

Approches sol-gel pour la préparation de catalyseurs hétérogènes nanostructurés, hybrides et chémo-enzymatiques

Résumé Le développement de catalyseurs hétérogènes innovants est une des clés permettant d'envisager la mise en place de procédés chimiques plus efficaces et plus verts. Cet article présente les potentialités de deux approches de synthèse de matériaux catalytiques basées sur la chimie sol-gel. Par une stratégie de synthèse « brique par brique », les spécificités du sol-gel non hydrolytique et du sol-gel assisté par aérosol permettent de maîtriser les paramètres physico-chimiques clés qui dictent les performances des catalyseurs : texture, structure, composition, polarité de surface, dispersion de la phase active, hybridation avec des fonctions organiques ou des enzymes. Ceci est illustré pour une série d'applications, incluant la déshydratation d'alcools, l'hydrogénation du CO₂, la valorisation de composés biosourcés, l'oxydation sélective d'alcènes, etc.

Mots-clés Catalyse hétérogène, chimie sol-gel, biocatalyse, oxydes mixtes, catalyseurs à porosité hiérarchisée, cascade chémo-enzymatique, matériaux hybrides.

Abstract Sol-gel approaches for the preparation of heterogeneous nanostructured, hybrid, and chemo-enzymatic catalysts

The development of innovative heterogeneous catalysts is one of the keys that allow envisaging the implementation of more efficient and greener chemical processes. This paper presents the potentialities of two synthetic approaches towards catalytic materials, which are based on sol-gel chemistry. Using a "bottom up" synthetic strategy, the specific features of non-hydrolytic sol-gel and aerosol-assisted sol-gel allow controlling the physico-chemical properties of the catalysts that govern performance: texture, structure, composition, surface polarity, active phase dispersion, hybridization with organic moieties or enzymes. This is illustrated through a series of catalytic applications, including the dehydration of alcohols, CO₂ hydrogenation, upgrading of bio-based compounds, selective oxidation of alkenes, etc.

Keywords Heterogeneous catalysis, sol-gel chemistry, biocatalysis, mixed oxides, hierarchically porous catalysts, chemo-enzymatic cascade reactions, hybrid materials.

Le développement de catalyseurs hétérogènes innovants a souvent été le moteur des progrès les plus spectaculaires en chimie industrielle, dans les secteurs aussi variés que la production de composés chimiques de commodité ou de spécialité, la chimie fine, les carburants, ou encore la dépollution de l'air ou de l'eau [1]. Aujourd'hui, une mission importante pour la catalyse est d'inventer et de mettre au point les catalyseurs et les procédés qui nous permettront de réussir notre transition d'une industrie presque exclusivement pétrosourcée vers une industrie plus durable et essentiellement biosourcée [2-3]. Il s'agit par exemple de développer de nouveaux catalyseurs capables d'éliminer (par déshydratation, hydrodéoxygénation, décarboxylation, cétonisation, etc.) l'oxygène présent dans les molécules hautement fonctionnalisées qui peuvent être obtenues à partir de la biomasse.

Un matériau faisant office de catalyseur est un composite dont les constituants doivent être organisés à différents niveaux. Il s'agit en particulier d'en contrôler précisément la composition, la chimie de surface (acido-basicité, fonctionnalités, polarité, etc.), la dispersion des espèces actives sur le support, la texture, la structure. Ceci est un défi car les composants du catalyseur correspondent à des entités chimiques (nanoparticules métalliques, oxydes, fonctions organiques, voire enzymes) qui peuvent avoir des comportements chimiques très différents.

Nous mettons ici en perspective deux approches « bottom up » qui permettent de construire – brique par brique et avec une relative simplicité – des matériaux catalytiques dont les propriétés clés sont ajustées. Ces méthodes sol-gel ont été


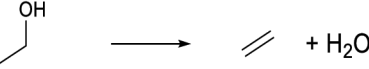
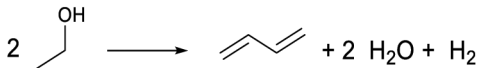
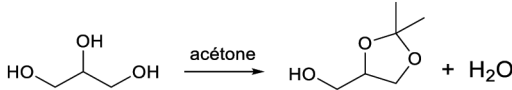
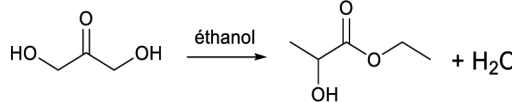
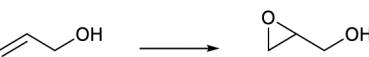
exploitées dans nos recherches pour l'obtention de catalyseurs nanostructurés, hybrides et chémo-enzymatiques.

Méthodes sol-gel : principes, limitations et opportunités

La chimie sol-gel est généralement menée en conditions hydrolytiques, dans des procédés discontinus, lents, en conditions douces [4]. Les précurseurs (des alcoxydes, halogénures, complexes, ou sels de métaux et de semi-métaux) sont hydrolysés pour former des espèces réactives qui subissent ensuite des réactions de polycondensation inorganique pour aboutir à la formation de ponts oxo. Les oligomères inorganiques ainsi formés conduisent à des colloïdes en suspensions (un sol) qui évoluent par réticulation vers la formation d'un gel. Ce dernier peut être séché, puis calciné pour former l'oxyde ou l'oxyde mixte. Les voies de synthèse sol-gel offrent une large palette d'options pour la préparation de catalyseurs hétérogènes performants. Cependant, certaines limitations doivent être considérées.

Premièrement, le séchage des gels obtenus en milieu aqueux peut être problématique car la tension de surface élevée de l'eau tend à provoquer l'effondrement de la porosité, ce qui peut mener à des propriétés texturales médiocres et peu contrôlées. Pour contourner cette difficulté, on utilise classiquement des agents porogènes sacrificiels – par exemple, des agents tensio-actifs qui forment des micelles pouvant être éliminées par calcination.

Pour les composites catalytiques, faisant intervenir différents métaux ou visant à l'incorporation de fonctionnalités de

Réactions catalytiques	Catalyseur	Méthode de synthèse	Conditions réactionnelles
	Ti-SiO ₂	Aérosol	Toluène, 90 °C
	Al-SiO ₂ et hybrides	NHSG	Phase gaz, 205-310 °C
	Ag-Ta-SiO ₂ Cu-Ta-SiO ₂	NHSG	Phase gaz, 355 °C
	Ga-SiO ₂ et hybrides	Aérosol	Acétone, 50 °C
	Sn-SiO ₂ et hybrides	Aérosol	Éthanol, 90 °C
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Cu/Ga-SiO ₂ Cu/Zn-SiO ₂	Aérosol	Phase gaz, 220-280 °C
	Ti-SiO ₂ GOx-TS-1	Aérosol	Eau (+ glucose + O ₂), 45 °C

surface, des mélanges de précurseurs devront être utilisés. Cependant, les cinétiques des réactions mises en jeu pendant la synthèse du matériau (hydrolyse et polycondensation) peuvent varier fortement en fonction de la nature des précurseurs utilisés. Par conséquent, le chimiste est souvent confronté au problème de l'inhomogénéité des solides produits.

