

# Intimité nanométrique dans les catalyseurs bifonctionnels pour la conversion du gaz de synthèse en oléfines légères par le procédé OX-ZEO

Christophe COUDERCY, Sonia GIL, Pavel AFANASIEV, Stéphane LORIDANT

Univ. Lyon, Université Claude Bernard-Lyon 1, CNRS, IRCELYON-UMR 5256, 2 av. A. Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

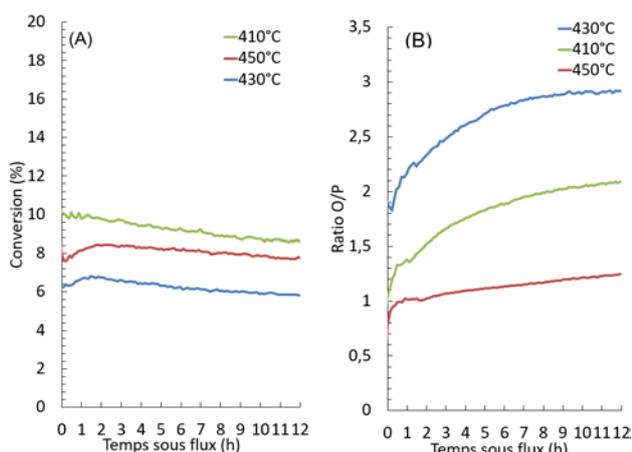
La production d'oléfines C2-C4 à partir de CO et CO<sub>2</sub> est un défi technologique impliquant de plus en plus des catalyseurs multifonctionnels dans lesquels les sites catalytiques se trouvent généralement au sein de différentes phases chimiques, séparées spatialement. Ainsi, les produits intermédiaires formés sur un type de site doivent diffuser vers une autre fonctionnalité pour se convertir en produits finaux. Pour des mécanismes complexes incluant plusieurs produits intermédiaires et finaux, la relation entre ce chemin de diffusion (et donc la distance à parcourir) et le rendement en produits désirés est loin d'être claire.

Ce travail a pour but d'étudier l'impact de la distance entre les fonctions à l'échelle nanométrique (intimité nanométrique), pour le procédé Oxyde-Zéolithe (Ox-Zéo). Celui-ci convertit le gaz de synthèse en oléfines C2-C4 en utilisant un mélange mécanique d'un oxyde hydrogénant (ZnCrO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, ZnO)<sup>[1]</sup> et d'une zéolithe acide (SAPO-34, AIPO-18, ZSM-5)<sup>[1a,2]</sup>. Afin d'étudier l'influence de l'intimité nanométrique, des structures core-shell MnO@SiO<sub>2</sub> d'épaisseur de coquille variable ont été étudiées pour ce procédé en mélange mécanique avec de la SAPO-34. Une couche de silice poreuse sépare les particules de MnO et de zéolithe; ainsi la distance entre les deux fonctions est contrôlée.

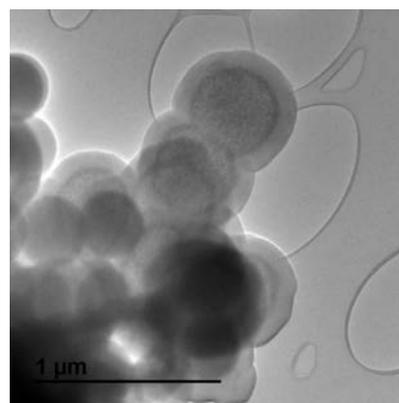
Un travail préalable a consisté à étudier l'influence de différents paramètres. En outre, il a été montré que la température et le temps d'activation sous H<sub>2</sub> du mélange MnO+SAPO-34 (Figure 1B) et l'acidité de la SAPO-34 avaient un impact important sur le rapport Oléfines/Paraffines (O/P). La balance entre les fonctions a également été optimisée, l'effet de la dilution par SiO<sub>2</sub> a été étudié et des paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, les ordres de réaction de CO et H<sub>2</sub> ont été déterminés.

Différentes méthodes de préparation de structures MnO@SiO<sub>2</sub> ont été explorées. La plus robuste et applicable à grande échelle a consisté à former une suspension de nanosphères de MnCO<sub>3</sub>, à les recouvrir de SiO<sub>2</sub> par la méthode Stöber et à effectuer un séchage puis une calcination à 430 °C. Les caractérisations DRX, IR et MET ont montré que l'on obtient alors des solides MnO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> sans résidus organiques, la structure cœur-coquille est conservée avec une faible dispersion de taille et d'épaisseur de coquille (Figure 2) et le cœur est accessible aux réactifs. Ces solides se transforment en MnO@SiO<sub>2</sub> lors de l'étape d'activation.

Un premier test effectué sur un mélange MnO@SiO<sub>2</sub>+SAPO-34 a permis d'obtenir un rapport O/P élevé (O/P=3,6) avec toutefois une conversion plus faible et une sélectivité en CH<sub>4</sub> plus élevée qu'en absence de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de la coquille de SiO<sub>2</sub> va être maintenant modulée et d'autres tests avec de la SAPO-34 de taille micrométrique et nanométrique vont être effectués afin de déterminer les relations entre la distance MnO-SAPO-34 et les propriétés catalytiques pour le procédé Ox-Zéo sur la base d'un schéma réactionnel.



**Figure 1.** Impact de la température d'activation sur la conversion (A) et le rapport O/P (B) obtenus avec un mélange MnO+SAPO-34. T=410, °C, P= 25 bar, H<sub>2</sub>/CO=2.7 et WHSV=5320 Nml/h/g<sub>cat</sub>



**Figure 2.** Image MET d'une structure cœur-coquille MnO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> calcinée à 430 °C. Le diamètre moyen est de 233 (±22) nm et l'épaisseur de coquille de 110 (±18) nm.

## Références

- [1a] F. Jiao et al., Science, 351 (2016) 1065-1068 ; [1b] Y. Zhu et al., ACS Catal., 7(2017) 2800-2804 ; [1c] N. Li et al., ACS Catal. 9 (2019) 960-966.  
[2a] J. Su, M. He, Nat. Commun., 10 (2019) 1297 ; [2b] N. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed., 58 (2019) 7400-7404.