

Modification de la phase active et dépôt d'espèces carbonées sur des catalyseurs usés à base de cuivre après la réaction de déshydrogénation de l'éthanol

Giovanni Pampararo^{a*}, Damien P. Debecker^a,

^a Université catholique de Louvain (UCLouvain), Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Place Louis Pasteur 1, Louvain-la-Neuve, 1348, Belgium

*Contact: giovanni.pampararo@uclouvain.be

Résumé

La valorisation du bioéthanol en molécules plate-forme d'intérêt industriel est un domaine prioritaire du concept émergent de "bioraffinerie intégrée". Bien que des catalyseurs actifs aient déjà été mis au point pour convertir le bioéthanol en acétaldéhyde, leur désactivation rapide reste un défi non résolu. Dans cette réaction, le frittage et le coking des métaux sont préjudiciables à la durée de vie du catalyseur¹. Qu'ils soient supportés par des matériaux à base de carbone² ou par Al₂O₃, ZnAl₂O₄^{3,4} ou ZrO₂⁵, les catalyseurs à base de Cu les plus modernes se dégradent en quelques heures. Nous avons récemment développé des catalyseurs Cu-SiO₂ où le seule coking reste une limitation⁶. En particulier, nous avons développé des catalyseurs au moyen d'une méthode innovante soit AASG (Aerosol Assisted Sol-gel Method), qui permet d'obtenir des micro et nanosphères de silice où le composant métallique est constitué de nanoparticules fortement dispersées dans la matrice. Ici, nous avons suivi deux stratégies pour tenter de réduire la désactivation, soit en introduisant un deuxième élément (Ni) pour réduire le frittage, soit en introduisant des composés gazeux pour réduire la formation de coke. Nous avons étudié, au moyen d'une analyse XPS approfondie, les changements à la surface dans la phase active après la catalyse ainsi que les types d'espèces de carbone formées en fonction de l'environnement réactionnel.

En regardant le catalyseurs avant la catalyse, les signaux Cu2p apparaissent asymétriques et après déconvolution du Cu 2p_{3/2}, deux contributions distinctes peuvent être mises en évidence, suggérant l'existence de deux espèces Cu(II) avec des environnements chimiques distincts à la surface du catalyseur. Comme documenté précédemment⁶, la première contribution à environ 933 eV est typiquement associée aux espèces CuO qui ressemblent aux oxydes «bulk», tandis que le seconde signal à une énergie de liaison plus élevée (environ 936 eV) indique la présence d'espèces Cu(II) bien dispersées interagissant avec le réseau de silice. De la même manière, aussi les catalyseurs bimétalliques Ni-Cu présentent des espèces similaires, suggérant un mélange homogène des deux éléments. Après catalyse, en XPS, la diminution du ratio Cu/Si est marquée, ce qui suggère la coalescence du cuivre mais il est intéressant de noter que l'utilisation de l'hydrogène comme dopant peut limiter considérablement le frittage. La région Cu 2p_{3/2} a révélé la présence d'espèces Cu⁺ et/ou Cu⁰ avec des pics clairs à 932-933 eV. Cu⁺ est également envisagée par l'épaule typique à environ 945 eV. La composante à 935-936 eV pourrait être attribuée à des espèces résiduelles de Cu(II). Leur présence peut s'expliquer par le fait que certaines des espèces interagissant avec le réseau de silice sont plus difficiles à réduire. Finalement, en examinant les ratios C/Si et C/Cu, la concentration globale de carbone augmente lors de la réaction, principalement en raison de la contribution du carbone aliphatique C-(C-H) et du carbone oxygéné C-O, C=O/O-C-O. Ces résultats indiquent une composition complexe des dépôts de carbone. En corrélant l'analyse XPS avec la techniqueToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), il a été possible d'obtenir des informations supplémentaires. En particulier, les fragments suivants peuvent être directement corrélés à l'acétaldéhyde (C₂H₃O⁺), à l'éthanol (C₂H₅O⁺), à l'acide acétique (C₂H₅O₂⁺). Les petits fragments aliphatiques (C₃H₅⁺, C₃H₇⁺, C₄H₇⁺...) peuvent être corrélés à des espèces oligomérisées.

Références

1. Y. Huang, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11(5):1652–64.
2. J. Ob-eye, et al, *Catalysts*, **2019**, 9, 66.
3. JF. De Wilde, et al. *ACS catal.*, **2014**, 12, 4425-33.
4. G. Pampararo, et al. *Appl catal A-gen*, **2020**, 602, 117710.
5. AG. Sato, et al. *J. Catal.*, **2013**, 307, 1-17.
6. G. Pampararo, et al. *Chem. Eng. J.* **2023**, 465, 142715.