Préparation de catalyseurs hétérogènes à porosité contrôlée par le procédé aérosol

Damien P. Debecker

UCLouvain, Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique - damien.debecker@uclouvain.be

Les procédés aérosol sont connus et implémentés depuis plusieurs décennies pour l'obtention de matériaux divisés aux propriétés variées, par exemple dans les secteurs agroalimentaires, pharmaceutiques, des polymères, des matériaux inorganiques, etc. Les caractéristiques techniques des procédés aérosol rendent ces méthodes attractives pour la production de matériaux et nanomatériaux en mode continu, à large échelle et à façon. Au cours des deux dernières décennies, divers procédés basés sur le séchage réactif de gouttelettes d'aérosol ont émergé. Ils visent la préparation de nanomatériaux présentant des propriétés texturales, des propriétés de surface et des compositions hautement contrôlées.[1]

La versatilité de ce mode de production est spécialement intéressante dans le domaine de la catalyse hétérogène, où le contrôle fin des propriétés texturales, structurales et chimiques est essentiel.[2] En particulier, la méthode "*aerosol-assisted sol-gel*" (AASG) a permis le développement de formulations catalytiques à hautes performances dans une série d'applications. La méthode est basée sur la chimie sol-gel classique, mais réalisée en un temps très court, durant le séchage des gouttelettes d'aérosol.[3] Elle est souvent couplée au concept d'auto-assemblage induit par l'évaporation (EISA), en exploitant le potentiel des agents texturants tels que les tensioactifs.[1] Elle aboutit à la formation de particules microniques ou submicroniques, inorganiques ou hybrides, avec une porosité à la fois calibrée, potentiellement multi-échelle, et adaptable.

Après un bref tour d'horizon des principaux types de procédés aérosol ayant montré un intérêt pour la préparation de catalyseurs hétérogènes performants (par exemple pour la métathèse des oléfines, pour la synthèse de carbonate et esters de carbonates, pour l'oxydation totale des suies, pour la méthanation du CO_2, etc.), nous présenterons en détail trois systèmes innovants (Figure 1).

Premièrement, des stannosilicates mésoporeux ont montré des performances record dans une réaction de valorisation de la biomasse : la synthèse du lactate d'éthyle à partir de la dihydroxyacétone.[4] Les catalyseurs préparés par la voie aérosol présentent une dispersion maximale de l'étain, réellement inséré en coordinance tétrahédrale au sein de la matrice silicique, générant ainsi un grand nombre de sites actifs. Par ailleurs, les larges mésopores et la petite taille des particules formées permettent de minimiser les potentielles limitations diffusionnelles. Le procédé aérosol a aussi permis la préparation aisée, en une seule étape, de catalyseurs Sn-SiO_2 plus hydrophobes, via l'incorporation de fonctions méthyle.[5] Nous montrons que cette stratégie permet de pousser les performances des catalyseurs de manière significative.

Deuxièmement, l'époxydation d'oléfines a été étudiée avec des titanosilicates à porosité hiérarchisée, préparés par le procédé aérosol.[6] Ici, la porosité est contrôlée par une stratégie de double *templating*, en utilisant à la fois des tensioactifs et des billes de polymères. Les catalyseurs ainsi formés surpassent nettement le catalyseur industriel de référence « TS-1 ».

Troisièmement, nous montrerons comment le procédé aérosol a permis de concevoir des catalyseurs bi-fonctionnels combinant à la fois la fonction catalytique inorganique d'une zéolite microporeuse et la fonction biologique d'une enzyme.[7] Des sphères creuses sont préparées à partir d'une suspension colloïdale de nano-cristaux de zéolite (TS-1). La croûte de la particule ménage des mésopores. La cavité centrale (macropore) est exploitée pour charger l'enzyme (glucose oxydase) qui y est ensuite confinée par la formation d'agrégats. Une preuve de concept est présentée pour la réaction d'époxydation de l'alcool allylique, utilisant l'eau oxygénée produite in situ par l'enzyme.

