



Université Claude Bernard



Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **1er juillet 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur AGUIRRE ABARCA Diego Alejandro**

Titre de la thèse : « *Catalyseurs Coeur-Coquille à base de Co, Cu et Ni pour la conversion de dérivés de la biomasse - Etudes de la Conversion du Guaïacol* »

Résumé

La diminution du pétrole disponible pour la consommation de notre société est une réalité qui va mettre au défi notre mode de vie. De plus, il y a l'impact de la consommation d'énergies fossiles sur la concentration de gaz à effet de serre, qui en les augmentant favorise le réchauffement de la planète. Pour cette raison, il est nécessaire de changer nos sources de matières premières à base de pétrole vers des sources renouvelables, par exemple les déchets agricoles. Il y a des technologies qui permettent de transformer des déchets de la biomasse en gaz ou liquide. Ce liquide, connu sous le nom bio-oil est un mélange complexe, composé de phénols, acides carboxyliques et autres. La haute concentration en oxygène dans ce mélange restreint l'utilisation et la préservation de ce produit, il faut donc le stabiliser en utilisant l'hydrogène pour réduire sa concentration en oxygène et augmenter sa densité énergétique.

L'objectif principal de cette investigation est l'obtention de catalyseurs possédant une structure cœur-coquille, en utilisant des métaux bon marché tels que le cobalt, le nickel ou le cuivre, et avec l'usage des modificateurs acide salicylique et catéchol. L'effet de ces modifications a été étudié par l'analyse de la vitesse de réaction et la sélectivité de la conversion du guaiacol dans un réacteur discontinu. L'utilisation des modificateurs organiques a également changé les interactions et les surfaces des métaux, en provoquant

une augmentation de la sélectivité pour le cyclohexanol et benzène ainsi qu'une augmentation de la vitesse de réaction pour quelques catalyseurs.

En première approche, la préparation des catalyseurs de Cobalt par deux méthodes différentes a été privilégiée. L'une a utilisé de l'oxyde de cobalt pour la synthèse du catalyseur, que l'on a fait réagir avec une source de silice seule ou avec de l'acide salicylique pour modifier le matériel. Avec cette méthode, des particules ayant une structure cœur-coquille sont obtenues, et l'utilisation de l'acide salicylique permet d'obtenir une grande augmentation de la vitesse de réaction pour la conversion du guaiacol, ainsi qu'une plus haute sélectivité vers le cyclohexanol. Dans la deuxième approche, la synthèse « one-pot » a été utilisée, le cation a réagi avec l'ammoniac pour obtenir de l'hydroxyde, celui-ci a alors permis la croissance de la silice. Dans ce cas, le matériel obtenu a une structure comme un réseau étendu, où un mélange de silicate de cobalt et de cobalt est présent. L'utilisation de l'acide salicylique empêche ou réduit la formation du silicate de cobalt, qui est inactif pour la conversion du guaiacol. Ainsi, l'effet observé est une augmentation de l'activité du catalyseur. La cause des effets observés est l'utilisation de l'acide salicylique pour modifier le catalyseur qui conduit à une modification de la surface du cobalt, avec une réduction de l'interaction entre la silice et le cobalt. Cette modification est détruite par la calcination du matériel, qui mène à la production de sites ayant une plus haute activité pour la conversion du guaiacol.

Les préparations subséquentes ont été réalisées par la méthode « one-pot » pour obtenir des familles de catalyseurs cobalt, nickel et bimétalliques, qui pourraient être modifiées avec catéchol ou acide salicylique en différentes concentrations. Dans tous les cas, l'usage de l'acide salicylique a été bénéfique pour les catalyseurs cobalt et nickel : la vitesse de réaction pour la conversion du guaiacol est proportionnelle avec la quantité d'acide ajouté. Le principal facteur de l'effet obtenu est le réglage de la formation de phases de silicate avec une meilleure dispersion du métal tout au long du catalyseur. Toutefois, cet effet est valable jusqu'à une concentration de 15% par mole ; après cette valeur, les particules de nickel sont très petites, donc la conversion du guaiacol s'en trouve diminuée, preuve d'une réaction

avec une sensibilité structurelle. La modification avec le catéchol a des effets différents sur l'activité catalytique en fonction du métal utilisé. Ici, les propriétés REDOX du modificateur organique implique la formation de plus de phase métallique durant la synthèse, ce qui réduit la formation du phyllosilicate du nickel bénéfique pour la conversion du guaiacol, tandis que pour le catalyseur de cobalt, l'activité s'améliore par rapport au catalyseur modifié avec l'acide salicylique. Néanmoins, l'usage de quantités élevées de modificateurs conduit à la perte brusque d'activité des catalyseurs, car il y a formation de polymères de catéchol qui empêchent la formation des petites particules dans le cas du catalyseur de cobalt, ou pour le catalyseur de nickel, qui augmentent la formation d'une phase inactive du silicate de nickel.

Pour les catalyseurs bimétalliques étudiés, le matériel le plus actif fut celui constitué en Co et Ni dans une proportion une à une, grâce aux effets synergétiques de la formation du nickel phyllosilicate et la production élevée des espèces « Spill-over » d'hydrogène. Les deux facteurs combinés permettent d'obtenir un catalyseur actif et avec une stabilité augmentée par rapport à un catalyseur monométallique. L'addition du cuivre améliore la réductibilité des catalyseurs, donc leur capacité pour hydrogéner tout comme l'obtention de produits comme le cyclohexane. Néanmoins, l'effet sur l'activité du catalyseur Cu/Ni est négligeable, alors que pour le catalyseur Co/Cu, l'usage du cuivre élève l'activité pour la conversion du guaiacol.

En conclusion, l'emploi de molécules organiques pour modifier des phases catalytiques, combiné avec l'usage d'une route «one-pot» pour préparer les matériels, permettent d'obtenir des catalyseurs avec une activité plus élevée, et une possibilité de modifier la sélectivité des matériaux. Ainsi, l'usage de ces modificateurs, combiné à des formulations bimétalliques ouvre une nouvelle voie pour développer de nouveaux catalyseurs avec une activité et une sélectivité ajustable, basé sur des métaux bon marché.