Dans les exemples concrets présentés ci-après, nous montrons comment deux procédés sol-gel alternatifs – le sol-gel non hydrolytique et le sol-gel assisté par aérosol – peuvent être exploités pour solutionner les défis précités et obtenir des formulations catalytiques innovantes et performantes dans les réactions visées (voir *tableau*).

Sol-gel « sans eau »

Le principe du sol-gel non hydrolytique (NHSG) est de basculer vers des conditions non aqueuses et d'utiliser des donneurs d'oxygène différents de l'eau (par exemple des éthers, alcools, acides, etc.) pour former les oxydes. Si certaines réactions en jeu dans ces conditions non aqueuses sont documentées depuis près d'un siècle, les travaux menés plus récemment par le groupe de Robert Corriu, André Vioux et Hubert Mutin (Montpellier), avec une poignée d'autres groupes dans le monde, ont permis de révéler le potentiel du sol-gel non hydrolytique pour la synthèse de divers matériaux [5]. L'enseignement principal de ces travaux est que les cinétiques de solvolysse et de condensation tendent à être plus lentes et plus homogènes en conditions non aqueuses qu'en conditions aqueuses. En sol-gel non hydrolytique, la vitesse de réaction des différents précurseurs est peu influencée par la nature du métal ou du semi-métal. On dit que les vitesses de réactions sont « nivelées ». En conséquence, les procédés sol-gel non hydrolytiques permettent souvent d'atteindre des matériaux bien condensés, avec des degrés d'homogénéité excellents. Par ailleurs, l'absence d'eau facilite l'étape de séchage des gels obtenus. Les solvants volatils sont éliminés par simple

séchage, sans provoquer d'effondrement de la porosité. Cette chimie a permis de préparer une grande variété de catalyseurs hétérogènes innovants et performants [6].

Sol-gel « dans l'air »

Dans les procédés de production de matériaux divisés par voie aérosol, une solution ou une suspension liquide est pulvérisée sous la forme d'un brouillard de gouttelettes suspendues dans l'air (ou dans un autre gaz). Ces gouttelettes sont ensuite traitées, par exemple par le passage dans un dispositif de séchage. Ces procédés sont très couramment utilisés pour le séchage d'aliments (le lait en poudre par exemple), de médicaments, de polymères, etc. Dans le domaine des nanomatériaux, ils peuvent servir à produire des microparticules de taille, forme et organisation spatiale bien définies, au départ de nano-objets (nanoparticules, argiles, billes de polymères, etc.) qui sont agrégées à la faveur du séchage des gouttelettes. L'idée de coupler la chimie sol-gel avec les procédés aérosol est née à la fin des années 1990 [7] et est exploitée entre autres par le groupe de Clément Sanchez (Paris) depuis environ vingt ans pour la synthèse de nanomatériaux [8]. Au départ d'une solution de précurseurs moléculaires réactifs, il s'agit d'utiliser les gouttelettes comme des microréacteurs dans lesquels les réactions de polycondensation ont lieu très rapidement. Dans ce cas, l'oxyde, l'oxyde mixte ou l'hybride organique-inorganique formé par réaction sol-gel est rapidement figé avec un degré d'homogénéité proche de la situation qui prévaut à l'état liquide dans la gouttelette. On dit que les particules subissent un « figeage cinétique ». Les précurseurs plus réactifs (dispersés parmi d'autres précurseurs moins réactifs) n'ont pas l'occasion de diffuser pour réagir préférentiellement entre eux ; on garde donc une distribution statistique des éléments les plus réactifs au sein de la matrice issue de la polycondensation des précurseurs moins réactifs. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux dont les propriétés (composition, homogénéité, etc.) diffèrent de la configuration

favorisée par la thermodynamique. Il est aussi possible de piéger, dans la matrice en construction, des nano-objets qui ne sont pas impliqués dans les réactions sol-gel (par exemple des billes de polymères, des nanoparticules, des micelles, des complexes, des enzymes). Ceci donne accès à diverses formulations et structurations, qui peuvent être avantageusement exploitées en catalyse hétérogène [9-10].

Applications aux métalosilicates mésoporeux

L'insertion d'un métal de transition au sein d'une matrice de silice permet de créer des sites catalytiquement actifs. Souvent (mais pas toujours), il est utile de disperser le métal de transition au maximum, pour qu'il forme des sites isolés. Par exemple, une particule de TiO_2 (où les atomes de titane sont en coordinance octaédrique) est virtuellement inactive en époxydation d'alcène, mais des sites isolés de titane insérés en coordinance tétraédrique (« frustrée ») dans le réseau de silice sont très actifs dans cette réaction [11]. Il en va de même pour les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène exploités dans la métathèse des oléfines, et pour lesquels le paramètre clé est la dispersion du métal de transition à la surface ou au sein d'une matrice de silice [12-13]. L'obtention de métalosilicates très dispersés est un vrai défi pour la chimie sol-gel classique, car les précurseurs de métaux de transition tendent à réagir plusieurs ordres de grandeur plus rapidement que les précurseurs de silice, en conditions hydrolytiques classiques. Les deux approches sol-gel brièvement présentées plus haut offrent une réponse convaincante à cette problématique. En parallèle, il s'agit évidemment de développer des matériaux catalytiques présentant une texture avantageuse, développant une grande surface active et permettant la diffusion aisée des réactifs et des produits. On vise donc en général des métalosilicates mésoporeux à haute surface spécifique.

Titanosilicates pour l'époxydation d'oléfines

Des catalyseurs Ti-SiO_2 (avec des teneurs en titane de 1 à 5 % molaires) ont été préparés en une étape par le procédé sol-gel assisté par aérosol, en montrant que la porosité pouvait être adaptée aisément en introduisant divers agents porogènes [14]. Le procédé a été mis en œuvre en milieu basique, par l'introduction d'hydroxyde de tétrapropyl ammonium (TPAOH). Avec un agent tensioactif de type bloc-copolymère (pluronic F127), des micelles se forment durant le séchage réactif des gouttelettes et génèrent, après calcination, des mésopores (10-20 nm) au sein de la matrice titanosilicate. La taille des pores peut être modulée en fonction de la quantité de TPAOH introduite car celui-ci tend à faire « gonfler » les micelles. Par ailleurs, des macropores additionnels ont été créés en incorporant des billes de polymères (polystyrène ou poly méthacrylate de méthyle) dans la solution de précurseurs. Les catalyseurs résultants montrent une porosité hiérarchisée avec des macropores autour de 100-200 nm créés par les billes de polymères, séparés par des murs fins eux-mêmes mésoporeux (figure 1). Dans l'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de cumène (CHP), ces catalyseurs ont montré une activité jusque six fois plus élevée par rapport au catalyseur microporeux de référence, la zéolithe TS-1 (~ 2 % massique en Ti pour les deux catalyseurs). Ceci est à mettre en corrélation avec la grande surface spécifique accessible (non microporeuse) développée par les matériaux aérosol (150-500 m^2/g en fonction des agents porogènes utilisés), alors que la zéolithe présente essentiellement de