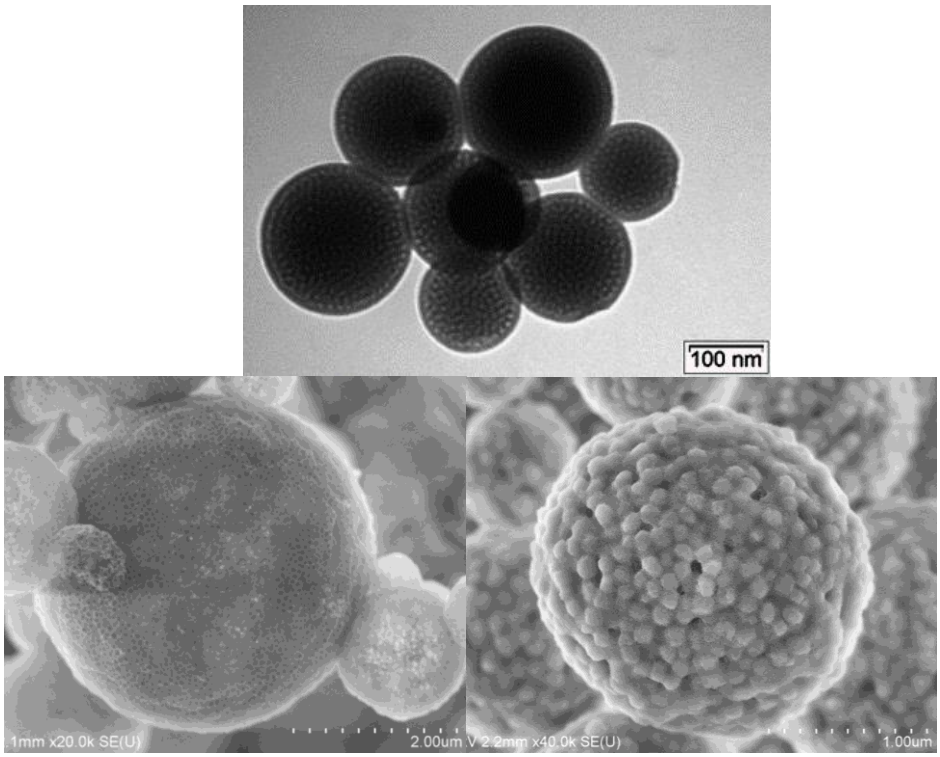


Figure 1. *(haut) Image de microscopie à transmission d'un catalyseur Sn-SiO_2 mésoporeux,[4] (en bas à gauche) Catalyseur Ti-SiO_2 à porosité hiérarchisée (micro-méso-macro),[6] (en bas à droite) Particules creuses obtenues par l'assemblage de nano-cristaux de zéolite TS-1 microporeuse cimentés par une couche de silice mésoporeuse et ménageant une cavité macroporeuse (exploitée pour y charger une enzyme).[7]*

References

1. Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C., Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials. *Adv. Mater.* **2011,** *23* (5), 599-623.
2. Debecker, D. P.; Le Bras, S.; Boissiere, C.; Chaumonnot, A.; Sanchez, C., Aerosol processing: a wind of innovation in the field of advanced heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2018,** *47*, 4112-4155.
3. Debecker, D. P., Innovative Sol-Gel Routes for the Bottom-up Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Chem. Record* **2018,** *18* (7-8), 662-675.
4. Godard, N.; Vivian, A.; Fusaro, L.; Cannavicci, L.; Aprile, C.; Debecker, D. P., High-yield synthesis of ethyl lactate with mesoporous SnSi mixed oxide catalysts prepared by the aerosol-assisted sol-gel process. *ChemCatChem* **2017,** *9*, 2211-2218.
5. Vivian, A.; Fusaro, L.; Debecker, D. P.; Aprile, C., Mesoporous Methyl-Functionalized Sn-Silicates Generated by the Aerosol Process for the Sustainable Production of Ethyl Lactate. *ACS Sus. Chem. Eng.* **2018**.
6. Smeets, V.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Gaigneaux, E. M.; Peeters, E.; Sels, B. F.; Dusselier, M.; Debecker, D. P., Aerosol route to TiO2–SiO2 catalysts with tailored pore architecture and high epoxidation activity. *Chem. Mater.* **2019**, Accepted.
7. Smeets, V.; Boissiere, C.; Baaziz, W.; Ersen, O.; Gaigneaux, E. M.; Sanchez, C.; Debecker, D. P., Catalytic hollow spheres loaded with Cross-Linked Enzyme Aggregates for the green chemo-enzymatic production of epoxides. **2019**, In preparation.