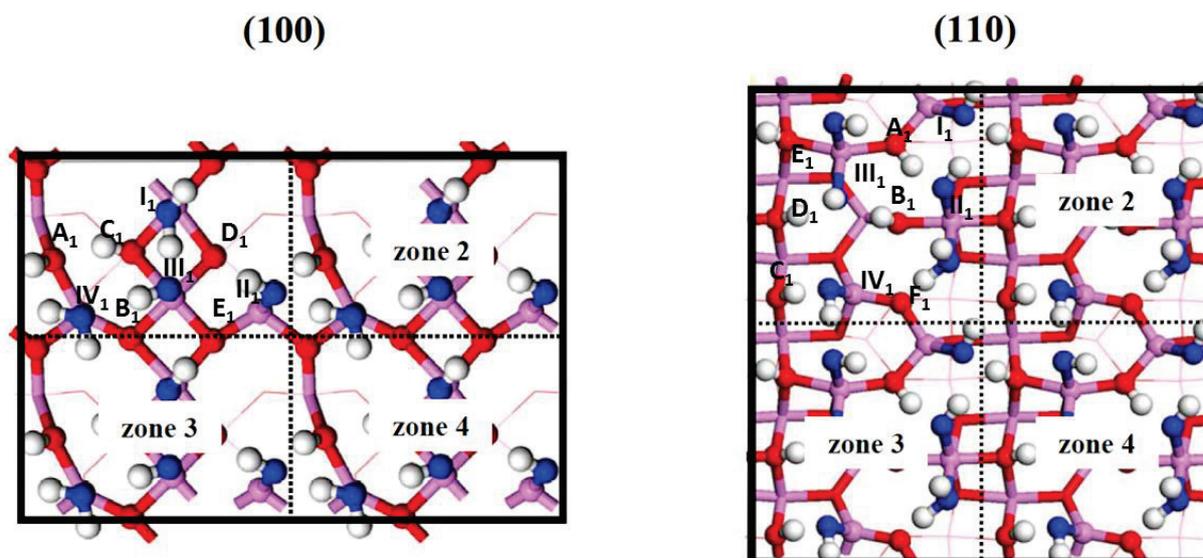


Figure 5. 25 Vue du dessus des plans (100) et (110) hydroxylés ( $\theta_{OH} = 17,1$  et  $17,8$  OH/nm<sup>2</sup> respectivement). Atome d'oxygène de surface : rouge, atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau : bleu, atome d'aluminium : violet, et atome d'hydrogène : blanc.

a) Greffage d'espèces isolées

Le greffage a été envisagé sur différents sites des deux plans (100) et (110) avec détermination des énergies d'échange associées (Tableaux 5. 13 et 5. 14). Les énergies d'échange de Si(OH)<sub>4</sub> correspondant aux conformations les plus favorables thermodynamiquement sont de -23 kJ/mol sur les faces (100) et -133 kJ/mol sur les faces (110). Sur les faces (110), l'adsorption la plus favorable, aurait lieu sur les  $\mu_1$ -OH portés par les aluminiums octaédriques III<sub>1</sub> avec formation d'un pont avec un autre aluminium octaédrique adjacent (IV<sub>3</sub>) (Figure 5. 26-a). Le modèle de surface d'alumine utilisé diffère quelque peu du modèle discuté dans la section précédente. En effet, une modification récente du modèle de surface (110) a mis en évidence une relaxation par la formation d'un hydroxyle pontant ( $\mu_2$ ) entre les deux aluminiums octaédriques adjacents (III<sub>i</sub> et IV<sub>i</sub>). Cette modification du modèle n'a pas été prise en compte lors des travaux de greffage de Si(OH)<sub>4</sub>. On peut penser que la présence de cet hydroxyle pontant engendrerait une différence significative sur les énergies d'échange de Si(OH)<sub>4</sub> selon le mode d'adsorption supposé le plus favorable puisque l'échange avec un hydroxyle  $\mu_2$  devrait être moins favorable par rapport à l'échange avec un hydroxyle  $\mu_1$ . Cependant, on peut constater, qu'en seconde position des conformations les plus favorables, la substitution des hydroxyles portés par ces Al octaédriques (type IV puis III) est toujours favorable devant celle des OH portés par d'autres