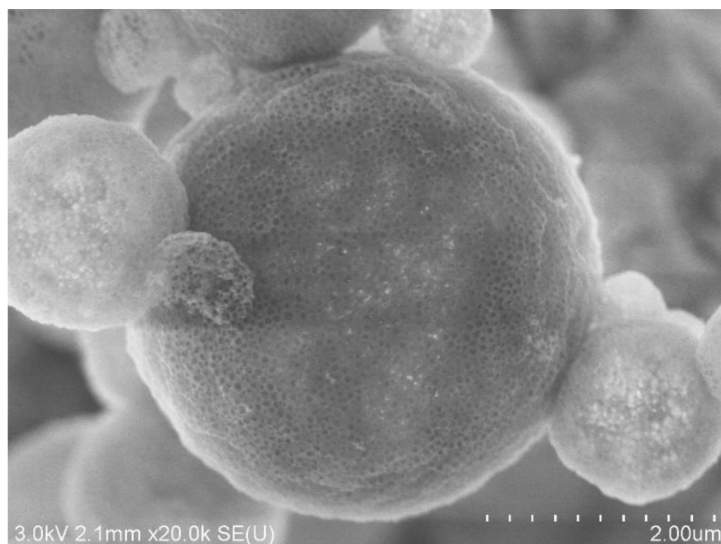


Figure 1 - Catalyseur d'époxydation Ti-SiO_2 à porosité hiérarchisée préparé par voie sol-gel assistée par aérosol, observé par microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) [14].

la microporosité et une faible surface extérieure (~ 100 m^2/g). Nous avons aussi vérifié (par spectroscopies XPS, UV-visible) que le procédé aérosol permettait d'atteindre une dispersion de titane presque aussi élevée que dans la zéolithe.

Aluminosilicates pour la déshydratation de l'éthanol

La déshydratation du bioéthanol en éthylène est une réaction importante pour le développement de scénarios durables en bioraffinage (dans le cadre du scénario « sugar-to-ethylene ») [15]. Certaines zéolithes acides (par exemple H-ZSM-5) sont très actives pour cette réaction, mais se désactivent rapidement à cause de phénomènes de cokage. À l'inverse, des aluminosilicates cristallins – beaucoup moins acides – sont stables mais atteignent des activités spécifiques plutôt modestes. Dans l'idée de trouver un compromis avantageux, des catalyseurs à base d'aluminosilicate sont développés. En général cependant, le degré d'homogénéité de ces matériaux préparés par co-précipitation ou par sol-gel classique est faible, et les « îlots » d'alumine incorporés dans une matrice de silice se comportent comme les catalyseurs d'alumine (bonne stabilité mais faible activité). Le sol-gel non hydrolytique nous a permis de préparer des aluminosilicates mésoporeux présentant une excellente dispersion de l'aluminium dans la silice (ratio molaire $\text{Si/Al} = 16$) [16]. Ceci a pu être mis en évidence par résonance magnétique nucléaire (RMN du ^{29}Si et ^{27}Al) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Ces catalyseurs développent une acidité intermédiaire par rapport aux catalyseurs classiques précités. De ce fait, ils sont à la fois plus actifs que les aluminosilicates commerciaux, et plus stables que les zéolithes (figure 2). Ce type d'approche pourrait permettre de trouver le bon compromis pour maximiser la productivité des catalyseurs sur le long terme.

Tantalosilicates dopés pour la conversion de l'éthanol en butadiène

À partir du bioéthanol, il est aussi possible d'atteindre un autre hydrocarbure fortement demandé : le 1,3-butadiène. La réaction requiert un catalyseur bifonctionnel disposant d'une fonction acide (pour les étapes de déshydratation et de condensation), mais aussi d'une fonction déshydrogénante pour la formation du premier intermédiaire réactionnel,

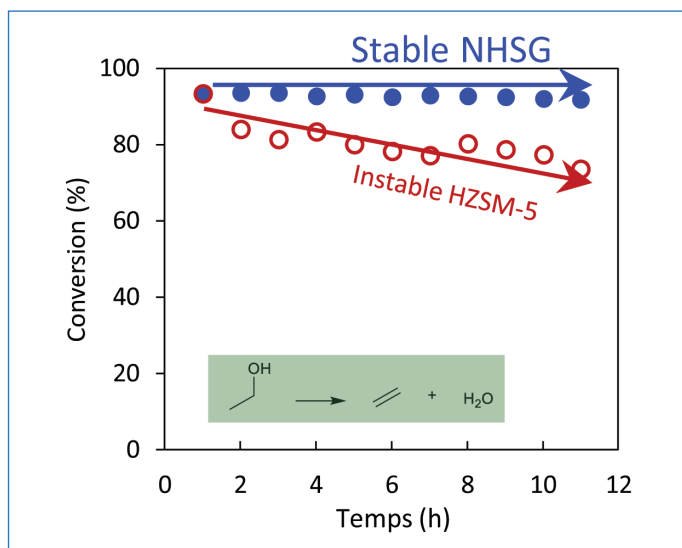


Figure 2 - Comparaison de la stabilité de la zéolithe HZSM-5 et d'un aluminosilicate mésoporeux préparé par voie sol-gel non hydrolytique (NHSG) dans la déshydratation de l'éthanol en phase gaz et réacteur continu. Le temps de contact a été adapté pour débiter le test de stabilité à niveau de conversion de l'éthanol de ~ 95 % pour les deux catalyseurs [16].

l'acétaldéhyde. En exploitant la chimie sol-gel non hydrolytique (voies « éther » et « acétamide »), nous avons préparé des formulations mésoporeuses du type Ag/Ta-SiO₂ et Cu/Ta-SiO₂ à haute surface spécifique [17]. Dans ces catalyseurs, l'oxyde de tantale (typiquement 2 à 4 % en masse de Ta) est dispersé dans la matrice de silice. Par comparaison avec des catalyseurs obtenus par simple imprégnation de l'oxyde de tantale à la surface de la silice, nous avons montré que la dispersion obtenue par sol-gel non hydrolytique est meilleure, avec la détection de ponts oxo Ta-O-Si abondants en spectroscopie infrarouge. À l'inverse, le cuivre ou l'argent (2 à 5 % en masse) tendent à sortir de la matrice de silice à la faveur de la calcination et à former des nanoparticules. En adaptant les proportions relatives de tantale pour la fonction acide et de cuivre (ou argent) pour la fonction déshydrogénante, ainsi que le protocole de calcination, le défi est d'équilibrer les caractères redox et acide du catalyseur pour favoriser l'enchaînement des réactions menant au butadiène et minimiser la formation de sous-produits (éthylène, diéthyl éther, acétaldéhyde non converti, etc.). Pour notre meilleur catalyseur (5 % de Cu et 2 % de Ta en poids dans la silice), nous atteignons un rendement de 23 % en butadiène lorsque la réaction est réalisée à 355 °C dans un flux d'éthanol à 4,4 % molaire dans l'azote, avec une vitesse spatiale horaire en poids (WHSV) de 1,1 h⁻¹.

