

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 CO_2 !

Mots-clés : Méthanation CO_2 , Nickel, Spillover, TiO_2 , Rutile/Anatase

Dans le contexte actuel d'une transition énergétique, la réaction de méthanation constitue une étape importante dans la transformation du CO_2 atmosphérique en vecteurs d'énergie chimique et représente une solution aux problèmes environnementaux liés au CO_2 et au stockage des énergies renouvelables. L'hydrogénation du CO_2 est un procédé catalytique hétérogène exothermique, utilisant des métaux supportés sur divers oxydes.

Les performances des catalyseurs de Ni supportés sur TiO_2 pour la méthanation du CO_2 ont été étudiées en utilisant différentes phases cristallines de TiO_2 (rutile et anatase). L'activité catalytique du Ni dépend sensiblement de la nature du support. Le taux d'hydrogénation du 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 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 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 H₂-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 TiO_2 crystalline phases in the Ni/TiO_2 -catalyzed 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 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