sites de surface de la face (110). Il est donc vraisemblable que ces aluminiums soient bel et bien les sites d'ancrage préférentiels de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Pour rappel, ces deux sites octaédriques sont également pressentis comme sites d'adsorption du sorbitol et du xylitol (Chapitre 4, p. 168). Leur saturation par  $\text{SiO}_x$  devrait donc permettre d'inhiber la dissolution de l'alumine de la même façon que dans le cas des polyols. Les résultats théoriques présentés ici sont donc en très bon accord avec les hypothèses formulées dans le Chapitre 4.

Tableau 5. 13 Énergies d'échange  $\Delta_{ech}U$  entre  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et des OH de la surface (110) hydratée, en fonction du mode de coordination et des sites d'échange.

| Mode d'adsorption | OH impliqué dans l'échange   |                                     | $\Delta_{ech}U$<br>(kJ/mol) |
|-------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------|
|                   | Localisation   | nature                              |                             |
| Monodentate       | III <sub>1</sub> (pontage IV <sub>3</sub> )                          | $\mu_1$ -OH (pointant vers le haut) | <b>-133</b>                 |
|                   | IV <sub>1</sub>  | $\mu_1$ -OH                         | -61                         |
|                   | III <sub>1</sub>   | $\mu_1$ -OH (pointant vers le bas)  | -55                         |
|                   | II <sub>1</sub>  | $\mu_1$ -OH                         | -39                         |
|                   | II <sub>1</sub> (H <sup>+</sup> sur F <sub>1</sub> )                 | eau molec.                          | -28                         |
|                   | I <sub>1</sub>   | $\mu_1$ -OH                         | -26                         |
|                   | A <sub>1</sub>   | $\mu_2$ -OH (pointant vers le haut) | 91                          |
| Bidentate         | III <sub>1</sub> -IV <sub>3</sub>                                    | 2 $\mu_1$ -OH                       | <b>-38</b>                  |
|                   | I <sub>3</sub> -II <sub>1</sub> (H <sup>+</sup> sur F <sub>1</sub> ) | $\mu_1$ -OH et eau molec.           | 38                          |
| Tridentate        | III <sub>1</sub> -IV <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>                    | 2 $\mu_1$ -OH et 1 $\mu_3$ -OH      | <b>102</b>                  |
|                   | I <sub>3</sub> -II <sub>1</sub> -IV <sub>1</sub>                     | 2 $\mu_1$ -OH et eau molec          | 138                         |
|                   | I <sub>3</sub> -III <sub>4</sub> -IV <sub>2</sub>                    | 3 $\mu_1$ -OH                       | 217                         |
|                   | I <sub>3</sub> -III <sub>3</sub> -IV <sub>1</sub>                    | 2 $\mu_1$ -OH et eau molec          | 220                         |