Gallasilicates et stannosilicates pour la valorisation du glycérol

Le glycérol, sous-produit de la production de biodiesel, est disponible en excès sur le marché. Pour le valoriser, une option intéressante est l'acétylation par l'acétone pour donner le solkétal, utilisé comme solvant vert, dans le secteur des peintures et des encres, dans l'industrie pharmaceutique, et surtout très attractif comme additif dans les carburants [18]. Une autre option est de convertir le glycérol en dihydroxyacétone (DHA) pour aller ensuite vers l'acide lactique ou ses esters. Ces composés trouvent diverses applications dans l'industrie agrochimique et pour la synthèse de l'acide polylactique, principalement [19].

Le sol-gel assisté par aérosol a permis de préparer des catalyseurs de type Ga-SiO₂ constitués de sphères mésoporeuses

dont la taille est centrée sur 1 µm et présentant une texture avantageuse (0,5 cm³/g de volume poreux et 350 m²/g de surface spécifique). Par spectrométrie des photoélectrons et par RMN du solide (⁷¹Ga), il a été montré que le gallium était principalement incorporé en coordinance tétraédrique, sous forme de sites isolés au sein de la matrice silicique. Avec un ratio atomique Si/Ga de 74, le meilleur catalyseur aérosol a montré une activité record dans l'acétalisation du glycérol vers le solkétal (« turnover frequency » = 677 h⁻¹, à 50 °C), que ce soit en présence de solvant ou directement dans l'acétone. Il est suggéré que la bonne insertion du gallium permet de développer une acidité de surface bien adaptée à la réaction visée (combinant des sites de Lewis et les sites de Brønsted). Nous avons aussi étudié la transformation de DHA en lactate d'éthyle, à l'aide de catalyseurs mésoporeux de type Sn-SiO₂ également préparés par la voie sol-gel assistée par aérosol (avec des rapports molaires Si/Sn de 37 et 74) [20]. Ces catalyseurs démontrent une excellente dispersion de l'étain (mesurée par RMN du ¹¹⁹Sn et par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse), et par conséquent une acidité plus élevée que l'acidité obtenue avec des catalyseurs de type Sn-MCM-41 synthétisés par une voie sol-gel classique, pourtant équivalents en composition. Ceci s'est traduit par une activité spécifique supérieure (nombre de rotations ou « turn-over number » (TON) de 173 au lieu de 113, pour une réaction menée avec 50 mg de catalyseur, dans 15 mL d'une solution 0,4 M de DHA dans l'éthanol, à 90 °C pendant 6 h).

Catalyseurs au cuivre pour l'hydrogénation du CO₂ en méthanol

Dans notre combat global contre les dérèglements climatiques, l'hydrogénation du CO₂ est une technologie clé [21]. Si les catalyseurs au cuivre permettant de réaliser la réduction du CO₂ en méthanol sont bien connus et déjà implémentés au niveau industriel, la recherche reste intense pour élucider les effets des promoteurs (zinc, gallium, etc.) sur le cuivre et augmenter les performances catalytiques intrinsèques des catalyseurs pour permettre de travailler à plus basse température, avec une sélectivité élevée [22].

Nous avons préparé des catalyseurs mésoporeux Cu(10%)/SiO₂ par la voie aérosol [23]. Le cuivre, initialement piégé au sein de la matrice de silice à la faveur de la polycondensation rapide qui a lieu pendant le séchage réactif des gouttelettes, tend à migrer hors du réseau de silice pendant la calcination. Ce traitement thermique a donc pour double effet d'éliminer l'agent porogène pour créer des mésopores et de déclencher la formation de nanoparticules de CuO (figure 3). La taille de celles-ci dépend de la température et de la durée du traitement thermique appliqué. Après une calcination sous air menée à 350 °C pendant 3 heures puis à 550 °C pendant 3 heures, des particules de quelques nanomètres sont obtenues, dispersées à la surface de la silice mésoporeuse. Cependant, ce catalyseur atteint des niveaux de performance médiocres dans l'hydrogénation du CO₂ vers le méthanol (faible conversion et faible sélectivité), mais néanmoins meilleurs que ceux d'un catalyseur de référence préparé par imprégnation de cuivre sur une silice mésoporeuse préformée. Au contraire, lorsque nous introduisons du zinc ou du gallium (5 % molaire) dans la synthèse aérosol, les performances des catalyseurs sont fortement améliorées. À la fois les catalyseurs obtenus par imprégnation du cuivre sur des supports Zn-SiO₂ ou Ga-SiO₂ et les catalyseurs Cu/Zn-SiO₂ et Cu/Ga-SiO₂ obtenus en une seule étape voient la conversion du CO₂ et la

