

## Quand Mr $\text{TiO}_{2\text{-rutile}}$ aide Mr $\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$ à transporter l'hydrogène via Mr Ni dans la réaction de méthanation du $\text{CO}_2$ !

Mots-clés : Méthanation  $\text{CO}_2$ , Nickel, Spillover,  $\text{TiO}_2$ , Rutile/Anatase

Dans le contexte actuel d'une transition énergétique, la réaction de méthanation constitue une étape importante dans la transformation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique en vecteurs d'énergie chimique et représente une solution aux problèmes environnementaux liés au  $\text{CO}_2$  et au stockage des énergies renouvelables. L'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  est un procédé catalytique hétérogène exothermique, utilisant des métaux supportés sur divers oxydes.

Les performances des catalyseurs de Ni supportés sur  $\text{TiO}_2$  pour la méthanation du  $\text{CO}_2$  ont été étudiées en utilisant différentes phases cristallines de  $\text{TiO}_2$  (rutile et anatase). L'activité catalytique du Ni dépend sensiblement de la nature du support. Le taux d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  diminue dans l'ordre suivant :  $10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-rutile}} \gg 10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$ .

De façon surprenante, l'utilisation d'un mélange contenant 70% de  $(10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-anatase}})$  et 30% de  $(10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-rutile}})$  augmente significativement de la vitesse de réaction par rapport à 100 % de  $(10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-rutile}})$ . Il a été en outre démontré que les deux catalyseurs n'ont pas besoin d'être en contact direct pour que l'effet synergique se produise.

Des analyses DRIFT operando « Diffuse Reflectance Infrared Fourier Spectroscopy » effectuées lors de la réaction de méthanation montrent que le CO adsorbé s'accumule sur  $\text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$  et non sur  $\text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-rutile}}$ , dont le rôle est d'aider à l'hydrogénation de ce CO adsorbé. Une augmentation du taux de méthanation du  $\text{CO}_2$  est également observée en ajoutant du  $\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$  sans Ni à du  $(10\% \text{Ni}/\text{TiO}_{2\text{-rutile}})$ .

L'hydrogénation du  $\text{CO}_x$  peut également se produire sur le  $\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$  seul si l'hydrogène activé est fourni par une autre source. Des analyses H<sub>2</sub>-TPD « Hydrogen Temperature Programed Desorption » et des tests catalytiques réalisés ont montré que le spillover de l'hydrogène (liés aux espèces de surface ou en phase gazeuse) est à l'origine de la synergie observée entre les deux catalyseurs de la réaction de Sabatier. Des calculs DFT sont en cours pour révéler le mécanisme de l'hydrogénation au niveau des sites actifs interfaciaux et sur le support  $\text{TiO}_{2\text{-anatase}}$  seul, afin de préciser le(s) rôle(s) possible(s) de l'espèce H résultant du spillover (l'hydrogénation H-assistée, la désorption de l'eau H-assistée ou la réduction de Ni H-assistée).



© Carole LEBERRE / LCC Toulouse

### Référence

Origin of the synergistic effect between  $\text{TiO}_2$  crystalline phases in the  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ -catalyzed  $\text{CO}_2$  methanation reaction, Messou D., Bernardin V., Meunier F., Borges Ordoño M., Urakawa A., Machado B.F., Collière V., Philippe R., Serp P., Le Berre C., *J. Catal.*, **2021**, 398, 14-28, [10.1016/j.jcat.2021.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.04.004)

### Collaborations

- CP2M (UMR 5128 CNRS) et IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1, France
- Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Tarragona, Spain
- Department of Chemical Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands
- Chemical Engineering Department (LSRE-LCM), University of Porto, Portugal

### Financements

Ce travail a été soutenu financièrement par la « Région Occitanie » à travers un contrat laboratoire et entreprise « HY-DROMET : Hydrogénation au  $\text{CO}_2$  renouvelable pour la production de méthane » (N°15065590). B.F.M. remercie le projet exploratoire dans le cadre du programme d'investigateur Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) (réf. IF/00301/2015) avec le soutien financier de FCT/MCTES, par le biais de fonds nationaux (PIDDAC).

### Équipe

Catalyse et chimie fine