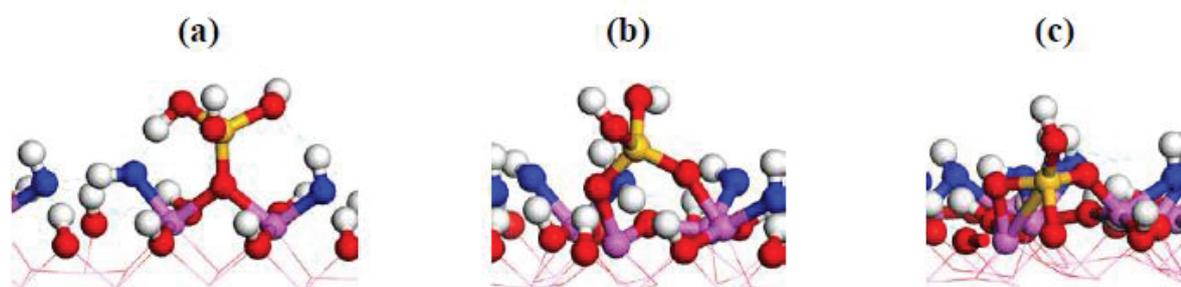


Figure 5. 26 Géométries optimisées résultant de l'adsorption de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  sur le plan (110) hydraté : (a) monodentate III<sub>1</sub> (dont l'oxygène est ponté avec IV<sub>3</sub>) ( $\Delta_{ech}U = -133$  kJ/mol) ; (b) bidentate III<sub>1</sub>-IV<sub>3</sub> ( $\Delta_{ech}U = -38$  kJ/mol) ; (c) tridentate III<sub>1</sub>-IV<sub>3</sub>-C<sub>3</sub> ( $\Delta_{ech}U = 102$  kJ/mol). Les atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau sont représentés en bleu.

Sur la surface (100), les modes d'adsorption les plus favorables ont respectivement des énergies d'échange de -29, -23, -15 et -14 kJ/mol (Tableau 5. 14). Des exemples de géométries optimisées sur cette face sont donnés sur la figure 5. 27. Les énergies sont

systématiquement supérieures à celles obtenues sur les faces (110). Elles restent tout de même favorables thermodynamiquement, ce qui rend l'hypothèse d'un greffage sur les deux surfaces en parallèle plausible. De plus, il est possible que des considérations cinétiques qui ne sont pas prises en compte dans les calculs présentés ici interviennent dans le processus de greffage.

Tableau 5. 14 Énergies d'échange  $\Delta_{ech}U$  entre  $Si(OH)_4$  et des OH de la surface (100) hydratée, en fonction du mode de coordination et des sites d'échange.

| Mode d'adsorption              | OH impliqué dans l'échange  |  | $\Delta_{ech}U$<br>(kJ/mol) |
|--------------------------------|---|--|-----------------------------|
|                                | Localisation  | nature                                 |                             |
| Monodentate                    | III <sub>1</sub>  | $\mu_1$ -OH                            | -23                         |
|                                | A <sub>1</sub>  | $\mu_3$ -OH                            | -15                         |
|                                | II <sub>1</sub>   | $\mu_1$ -OH                            | -14                         |
|                                | I <sub>1</sub>  | eau molec.                             | 0                           |
|                                | IV <sub>1</sub>   | eau molec.                             | 24                          |
| Bidentate                      | II <sub>1</sub> -A <sub>2</sub>                                     | $\mu_1$ -OH et $\mu_3$ -OH             | -29                         |
|                                | III <sub>1</sub> -IV <sub>1</sub>                                   | $\mu_1$ -OH et eau molec.              | 2                           |
|                                | III <sub>1</sub> -II <sub>1</sub>                                   | 2 $\mu_1$ -OH                          | 5                           |
|                                | III <sub>1</sub> -I <sub>3</sub>                                    | $\mu_1$ -OH et eau molec.              | 5                           |
|                                | I <sub>1</sub> -E <sub>3</sub> (H <sup>+</sup> sur A <sub>2</sub> ) | eau molec. et $\mu_3$ -OH              | 68                          |
|                                | III <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>                                    | $\mu_1$ -OH et eau molec.              | 27                          |
|                                | A <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>                                      | 2 $\mu_3$ -OH                          | 100                         |
|                                | I <sub>1</sub> -D <sub>1</sub> (H <sup>+</sup> sur A <sub>2</sub> ) | eau molec. et $\mu_3$ -OH              | 105                         |
| A <sub>1</sub> -F <sub>1</sub> | 2 $\mu_3$ -OH   | 132                                    |                             |
| Tridentate                     | I <sub>1</sub> -III <sub>3</sub> -IV <sub>3</sub>                   | $\mu_1$ -OH, 2 molécules d'eau         | 111                         |
|                                | III <sub>1</sub> -IV <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>                   | $\mu_1$ -OH, eau molec. et $\mu_3$ -OH | 124                         |