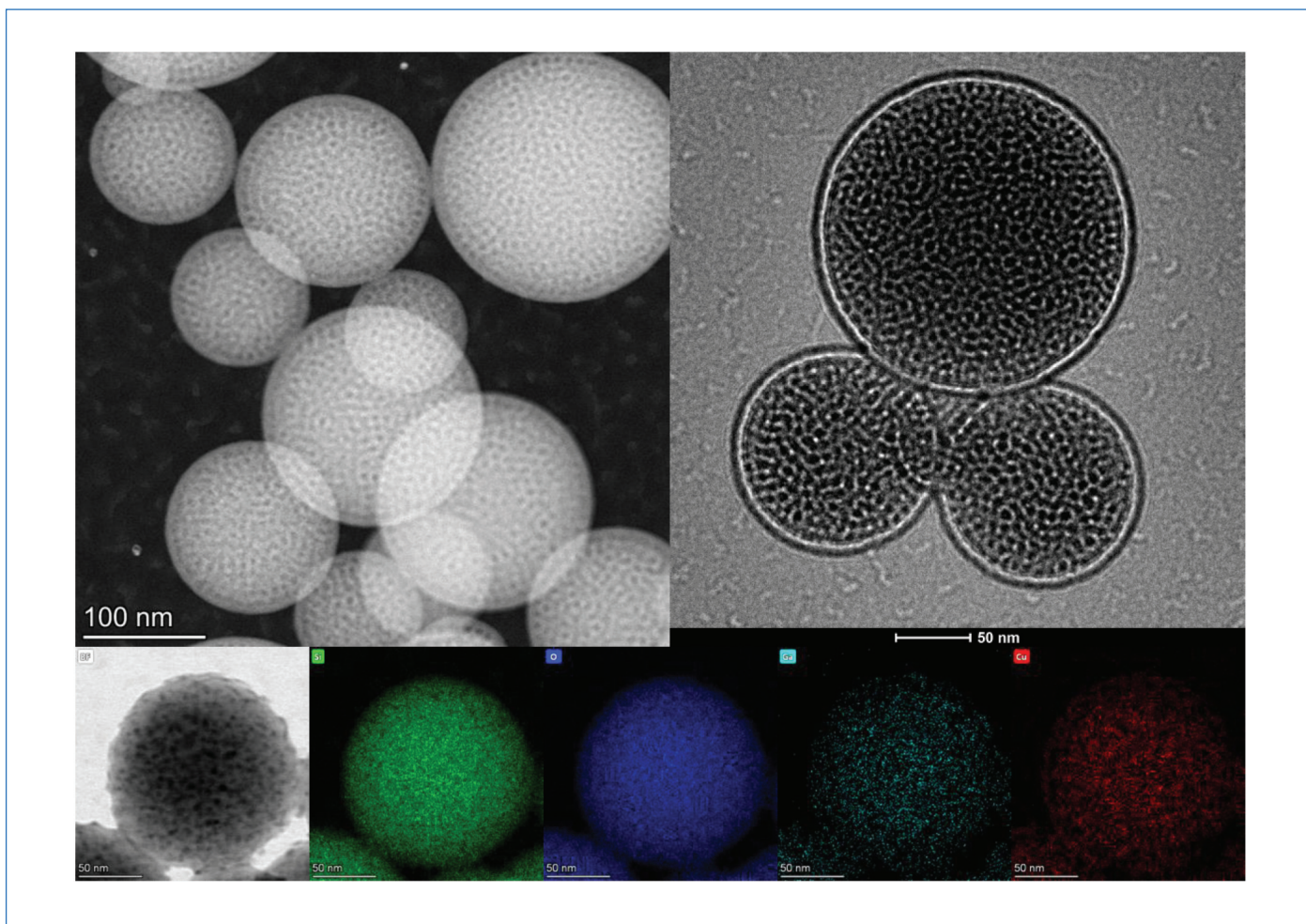


Figure 3 - Observation par microscopie électronique à transmission du catalyseur Cu/Ga-SiO₂ obtenu en une étape par procédé sol-gel assisté par aérosol et calciné : (haut, gauche) champ sombre STEM ; (haut, droit) TEM ; (série inférieure) cartographie élémentaire par STEM-EDS (Si en vert, O en bleu, Ga en indigo, Cu en rouge) [23].

sélectivité en méthanol augmenter très significativement par rapport aux formulations non dopées. Le meilleur catalyseur atteint une productivité spécifique de $\sim 0,5$ mmol de méthanol par gramme de catalyseur et par heure, à 280 °C et sous 8 bar (flux de 5 ml/min de CO₂ et 15 ml/min d'H₂; 100 mg de catalyseur). Dans les mêmes conditions, le catalyseur non dopé n'atteint que $\sim 0,01$ mmol_{MeOH}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹. Si l'effet dopant du gallium et du zinc était bien connu de la communauté, l'amplitude de cet effet de promotion observé dans les catalyseurs préparés par aérosol est probablement à mettre en relation avec l'excellente dispersion des agents dopants dans la matrice de silice.

Applications aux catalyseurs hybrides (organiques-inorganiques)

Au-delà de la nature et abondance des sites catalytiques présents à la surface, et de leur accessibilité, il n'est pas rare de constater que des catalyseurs qui diffèrent entre eux uniquement de par la balance hydrophile/hydrophobe qui s'établit à leur surface atteignent des performances très différentes [24]. Le caractère hydrophile ou hydrophobe des catalyseurs a une influence directe sur les phénomènes d'adsorption des réactifs et de désorption des produits. Par exemple, la présence de groupements organiques à la surface d'un oxyde peut atténuer les effets délétères de l'eau sur la stabilité du catalyseur ou favoriser la désorption rapide d'un produit polaire, évitant ainsi sa dégradation vers des produits

secondaires non souhaités [25]. Avec l'idée de contrôler ces propriétés et d'augmenter les performances des catalyseurs, des versions hybrides de catalyseurs métalosilicates ont été préparées en incorporant des précurseurs adaptés dans les synthèses sol-gel.

Métalosilicates mésoporeux méthylés préparés par voie aérosol

Les formulations Sn-SiO₂ et Ga-SiO₂ décrites plus haut ont été très simplement modifiées en remplaçant une fraction du précurseur de silice classique (tétraéthyl orthosilicate, TEOS) par un organosilane [26-27]. En particulier, le méthyltriéthoxysilane (MTES) est utilisé pour incorporer des fonctions méthyles dans les gels. L'autre modification du protocole de synthèse consiste à abaisser la température de calcination, de manière à éliminer le surfactant utilisé comme agent sacrificiel pour créer la porosité, mais sans dégrader les groupements méthyles. Une calcination sous air statique à 250 °C pendant 8 heures s'est révélée comme le meilleur compromis. Le degré de fonctionnalisation peut être vérifié par RMN du ²⁹Si. Par ailleurs, ces métalosilicates méthylés conservent la mésostructuration décrite plus haut pour les microsphères préparées par voie aérosol, avec les textures avantageuses (larges mésopores, surfaces spécifiques élevées) (figure 4). Il a été montré – par des mesures de physisorption d'eau – que les formulations hybrides présentaient effectivement une hydrophilie moindre par rapport aux formulations inorganiques.

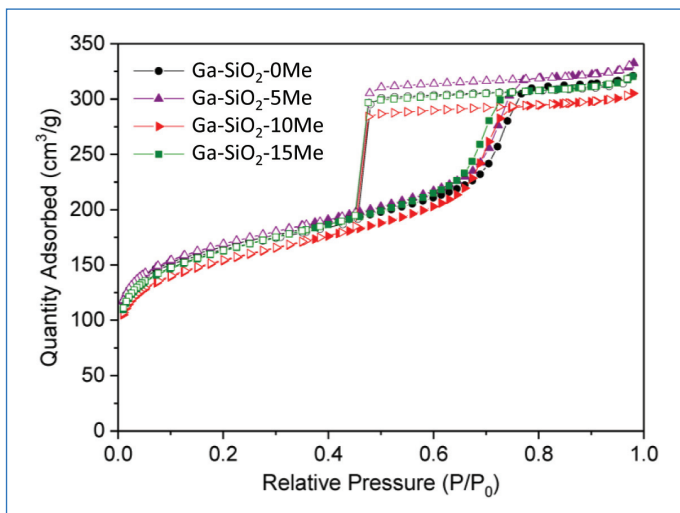


Figure 4 - Isothermes de physisorption d'azote obtenus sur les catalyseurs Ga-SiO₂ méthylés (0, 5, 10, et 15 %) préparés par voie sol-gel assistée par aérosol, avec le surfactant F127 comme agent porogène [27] ; la texture est très peu affectée par l'incorporation de groupes méthyles.

Or l'eau est un sous-produit, formé à la surface du catalyseur pour les deux réactions visées (acétalisation du glycérol en solkétal et conversion de la DHA en lactate d'éthyle). Nous avons observé un surcroît d'activité pour certaines formulations hybrides par rapport à celles décrites au paragraphe « gallasilicates et stannosilicates ». Par exemple, le catalyseur Sn-SiO₂ (Si/Sn = 74) fonctionnalisé avec 2 % molaire de groupements méthyles atteint un TON de 104 après 6 heures de réaction, alors que le catalyseur non fonctionnalisé n'atteint que 67 dans les mêmes conditions. Ceci peut s'interpréter par un effet d'accélération de l'expulsion de l'eau hors du site actif. Cette interprétation est encore sujette à caution, car nous n'avons pas pu établir de corrélation univoque entre l'hydrophobie des catalyseurs hybrides et l'activité catalytique. Un effet négatif est en fait observé lorsque le taux de méthylation dépasse les 5 % en mole (par rapport au silicium) et lorsque des groupements plus volumineux que le méthyle sont utilisés (propyle et phényle). Il est probable que le gain en hydrophobie soit dans ce cas contrebalancé par des effets stériques empêchant l'accès des réactifs aux sites actifs [27].

Métallosilicates hybrides préparés en une étape par voie sol-gel non hydrolytique

La voie sol-gel non hydrolytique offre aussi une grande flexibilité pour la synthèse de catalyseurs hybrides [28]. Nous avons exploité les voies « éther » et « acétamide » pour préparer des catalyseurs hybrides dédiés à la déshydratation de l'éthanol qui implique aussi l'élimination d'eau. Ainsi, les métallosilicates (Al, Sn, Nb) entièrement fonctionnalisés par des groupements phényle pontant tous les atomes de silicium sont plus hydrophobes que leurs homologues purement inorganiques et sont actifs dans la déshydratation de l'éthanol, grâce aux sites acides induits par la présence du métal (figure 5). Cependant, ils se dégradent rapidement en conditions réactionnelles. La liaison Si-C(sp³) étant plus stable que la liaison Si-C(sp²), le remplacement des fonctions phényle par des fonctions xylylène (-CH₂-C₆H₄-CH₂-) a permis d'obtenir des catalyseurs hybrides à la fois actifs et stables [29]. Des aluminosilicates (Si/Al = 16) méthylés ont aussi été préparés par la voie éther, en visant des degrés de fonctionnalisation plus faibles (1 atome de Si fonctionnalisé sur 16) [30].

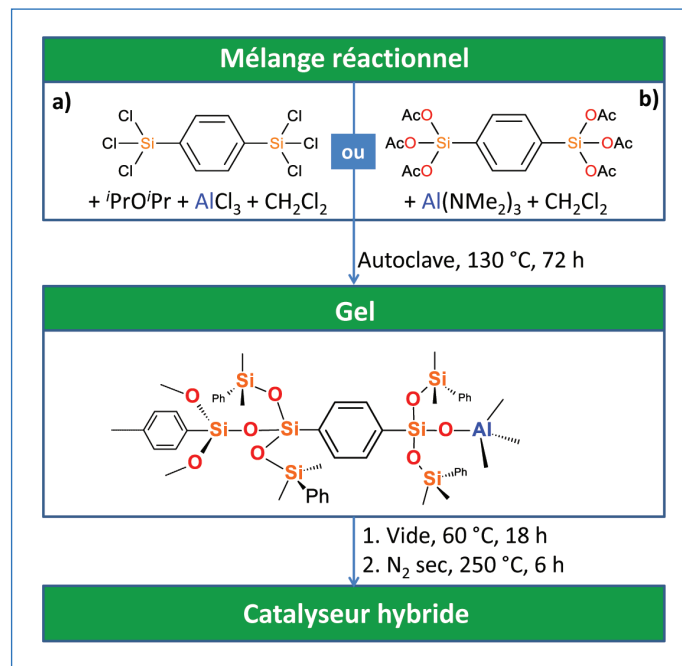


Figure 5 - Vue schématique de la synthèse de catalyseurs aluminosilicates hybrides mésoporeux entièrement fonctionnalisés par des groupements phényle pontants par voie sol-gel non hydrolytique « éther » (a) ou « acétamide » (b) [29].

Cet ajout de fonctions organiques n'a pas amené de changement marqué du caractère hydrophile des matériaux (mesuré par angle de contact et par physisorption d'eau). Cependant, on observe une modification substantielle de la nature des sites acides de surface, avec une nette diminution de la proportion de sites de Brønsted (~ 28 % au lieu de ~ 50 % pour les catalyseurs non fonctionnalisés), au profit de sites de Lewis. Ce sont ces modifications qui semblent expliquer le gain en termes de sélectivité pour l'éthylène que nous observons dans la réaction de déshydratation de l'éthanol (par exemple, 70 % de sélectivité vers l'éthylène à 205 °C vs 45 % seulement pour un aluminosilicate purement inorganique).

Catalyseurs chémo-enzymatiques

Alors que la catalyse est classiquement divisée selon trois piliers correspondant aux types de catalyseurs (hétérogènes, homogènes et enzymatiques), une approche émergente appelée « catalyse hybride » entend combiner différents types de catalyseurs pour tirer parti de leurs avantages respectifs. Par exemple, en associant dans un même solide une fonction chimique et une enzyme, on peut exploiter la robustesse d'un catalyseur hétérogène et la sélectivité d'une enzyme, pour réaliser des réactions en cascade [31]. La préparation de tels catalyseurs hybrides chémo-enzymatiques – faisant intervenir des composants d'origine biologique et d'autres inorganiques – est un défi important en termes de synthèse [32].