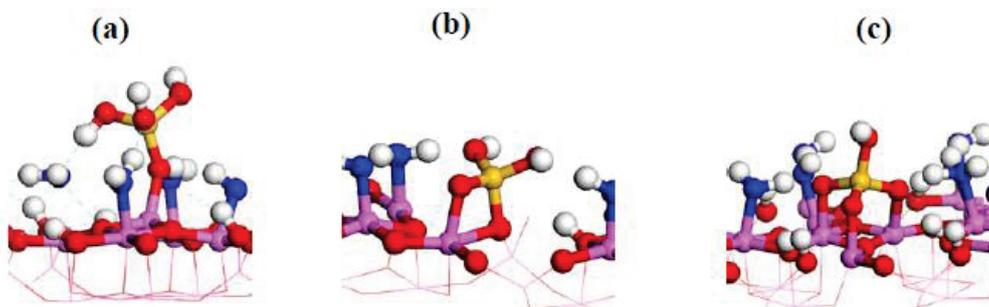


Figure 5. 27 Géométries optimisées résultant de l'adsorption de  $Si(OH)_4$  sur le plan (100) hydraté : (a) monodentate III<sub>1</sub> ( $\Delta_{ech}U = -23$  kJ/mol) ; (b) bidentate II<sub>1</sub>-A<sub>2</sub> ( $\Delta_{ech}U = -29$  kJ/mol) ; (c) tridentate I<sub>1</sub>-III<sub>3</sub>-IV<sub>3</sub> ( $\Delta_{ech}U = 111$  kJ/mol). Les atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau sont représentés en bleu.

#### b) Augmentation du taux de recouvrement

L'adsorption de molécules de  $Si(OH)_4$  supplémentaires peut a priori se faire sur des sites d'échange vacants de l'alumine, ce qui correspond à une dispersion des greffons, ou sur un

greffon préexistant, ce qui met alors en évidence la croissance de silice perpendiculairement au support et donc à la formation d'oligomères de silice.

Sur les faces (100), la compétition entre échange de surface et condensation de silice à partir du premier greffon apparaît dès l'adsorption du deuxième greffon ( $\theta_{\text{Si}} = 1,07 \text{ Si/nm}^2$ )<sup>26</sup>. La Figure 5. 28 représente les structures les plus stables à  $\theta_{\text{Si}} = 1,07 \text{ Si/nm}^2$ , issues de l'adsorption d'un deuxième complexe  $\text{Si}(\text{OH})_4$  sur les surfaces greffées monodentates. La difficulté à disperser des greffons siliciques sur (100) hydratée par adsorption progressive de complexes siliciques apparaît donc. Le processus d'échange sur cette surface ne permet en effet pas un gain énergétique suffisamment important pour éviter la croissance de silice indépendamment de la surface, à partir de quelques points d'accroche. Avant tout traitement thermique, silice et alumine (100) interagissent donc très peu.

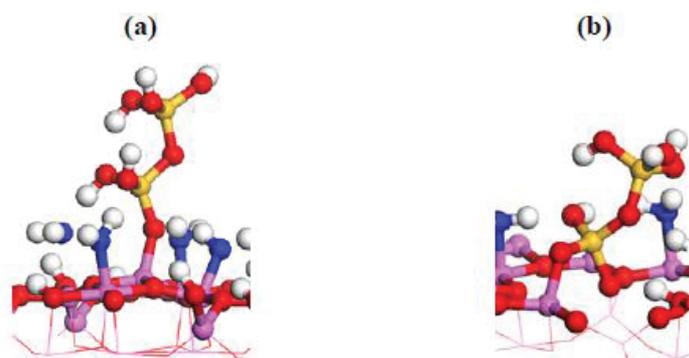


Figure 5. 28 Géométries optimisées les plus stables résultant de l'adsorption de deux molécules de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ( $\theta_{\text{Si}} = 1,07 \text{ Si/nm}^2$ ) sur le plan (100) hydraté : a) ex-monodentate  $\text{III}_1$  ; b) ex-bidentate  $\text{II}_1\text{-A}_2$ .

Sur les faces (110), le taux de Si a été augmenté progressivement, par échanges successifs, à partir de la structure représentée sur la Figure 5. 27-(a), en retenant la configuration la plus stable d'adsorption à chaque augmentation de  $\theta_{\text{Si}}$ . La Figure 5. 29-(a) reporte les variations d'énergies de surface en fonction de  $\theta_{\text{Si}}$ . Des structures représentatives sont données en Figure 5. 29-(b), (c) et (d). Jusqu'à  $\theta_{\text{Si}} = 1,48 \text{ Si/nm}^2$ , des sites nécessaires à la formation de l'espèce représentée sur la Figure 5. 29-(a) ( $\mu_1\text{-OH}$  des sites  $\text{III}_i$ ) sont disponibles, et donnent lieu par échange aux systèmes aluminosilicatés les plus stables, ce qui induit un abaissement continu de l'énergie de surface. De  $\theta_{\text{Si}} = 1,85$  (Figure 5. 29-(b)) à  $2,96 \text{ Si/nm}^2$ , un échange avec les  $\mu_1\text{-OH}$  des sites  $\text{II}_i$  constitue le processus le plus stabilisant, alors

qu'aux plus faibles taux ( $0,37 \text{ Si/nm}^2$ ) les  $\mu_1$ -OH des sites  $\text{IV}_i$  donnent lieu à une plus grande stabilisation que ceux sur  $\text{II}_i$  : les greffons situés sur les  $\text{III}_i$  (pontant également les  $\text{IV}_i$ ) exercent une répulsion stérique sur les greffons supplémentaires trop proches. La position  $\text{II}_i$  constitue donc un bon compromis entre gain énergétique de l'échange et minimisation des répulsions avec les greffons déjà en place. A partir de  $3,33 \text{ Si/nm}^2$  (Figure 5. 29-(c)), l'échange avec les  $\mu_1$ -OH sur  $\text{I}_i$  a lieu. Toutefois, cet échange entre en compétition étroite avec la croissance de silice orthogonale à la surface (Figure 5. 29-(d)), à partir de  $3,70 \text{ Si/nm}^2$ . Cette croissance correspond à la condensation d'un greffon silicique avec une molécule additionnelle de  $\text{Si(OH)}_4$ , accompagnée d'un gain énergétique de  $30 \text{ kJ/mol}$ , en cohérence avec les résultats de l'adsorption du deuxième complexe de  $\text{Si(OH)}_4$  sur (100). **Ces résultats montrent qu'en conditions d'hydratation maximale, les greffons siliciques interagissent fortement avec la surface jusqu'à environ  $1,5 \text{ Si/nm}^2$ , puis se dispersent en minimisant leur interaction sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (110) jusqu'à des teneurs proches de  $4 \text{ Si/nm}^2$ , au-delà de laquelle la croissance de piliers de silice peut s'amorcer.** Ce comportement est cohérent avec les observations RMN  $^{29}\text{Si}$  discutées précédemment puisque la formation d'oligomères de silice est détectée à partir d'environ  $4 \text{ Si/nm}^2$ . Le comportement expérimental semble donc être rationalisable par les calculs sur (110). La saturation théorique de la surface (110) avant une croissance verticale de silice est atteinte pour une teneur en silice proche de celle observée lorsque la protection de l'alumine en conditions HT est totale ( $4,2 \text{ Si/nm}^2$ ). On peut donc supposer que la protection totale est atteinte lorsque tous les sites d'hydratation « primaires » deviennent inaccessibles. Le mécanisme de protection serait donc très similaire à celui obtenu par adsorption de polyol.

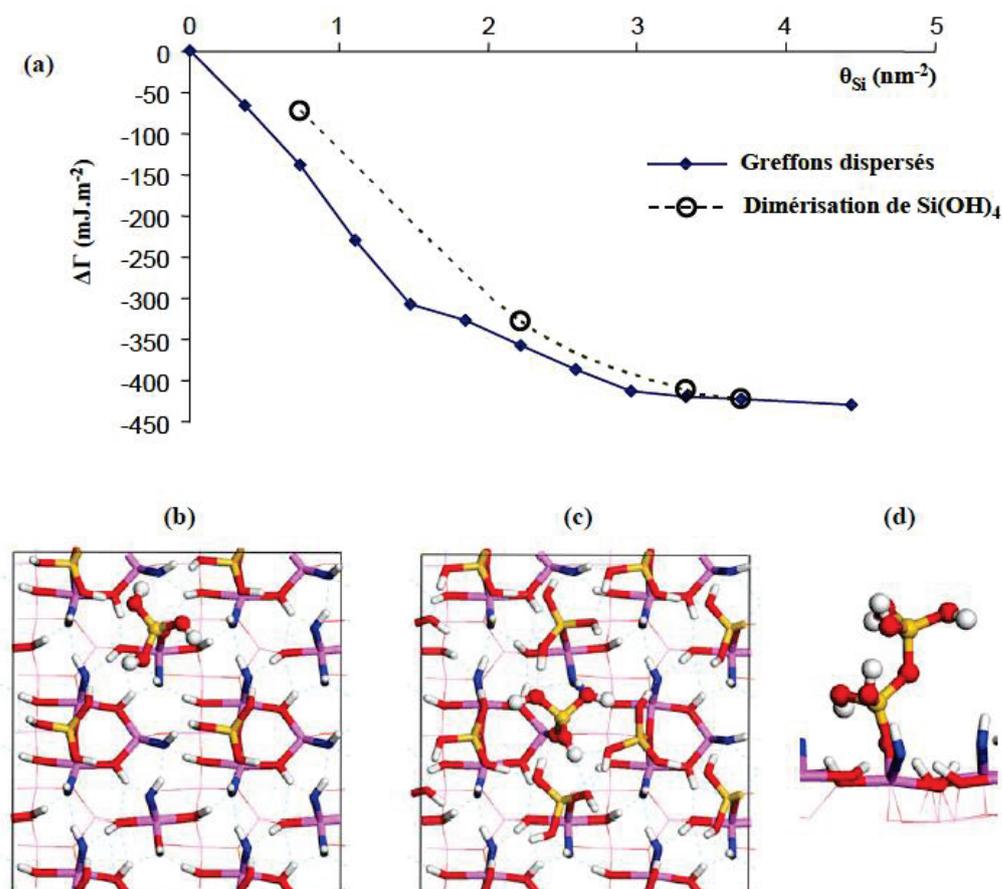


Figure 5. 29 (a) Variations de l'énergie de surface en fonction du taux de recouvrement en Si sur (110) pour un taux d'hydratation maximal, pour des greffons dispersés et pour une dimérisation en surface de l'acide silicique. (b) structure dispersée à 1,85  $\text{Si}/\text{nm}^2$  (pour des raisons de clarté, seul le dernier greffon ajouté est représenté en boules et bâtons), (c) 3,33  $\text{Si}/\text{nm}^2$ , (d) structure à 3,70  $\text{Si}/\text{nm}^2$  correspondant à une croissance de la silice orthogonale à l'alumine par dimérisation de l'acide silicique.

### c) Reconstruction sous l'effet de la température

La comparaison rigoureuse de l'état de surface calculé avec les données expérimentales requiert la prise en compte de l'effet du traitement thermique appliqué post greffage (calcination). Dans cette optique, l'évolution de la conformation des greffons en fonction de la température a été étudiée. Cette étude complexe ne sera pas présentée en détail ici, on précisera juste qu'à partir d'environ  $500^\circ\text{C}$ , les greffons isolés sur les faces (110) passent en mode tridentate avec des liaisons sur les atomes d'aluminiums  $\text{III}_i$  et  $\text{IV}_i$  (après une évolution continue non détaillée ici entre 0 et  $500^\circ\text{C}$ ) (Figure 5. 30).

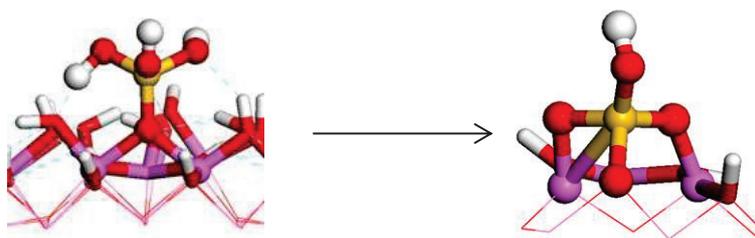


Figure 5. 30 Evolution de la structure optimisée d'un greffon silicique sur la face (110) lors d'un traitement thermique. La structure finale présentée correspond à la conformation la plus favorable pour une plage de température de 500 à 1000°C.

Dans la même optique, la condensation entre deux greffons situés sur des sites adjacents a été envisagée (Figure 5. 31). Le coût énergétique de cette transformation est de 136 kJ/mol, ce qui correspond à la désorption de molécules d'eau faiblement adsorbées sur la surface aluminique.

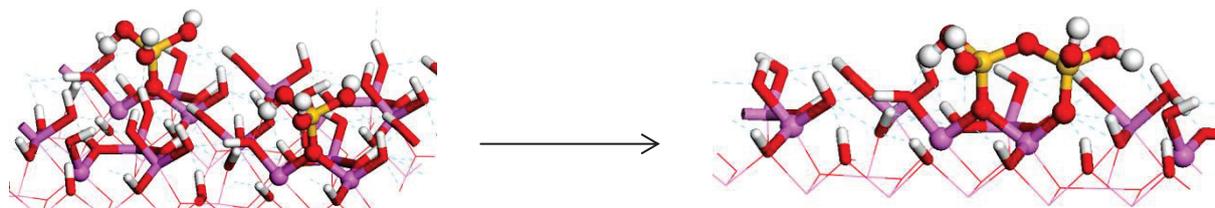


Figure 5. 31 Evolution de la structure optimisée après condensation de deux greffons adjacents sur la face (110) hydroxylée..

Ces reconstructions de surface permettent d'expliquer les observations faites en RMN  $^{29}\text{Si}$ . En effet, les résultats présentés en section 5.2.3 indiquent une conformation majoritairement sous forme bidentate et tridentate du silicium ainsi que dimériques pour les faibles teneurs en  $\text{SiO}_2$ . Il est également possible que les dimères observés aux faibles teneurs en silicium par RMN  $^{13}\text{C}$  proviennent majoritairement d'espèces greffés sur les surfaces (100) puisque ce type de configuration est favorisé sur ces faces.

### 5.2.10 Vers une rationalisation du gain de stabilité HT

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées ainsi que l'étude théorique par DFT indiquent que le greffage de silice en surface de l'alumine s'opère sur différents types de sites. Contrairement à l'adsorption de sorbitol et de xylitol, ces sites sont situés sur plusieurs faces cristallographiques des plaquettes d'alumine.

Afin de déterminer expérimentalement si les sites d'adsorption des polyols sont également des sites de greffage de silice, une adsorption de sorbitol en conditions hydrothermales sur le solide SA-8,1 a été effectuée (200°C ; 50 mL d'une solution aqueuse de sorbitol à 5 g/L, 2 g de SA-8,1). La quantité de sorbitol adsorbée après cette expérience s'est révélée très faible voire nulle en considérant les erreurs relatives (0,01 sorbitol/nm<sup>2</sup>, soit plus de trente fois plus faible que sur l'alumine seule). Ce résultat indique que les sites spécifiques d'adsorption du sorbitol ne sont plus accessibles, et ce vraisemblablement parce qu'ils sont occupés par des espèces silicées. Contrairement à l'adsorption de polyols qui permet une protection effective de l'alumine lorsqu'environ un site théorique sur quatre est saturé (0,48 polyol/nm<sup>2</sup>, Chapitre 4), il est nécessaire de saturer la majorité des sites avec la silice pour observer une protection totale (soit environ 2 Si/nm<sup>2</sup> de (110)). Cette comparaison renforce l'hypothèse d'une hydrophobisation locale des polyols effective sur plusieurs sites voisins. L'hydrophobicité de surface étant moins affectée par la présence de groupements siliciques, la saturation de tous les sites devient alors nécessaire. De plus, l'espace occupé par un monomère silicique après calcination étant moins important que celui d'un polyol adsorbé, la nécessité d'une densité surfacique en silicium plus importante que celle en polyol était attendue.

## Conclusion du Chapitre 5

---

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des matériaux stables en conditions HT et susceptibles d'être utilisés en tant que supports de catalyseurs. La stratégie consistait d'une part à utiliser les systèmes polyols/alumine comme point de départ afin de former du carbone semi graphitique localisé spécifiquement à proximité des sites d'hydratation « primaires » de l'alumine et d'autre part à greffer de la silice en surface de l'alumine de manière contrôlée.

Dans le cas des synthèses C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons élaboré un protocole expérimental à base de cycles adsorption/pyrolyse de sorbitol qui permet de synthétiser des matériaux stables en conditions HT avec une faible teneur en carbone (7%*m*) comparativement aux matériaux préparés selon des méthodes dites conventionnelles (29%*m*, Chapitre 3). Le protocole de synthèse par cycles a été optimisé et les matériaux sont prêts à être utilisés comme supports de catalyseurs. La caractérisation de ces systèmes converge vers une localisation préférentielle du carbone sur ou à proximité des sites d'hydratation primaires.

Pour les matériaux SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, différentes teneurs en silice ont été évaluées afin de déterminer la teneur minimale permettant une protection totale de l'alumine. La caractérisation de ces systèmes indique que le silicium serait déposé sur plusieurs sites en parallèle contrairement à l'adsorption de polyols. Une étude théorique par calculs *ab initio* a permis de comparer les différents sites susceptibles d'accueillir un greffon silicé. Il en ressort que les aluminiums octaédriques des faces (110) sont les plus favorables. Ces derniers avaient déjà été identifiés comme sites d'adsorption « primaires » des polyols dans le Chapitre 4. Ce résultat renforce donc l'hypothèse que ces sites sont à l'origine de la dissolution de l'alumine lors d'un traitement HT. D'autres sites sont également favorables énergétiquement pour accueillir un greffon silicique, ce qui permet d'expliquer les résultats expérimentaux indiquant la présence de silice sur les sites des faces (100) de l'alumine.

A ce stade, nous disposons donc de supports C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stables en conditions HT. Ces matériaux seront utilisés dans le chapitre suivant comme supports de catalyseur (Ru) pour la réaction d'hydrogénolyse du glycérol. De manière générale, les systèmes SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par greffage de silice sont plus stables que les systèmes C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par cycles adsorption / pyrolyse de sorbitol. De plus, ces matériaux sont plus simples à synthétiser et engendrent moins de modifications des propriétés texturales de

l'alumine de départ. Ces matériaux présentent cependant une faible acidité de Bronsted qui devra être prise en compte lors des tests catalytiques dont il sera question dans le chapitre suivant.