En nous basant sur une approche « bottom up », nous avons conçu un nouveau type de catalyseur hybride basé sur une zéolithe (titanosilicate TS-1) permettant l'époxydation des alcènes par le peroxyde d'hydrogène aqueux et une enzyme (glucose oxydase) dont la fonction est de produire H₂O₂ à partir du dioxygène en présence d'un donneur d'électrons et de protons (le glucose) [33] (figure 6). Cependant, le chémo-catalyseur (TS-1) est un solide microporeux dont les pores sont trop petits pour accueillir l'enzyme et à la surface duquel

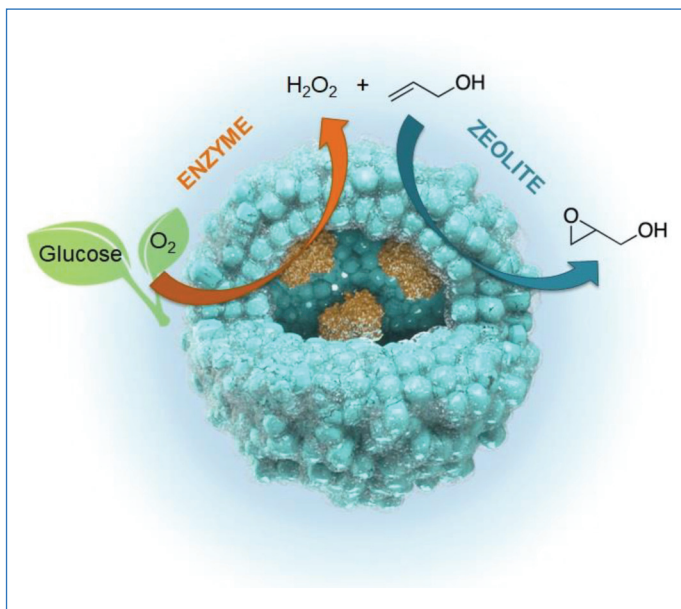


Figure 6 - Représentation schématique du concept de catalyseur hybride chémo-enzymatique hétérogène développé par agrégation de nanocristaux de zéolithe sous forme de microparticules creuses (par un procédé aérosol) suivi de l'encapsulation de l'enzyme [33]. Ce catalyseur permet de réaliser une réaction d'époxydation sans ajout extérieur de peroxyde d'hydrogène, mais en exploitant H_2O_2 produit *in situ* par l'enzyme.

il est compliqué de greffer efficacement des enzymes. À l'aide du procédé aérosol, nous avons conçu des microsphères par agrégation de nanocristaux de zéolithe TS-1. Une petite quantité de précurseur de silice (TEOS) est introduite dans la suspension colloïdale de zéolithe avant nébulisation et sert d'agent liant pour favoriser la formation de particules creuses. La cavité centrale est ensuite chargée d'enzyme par simple imprégnation et cette dernière y est finalement piégée par précipitation et réticulation. L'hybride ainsi formé a permis de réaliser l'époxydation de l'alcool allylique (sur les cristaux de TS-1) en utilisant le peroxyde d'hydrogène produit *in situ* par l'enzyme lors de l'oxydation aérobie du glucose. Sur la base de cette preuve de concept, il a aussi été montré que l'enzyme pouvait être piégée en une étape, directement par voie aérosol [34]. Pour ce faire, la clé est de protéger l'enzyme contre la dénaturation qu'elle subit normalement lors d'un tel séchage brutal; ceci a pu être réalisé en formant des complexes enzyme-polyélectrolyte pour stabiliser l'enzyme.

Vers des catalyseurs toujours plus performants

Les procédés sol-gel sont bien reconnus de par la palette très large de solutions qu'ils offrent au chimiste pour élaborer des matériaux aux propriétés diverses, y compris dans le domaine de la catalyse hétérogène. Nous avons présenté ici deux variantes particulières de procédés sol-gel pour la synthèse de catalyseurs avancés, l'une basée sur un milieu réactionnel non aqueux et l'autre exploitant le couplage avec un procédé de séchage rapide. Par une série d'exemples, nous montrons que ces modes alternatifs de synthèse permettent d'obtenir des propriétés qu'il est difficile d'atteindre avec des procédés plus classiques. Qu'il s'agisse de développer des textures particulières, de disperser ou d'incorporer des fonctionnalités (organiques/inorganiques) au sein de matrices inorganiques, ou même de concevoir des catalyseurs hybrides chémo-enzymatiques, les méthodologies « bottom up » décrites ici devraient continuer d'ouvrir les horizons et permettre

d'inventer de nouvelles formulations catalytiques toujours plus performantes.

Si les exemples développés ici concernent des études académiques, nous envisageons que les progrès dans le domaine de la synthèse de catalyseurs avancés par voies sol-gel auront des impacts importants en chimie industrielle. Par exemple, les catalyseurs modèles développés par NHSG permettront de comprendre d'un point de vue fondamental les mécanismes catalytiques en jeu et par là d'améliorer les formulations industrielles. Les nouveaux catalyseurs développés par le procédé aérosol pourraient être facilement transférés au niveau de la production industrielle, tant il est reconnu que la montée en échelle est aisée pour ces procédés continus. Nous pensons aussi que la catalyse hybride a un potentiel industriel énorme [35] pour lequel le design de catalyseurs chémo-enzymatiques hétérogènes sera une clé importante.

L'auteur remercie l'UCLouvain, la Fondation Francqui, ainsi que celles et ceux qui ont participé à rendre les développements de ces travaux possibles.

- [1] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catal. Today*, **2012**, *189*, p. 2-27.
- [2] H. Kobayashi, H. Ohta, A. Fukuoka, Conversion of lignocellulose into renewable chemicals by heterogeneous catalysis, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, p. 869-883.
- [3] D.P. Debecker, K. Kuok Hii, A. Moores, L.M. Rossi, B. Sel *et al.*, Shaping effective practices for incorporating sustainability assessment in manuscripts submitted to ACS sustainable chemistry & engineering: catalysis and catalytic processes, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2021**, *9*, p. 4936-40.
- [4] J. Livage, C. Sanchez, Sol-gel chemistry, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *145* (suppl. C), p. 11-19.
- [5] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, Mixed oxides SiO_2-ZrO_2 and SiO_2-TiO_2 by a non-hydrolytic sol-gel route, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, p. 1665-71.
- [6] D.P. Debecker, P.H. Mutin, Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, p. 3624-50.
- [7] P.J. Bruinsma, A.Y. Kim, J. Liu, S. Baskaran, Mesoporous silica synthesized by solvent evaporation: spun fibers and spray-dried hollow spheres, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 2507-12.
- [8] C. Boissière, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, Aerosol route to functional nanostructured inorganic and hybrid porous materials, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, p. 599-623.
- [9] D.P. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, Aerosol processing: a wind of innovation in the field of advanced heterogeneous catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, p. 4112-55.
- [10] D.P. Debecker, F. Colbeau-Justin, C. Sanchez, A. Chaumonnot, M. Berthod, Method of olefin metathesis using a catalyst based on a spherical material comprising oxidised metal particles trapped in a mesostructured matrix, W02013011209A1, **2014**.
- [11] T.R. Eaton, A.M. Boston, A.B. Thompson, K.A. Gray, J. M. Notestein, Counting active sites on titanium oxide-silica catalysts for hydrogen peroxide activation through in situ poisoning with phenylphosphonic acid, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 3215-22.
- [12] D.P. Debecker, M. Stoyanova, F. Colbeau-Justin, U. Rodemerck, C. Boissière *et al.*, One-pot aerosol route to $MoO_3-SiO_2-Al_2O_3$ catalysts with ordered super-microporosity and high olefin metathesis activity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 2129-31.
- [13] T. Hahn, E.V. Kondratenko, D. Linke, The effect of supported MoOX structures on the reaction pathways of propene formation in the metathesis of ethylene and 2-butene, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, p. 9060-63.
- [14] V. Smeets, C. Boissière, C. Sanchez, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker *et al.*, Aerosol route to TiO_2-SiO_2 catalysts with tailored pore architecture and high epoxidation activity, *Chem. Mater.*, **2019**, *31*, p. 1610-19.
- [15] J. van Haveren, E.L. Scott, J. Sanders, Bulk chemicals from biomass, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2008**, *2*, p. 41-57.
- [16] A. Styskalik, V. Vykoukal, L. Fusaro, C. Aprile, D.P. Debecker, Mildly acidic aluminosilicate catalysts for stable performance in ethanol dehydration, *App. Catal. B: Environ.*, **2020**, *271*, 118926.
- [17] D.D. Dochain, A. Styskalik, D.P. Debecker, Ag- and Cu-promoted mesoporous Ta- SiO_2 catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel for the conversion of ethanol to butadiene, *Catalysts*, **2019**, *9*, 920.
- [18] I. Corrêa, R.P.V. Faria, A.E. Rodrigues, Continuous valorization of glycerol into solketal: recent advances on catalysts, processes, and industrial perspectives, *Sustain. Chem.*, **2021**, *2*, p. 286-324.

[19] R. De Clercq, M. Dusselier, C. Poleunis, D.P. Debecker, L. Giebeler *et al.*, Titania-silica catalysts for lactide production from renewable alkyl lactates: structure-activity relations, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 8130-39.

[20] N. Godard, A. Vivian, L. Fusaro, L. Cannavici, C. Aprile, D.P. Debecker, High-yield synthesis of ethyl lactate with mesoporous SnSi mixed oxide catalysts prepared by the aerosol-assisted sol-gel process, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, p. 2211-18.

[21] N. Meunier, R. Chauvy, S. Mouhoubi, D. Thomas, G. De Weireld, Alternative production of methanol from industrial CO₂, *Renew. Energy*, **2020**, *146*, p. 1192-1203.

[22] I.U. Din, M.S. Shaharun, M.A. Alotaibi, A.I. Alharthi, A. Naeem, Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol, *J. CO₂ Util.*, **2019**, *34*, p. 20-33.

[23] C. Paris, A. Karelavic, R. Manrique, S. Le Bras, D.P. Debecker *et al.*, CO₂ hydrogenation to methanol with Ga- and Zn-doped mesoporous Cu/SiO₂ catalysts prepared by the aerosol-assisted sol-gel process**, *ChemSusChem*, **2020**, *13*, p. 6409-17.

[24] F. Liu, K. Huang, A. Zheng, F.-S. Xiao, S. Dai, Hydrophobic solid acids and their catalytic applications in green and sustainable chemistry, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 372-391.

[25] V. Smeets, L. Ben Mustapha, J. Schnee, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker, Mesoporous SiO₂-TiO₂ epoxidation catalysts: tuning surface polarity to improve performance in the presence of water, *Mol. Catal.*, **2018**, *452*, p. 123-128.

[26] A. Vivian, L. Fusaro, D.P. Debecker, C. Aprile, Mesoporous methyl-functionalized Sn-silicates generated by the aerosol process for the sustainable production of ethyl lactate, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **2018**, *6*, p. 14095-103.

[27] A. Vivian, L. Soumoy, L. Fusaro, S. Fiorilli, D.P. Debecker, C. Aprile, Surface-functionalized mesoporous gallosilicate catalysts for the efficient and sustainable upgrading of glycerol to solketal, *Green Chem.*, **2021**, *23*, p. 354-366.

[28] V. Smeets, A. Styskalik, D.P. Debecker, Non-hydrolytic sol-gel as a versatile route for the preparation of hybrid heterogeneous catalysts, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2021**, *97*, p. 505-522.

[29] A. Styskalik, I. Kordoghli, C. Poleunis, A. Delcorte, D.P. Debecker *et al.*, Highly porous hybrid metallosilicate materials prepared by non-hydrolytic sol-gel: hydrothermal stability and catalytic properties in ethanol dehydration, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2020**, *297*, 110028.

[30] A. Styskalik, I. Kordoghli, C. Poleunis, A. Delcorte, D.P. Debecker *et al.*, Hybrid mesoporous aluminosilicate catalysts obtained by non-hydrolytic sol-gel for ethanol dehydration, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*, p. 23526-542.

[31] D.P. Debecker, V. Smeets, M. Van der Verren, H. Meersseman Arango, M. Kinnaer, F. Devred, Hybrid chemoenzymatic heterogeneous catalysts, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2021**, *28*, 100437.

[32] M. Capron, F. Dumeignil, R. Wojcieszak, I. Itabaiana, R. Froidevaux, E. Heuson, L'avènement des matériaux multi-catalytiques hybrides, vers une combinaison optimale des catalyseurs, *L'Act. Chim.*, **2020**, *454*, p. 27-36.

[33] V. Smeets, W. Baaziz, O. Ersen, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker *et al.*, Hollow zeolite microspheres as a nest for enzymes: a new route to hybrid heterogeneous catalysts, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, p. 954-961.

[34] M. Van der Verren, V. Smeets, A. vander Straeten, C. Dupont-Gillain, D.P. Debecker, Hybrid chemoenzymatic heterogeneous catalyst prepared in one step from zeolite nanocrystals and enzyme-polyelectrolyte complexes, *Nanoscale Adv.*, **2021**, *3*, p. 1646-55.

[35] Solugen raises \$357 million for its 'chemienzymatic' approach, <https://cen.acs.org/environment/sustainability/Solugen-raises-357-million-chemienzymatic/99/web/2021/09?s=09>

Damien P. DEBECKER,

Professeur, Université catholique de Louvain (UCLouvain), Institute of Condensed Matter and Nanoscience (IMCN), Louvain-la-Neuve (Belgique).

Damien Debecker a reçu en 2020 le Prix Jeune chercheur de la division SCF Catalyse (DivCat).

* damien.debecker@uclouvain.be



"Made in Europe for the World" Oui, avec vos contributions !



Les journaux de Chemistry Europe*

* Chemistry Europe regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Analysis & Sensing
- Analytical Sciences Advances
- Chemistry - A European Journal
- Chemistry - Methods
- Electrochemical Science Advances
- EurJIC
- EurJOC



WILEY-VCH

- Batteries & Supercaps
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemSystemsChem
- ChemistryOpen
- ChemistrySelect
- ChemViews

Analytical and
Bioanalytical Chemistry

Springer

L'Actualité Chimique



Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications.