



Programme



Sponsor Platinum



Sponsor Gold



Sponsor Silver



	Mardi 6 juin	Mercredi 7 juin	Jeudi 8 juin	Vendredi 9 juin
09:00		Conférence d'introduction thème 3 : Moritz SCHREIBER	Conférence d'introduction thème 1 : Sebastien ROYER	OI-7 L. Jiang
09:30				OI-8 E. Moreno-Roman
10:00		OIII - 1 V. Gautier	OI-1 A. Madureira	OI-9 I. Hatoum
		OIII - 2 M. Grégoire	OI-2 G. Abdallah	<i>Pause</i>
10:30		OIII - 3 D. Rua Gonzalez	OI-3 A. Issa	OI-10 A. T. Fialho-Batista
11:00		<i>Pause</i>	<i>Pause</i>	OI-11 C. Ciotonea
11:30		OIII - 4 Y. Xie	OI-4 L. Riviere	Conclusions
12:00		OIII - 5 E. Kurchavova	OI-5 M. Obeid	
		OIII - 6 J. Gonzalez-Cobos	OI-6 F. Hanon	Distribution des paniers repas et départ
12:30		<i>Repas</i>	<i>Repas</i>	
13:00				
13:30	Conférence d'introduction thème 2 : Claude JOLIVALT	Remise des prix de la DivCat		
14:00				
14:30				
15:00				
15:30	OII-1 D. Edouard	Sorties		
	OII-2 A. Ranscht			
16:00	<i>Pause</i>			
16:30	OII-3 I. Bonnin			
	OII-4 F. Maugé			
17:00	Présentations des exposants			
17:30	Sessions de posters			
18:00				
18:30				
18:30	Conférence d'ouverture			
19:00	Cocktail de bienvenue - Bière artisanale			
19:30	Dîner	Dîner	Dîner de "Gala"	
20:00				

Mardi 6 juin

15h30 **Accueil des participants**

18h00 **Conférence d'ouverture**

Éric FRANÇOIS

Lyse pas cata !

(Explication du procédé de la fabrication de la bière)

19h00 **Cocktail de bienvenue - Bière artisanale**

19h30 **Dîner**

Mercredi 7 juin

Thème Énergies alternatives (H₂, CO₂, ...)

09h00 **Conférence d'introduction**

Moritz SCHREIBER

TotalEnergies

Industrial development of electrochemical CO₂ conversion to ethylene

09h50 **Élaboration de matériaux multifonctionnels : application à l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol et DME**

Vincent GAUTIER^{1,2,3}, Audrey HERTZ², Albin CHAISE¹, Anne-Cécile ROGER³

¹CEA, DRT, LITEN, DTCH, Univ Grenoble Alpes, Grenoble, France

²CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

³Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France

10h10 **Étude de l'impact du rapport Ni⁰/Ni²⁺ de catalyseurs ex-phylosilicates sur les performances pour la réaction de méthanation du CO₂**

Manon GRÉGOIRE¹, Carmen CIOTONEA^{1,2}, Sébastien ROYER², Sharad GUPTA¹, Edmond ABI-AAD¹, Christophe POUPIN¹

¹Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

²Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

10h30 **CO₂ hydrogenation to methanol: effect of the CuO content in CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst synthesized by microfluidic method**

Diego Rua GONZALEZ¹, Ksenia PARKHOMENKO¹, Anne-Cécile ROGER¹

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France

10h50 **Pause**

11h20 **Electrosynthesis of Amorphous/Nanocrystalline Ni-Co Alloys from Ionic Liquid for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction**

Yuelin XIE¹, Vincent VIVIER¹, Mireille TURMINE¹

¹Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

11h40 **A new concept of a proton battery based on protic ionic liquid**

Ekaterina KURCHAVOVA¹, Julie CHAN², Junxian ZHANG², Fermin CUEVAS², Mickaël MATEOS², Judith MONNIER², Vincent VIVIER¹, Mireille TURMINE¹

¹Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

²Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS, Université Paris Est Créteil, Thiais, France

12h00 **Étude des anodes à base de Pt pour les piles à combustible directes à isopropanol**

Jesús GONZALEZ-COBOS¹, Mathias FULCHIRON¹, Essyllt LOUARN¹, Antoinette BOREAVE¹, Valérie MEILLE¹, Mathieu PREVOT¹, Philippe VERNOUX¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

Repas

Thème : Catalyse hybride ou multifonctionnelle (enzymatique, ...)

14h00 **Conférence d'introduction**

Claude JOLIVALT

Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

La biocatalyse comme outil vers une chimie plus verte

14h50 **Versatiles catalyseurs structurés bio-inspirés et leurs applications**

David EDOUARD¹, Mathis LARRIEU¹, Mohamad FAYAD¹, Laura BIRBA¹, Louis LEFEBVRE¹

¹Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), Équipe M²AGIC², CNRS, CPE Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

15h10 **Heterogenization of polyoxometalates on cationic organic polymers for photocatalytic application**

Alisa RANSCHT¹, Florian M. WISSER², Elsje Alessandra QUADRELLI¹, Jérôme CANIVET¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²ECRC, Universität Erlangen, Egerlandstr. 3, 91058, Erlangen, Germany

15h30 **Pause**

16h00 Kinetic study of lignocellulosic biomass transformation into glycols

Isaline BONNIN¹, Firat GOC², Franck RATABOUL², Noémie PERRET², Léa VILCOQ¹, Clémence NIKITINE¹

¹Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), CNRS, CPE Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

16h20 Production de dihydrogène par voie électrocatalytique : optimisation de la préparation de MoS₂ supporté sur TiO₂

Limor BEN NEON¹, Françoise MAUGE¹, Laetitia DUBAU², Keyla TEIXEIRA SANTOS², Laetitia OLIVIERO^{1*}

¹Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), CNRS, ENSICAEN, Caen, France

²Laboratoire Electrochimie et physicochimie des matériaux et des interfaces (LEMPI), CNRS, Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, Grenoble INP, Grenoble, France

16h40 Présentations des exposants

17h40 Session posters

19h30 Dîner

Jeudi 8 juin

Thème : Préparation et caractérisation de catalyseurs

09h00 Conférence d'introduction

Sébastien ROYER

Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

Pérovskites pour les réactions d'oxydation à basse température

09h50 Catalytic Hydrogenation of derived-vegetable oils using ion-exchange resin-supported ruthenium nanoparticles

Antonio MADUREIRA¹, Sébastien NOËL¹, Bastien LÉGER¹, Nicolas KANIA¹, Michel FERREIRA¹, Anne PONCHEL¹, Éric MONFLIER¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

10h10 Nitric-acid treated Ce modified birnessite-type MnO₂ design for ozone decomposition at low temperature: Effect of co-pollutants and water

Grâce ABDALLAH^{1,2}, Rim BITAR², Savita Kaliya Pernumal VEERAPANDIAN², Jean-Marc GIRAUDON¹, Nathalie DE GEYTER², Rino MORENT² and Jean-François LAMONIER¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Research Unit Plasma Technology (RUPT), Department of Applied Physics, Faculty of Engineering and Architecture, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41 (B4), 9000 Ghent, Belgium

10h30 Contrôle des propriétés acido-basiques des silicates métalliques comme catalyseurs pour les réactions de transestérification

Albert ISSA^{1,2,3}, François PAYAN¹, Guillaume LAUGEL¹, Thomas ONFROY¹, Jean-François HOICHEPIED^{2,3}, Hélène LAURON PERNOT¹

¹Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

²Unité de Chimie et Procédés (UCP), Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA), Institut Polytechnique de Paris, Palaiseau, France.

³MINES ParisTech, PSL Université Centre des Matériaux (CMAT), CNRS, Evry, France

10h50 Pause

11h20 Craquage du chlorure de méthyle et formation de coke dans la synthèse des méthylchlorosilanes

Lucie RIVIERE¹, Eugénie BLASER², Michel HUET², Cécile ROSIER², Christophe GEANTET¹, Stéphane LORIDANT¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²Elkem Silicones France, 9 rue Specia, 69190 Saint Fons, France

11h40 Influence des ultrasons sur les oxydes mixtes préparés par voie hydroxydes doubles lamellaires

Michel OBEID^{1,2}, Christophe POUPIN¹, Madona LABAKI², Samer AOUD³, François DELATTRE¹, Eric M. GAIGNEAUX⁴, Josefine SCHNEE⁵, Edmond ABI-AAD¹

¹Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

²Laboratoire de Chimie-Physique des matériaux (LCPM), Faculté des Sciences, Université Libanaise, Fanar, Liban

³Département de Chimie, Faculté des Arts et des Sciences, Université de Balamand, Koura, Liban

⁴Institut de la matière condensée et des nanosciences (IMCN), Chimie moléculaire, matériaux et catalyse (MOST) Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

⁵Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Paris, France

12h00 Synthèse de catalyseurs hétérogènes par plasma glidarc

Fanny HANON¹, Eric M. GAIGNEAUX¹

¹Institut de la matière condensée et des nanosciences (IMCN), Chimie moléculaire, matériaux et catalyse (MOST) Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

Repas

13h15 Remise des Prix DivCat

15h45 Sorties

19h30 Dîner de « Gala »

Vendredi 9 juin

Thème : Préparation et caractérisation de catalyseurs (suite)

09h00 Differential evolution driven algorithm to demodulated signal back- transformation from phase domain to time domain

Lei JIANG¹, Valérie BRIOIS², Anthony BEAUVOIS², Asma TOUGERTI¹, Sylvain CRISTOL¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

09h20 In-situ DRIFTS characterization of MnOx-supported on SBA-15 and MCM-41 silicas catalysts for a competitive VOCs mixture oxidation

Eddy-Jonatan MORENO-ROMAN¹, Jesús GONZALES-COBOS¹, Nolven GUILHAUME¹, Sonia GIL¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

09h40 Identifying the true role of hydrogen-carbonate species in CO oxidation over Pd/Al₂O₃ using SSITKA-IR technique

Ibrahim HATOUM¹, Mélissandre RICHARD¹, Christophe DUJARDIN¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

10h00 Pause

10h20 Localisation et proximité spatiale des hydroxyles sur les cristallites d'alumine-gamma : le rôle des arêtes

Ana T. F. BATISTA¹, Thomas PIGEON¹, Jordan MEYET¹, Dorothea WISSER^{1,2}, Mickael RIVALLAN¹, David GAJAN², Leonor CATITA¹, Fabrice DIEHL¹, Anne-Sophie GAY¹, Céline CHIZALLET¹, Anne LESAGE², Pascal RAYBAUD^{1,3}

¹IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize, France

²Université de Lyon, CNRS, ENS Lyon, Université Lyon 1, Centre de RMN à hauts champs de Lyon, UMR 5082, 5 rue de la Doua, Villeurbanne, 69100, France

³ENS Lyon, CNRS, Laboratoire de Chimie UMR 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon, France

10h40 Spatial controlled distribution of Nickel active site toward selective conversion of m-Cresol in the HDO reaction

Carmen CIOTONEA¹, Camila A. TELES², Jean-Marc CLACENS², Anthony LEVALANT², Frédéric RICHARD², Sebastien ROYER³

¹Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

²Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS, Université de Poitiers, Poitiers, France

³Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

11h00 Conclusions

11h45 **Distribution des paniers repas et départ**

PI-1 Synthèse et caractérisation de catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde mixte de cérium et zirconium

Ayoub AKEF^{1,2}, Valérie TSCHAMBER¹, Fatima AMMARI², Nabila ZOUAOUI-MAHZOUL¹, Julie SCHOBING¹, Meriem CHENOUF²

¹Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE), Université de Haute Alsace, 3bis Rue Alfred Werner, 68093, Mulhouse, France.

²Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), Université Ferhat Abbas Sétif1, Campus El Bez, 19000, Sétif, Algérie.

PI-2 Cellulose conversion to glycols over DUT-8(Ni) derived nickel- tungsten/carbons

Joseph BOULOS¹, Firat GOC², Noémie PERRET², Franck RATABOUL², Jérémy DHAINAUT¹, Sébastien ROYER¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

PI-3 Effets de la substitution Cu-Mn sur la production d'hydrogène à partir d'éthanol par cycle d'oxydo-réduction de ferrites

Olena VOZNIUK^{1,2}, Thomas CACCIAGUERRA¹, Nathalie TANCHOUX¹, Stefania ALBONETTI², Lorenzo STIEVANO¹, Jean-Marc M. MILLET³, Nicolas BION⁴, Francesco DI RENZO¹, Fabrizio CAVANI²

¹Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), CNRS, ENSCM, Univ. Montpellier, Montpellier, France

²Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna, 40136 Bologna, Italie

³Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

⁴Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS, Université de Poitiers, Poitiers, France

PI-4 Exsolution rédox de nanoparticules de Fe et Ni sur une pérovskite pour la réaction de gaz à l'eau

Lucas DIOT¹, Elizabeth VERA¹, Sonia GIL¹, Philippe VERNOUX¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

PI-5 Valorization of glucose/cellulose into glucuronic acid by oxidation in the liquid phase

Maher ELHALLAL¹, Vitaly V. ORDOMSKI¹, Robert WOJCIESZAK¹, Mickael CAPRON¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

PI-6 Beneficial effect of W incorporation in supported Mo based catalysts for the HDO of m-cresol

Bertha FARAH¹, Carole LAMONIER¹, Christine LANCELOT¹, Pascal BLANCHARD¹, Frédéric RICHARD²

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS, Université de Poitiers, Poitiers, France

PI-7 First steps towards the development of novel all-zeolite core-shell materials for NOx removal from hybrid vehicles

Brenda Roberta Silveira DE ARAUJO¹, Angel CARAVACA¹, Sonia GIL¹

¹Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

PI-8 Catalyseurs de couplage oxydant du méthane pour une mise en œuvre au sein d'un électrolyseur haute température

Morvan GUILLON¹, Anne-Cécile ROGER¹, Ksenia PARKHOMENKO¹, Arnaud DANDRE², Cyril AYMONTIER², Gilles PHILIPPOT²

¹*Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France*

²*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, UMR 5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600, Pessac, France*

PI-9 Dégradation photo-catalytique de cristal violet en présence des catalyseurs à base d'argile modifiée type X wt% M_xO_y-Argile (M : Ti et Zn ; x = 5 et 15%)

Driss LAHCENE¹, Brahim ZAHRAOUI¹, Messaoudi Zakarya AYOUB¹, Asma BEHILIL^{1,2}, Abdelkader BADRI¹ and Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM³

¹*Laboratory of Chemistry and Environmental Science, Faculty of exacts Sciences, University TAHRI Mohamed of Bechar, BP 417 Road Kenadsa Bechar 08000, Algeria.*

²*Faculty of sciences and technology, university Ahmed Draia, Adrar 01000, Algeria*

³*Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University A. Belkaid of Tlemcen, B.P. 119 Tlemcen 13000, Algeria*

PI-10 Ajustement de la taille des pores pour l'encapsulation de catalyseurs homogènes de désoxydéshydratation

Alixandre Magerat¹, Eric GAIGNEAUX¹, Sophie HERMANS¹

¹*Institut des Nanosciences et de la Matière Condensée, Université catholique de Louvain, Place Louis Pasteur, 1 – 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

PI-11 Synthesis and Characterization of Keggin Type Vanadophosphomolybdate

Lynda MOUHEB¹, Leila DERMECHE^{1,2}, Nadine ESSAYEM³ and Cherifa RABIA²

¹*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, (UMMTO), 15000 Tizi-Ouzou, Algérie.*

²*Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, BP32, El-Alia, 16111Bab- Ezzouar, Alger, Algérie*

³*Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France*

PI-12 New ZrO₂-CeO₂ mesoporous material applied for VOCs oxidation

Bénédicte LEBEAU^{1,2}, Laure MICHELIN^{1,2}, Ludovic JOSIEN^{1,2}, Loïc VIDAL^{1,2}, Florian JONAS⁴, Jean-Luc BLIN⁴, Christophe POUPIN³, Renaud COUSIN³, Stéphane SIFFERT³

¹*IS2M UMR 7361, Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, F-68100 Mulhouse, France*

²*Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France*

³*Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France*

⁴*L2CM ; Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France*

PI-13 Oxydes mixtes à base de Manganèse et Cobalt par voie HDL : application à l'oxydation catalytique de l'éthanol

Mariebelte TANNOUS¹, Christophe POUPIN¹, Lucette TIDAHY¹, Stéphane SIFFERT¹, Renaud COUSIN¹

¹*Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France*

PI-14 Synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules de Fe-Ni supportées sur SBA-15. Application à la production d'aromatiques par HDO

Roger DEPLAZES¹, Camila Abreu TELES², Carmen CIOTONEA³, Frédéric RICHARD², Nadia CANILHO⁴, Sébastien ROYER¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

²Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), CNRS, Université de Poitiers, Poitiers, France

³Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

⁴Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS UMR 7019, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, 54506 Nancy, France

PI-15 Préparation, caractérisation et activité photo-catalytique de catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et de chrome supportés sur l'argile

Brahim ZAHRAOUI¹, Zakarya Ayoub MESSAOUDI², Driss LAHCENE¹, Tahar BENAÏSSA², Abdelhak MAAZOUZI¹, and Abdelkader BADRI¹

¹Laboratory of Chemistry and Environmental Science, Faculty of exacts Sciences, University Tahri Mohamed of Bechar, Algeria

²Laboratory of Physicochemical Studies. University Dr. Moulay Tahar, Saida, Algeria.

PIII-1 Lit sorbant/catalyseur pour une production de méthanol améliorée

François BIHL¹, Anne-Cécile ROGER¹, Benoît LOUIS¹

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France

PIII-2 Effet de l'addition de lanthane et de cérium aux catalyseurs NiMgAl appliqués au reformage à sec du méthane

Muriel CHAGHOURI¹, Lucette HAINGOMALALA TIDAHY¹, Cedric GENNEQUIN¹, Edmond ABI-AAD¹

¹Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France

PIII-3 H₂-rich syngas production by enhanced sorption steam reforming of tar from biomass gasification

Arno LALAUT^{1,2}, Claire COURSON¹, Katia GALLUCCI²

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France

²Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione e di economia, via G. Gronchi 18, Nucleo Industriale di Pile, 67100 L'Aquila, ITALY

PIII-4 Spinelles ferrites non-stœchiométrique (Co_xFe_{3-x}O₄ et Mn_xFe_{3-x}O₄) pour la réaction d'oxydation du méthane

Amaury DECOSTER¹, Fabien DHAINAUT¹, Pascal GRANGER¹

Unité de Catalyse et Chimie du solide (UCCS), CNRS, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq, France

PIII-5 A multi-scale study of a homemade copper-based catalyst (CuO/ZnO/ZrO₂) for CO₂ hydrogenation to methanol

Rania DJETTENE¹, Valentin L'HOSPITAL², Lionel DUBOIS¹, Ksenia PARKHOMENKO², Diane THOMAS¹, Anne-Cécile ROGER², Guy DE WEIRELD¹

¹Chemistry and Material science department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, 7000 Mons, Belgium

²Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, Strasbourg, France

PIII-6 Traitement catalytique des émissions polluantes issues de la combustion du bois

Caroline PARIS¹, Stéphane SIFFERT¹, Christophe POUPIN¹, Lucette TIDAHY¹, Renaud COUSIN*¹

¹*Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), CNRS, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, France*



JULY 14 - 19, 2024

**International Congress
on Catalysis
LYON • FRANCE**

www.icc2024.org

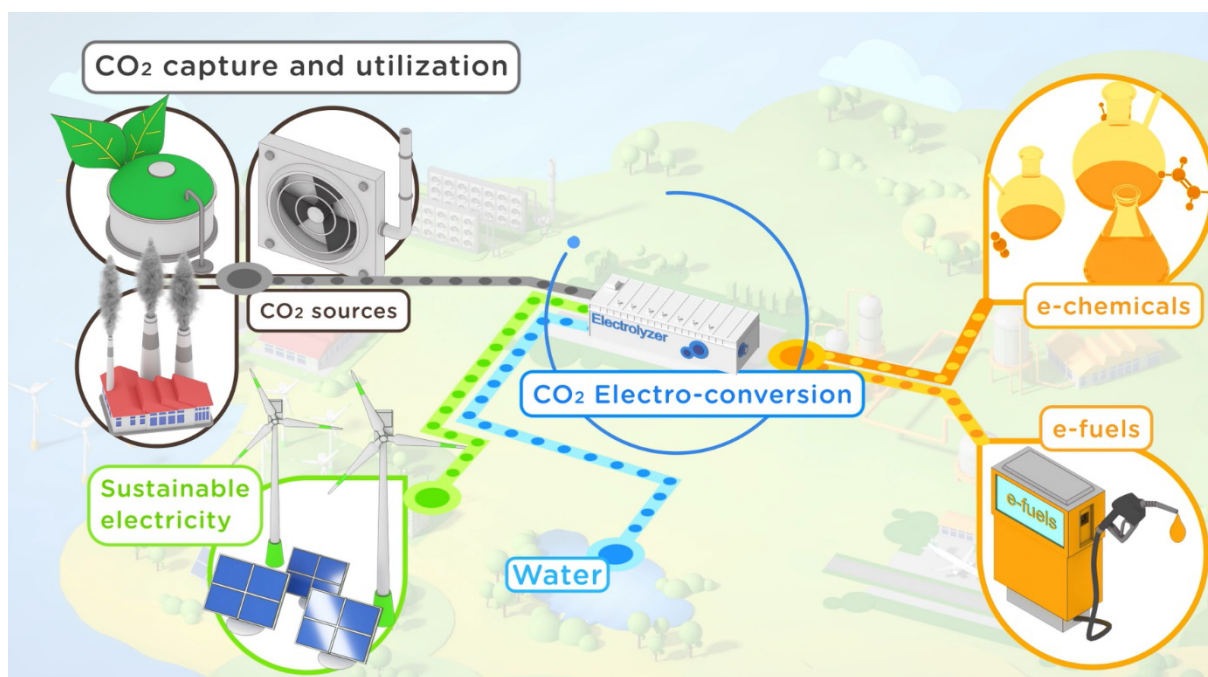
Conférences plénières

Industrial CO₂ electroreduction to ethylene for synthetic aviation fuel production: Remaining main technical challenges

Moritz W. SCHREIBER

TotalEnergies

The European Union plans to introduce minimum blending targets for synthetic aviation fuels by 2030. Among pathways to convert CO₂ into synthetic aviation fuel, electrochemical CO₂ conversion is a promising technology to produce ethylene for further conversion to synthetic aviation fuels. In recent years, important breakthroughs were made on the productivity and selectivity of the electrochemical CO₂ conversion to ethylene [1, 2]. The remaining main technical challenges to overcome before industrialization are the energy efficiency of the electrolyzer and the stability of the cathode catalyst gas-diffusion-electrode assembly [3]. Although energy efficiencies of CO₂ electroreduction to ethylene are however still much lower to-date, it is expected that there is the potential to significantly increase the energy efficiency approaching these of water electrolyzers [4]. The cell voltage has typically the most impact on the energy efficiency. Typical contributions to the cell voltage and perspectives how to reduce it will be presented in this presentation. Next to a high energy efficiency, long-term stability of the electrolyzer system approaching the stability of water electrolyzers (60,000–90,000 h) is required for competitive industrial operation. Typical deactivation mechanisms and approaches to accelerated aging will be presented in this presentation.



[1] C.-T. Dinh et al., CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science* **360**, 783–787 (2018).

[2] H. P. Duong, M. W. Schreiber, M. Fontecave et al., Highly Selective Copper-Based Catalysts for Electrochemical Conversion of Carbon Monoxide to Ethylene Using a Gas-Fed Flow Electrolyzer. *ACS Catal.* **12**, 16, 10285–10293 (2022)

[3] M. W. Schreiber, Industrial CO₂ electroreduction to ethylene: Remaining main technical challenges. *Curr Opin Electrochem.* Invited article to appear.

[4] J. Sisler, M. W. Schreiber, E. H. Sargent et al., Ethylene Electrosynthesis: A Comparative Techno-economic Analysis of Alkaline vs Membrane Electrode Assembly vs CO₂–CO–C₂H₄ Tandems. *ACS Energy Lett.* **6**, 3, 997–1002 (2021).

Pérovskites pour les réactions d'oxydation à basse température

Sébastien ROYER

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France ; * sebastien.royer@univ-lille.fr

Introduction

Les pérovskites sont utilisées en catalyse hétérogène depuis les années 1970, avec des activités remarquables rapportées pour des manganites pour l'oxydation d'hydrocarbures, du CO, et la réduction du NO.^{1,2} Rapidement, les formulations à base de cobalt et de manganèse (en position B), avec un lanthanide (en position A), ont été identifiées comme des phases appropriées en raison de la réductibilité du Co(+III) et du Mn(+IV), permettant aux réactions d'oxydoréduction de se produire à relativement basse température. Lorsque la réaction a lieu à basse température (un exemple classique est l'oxydation du CO), on s'attend à ce que le mécanisme d'oxydation n'implique que des sites redox de surface (température trop basse pour activer la réductibilité des cations du réseau). Lorsque la réaction se produit à haute température (comme pour l'oxydation du CH₄), l'ensemble du réseau de la pérovskite est susceptible de fournir des oxygènes actifs, la diffusion de l'oxygène du réseau vers la surface étant alors possible grâce au changement de valence du cation B et à la présence de lacunes anioniques dans le matériau.¹ Compte tenu de la surface limitée exposée par les pérovskites, et en gardant à l'esprit les différents mécanismes d'oxydation exposés précédemment, les pérovskites semblent donc plus adaptés aux réactions se déroulant à température intermédiaire et haute.

Contenu de la présentation

Différentes approches ont été explorées afin de promouvoir la réactivité des pérovskites à basse température, et proposer des formulations capables de réaliser des réactions d'oxydation en dessous de 200°C en phase gazeuse, ou éventuellement être actives dans des procédés d'oxydation avancés en phase liquide (AOPs). Des voies de synthèse ont ainsi été développées pour stabiliser des pérovskites nanocristallines, ces dernières étant bien plus réactives que leurs homologues massiques. Des progrès significatifs ont également été réalisés en appliquant des substitutions rationnelles en position A ou B pour améliorer les propriétés redox à basse température (Figure 1).³ La présentation couvrira les aspects suivants :

- Une introduction sur quelques modes de synthèses.
- La description des caractéristiques importantes de la surface et du réseau de la pérovskite pour réaliser des réactions à basse température.
- La présentation des propriétés de pérovskites $A_{1-x}BO_{3-\delta}$ (non stœchiométriques) et $A_{1-x}A'_xB O_{3-\delta}$ (substituées) pour l'oxydation à basse température de COVs.

Références

1. S. Royer et al., Chem. Rev., 114, 10292-10368, (2014).
2. W.F. Libby, Science, 171, 499-500, (1971) ; R.J.H. Voorhoeve et al., Science, 177, 353-354, (1972) ; R.J.H. Voorhoeve et al., Science, 180, 62-64, (1973).
3. Xu et al., App. Catal. B : Env., 287, 119955, (2021).

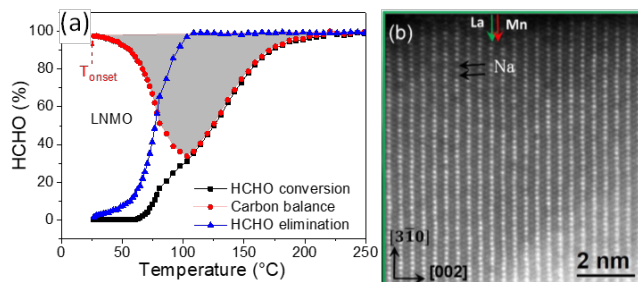


Figure 1. (a) HCHO elimination over $La_{0.8}Na_{0.2}MnO_3$ (100 ppm of HCHO in 20%O₂-N₂ flow) (b) HR HAADF images after HCHO stability test in anhydrous environment (image in the [310] zone axis; atomic rows with highest intensity La columns (green arrow), lower intensity rows Mn columns (red arrow); black arrows places of mixed atomic columns with mixed Na/La character. [3])

Conférences Prix DivCat

Development of nitrides and carbides for hydrogenation reactions in liquid phase

Noémie Perret¹

¹ *Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Villeurbanne, France*

There is a growing demand on the development of sustainable feedstock. Technology and market assessments have pointed out the interest of a selection of platform chemicals such as succinic acid and furfural. The direct valorization of lignocellulosic biomass is also of great interest. The transformations of these molecules to value added chemicals require new heterogeneous catalysts that exhibit high activities, selectivities and stabilities in liquid phase. The most effective catalysts for hydrogenation reactions usually contain a noble metal (Rh, Pd, Pt, Ru). Due to their price and limited availability, it would be interesting to develop non-noble metal catalysts.

Nitrides and carbides are obtained by interstitial incorporation of nitrogen and carbon into the lattice of the metal (e.g. Mo, W) resulting in modification of electron density. These materials display interesting properties such as good thermal and chemical stability and high hardness. It has been shown that they can exhibit similar catalytic activity and distinct selectivity response compared to conventional metal catalysts [1]. These materials have been commonly used as bulk or supported catalysts in gas phase reactions; there are also more recent reports on liquid phase catalytic applications. The nature of the active sites is still under debate, depending on the reaction. Nevertheless, there is a general consensus that the active sites are associated with the metal atoms and/or nitrogen and carbon deficient sites. A well-known method for their preparations is the temperature programmed reduction-nitridation and carburization by gas-solid reaction.

I will present an overview of some of my research focusing on the development of nitrides and carbides for hydrogenation reactions in liquid phase. First, I will present a study focusing on TiO₂-supported molybdenum carbide as active catalyst for the hydrogenation of succinic acid. Then, I will give new insight into the mechanism of formation of molybdenum nitride and their application in the hydrogenation of furfural. Finally, the presentation will include recent results obtained on cellulose transformation into glycols over carbon supported tungsten carbides.

[1] S.T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996.

FROM COORDINATION CHEMISTRY TO CATALYSIS : RATIONAL DESIGN OF NEW IRON NON-INNOCENT COMPLEXES

Guillaume LEFEVRE

CNRS, Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris – France
guillaume.lefevre@chimieparistech.psl.eu, <https://lefevreresearchgroup.com/>

Summary: Weak-field N-based ligands such as 1,10-phenanthrolines or 2,2'-bipyridines are ubiquitous in iron coordination chemistry, yielding well-known Fe^{II} and Fe^{III} complexes. However, much less is known regarding the coordination chemistry of analogous complexes with similar ligands associated to lower oxidation states, e.g. Fe⁰ or Fe^I. The related complexes are highly unstable, the non-innocence of those weak-field ligands allowing easy electron-transfer processes within the ligand (Figure 1, top) leading to decomposition paths.^[1]

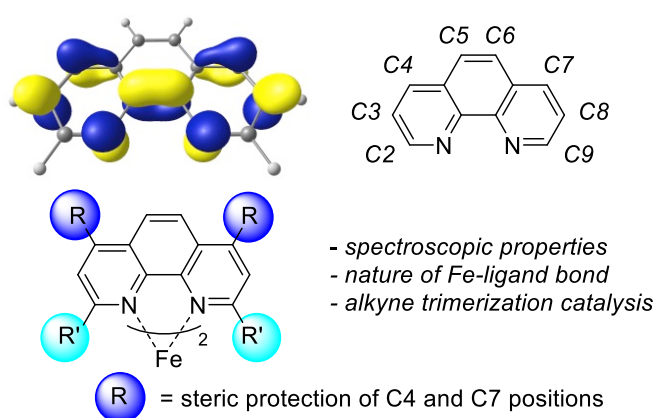


Fig. 1 (top) LUMO+1 level of 1,10-phen; (bottom) steric protection of electron transfer in new (N,N)₂Fe species discussed in this work.

To circumvent this matter and adapt this family of cheap and commercially available ligands to a context of sustainable catalysis, we investigated more closely their coordination chemistry with low iron oxidation states, thus reaching a rational design of the catalytic platform.

We demonstrated that the use of modified phenanthrolines (N,N) involving sterically hindered groups at the C₄ and C₇ positions strongly stabilizes new neutral complexes (N,N)₂Fe, which were structurally characterized. A thorough investigation by Mössbauer spectroscopy, SQUID magnetometry and Magnetic Circular Dichroism (MCD) clearly shows a non-innocent behavior of the (N,N) ligand, the steric

pressure at the C₄ / C₇ positions protecting the excess of electronic density brought by iron-to-ligand backbonding (Figure 1, bottom). A remarkable consequence of this steric blocking is the subsequent enhanced thermal and temporal stabilities of (N,N)₂Fe in solution. Catalytic applications will be discussed, including promising performances of this complex as a cheap and non-toxic catalyst for [2+2+2] alkyne cyclotrimerization.^[2]

1. For classic examples of stable non-innocent iron complexes, see Bart, S. C.; Chlopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 42, 13901-13912 and Doll, J. S.; Eichelmann, R.; Hertwig, L. E.; Bender, T.; Kohler, V. J.; Bill, E.; Wadepohl, H.; Rosca, D.-A. *ACS Catalysis*, **2021**, *11*, 9, 5593-5600.

2. Féo, M.; Bakas, N. J.; Radovic, A.; Parisot, W.; Clisson, A.; Chamoreau, L.-M.; Haddad, M.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Neidig, M. L.*; Lefèvre, G.* *ACS Catal.* **2023**, *13*, 4882–4893.

Recherche de nouvelles technologies pour la conversion de composés biosourcés en produits chimiques de spécialité

François Jerome¹

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, Université de Poitiers, CNRS, ENSI-Poitiers, Bat B1, 1 rue Marcel Doré, 86073 Poitiers, France.

Avec la prise de conscience de l'impact de notre société sur le réchauffement climatique, une impulsion forte a été donnée à la « defossilisation » de l'industrie. Plusieurs options sont actuellement à l'étude comme la capture et le stockage du CO₂, l'électrification des procédés, le recyclage, le développement de réactions et de procédés toujours plus économes en ressources et en énergie, et la substitution du carbone fossile par du carbone renouvelable (biomasse, carbone recyclé).

La chimie s'est développée sur l'utilisation du carbone fossile pour lequel elle a su développer au fur et à mesure des années des réactions et procédés extrêmement performants en termes de sélectivité, productivité, transfert de chaleur/matière, etc. La transition écologique de notre société nécessite du temps car il est désormais nécessaire de repenser fondamentalement la manière dont un substrat est activé et converti. L'émergence d'une chimie dite « éco-conçue » nécessite un rapprochement fort entre académique et industriel, et cela dès l'amont des projets.

Au travers de différents partenariats public-privé dans le domaine de chimie biosourcée, nous illustrerons comment une problématique très appliquée, de coût par exemple, génère derrière des verrous scientifiques de premiers plans. En particulier, cet exposé s'articulera autour de la recherche de nouvelles technologies pour la synthèse de composés aromatiques renouvelables,^[1] pour l'activation et la conversion catalytique de la cellulose en tensioactifs d'intérêt.^[2] Nous aborderons également le développement des ultrasons hautes fréquences pour réaliser l'hydrogénation d'alcènes en utilisant directement NH₃ comme agent réducteur.^[3] Plus généralement, nous tenterons de montrer que l'électrification de la chimie permet de revisiter de nouvelles technologies, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles sources d'innovation.

[1] a) I. Scodeller, S. Mansouri, D. Morvan, E. Muller, K. de Oliveira Vigier, R. Wischert, F. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), 10510-10514; b) I. Scodeller, K. De Oliveira Vigier, E. Muller, C. Ma, F. Guégan, R. Wischert, F. Jérôme, *ChemSusChem*, 14 (2021), 313-323

[2] A. Karam, K. De Oliveira Vigier, S. Marinkovic, B. Estrine, C. Oldani, F. Jérôme, *ChemSusChem*, 10 (2017), 3604–3610.

[3] a) A. Humblot, L. Grimaud, A. Allavena, P. N. Amaniampong, K. De Oliveira Vigier, T. Chave, S. Streiff, F. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021), 25230-25234; b) A. Humblot, T. Chave, P. N. Amaniampong, S. Streiff, F. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61 (2022), e202212719

Rôle du support dans les processus physico- chimiques d'imprégnation des catalyseurs d'hydrotraitement additivés

Teddy Roy^{1,2}, Thibaut Corre², Olivier Delpoux², Gerhard Pirngruber², Grégory Lefèvre¹

¹Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France

²IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize (France)

La première étape de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement est l'imprégnation du support (γ - Al_2O_3) avec une solution de précurseur(s) métallique(s) notamment du molybdène et du cobalt. Cette étape semble clé puisqu'à ce stade sont fixées la dispersion initiale des précurseurs métalliques, leur structure chimique et leur interaction avec le support [1]. Cependant, les travaux spécifiques sur le rôle de la chimie de surface, sa réactivité et son interaction avec les précurseurs métalliques sont peu nombreux dans la littérature. De plus, l'augmentation de la complexité des formulations des catalyseurs par la présence de promoteur et l'ajout d'additifs rend difficile sa rationalisation. Les travaux de cette thèse ont pour objectif de décrire le rôle que joue la chimie de surface du support dans les processus physico-chimiques lors de l'imprégnation et d'évaluer son importance dans l'activité catalytique finale.

A cette fin, la chimie de surface du support a été modifiée par ajout d'une monocouche d'un additif inorganique (phosphore) ou organique (acide malonique et triéthylène glycol). Une approche multi-techniques, couplant caractérisations expérimentales (spectroscopie infrarouge et mesure de zétamétrie) et modélisation (PHREEQC) est développée dans le cas du phosphore et de l'acide malonique (Figure 1) afin de déterminer les sites de surface de l'alumine impliqués et les modes d'interaction de l'agent modificateur (nature de liaison et denticité) [2].

Ensuite, l'impact de la chimie de surface sur les interactions précurseurs-support sont étudiées en imprégnant des solutions de précurseurs métalliques de complexité croissante (Mo, CoMo et CoMoP) comme l'illustre la Figure 1. Pour ce faire, une approche qualitative (spectroscopie Raman) et quantitative (désorption des catalyseurs) est développée. L'impact de la chimie de surface sur l'activité catalytique finale est évaluée sur la réaction modèle d'hydrodésulfuration du 4-méthylthiophène (4-mDBT).

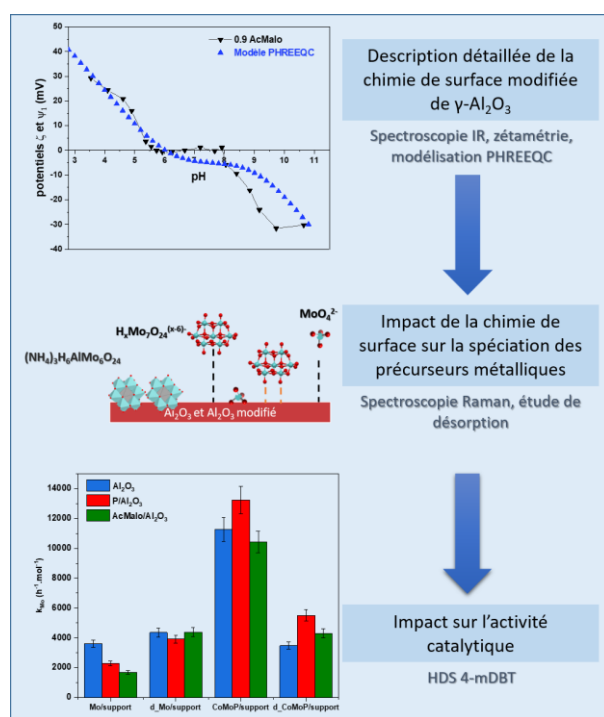


Figure 1 : Stratégie de recherche en trois axes et méthodes développées : Description détaillée de la chimie de surface modifiée, son impact sur la spéciation des espèces molybdéniques et son impact sur l'activité catalytique.

Les résultats obtenus montrent que les additifs pré-imprégnés jouent un rôle principalement sur la dissolution du support et sur l'interaction avec les espèces molybdéniques faiblement adsorbées. La chimie de surface impacte majoritairement la proportion des espèces molybdéniques de surface plus que leur nature. Par ailleurs, la formation d'un complexe entre acide malonique et cobalt a été mise en évidence. La préparation des catalyseurs CoMoP/support avec la voie utilisant des hétéropolyanions (phosphomolybdates) montre l'importance de la nature de l'additif et de sa teneur pour le maintien de ces précurseurs. Au final, le seul gain catalytique observé concerne les supports modifiés où les hétéropolyanions sont conservés montrant leur rôle majeur sur l'activité.

[1] Bourikas, K. et al. ; *Catalysis. Reviews. - Sci. Eng.* **2006**, 48 (4), 363–444

[2] Roy, T. et al. ; *Colloids and Surfaces A*, **2022**, 634, 127923

Communications orales

Thème : Préparation et caractérisation de catalyseurs

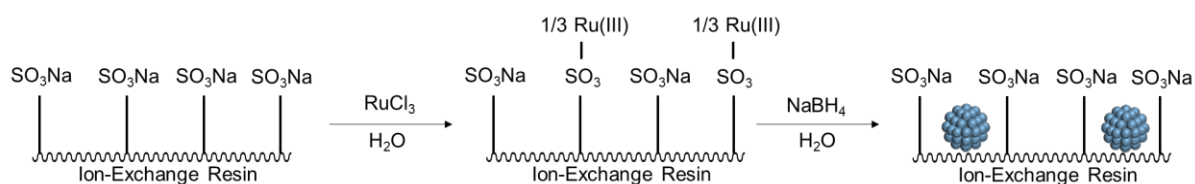
Catalytic Hydrogenation of derived-vegetable oils using ion-exchange resin-supported ruthenium nanoparticles

Antonio Madureira¹, Sébastien Noël¹, Bastien Léger¹, Nicolas Kania¹, Michel Ferreira¹, Anne Ponchel¹, Éric Monflier¹

¹ *Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), Univ. Artois, CNRS, Centrale Lille, Univ. Lille, UMR 8181, rue Jean Souvraz, SP 18, 62300 Lens, France.*

The catalytic hydrogenation of derived-vegetable oils such as fatty acid methyl esters has a great interest for biofuels production [1] and food industries [2]. In order to ensure higher catalyst stability and easier recovery, the immobilization of metal nanoparticles on a solid support has been considered. Several inorganic and organic supports were already reported, such as silica [3], zeolites [4] and activated carbon [5]. Herein, we report for the first time the catalytic activity of ion-exchange resin-supported ruthenium nanoparticles in the hydrogenation of derived-vegetable oils [6].

The supported catalyst was prepared following a simple two-step method, i.e. wetness impregnation of the ruthenium salt followed by its chemical reduction (Scheme 1). The catalyst was fully characterized by thermal, spectroscopic and microscopic techniques (TGA, ICP, EDS, TEM, SEM and OM).



Scheme 1 : Preparation method of ion-exchange resin-supported ruthenium nanoparticles

The catalyst activity was firstly evaluated in the hydrogenation of methyl undecenoate in heptane under mild batch conditions (10 bar H₂, 30°C). Higher activities were obtained by using water as resin swelling solvent. Moreover, catalyst activity showed to be strongly dependent on the amount of water and was optimal for an amount of water close to the resin porous volume.

The recyclability of the catalytic system was also evaluated under the same reaction conditions. Several physicochemical analyses were carried out during the recycling study. No significant metal leaching nor nanoparticles agglomeration were observed after seven runs, which confirmed the catalyst robustness. Nevertheless, its activity showed to be highly sensitive to the water amount inside the resin along recycling tests. The progressive loss of water, confirmed by the bead size decrease, was responsible for the activity loss. This limitation could be addressed by adapting the recycling procedure towards a better control of the resin swelling and by the addition of mass transfer additives such as cyclodextrins.

Finally, the robust and easy prepared catalyst showed to be strongly active for the hydrogenation of more challenging substrates as vegetable oil-based compounds and their derived-fatty acid methyl esters under mild conditions.

[1] A. Anwar, A. Garforth, *Fuel* 173 (2016) 189–208

[2] A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 5220 – 5226

[3] F. Zaccaria, R. Psaro, N Ravasio, *Green Chem.* 11 (2009) 462–465

[4] J. Van Aelst, A. Philippaerts, E. Bartholomeeusen, E. Fayad, F. Thibault-Starzyk, J. Lu, D. Schryvers, R. Ooms, D. Verboekend, P. Jacobs, B. Sels, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 2820-2028

[5] E. Quaranta, D. Cornacchia, *Renewable Energy* 157 (2020) 33-42

[6] A. Madureira, S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, E. Monflier, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10 (2022) 16588–16597

Nitric-acid treated Ce modified birnessite-type MnO₂ design for ozone decomposition at low temperature: Effect of co-pollutants and water

Grâce Abdallah,^{1,2} Rim Bitar,² Savita Kaliya Pernumal Veerapandian,² Jean-Marc Giraudon,¹

Nathalie De Geyter,² Rino Morent² and Jean-François Lamonier¹

¹UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, F-59000 Lille, France.

²Research Unit Plasma Technology (RUPT), Department of Applied Physics, Faculty of Engineering and Architecture, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 41 (B4), 9000 Ghent, Belgium

Ozone catalytic decomposition has received particular attention because of its high efficiency even under mild operating conditions (low temperature). The emergence of new standards requires the development of novel catalysts for ozone decomposition that are highly active and stable at low temperatures in the presence of water and other pollutants [1].

Herein, a series of Ce modified birnessite-type MnO₂ (Ce_xMn; x = 0.01, 0.1, 0.2, 0.5) catalysts have been submitted to HNO₃ treatment (Ce_xMn-AT) which has previously been invoked to improve O₃ decomposition activity in moist air [2]. Their catalytic performances have been investigated in Non-Thermal Plasma (NTP) generated O₃ decomposition at low temperature in nearly dry/moist air containing nitrogen based contaminants.

Ce_xMn catalysts deactivate quite rapidly over time during the decomposition of NTP generated O₃ in dry air at 20°C, while the O₃ conversion reaches nearly 100% in 5% O₂/Ar (not shown here). It is found from these combined findings that the O₃ conversion is affected adversely in the presence of nitrogen-containing pollutants from plasma-treated air [3].

Conversely, Ce_xMn-AT samples are more active towards ozone decomposition in dry air despite the presence of nitrogen-containing pollutants as shown in Figure 1. Among them, the Ce_{0.01}Mn-AT catalyst shows the highest O₃ conversion of 94% and is stable as a function of time.

Additionally, in humid air (RH of 30%) and at 40°C, after an induction period, the Ce_xMn-AT (x = 0.01 and 0.1) catalysts were highly active and stable for the elimination of ozone (not shown here).

The benefits of acidic treatment allowing to obtain efficient catalysts for ozone decomposition in the presence of water and oxygenated nitrogen species can be related to (i) improved textural properties (high S_{BET}: 334-385 m²/g) due to structure delamination, (ii) the introduction of acidic sites (IR-pyridine adsorption) and (iii) an increase of asymmetric oxygen vacancies due to the presence of Mn-O-Ce surface interactions (ToF-SIMS).

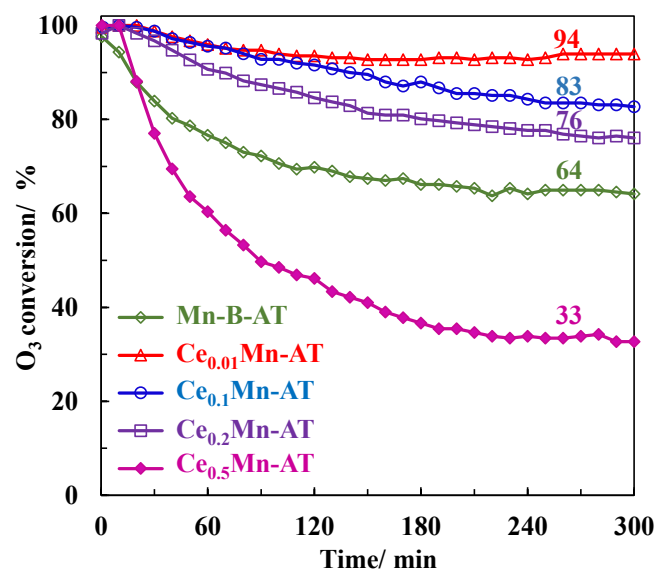


Figure 1. O₃ conversion (O₃ inlet concentration: 300 ppm) vs time in nearly dry air (RH = 0.7%), 20 °C on the acid-treated catalysts, GHSV = 1200 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

[1] X. Li, J. Ma, H. He, J. Environ. Sci. 94 (2020) 14-31.

[2] Y. Liu, W. Yang, P. Zhang, J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 442 (2018) 640-649.

[3] C. Sun, N. Zhao, Z. Zhuang, H. Wang, Y. Liu, X. Weng, Z. Wu, J. Hazard. Mater. 274 (2014) 376-383.

Contrôle des propriétés acido-basiques des silicates métalliques comme catalyseurs pour les réactions de transestérification

Albert Issa^{1,2,3}, François Payan¹, Guillaume Laugel¹, Thomas Onfroy¹,

Jean-François Hochepeid^{2,3}, Hélène Lauron Pernot¹

¹Sorbonne Université, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), 75005, Paris - France

²MINES ParisTech, PSL Research University, Centre des Matériaux, 91003, Evry - France

³ENSTA UCP, IP Paris, 91762 Palaiseau – France

Les réactions de transestérification sont utilisées dans de nombreuses applications dans le domaine de la valorisation des molécules biosourcées. Par exemple, l'ouverture de la γ -valérolactone (GVL) par le méthanol conduit à la formation de méthyl-penténoates, utilisés comme intermédiaires dans la synthèse du nylon. Des études préliminaires ont mis en évidence l'intérêt des silicates de magnésium (SM), ayant des propriétés de surface acido-basiques, comme catalyseur dans les réactions de transestérification [1]. Cependant, il a également été montré que la voie de synthèse est déterminante pour les performances catalytiques [1].

La coprécipitation des SM a été réalisée suivant deux procédés de synthèse : en utilisant soit un micro-mélangeur permettant un mélange rapide, en environ 10 ms [2], soit un système batch à double jet, offrant des temps de mélange plus longs mais permettant un contrôle fin du pH et de la température. Une étude paramétrique a été réalisée afin de déterminer l'influence de plusieurs paramètres de synthèse : le pH, la température, et le procédé (micromélangeur ou batch), sur les propriétés finales des SM. Dans le but de diversifier davantage les propriétés acido-basiques des catalyseurs, des silicates de calcium (SC) ont été synthétisés à l'aide des deux même procédés.

Un ensemble de données expérimentales, obtenues par physisorption de N_2 , MEB, DRX, analyse thermogravimétrique, indique une forte influence de la nature du procédé sur la surface spécifique obtenue. Les silicates préparés en micromélangeur dont le rapport final Mg/Si > 0,7 possèdent une structure monolithique (figure 1(a)) et ne présentent pas de surface. En utilisant le réacteur batch pour la synthèse, cette absence de surface spécifique a pu être palliée : les échantillons préparés dans les mêmes conditions possèdent ainsi des surfaces spécifiques élevées (> 150 $m^2 \cdot g^{-1}$) (Tableau 1). Quant aux SC, les deux procédés utilisés conduisent à des matériaux possédant une surface (de l'ordre de 50 $m^2 \cdot g^{-1}$). Toutefois, la nature du procédé influence fortement la texture (Tableau 2) et la morphologie des matériaux. (figure 1(c) et (d)).

Figure 1. Images SEM de deux silicates de magnésium ((a) et (b)) et deux silicates de calcium ((c) et (d)) synthétisés par micromélangeur et batch

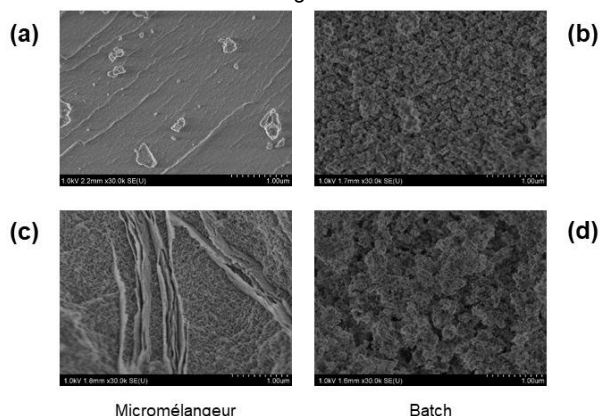


Tableau 1. Comparaison de silicates de magnésium synthétisés par micromélangeur et batch

Conditions de synthèse*	Mg/Si _{théo}	S _{BET} (m ² /g)
Micromélangeur	0,5	0
Batch à T _{amb} / Batch à 60°C	0,5/0,5	188 / 459

* [Si] = 0,125 mol.L⁻¹, [Mg] = 0,0625 mol.L⁻¹, Solution de silicate: dissolution de SiO₂ dans 0.25 mol.L⁻¹ solution KOH

Tableau 2. Comparaison de silicates de calcium synthétisés par micromélangeur et batch

Conditions de synthèse*	Ca/Si _{théo}	S _{BET} (m ² /g)
Micromélangeur	0,5	162
Batch à T _{amb}	0,5	81

* [Si] = 0,125 mol.L⁻¹, [Ca] = 0,0625 mol.L⁻¹, Solution de silicate: dissolution de SiO₂ dans 0.25 mol.L⁻¹ solution KOH

[1] Cornu *et al.* Catalysis Science & Technology, **2017**, 7, 1701-1712.

[2] Di Patrizio *et al.* Chemical Engineering Journal, **2016**, 283, 375-387

Craquage du chlorure de méthyle et formation de coke dans la synthèse des méthylchlorosilanes

Lucie Riviere,¹ Eugénie Blaser,² Michel Huet,² Cécile Rosier,² Christophe Geantet,¹ Stéphane Loridant¹

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

² Elkem Silicones France, 9 rue Specia, 69190 Saint Fons, France.

La synthèse de Müller-Rochow consiste à faire réagir du chlorure de méthyle avec du silicium pour produire des méthylchlorosilanes (MCS) en présence d'un catalyseur au cuivre. Ces molécules servent industriellement de précurseurs de silicones dont le marché mondial annuel est évalué à 10 milliards de dollars et la capacité de production à 2,1 millions de tonnes. [1] Durant la synthèse de MCS, d'autres produits peuvent être formés en raison de réactions secondaires dont le craquage du chlorure de méthyle formant des hydrocarbures solides et liquides pouvant altérer les performances de la réaction. En outre, le chlorure de cuivre couramment utilisé comme précurseur de cuivre peut soit former la phase Cu_3Si , active pour la synthèse des MCS soit se réduire en cuivre métallique, peu actif pour la synthèse des MCS mais catalyseur du craquage de CH_3Cl . [3] Il a également été montré que le coke formé catalyse aussi cette réaction menant à un phénomène autocatalytique. [2] Néanmoins, cette étude n'a pas été effectuée dans les conditions de synthèse des MCS.

Ainsi, ce travail de thèse porte sur la formation et l'évolution des premières espèces carbonées et la transformation du précurseur de cuivre en phase active (Cu_3Si) ou en cuivre métallique dans les conditions de la synthèse directe en cherchant à établir un lien entre la formation du coke et l'évolution des différentes phases cuivrées.

L'analyse de faibles quantités de coke formés (< 0.1%) dès le début du craquage est complexe et requiert la mise en œuvre de méthodes d'analyses spécifiques aux faibles teneurs. Une méthode d'oxydation en température programmée couplée à une analyse par spectromètre de masse a été mise en place afin de quantifier les faibles teneurs en carbone. Il est ainsi possible de suivre le début de la formation du coke. De plus, une méthode d'extraction au solvant suivie d'une analyse en GCxGC a permis de déterminer la nature des hydrocarbures formés et la spectroscopie Raman de détecter d'éventuelles traces de graphite désordonné.

La quantification des phases de cuivre a été obtenue par extractions sélectives suivies d'analyses ICP. Les différentes phases cristallines ont été analysées par diffraction des rayons X afin de suivre au cours du temps de réaction la formation de la phase active Cu_3Si ainsi que du cuivre métallique (figure 1a). La phase active Cu_3Si étant extrêmement sensible à l'air, son analyse a nécessité la mise en œuvre d'une méthode d'inertage. Une analyse par MEB-EDX a été réalisée pour distinguer les particules de chlorure de cuivre qui n'ont pas réagi ainsi que les dépôts de cuivre métallique sur les arêtes des particules de silicium (figure 1b).

Ces développements méthodologiques pour caractériser espèces carbonées et cuivrées ont permis d'étudier l'amorçage du craquage de CH_3Cl durant la synthèse des MCS et de mieux comprendre ce phénomène.

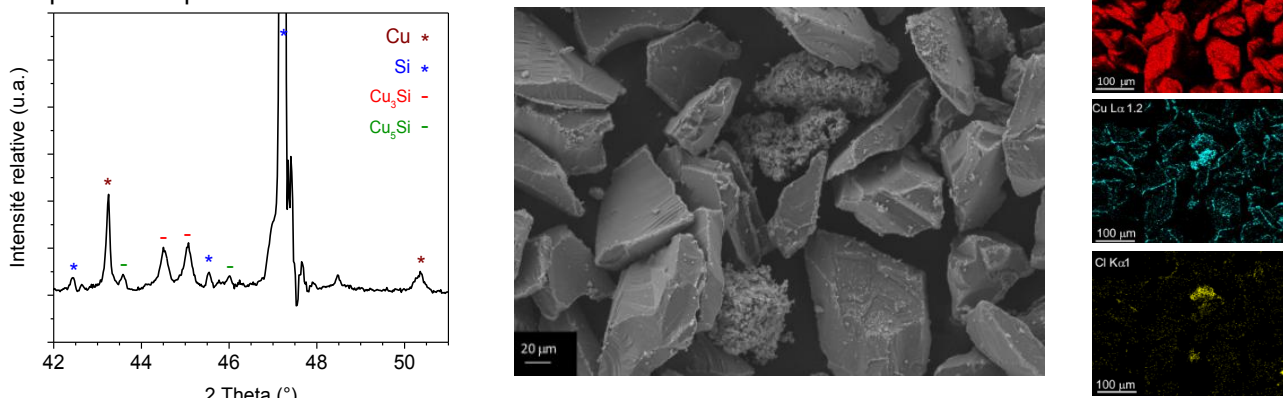


Figure 1 : (a) diffractogramme de RX, (b) image MEB et cartographie EDX de la masse après réaction.

Références

- [1] Global silicones council, 2016, Amec Foster Wheeler Environment & infrastructure UK Ltd.
- [2] E. Blaser, C. Rosier, M. Huet, C. Geantet et S. Loridant, Catal. Sci. Technol., 12 (2022) 2006-2014.
- [3] E. Blaser, C. Rosier, M. Huet, C. Geantet et S. Loridant, Catal. Sci. Technol., 11 (2021) 469-473.

Influence des ultrasons sur les oxydes mixtes préparés par voie hydroxydes doubles lamellaires

OBEID Michel^{1,2}, POUPIN Christophe¹, LABAKI Madona², AOUAD Samer³, DELATTRE François¹, GAIGNEAUX Eric M.⁴, SCHNEE Josefina⁵, ABI-AAD Edmond¹

¹Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), 59140 Dunkerque, France

²Laboratoire de Chimie-Physique des matériaux (LCPM), Faculté des Sciences, Université Libanaise, Fanar, Liban

³Département de Chimie, Faculté des Arts et des Sciences, Université de Balamand, Koura, Liban

⁴Institut de la matière condensée et des nanosciences (IMCN), Chimie moléculaire, matériaux et catalyse (MOST) Université catholique de Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique

⁵Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), CNRS, Sorbonne Université, Campus Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris Cedex 05, France

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des argiles anioniques. Ils possèdent la formule générale suivante :

$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$. Avec M(II) : cation bivalent, M(III) : cation trivalent, x : fraction molaire, Aⁿ⁻ : anion et m : degré d'hydratation.

Il s'agit d'hydroxydes mixtes de métaux di- et trivalents, présents dans les couches de type brucite, avec des anions présents entre les couches pour compenser la charge positive. Il est possible de les synthétiser avec différentes stœchiométries et avec plus que deux métaux et deux anions [1]. Leur calcination conduit à la formation d'oxydes mixtes présentant des propriétés intéressantes en catalyse telles que des surfaces spécifiques élevées, une bonne stabilité thermique, des propriétés acido-basiques, ainsi qu'une dispersion métallique homogène. Ils peuvent être synthétisés par différentes méthodes de préparation telles que la méthode sol-gel, l'hydrolyse de l'urée, la co-précipitation (Cp) etc. [2]. Cependant, la Cp est la méthode la plus simple.

Une série d'échantillons d'oxydes mixtes composés de Mg, Al et Ni a été préparée en utilisant l'HDL comme précurseur par la Cp et la Cp assistée par les ultrasons (Cp-Us) sous différentes puissances. Le choix de l'HDL à base de Mg, Al et Ni est lié à l'application catalytique de ces matériaux qui est la méthanation du CO₂. Le Ni est la phase active, le Mg augmente la basicité du matériau permettant ainsi la capture du CO₂, tandis que l'Al assure une surface spécifique élevée. Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que la DRX, TPR, BET/BJH, ICP, TEM, CO₂-TPD, SPX et leurs performances ont été évaluées dans la réaction de méthanation du CO₂.

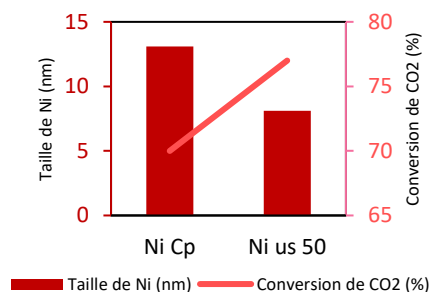


Figure 1 : Relation entre la taille des particules et la conversion de CO₂ à 350°C des échantillons préparés par Cp et Cp-Us (50 W).

Les résultats ont montré une meilleure performance catalytique grâce à une amélioration des propriétés physico-chimiques (surface spécifique, réductibilité, basicité, taille et dispersion des particules métalliques de Ni) pour une puissance d'Us lors de la préparation de 50 W seulement. La figure 1 montre l'amélioration de la conversion du CO₂ à 350°C due à la plus petite taille de Ni de l'échantillon préparé par Cp-Us par rapport à l'échantillon préparé par Cp. En outre, les conditions de préparation de ces matériaux par Cp-us réduisent le temps de synthèse de 17 h et 30 min.

L'influence de la puissance des Us utilisée sur les propriétés physico-chimiques sera présentée et comparée avec un matériau préparé par voie de Cp classique.

[1] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Appl. Clay Sci. 153 (2018) 172–186

[2] U. Sikander, S. Sufian, M.A. Salam, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 19851–19868

Synthèse de catalyseurs hétérogènes par plasma glidarc

Fanny Hanon, Eric M. Gaigneaux

Institute of Condensed Matter and Nanosciences (IMCN), Université Catholique de Louvain, Place Louis Pasteur 1. L04.01.09, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

Le plasma glidarc (PG) est une technique prometteuse, écologique et économique pour synthétiser des catalyseurs aux propriétés intéressantes (TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , FeO_x) [1-2] (Fig.1).

L'ajout d'une étape de post-décharge (PD) dans la synthèse de certains d'entre eux (MnO_x , FeO_x) a également permis d'améliorer leurs caractéristiques (\nearrow surface spécifique, \nearrow activité catalytique) (Fig.1) [2-3].

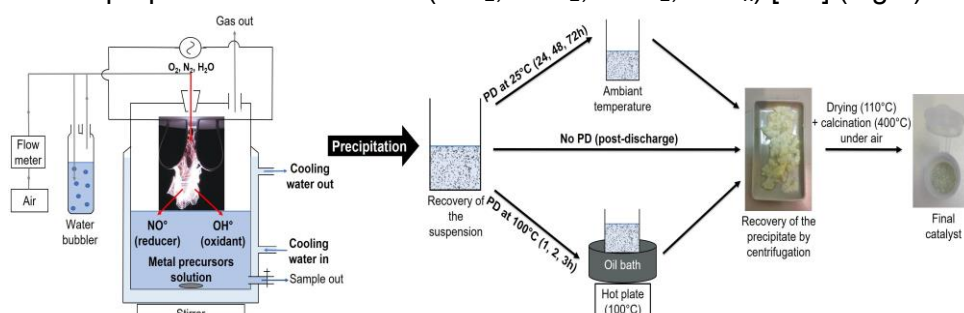


Figure 1 : Schéma de la synthèse de catalyseurs par plasma glidarc (PG) avec et sans l'étape de post-décharge (PD)

Dans la littérature, la raison pour laquelle les précurseurs métalliques forment un précipité lors de l'exposition au PG et que ces solides se transforment lors de la PD apparaît être principalement liée aux espèces générées (OH° , NO° , H_2O_2 , HNO_3 , HNO_2). Cependant, ceci n'a jamais été prouvé. Ainsi, notre recherche vise à comprendre comment la synthèse de catalyseurs par PG fonctionne et comment celle-ci peut être améliorée.

La première étape a consisté à identifier les facteurs ayant un impact sur la capacité d'un précurseur à réagir par PG. Ces paramètres sont, notamment, l'acidification du milieu lors de la décharge dû à la formation de HNO_3 et HNO_2 , l'étape d'oxydation du précurseur et sa capacité à réagir spontanément avec l'eau et les types d'espèces formées grâce au gaz porteur. En effet, contrairement à la majorité des précurseurs ne formant pas de solide par PG (Ni , Bi , ...), tous les sels métalliques précipitant sont capables de former un métal ou (hydr)oxyde à bas pH. De plus, parmi les précurseurs réagissant par PG, certains sont spontanément mais lentement oxydés/réduits en (hydr)oxydes dans l'eau (KMnO_4 , TiCl_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) et d'autres s'hydrolysent avant de réagir avec les espèces plasma (HAuCl_4 , SnCl_2 , SnSO_4). Enfin, selon le type de gaz porteur utilisé (N_2 , Ar , O_2), la précipitation de précurseurs réagissant par PG à air humide n'a pas toujours lieu, démontrant l'importance de certaines espèces sur la réaction.

Il a également été démontré que la PD est une maturation thermique et temporelle où les espèces formées durant cette étape n'ont pas d'effet sur les modifications des solides. Ainsi, l'effet thermique de la PD a pu être reproduit directement lors de la décharge en omettant le système de refroidissement lors de l'exposition. Dans ces conditions, des solides avec des caractéristiques similaires à celles obtenues en PD (\nearrow surface spécifique, \nearrow activité catalytique) ont été développés mais avec un temps de synthèse largement moindre.

Ainsi, du SnO_2 synthétisé à partir de SnCl_2 par PG est catalytiquement plus actif quand une étape de PD est effectuée mais l'est encore plus si l'exposition est réalisée sans système de refroidissement (Fig.2).

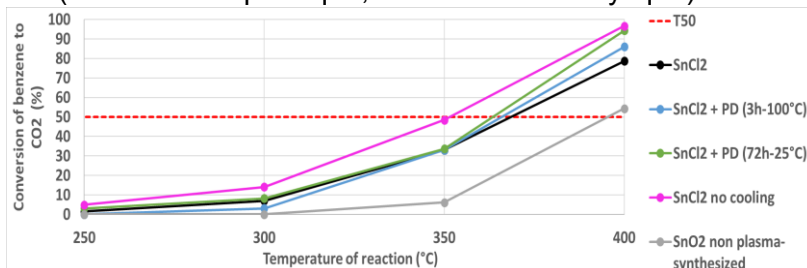


Figure 2 : Conversion de benzène en CO_2 en fonction de la température de réaction pour SnO_2 synthétisés à partir de SnCl_2

[1] Tiya-Djowe, A. et al. J. Mater. Sci. 55 (2020) 4792–4807

[2] Tiya-Djowe, et al. Catal. Today 334 (2019) 104–112

[3] Boyom-Tatchemo, et al. Appl. Catal. Gen. 616 (2021) 118-109

Differential evolution driven algorithm to demodulated signal back-transformation from phase domain to time domain

Lei Jiang,¹ Valérie Briois ², Anthony Beauvois ², Asma Tougerti ¹, Sylvain Cristol¹

¹UCCS, Université de Lille, Cité Scientifique, Villeneuve d'Ascq, 59650, France

²Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

Heterogeneous catalytic reactions require synergetic interactions between reaction species and surface active sites to promote the desirable reaction from complex manifolds of available pathways. Therefore, monitoring active species behavior is required to achieve a fundamental understanding of catalytic reaction mechanisms. However, the spectroscopic signal arising from non-active sites (spectators) is frequently stronger than that of active sites, overwhelming key information on catalysis. One possible approach to overcome these limitations is to apply modulation excitation (ME) conditions combined with proper spectroscopic methods. The ME spectroscopy consists in stimulating the sample with oscillatory perturbation, (e.g. rapid looping from oxidizing to reactive atmospheres) and recording spectra all along these oscillations. This rapid periodic perturbation of the system will influence only the concentration profile of the active species which will oscillate at the frequency of the periodic excitation but with a phase delay. The concentration profile of species not responding to the periodic excitation (i.e. spectator species) will remain constant making possible their removal from the global signal by a post data acquisition

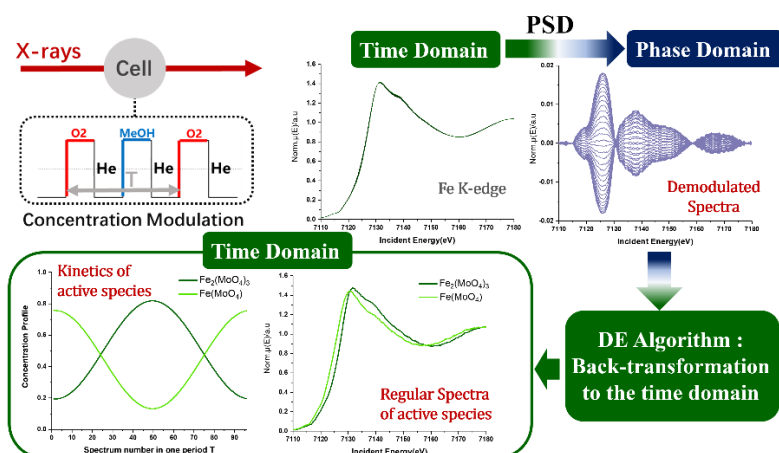


Figure 1

Upper : ME-XAS coupled to PSD applied on iron molybdate catalyst.

Lower : Application of differential evolution driven algorithm on demodulated signal to back transformation to time domain

mathematical treatment known as PSD (Phase Sensitive Detection). [1]

PSD data processing will result in the transformation of regular spectra from time domain to phase domain (demodulated spectra) (Fig 1. Up), making their quantitative interpretation very challenging as they no longer look like regular spectra. This problem could be circumvented by a back-transformation of the signal to the time domain. Thus, an algorithm driven by differential evolution (DE) method [2] has been developed in this work to back transform. For the first time, demodulated signal is back-transformed to time domain to isolate pure regular spectra and kinetics parameters (fig. 1 bottom). This algorithm has been applied to a data-set of ME X-ray Absorption Spectroscopy (ME-XAS) experiments achieved for iron molybdate catalyst [3] (Mo/Fe=2.2) during selective oxidation of methanol to formaldehyde. The pure regular spectra of interest are isolated with success by our algorithm (Fig 1. Lower)

[1] P. Müller and I. Hermans, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1123–1136.

[2] P. Rocca, G. Oliveri, and A. Massa, *IEEE Antennas Propag. Mag* 53 (2011) 38–49.

***In-situ* DRIFTS characterization of MnO_x-supported on SBA-15 and MCM-41 silicas catalysts for a competitive VOCs mixture oxidation**

Eddy-Jonatan Moreno-Román, Jesús Gonzales-Cobos, Nolven Guilhaume, Sonia Gil

Université Claude Bernard Lyon 1, IRCELYON, 2 Avenue Albert Einstein, 69100, Villeurbanne, France.

Volatile organic compounds (VOCs) are considered as hazardous and non-environmentally friendly air pollutants. Among all VOCs, toluene and 2-propanol (iPrOH) are widely emitted by printing, pharmaceutical, pesticide and adhesive industries [1]. Therefore, they can be released as a mixture of VOCs from the same emission sources. However, not many studies have been done for VOCs mixture catalytic oxidation [2–5]. Owing the latter considerations, the main aim of this work is to better understand the inhibitor/promotion effect of a mixture of VOCs in the catalytic oxidation reaction over MnO_x oxides materials. These materials are one of the most promising catalysts from a commercial perspective due to their low synthesis costs, excellent oxygen storage capacity and redox properties and superior catalytic performance [1]. However, since they present low specific surface areas, SSA (24 m² g⁻¹), MnO_x oxides will be supported on pure SBA-15 and MCM-41 silicas (433 and 782 m² g⁻¹, respectively) [1]. Thus, MnO_x supported catalysts were prepared by wet impregnation (5%wt) over the ordered mesoporous silicas, characterized by several techniques (ICP-OES, XRD, TEM, N₂-physisorption, H₂-TPR and XPS) and tested in single and binary toluene/iPrOH oxidation. Bulk MnO_x catalyst was also tested for comparison purposes.

XRD characterization results showed the presence of MnO₂ and Mn₂O₃ over MCM-41-based catalyst, while only a MnO₂ phase was clearly observed over SBA-15-based catalyst. MnO_x/MCM-41 catalyst showed the highest low-temperature reducibility and H₂ consumption, which improve its catalytic activity for both toluene and iPrOH total oxidation. Interesting, propylene was detected as a by-product during the iPrOH oxidation over the latter catalyst, while only acetone, CO₂ and H₂O were observed with MnO_x/SBA-15 and bulk catalyst. Moreover, for both supported catalysts, the light-off curves were obtained at lower temperatures in single toluene oxidation than in a binary VOCs mixture, while the opposite was observed for iPrOH oxidation. In order to better understand these light-off curves and elucidate the inhibitor/promotion effect under VOCs mixture in comparison to single oxidation, the surface catalytic behavior was evaluated by *in-situ* DRIFTS at 35 and 200°C.

At 35°C, toluene and iPrOH adsorption seems to be higher on MnO_x supported catalysts than bulk catalyst. At 200°C, the most important differences for toluene oxidation were appreciated on MnO_x/MCM-41 catalyst, where maleic species (~ 1300 cm⁻¹) were not observed, while new bands characteristic to acetate and formate species (at 1400-1420 and 1575 cm⁻¹) are clearly presented [2,6], suggesting that the reaction mechanism has changed compared to bulk catalyst. In addition, these results confirm that iPrOH surface intermediates are depending on the support used. While the main reaction intermediate was acetone (bands at 1330-1444 cm⁻¹) over MnO_x/SBA-15 catalyst [2], propylene (at 1680 cm⁻¹) were clearly observed on MnO_x/MCM-41 one [7]. Finally, although the surface behavior under VOCs mixture still raise many questions, the obtained results seem to indicate that i) toluene adsorption at low temperature is affected by the presence of iPrOH previously adsorbed on MnO_x/MCM-41 surface and ii) interesting, over MnO_x/SBA-15 catalyst, it's the iPrOH adsorption (Figure 1) that seems to be unfavored when toluene is pre-adsorbed at 35°C, which is however reversible at higher temperature.

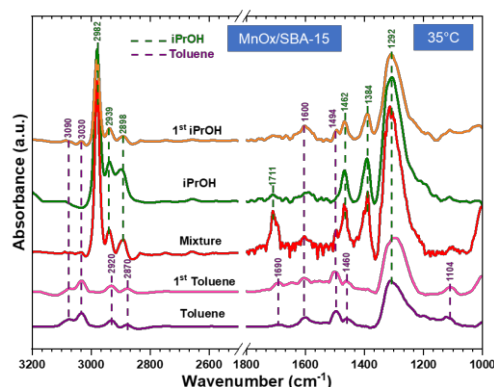


Figure 1. *In-situ* DRIFTS comparison between single (green/violet) and VOCs mixture simultaneous (red) and consecutive (pink/orange) oxidation.

- [1] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, Z. Hao, Chem. Rev. 119 (2019) 4471–4568.
- [2] Z. Wang, P. Ma, K. Zheng, C. Wang, Y. Liu, H. Dai, C. Wang et al., Appl. Catal. B Environ. 274 (2020).
- [3] C. He, P. Li, J. Cheng, Z.P. Hao, Z.P. Xu, Water. Air. Soil Pollut. 209 (2010) 365–376.
- [4] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, Catal. Today. 124 (2007) 118–123.
- [5] F.N. Agüero, B.P. Barbero, L. Gambaro, L.E. Cadús, Appl. Catal. B Environ. 91 (2009) 108–112.
- [6] Y. Lyu, C. Li, X. Du, Y. Zhu, Y. Zhang, S. Li, Fuel. 262 (2020) 116610.
- [7] X.Y. Chen, S.L. Chen, A.P. Jia, J.Q. Lu, W.X. Huang, Appl. Surf. Sci. 393 (2017) 11–22.

Identifying the true role of hydrogen-carbonate species in CO oxidation over Pd/Al₂O₃ using SSITKA-IR technique

Ibrahim Hatoum,¹ MéliSSandre Richard¹, Christophe Dujardin¹

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181, UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, 59000 Lille, France.

CO oxidation is one of the most intensively studied reaction in the field of heterogeneous catalysis due to its importance to both, environmental protection and fundamental studies [1]. Pd-based systems have been the most widely-used and effective catalysts in CO oxidation [2-3]. In the past, several initiatives have been made to get a thorough understanding of CO oxidation on palladium catalysts but elemental steps of the reaction mechanism are still under debate [4]. In order to investigate the nature of active and adsorbed species on Pd/Al₂O₃, the Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) coupled to *operando* IR spectroscopy in transmission mode have been applied. At low temperature (116 °C), the isotopic exchange of CO reagent (2000 ppm ¹²CO/10% O₂/He → ¹³CO/O₂/CH₄/Kr/He; flow = 12 mL min⁻¹) reveals that the linear and bridged carbonyls adsorbed on Pd are active intermediates (Figure 1). In contrast, the hydrogen-carbonate species formed on catalyst surface during CO oxidation reaction were proven to be inactive species in CO₂ formation but rather due to the re-adsorption of CO₂ product itself on alumina surface. Indeed, the isotopic shift is no longer observed for the IR bands at 1657 and 1440 cm⁻¹ corresponding to this hydrogen-carbonate species when the surface is CO₂-saturated by the introduction of 2055 ppm of ¹²CO₂ in the gas feed. In addition, the SSITKA kinetic parameters, such as the surface concentration of CO adsorbed species (N_{CO}), C_x adsorbed intermediates (N_C) and surface coverage, confirm the spectator role of hydrogen-carbonates and the absence of intermediate other than carbonyls in the CO oxidation reaction.

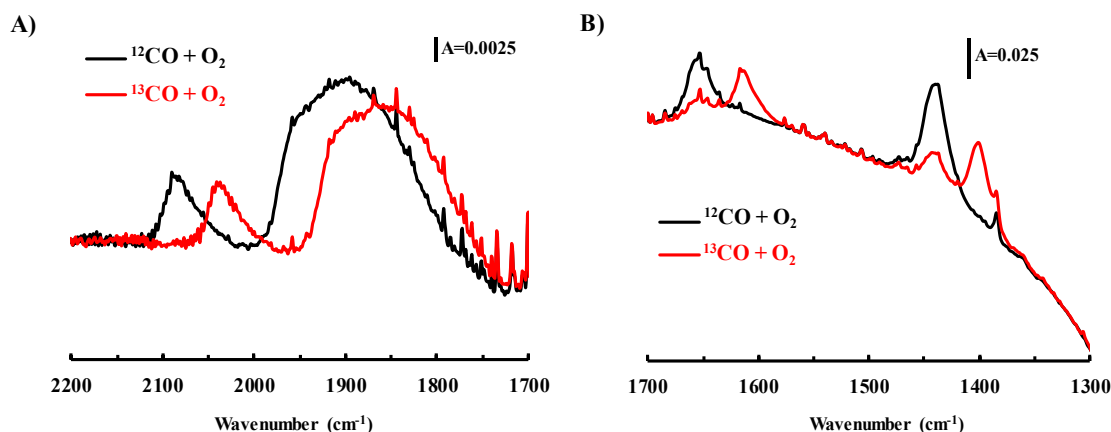


Figure 1 : Spectra recorded on Pd/Al₂O₃ during CO oxidation at 116 °C under 12 mL/min of ¹²CO+O₂ (black) then after the SSITKA switch through ¹³CO+O₂ (red): (A) carbonyl region or (B) carbonate region.

[1] Y.Zhou, Z.Wang, C.Liu, Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 69-81.

[2] M.Haneda, M.Todo, Y.Nakamura, M.Hattori, Catal.Today 281 (2017) 447-453.

[3] D. Q. Phan and S. Kureti, Top. Catal. 60 (2017) 260–265.

[4] SB Kang, SJ. Han, SB. Nam, et al. J. Chem. Eng. 207–208 (2012) 117–121.

Localisation et proximité spatiale des hydroxyles sur les cristallites d'alumine-gamma : le rôle des arêtes

Ana T. F. Batista¹, Thomas Pigeon¹, Jordan Meyet¹, Dorothea Wisser^{1,2}, Mickael Rivallan¹, David Gajan², Leonor Catita¹, Fabrice Diehl¹, Anne-Sophie Gay¹, Céline Chizallet¹, Anne Lesage², Pascal Raybaud^{1,3}

¹ IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize (France)

² Université de Lyon, CNRS, ENS Lyon, Université Lyon 1, Centre de RMN à hauts champs de Lyon, UMR 5082, 5 rue de la Doua, Villeurbanne, 69100, France

³ ENS Lyon, CNRS, Laboratoire de Chimie UMR 5182, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon, France (France)

La caractérisation à l'échelle atomique de sites de surface de l'alumine-gamma représente un enjeu clé pour de nombreuses applications catalytiques. Nous avons cherché à identifier la localisation détaillée des hydroxyles sur la surface des cristallites d'alumine-gamma, ainsi que leur proximité spatiale, par une approche combinant des calculs DFT avec de la RMN MAS 1D et 2D à hauts champs.

Nous exploitons des modèles DFT récemment construits [1] pour les surfaces (100), (111), (110)_b basale et (110)_i latérale, ainsi que des modèles d'arêtes aux intersections des surfaces, en considérant deux conditions (T,P) pertinentes (pour un total de 8 modèles de surface et 4 modèles d'arêtes, optimisés avec le code VASP, fonctionnelle PBE dDsC). Les déplacements chimiques ont été calculés par DFT. L'alumine-gamma utilisée, PuralSB3 de Sasol, a une surface BET de 183 m²/g [2]. La même alumine a été étudiée après dépôt de chlore à deux teneurs (0.5%_mCl et 1.4%_mCl). Les spectres RMN (¹H DEPTH, ¹H-¹H DQ-SQ et ¹H[²⁷Al]) des échantillons ont été mesurés après activation sous H₂ à 500°C pendant 2h avec un spectromètre Bruker Avance III 18.8T.

Pour l'alumine-gamma non-chlorée, la résonance à $\delta(^1\text{H}) \approx 0$ ppm est particulièrement intense et bien définie (Figure 1 a). Ce signal peut être interprété grâce à la présence de Al_{Td}- μ_1 -OH sur les arêtes, qui sont libres de liaisons-H grâce à la géométrie de l'arête (Figure 1 b, d). Les Al_{Td}- μ_1 -OH présents sur l'arête (110)_b/(100) peuvent expliquer l'autocorrélation détectée par ¹H-¹H 2D (Figure 1 c, d). Les corrélations croisées 0 / 2 ppm et 3 / 2 ppm sont associées à des μ_1 -OH libres et μ_2 -OH des arêtes (110)_b/(100) et (110)_b/(110)_i, et de l'arête (110)_b/(100), respectivement. L'autocorrélation à 1.7 ppm est expliquée par des μ_2 -OH libres présents sur (110)_b, mais aussi sur (110)_i. L'introduction de Cl sur la surface modifie le profil du spectre RMN ¹H suite à des changements significatifs des distributions et proximités d'OH de surface.

Notre approche combinée mène à une compréhension à l'échelle atomique des sites de surface de l'alumine-gamma. Ces informations détaillées contribuent au design « sur mesure » de catalyseurs à base d'alumine-gamma en fonction du type de site à favoriser.

[1] T. Pigeon, C. Chizallet, P. Raybaud J. Catal. 405 (2022), 140-151.

[2] A. T. F. Batista, D. Wisser, T. Pigeon, D. Gajan, F. Diehl, M. Rivallan, L. Catita, A. S. Gay, A. Lesage, C. Chizallet, P. Raybaud J. Catal. 378 (2019) 140-143.

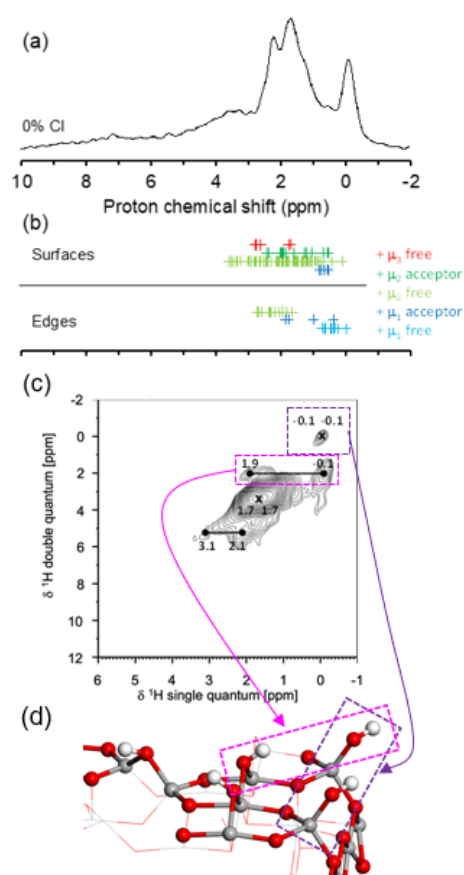


Figure 1 - a) spectre 1H DEPTH, b) $\delta(^1\text{H})$ calculés par DFT, c) spectre 2D ¹H-¹H DQ-SQ ; de l'alumine-gamma et d) modèle d'arête (110)_b/(100)

Spatial controlled distribution of Nickel active site toward selective conversion of m-Cresol in the HDO reaction

Carmen Ciotonea¹, Camila A. Teles², Jean-Marc Glacens³, Anthony Levalant³, Frédéric Richard², Sebastien Royer²

¹ *Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), UR4492, 145, Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France.*

² *Université de Poitiers, CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285, rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers, France.*

³ *Université de Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France. 1 Université du Littoral Côte d'Opale,*

Among the effective processes for the biomass feedstock valorization, the pyrolysis produces bio-oil, that can be further transformed into green fuels. In sooth, the hydrodeoxygenation (HDO) reaction in the presence of a catalyst leads to the upgrading of this bio-oil into highly valuable green fuels (molecules with increased calorific value) [1,2]. However, the key element is the design of the catalyst, respectively, the proper ratio of the active species, which is definitive to reach high performances. In the literature, there are various catalyst (such as transition metal oxides, supported noble or non-noble metals), reported to be used for HDO reactions. Supported catalyst based on transition metals (TM) show good results for the conversion of phenolic compounds (phenol, cresol, guaiacol) into benzene, toluene and BTX. When transition metals catalyst is prepared, the method used helps to reached precisely tuned the nanoparticle size and thus, the exposure of the active site at the reaction.

This work investigate the influence of the nickel nanoparticles (NPs) size in the HDO reaction of m-cresol. With this aim, the NPs size is precisely controlled in order to reach the different sizes of 1 nm, 3 nm and 9 nm, the purpose: to evaluate the selectivity-to-size influence over m-cresol HDO reaction. The same amount of 10 wt% nickel was confined into hierarchical silica type SBA-15, either into the micropores or mesopores by using melt infiltration-intrawall pore (MI-IWP), deposition precipitation (DP) and respectively, melt infiltration (MI). In order to evaluate the structural, morphological and reductive properties of the fresh and spent materials, various characterization techniques were used: DRX, N₂ physisorption, TPR, STEM couples with EDX mapping. Finally, the catalytic performances were investigated over the HDO reaction of m-cresol in vapor phase at 573 K and under atmospheric pressure.

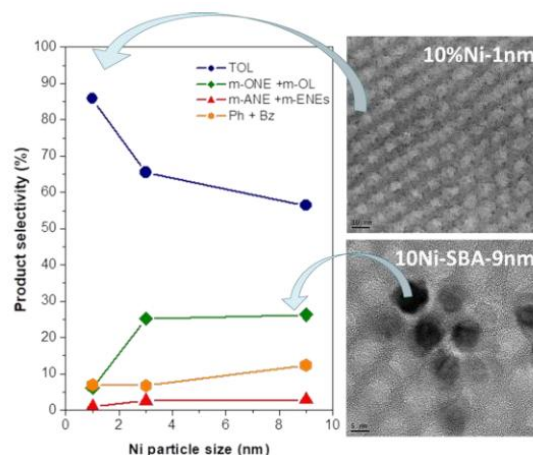


Figure 1. Selectivity in function of Ni particle size.

The XRD patterns and TEM images confirm the that Ni NPs is successfully obtained at 9, 3 and respectively 1 nm. These results are strengthened by the TPR profiles which show the absence of large and external Ni NPs and the presence of confined NPs for Ni-9 nm and high dispersed NPs in high interaction with the support for Ni-1nm. Correlation between the reaction rates and the concentration of the different type of sites on the Ni particle demonstrates that smaller particles (more edges and corner sites) favor the production of aromatics from the DDO route while larger particles (more face sites) favor hydrogenation route and hydrogenolysis of C-C bond. In conclusion, smaller Ni-particle sizes of 1 nm orientates the selectivity in the HDO reaction of m-cresol towards toluene production.

[1]. S.A. Oudraogo, P.R. Bhoi, J. Clean. Prod. 253 (2020) 119957.

[2]. F. Yang, D. Liu, Y. Zhao, H. Wang, J. Han, Q. Ge, X. Zhu, ACS Catal. 8, 2018, 1672-1682.

Communications orales

**Thème : Catalyse hybride ou multifonctionnelle
(enzymatique, ...)**

Versatiles catalyseurs structurés bio-inspirés et leurs applications

David Edouard,¹ Mathis Larrieu¹, Mohamad Fayad¹, Laura Birba¹, Louis Lefebvre¹

¹ CP2M – Equipe M²AGIC², 43 bd du 11 Novembre 1918 (BP.82007) 69616 Villeurbanne CEDEX

Dans ce travail, nous présentons de nouveaux catalyseurs structurés et bio-inspirés à base de mousses élastomères à cellules ouvertes et disponibles commercialement. Basé sur les travaux de Lee et al [1] publié dans science, nous avons montrés qu'il est possible de fonctionnaliser simplement et de manière éco-responsable (solvant aqueux, température ambiante) des mousses de Polyuréthane commerciales [2] en s'inspirant des propriétés adhésives des moules marines (*Mytilus edulis*). Les mousses obtenus sont recouverte d'un film de polydopamine qui grâce à ses propriétés adhésives et réductrices permet d'obtenir des outils catalytiques hybrides ou multifonctionnels (greffage d'oxydes métalliques (TiO₂), réduction *in-situ* de nanoparticules métalliques sur la surface de la mousse (Ag, Co, Pd) ou même le greffage de manière covalente de catalyseur homogène avec la même méthode (voir figure 1).

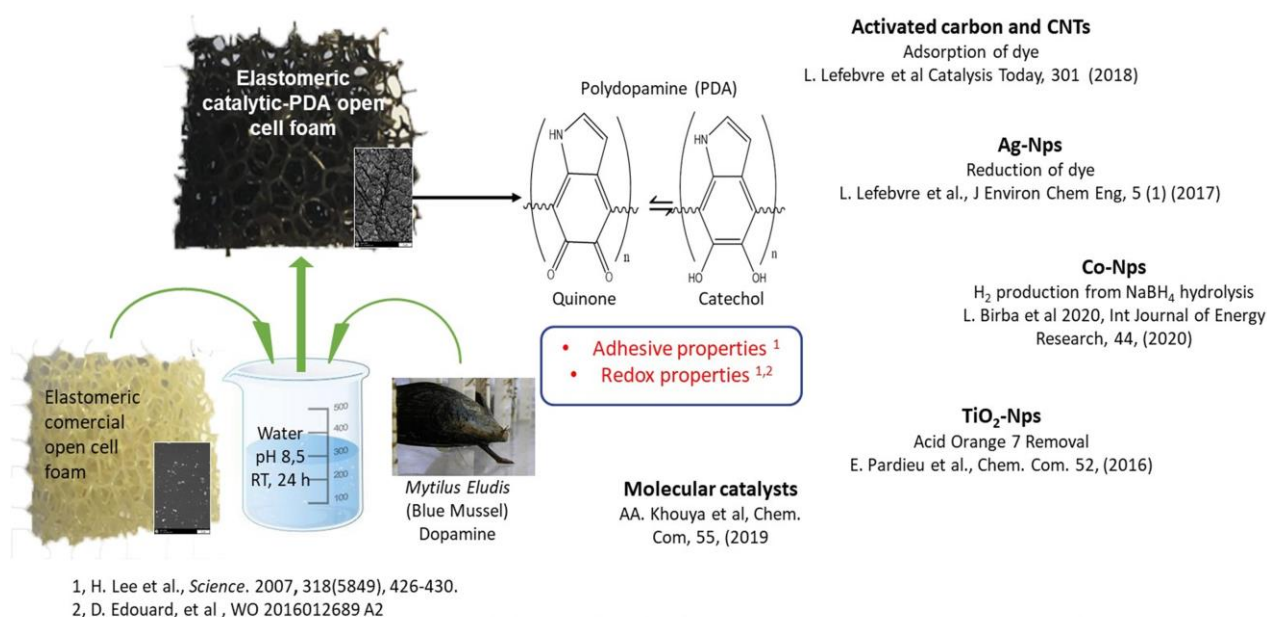


Fig 1, Bio-inspired (PDA) functionalisation of elastic open cell foam and catalytic applications

Dans cette communication est présenté la méthode de synthèse des catalyseurs sur un support structuré type mousse. Les objets catalytiques obtenus seront analysés par XPS et SEM. Des exemples d'applications catalytiques (production d'H₂, Photocatalyse, traitement de l'eau, hydrogénation sélectives d'alcynes). Pour la première fois, il sera également présenté la synergie entre le coating de film de polydopamine sur la surface de la mousse et le site catalytique actif. Enfin, nous expliquerons pourquoi les propriétés de transport remarquables des mousses élastomères (perte de charge, transfert de matière, dispersion) font que ces nouveaux catalyseurs structurés bio-inspirés sont de sérieux candidats pour différentes applications catalytiques industriels

[1] H. Lee et al., *Science*. 2007, 318(5849), 426-430.

[2] (a) D. Edouard et al., 2012, WO 2016012689 A2. (b) E. Pardieu et al., 2016, Chem. Commun. 52, 4691. (c) L. Lefebvre et al., 2017, Environ. Chem. Eng. 5, 79. (d) L. Birba et al., 2020, Int J Energy Res, 44, 10612 (e) A. Ait Khouya et al., Chem. Commun. 2019, 55, 11960. (f) Thesis of L. Birba 23/02/2021 University UCBL Lyon1

Heterogenization of polyoxometalates on cationic organic polymers for photocatalytic application.

Alisa Ranscht,¹ Florian M. Wisser², Elsje Alessandra Quadrelli¹, Jérôme Canivet¹

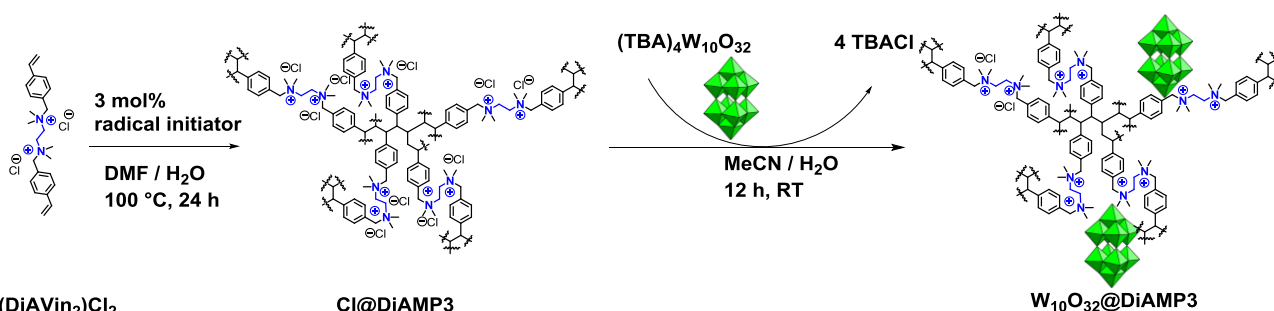
¹IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 Av. Albert Einstein, 69626, Villeurbanne, France.

²ECRC, Universität Erlangen, Egerlandstr. 3, 91058, Erlangen, Germany.

Polyoxometalates (POM) are a class of inorganic, anionic cluster molecules consisting of transition metal and oxygen atoms. In combination with organic counter cations in strong Coulomb interactions with each other they have proven interesting for a wide range of catalytic applications.[1-3] Yet, the activity of the catalytic system strongly depends on the nature of organic cations and such hybrid organic-inorganic self-assembled catalysts can aggregate inducing a change of the supramolecular structure which can lead to a loss of catalytic function.[1] Thus their structuration into a robust 3-dimensional assembly might help circumventing this degradation. On the other hand, chemically stable Porous organic polymers (POPs) have been reported as a solid supports for efficient heterogenization of molecular catalytic systems.[4-6]

Here, we aim at (1) designing Porous Organic Polymers (POPs) from cationic building units which are known to have high catalytic activity in combination with POM and (2) heterogenizing POMs on those to obtain active hybrid catalysts. As a model reaction, direct oxidation of sp^3 carbon to carbonyl compounds under mild conditions using light as sole energy source is a very promising alternative to thermal catalysis in the context of renewable energy. And till date very few photocatalytic materials are reported to be applied at room temperature and at low O_2 pressure with high reactivity.[7]

POPs with a cationic diammonium backbone ($Cl@DiA-MP$) have been obtained from thermally induced radical polymerization of a diammonium salt ($DiAVinCl_2$) (Scheme 1). Quantitative XRF measurements confirm that free chloride anions from polymeric network can be exchanged with decatungstate POM ($W_{10}O_{32}^{4-}$), a photoactive POM, with an extent of maximum 58 wt% of tungsten ($W_{10}O_{32}@DiA-MP$).



Scheme 1: Synthesis of decatungstate POM ($W_{10}O_{32}^{4-}$) impregnated cationic polymers.

Under optimized catalytic conditions the molecular catalyst $(DiAVin)_2W_{10}O_{32}$ shows a TOF of $100 h^{-1}$ in the photochemical oxidation of ethylbenzene in 2 hours. For the $W_{10}O_{32}@DiA-MP$ heterogeneous catalyst, a TOF of up to $60 h^{-1}$ has been observed without significant loss of selectivity comparing to molecular analogue.

- [1] M. Bonchio, et al., *Nature Chem.* 11 (2019) 146-153.
- [2] A. Misra et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, (2020) 596 – 612.
- [3] Y. Zhou et al., *RSC Adv.* 43 (2014) 42092-42113.
- [4] S. Kramer et al. *ACS Catal.* 8(8) (2018) 6961-6982.
- [5] Y. Mohr et al., *ACS Catal.* 11(6) (2021) 3507–3515.
- [6] F. M. Wisser et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 5116 –51

Kinetic study of lignocellulosic biomass transformation into glycols

Isaline BONNIN¹, Firat GOC², Franck RATABOUL², Noémie PERRET², Léa VILCOCQ¹, Clémence NIKITINE¹

¹CP2M, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Bd du 11 Nov. 1918, 69616, Villeurbanne, France.

²Ircelyon, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 av. Albert Einstein, 69626, Villeurbanne, France.

Glycols cover a wide range of applications, in particular for the polymer industry or as synthesis precursors. To date, these compounds are produced from fossil resources (ethane/ethylene). The possibility to obtain polyols on a large scale from renewable biomass, in particular from lignocellulosic biomass such as wood, is therefore of particular importance in the context of the development of biorefineries. Thus, the project aims at understanding reaction pathways from lignocellulosic biomass to produce ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) with an innovative multifunctional catalyst.

The formation of EG or PG from cellulose has been studied on supported bifunctional catalysts involving acid sites (for hydrolysis of polysaccharides and retro-aldol condensation (RAC) of sugars) as well as metal sites (for hydrogenation of low carbon number polyols). The reactions are typically carried out in water at 200-250°C, under 60-100 bar of H₂, giving yields between 40 to 80% of glycols using catalysts based on carbon supported nickel tungsten carbides Ni-W_xC/AC. Depending on the preparation method of catalyst and on the loading of metal, various metallic species (W, W₂C, WC, Ni) can be obtained. The selective W₂C phase with the presence of a Ni₁₇W₃ alloy, noted 5%Ni-30%W₂C/AC, was found as the most effective for the transformation of cellulose to EG and PG due to the catalytic synergy between both sites [1].

Three consecutive reactions are required to obtain EG and PG: (1) hydrolysis of polysaccharides to sugars, (2) RAC of sugars and (3) hydrogenation of intermediates. Glycolaldehyde and hydroxyacetone (from RAC of glucose or fructose) are respectively main intermediates for EG and PG. In addition, a series of parallel side reactions compete the main pathway leading to by-products like mannose and fructose (from glucose isomerization), sorbitol (from glucose hydrogenation), erythritol (from erythrose that comes from incomplete RAC of glucose) and glycerol (from dihydroxyacetone hydrogenation that comes from fructose) (Fig. 1) [2].

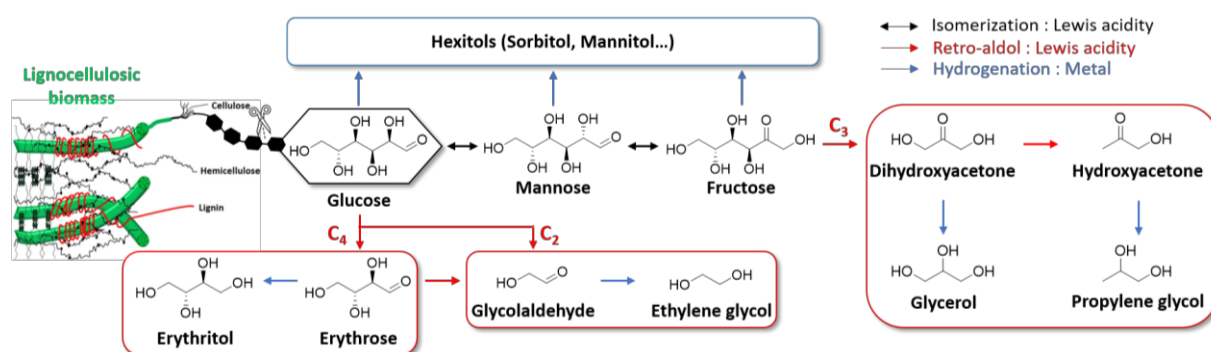


Figure 1: Reaction pathways from glucose to polyols.

To better understand the reaction pathways involved in the transformation of lignocellulose to glycols, the monitoring of the reaction is required starting from glucose up to more complex matrices (cellobiose, cellulose and lignocellulose). So far, the catalytic conversion of glucose in the presence of 5%Ni-30%W₂C/AC was done with regular sampling over time and the main intermediates compounds were identified and quantified by HPLC-RID-UV. The variation of experimental parameters (temperature, pressure, concentration) and the replacement of glucose substrate by intermediates will be performed to validate the reaction pathway and to develop a robust kinetic model. This model will integrate reaction and diffusion for different stages of the reaction allowing the understanding of the mechanisms involved in the transformation of lignocellulosic biomass to polyols.

[1] F. Goc, PhD Thesis, Université Claude Bernard Lyon 1 (2022).

[2] Ji *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 8510-8513 ; Ooms *et al.*, *Green Chem.*, 16 (2014) 695-707.

Production de dihydrogène par voie électrocatalytique : optimisation de la préparation de MoS₂ supporté sur TiO₂

Limor BEN NEON¹, Françoise MAUGE¹, Laetitia DUBAU², Keyla TEIXEIRA SANTOS², Laetitia OLIVIERO^{1*}

1 Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen, France.

2 Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Univ. Savoie Mont Blanc, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Dans le contexte mondial de changement climatique, l'utilisation de nouveaux vecteurs énergétiques ne conduisant pas à l'émission de CO₂ est nécessaire. La production à faible coût et à la demande de dihydrogène vert obtenu par électrolyse de l'eau est alors une solution clé. Dans le cas de la réaction dite de dégagement du dihydrogène (HER) formant H₂ par voie électrocatalytique, le sulfure de molybdène MoS₂ est un matériau cathodique intéressant en raison de sa faible énergie d'adsorption libre de l'hydrogène, de sa simplicité de synthèse, de sa grande abondance et de son faible impact environnemental [1]. Cependant, l'activité en HER de MoS₂ massique reste bien inférieure à celle du Pt/C, catalyseur de référence. Cette réaction est cinétiquement lente et caractérisée par des pentes de Tafel et des surtensions élevées dues à une mauvaise conductivité électrique et à une faible densité de sites actifs limitée aux bords des feuillettes sulfures. Afin de surmonter ces problèmes, l'utilisation du polymorphe 1T-MoS₂ à caractère métallique et doté d'un plan basal qui serait actif est une voie prometteuse [2]. Différentes préparations de la phase 1T-MoS₂ sont connues, mais sa synthèse par sulfuration classique sous flux d'H₂S/H₂ à 10% n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée [3]. De plus, l'impact de la morphologie du support sur la formation de la phase classique 2H et/ou de 1T-MoS₂ et sur l'activité HER n'a jamais été analysé. Ici, en corrélant la caractérisation IR et les tests catalytiques HER, nous révélons des activités supérieures pour le MoS₂ supporté sur des nanotubes de TiO₂ (TiNT) et des nanofils par rapport au support TiO₂ non structuré en raison d'un enrichissement du caractère métallique du Mo, d'une variation du nombre de sites M-edge et de l'affinité vis-à-vis du proton. Nous démontrons également l'impact du mode d'introduction du Mo sur les TiNT. Par imprégnation, les facettes (001) exposées du TiO₂ sont recouvertes de 2H-MoS₂. Au contraire, lorsque le Mo est incorporé dans la paroi du nanotube, la phase 1T-MoS₂ est formée et ce par sulfuration en phase gaz. Ainsi, nous démontrons l'importance de l'ingénierie des catalyseurs MoS₂ supportés pour améliorer leur activité en HER.

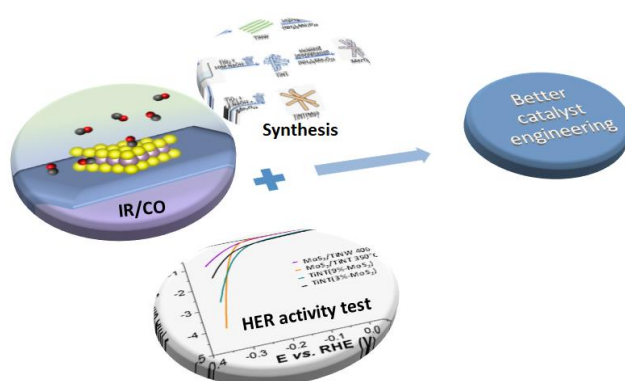


Figure 1 : Méthodologie pour la compréhension de l'impact du mode de préparation et de la nature du support sur l'activité de MoS₂ en HER.

- [1] Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, X. Wang, ACS Catal. 4 (2014) 1693–1705.
- [2] Z. Lei, J. Zhan, L. Tang, Y. Zhang, Y. Wang, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1–29.
- [3] Y. Zhang, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis, H. Yamashita, Nanoscale 12 (2020) 11908–11915.

Communications orales

Thème : Énergies alternatives (H₂, CO₂, ...)

Elaboration de matériaux multifonctionnels : application à l'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol et DME

Vincent Gautier^{1,2,3}, Audrey Hertz², Albin Chaise¹, Anne-Cécile Roger³

¹CEA, DRT, LITEN, DTCH, Univ Grenoble Alpes, Grenoble, France

²CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France

³ICPEES, UMR CNRS, Strasbourg, France

Contexte

L'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthanol et DME avec de l'hydrogène (synthétisé à partir d'énergie bas-carbone) a pour objectif d'apporter une alternative durable aux hydrocarbures fossiles. Cependant, d'importantes quantités d'eau générées au cours de la réaction limitent les rendements de production et dégradent prématurément le catalyseur [1]. Pour répondre à ce problème, l'utilisation de membranes capables de séparer sélectivement l'eau au sein du réacteur catalytique a fait ses preuves dans la littérature [2].

La mise en œuvre d'un réacteur membranaire nécessite le développement de membranes inorganiques sélectives et de catalyseurs efficaces, performants et stables dans les conditions de réaction (200-300°C ; 35-50 bar).

Résultats expérimentaux : synthèse de membranes zéolithes

Les zéolithes LTA et SOD ont été sélectionnées pour la préparation des membranes en raison de leurs sélectivités élevées envers l'eau (hydrophilie) (Figure 1). Les membranes en zéolithe, déposées sur des supports tubulaires en alumine (le support apporte la résistance mécanique à la membrane), sont obtenues par synthèse hydrothermale.

Pour les membranes LTA, deux voies de synthèses ont été explorées : (1) la croissance primaire, réalisée en une étape sur des supports fonctionnalisés avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), et (2) la croissance secondaire, réalisée en deux étapes correspondant au dépôt de germes LTA par dip-coating puis à une synthèse hydrothermale. La croissance secondaire, plus complexe à mettre en œuvre, a été la méthode la moins propice à la formation de défauts. En effet, cette voie permet un contrôle plus fin de la croissance des cristaux en découplant l'étape de nucléation de l'étape de croissance.

Les essais de synthèse de membrane SOD ont montré la difficulté à créer une membrane homogène en une seule synthèse hydrothermale. L'implémentation d'un protocole avec deux synthèses hydrothermales successives a permis d'augmenter la densité du dépôt de zéolithe.

Les performances de séparation des membranes (perméances, sélectivités, facteurs de séparation, stabilité) seront évaluées dans les conditions de réaction (200-300°C ; 35-50 bar).

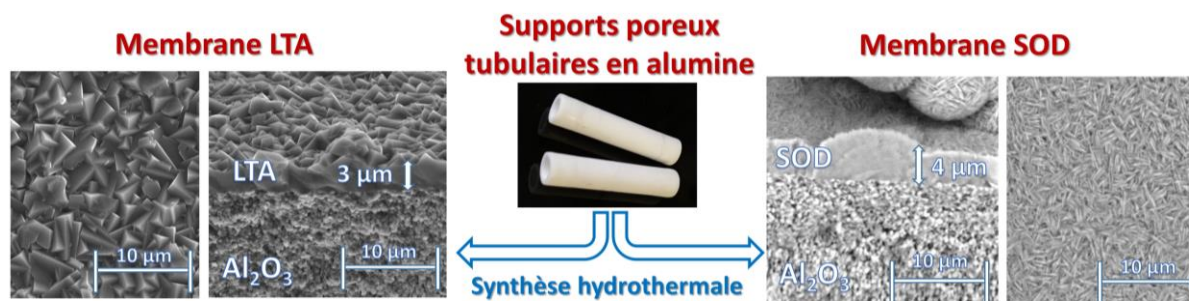


Figure 1 : Micrographes MEB des membranes zéolithes LTA et SOD déposées sur la face interne de supports tubulaires en alumine.

[1] F. Bisotti *et al.*, « Century of Technology Trends in Methanol Synthesis: Any Need for Kinetics Refitting? », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, n° 44, p. 16032-16053, nov. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02877.

[2] Z. Li *et al.*, « High Temperature Water Permeable Membrane Reactors for CO₂ Utilization », *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, p. 129834, sept. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129834.

Etude de l'impact du rapport Ni⁰/Ni²⁺ de catalyseurs ex-phyllosilicates sur les performances pour la réaction de méthanation du CO₂

Manon Grégoire,¹ Carmen Ciotonea^{1,2}, Sébastien Royer², Sharad Gupta¹, Edmond Abi-Aad¹, Christophe Poupin¹

¹ Univ. Littoral Côte d'Opale, UR 4492, UCEIV, Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant, SFR Condorcet FR CNRS 3417, F-59140, Dunkerque, France

² Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, 59000, Lille, France

Le CO₂ est en quantité le principal gaz à effet de serre, et la diminution des quantités émises est un enjeu important pour le contrôle du réchauffement climatique. Le procédé de méthanation, par lequel la réduction du CO₂ produit du méthane est une voie prometteuse pour limiter les émissions de CO₂, contribuant également à une diminution de la dépendance aux importations de gaz naturel. De plus, cette réaction permet de transformer le dihydrogène, vecteur énergétique difficile à stocker et à transporter, en un composé énergétique facilement utilisable (CH₄) grâce au réseau de distribution déjà existant. Dans la littérature, les catalyseurs supportés à base de métaux nobles (Ru, Rh) et à base de métaux de transition (Ni, Co) sont couramment utilisés. Les catalyseurs à base de Ni sont largement étudiés en raison de leur activité intéressante, associée à un coût modéré [1]. Pour que le catalyseur soit performant, les particules de nickel doivent être suffisamment petites (< 20 nm) et stable thermiquement. Une des voies intéressante permettant d'atteindre ces caractéristiques est la préparation de nickel supporté par réduction de phases phyllosilicates [2].

Lors de ces travaux nous avons synthétisé des matériaux x%Ni/phyllosilicates (avec x = 10, 20) [3]. Les RTP, de ces matériaux, ont permis de mettre en évidence que la réduction du Ni se réalise à des températures élevées, entre 500°C et 800°C. Les matériaux ont été réduits à différentes températures, afin de varier le taux de réduction du Ni²⁺ en Ni⁰. Les tests catalytiques ont montré que la température de réduction joue un rôle important sur le rendement en méthane (Figure 1) pour les deux températures extrêmes de la plage de réduction définie en RTP. Grâce à l'ensemble des résultats catalytiques, obtenus après différentes températures de réduction, corroborés par résultats de caractérisations physico-chimiques (analyse chimique, microscopie, XPS), il sera montré lors de cette présentation qu'il existe un rapport Ni⁰/Ni²⁺ optimal permettant de maximiser le rendement en méthane.

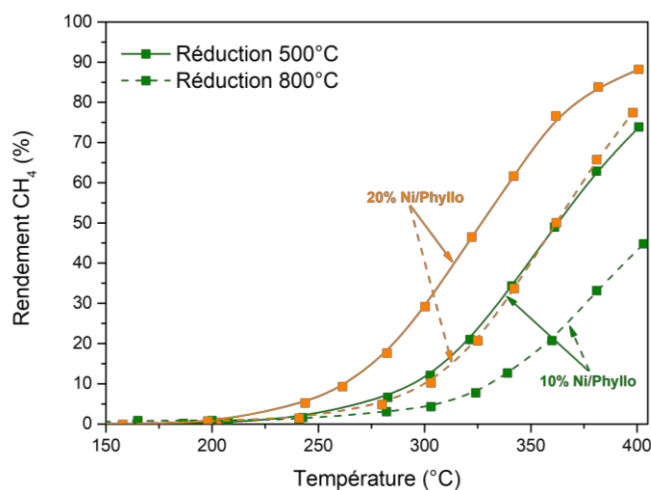


Figure 1 : Rendement en CH₄ en fonction de la température pour les %Ni /Phyllosilicates réduit à 500°C et 800°C

- [1] G. D. Weatherbee et al. *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 352–362, 1984, doi: 10.1016/0021-9517(84)90196-9.
- [2] P. Burattin et al. *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 36, pp. 7060–7074, 1997, doi: 10.1021/jp970194d.
- [3] J. W. Geus, *Dutch Patent Applications*, 1967, 6705, 259.

CO₂ hydrogenation to methanol : effect of the CuO content in

CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst synthesized by microfluidic method

Diego Rua Gonzalez,¹ Ksenia Parkhomenko¹, Anne-Cécile Roger¹

¹Institut de Chimie et procédés pour L'Énergie, L'Environnement et la Santé ICPEES, Université de Strasbourg, 25 Rue Becquerel, 67087, Schiltigheim, France.

The CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts have attracted increasing attention since decades ago due to their suitability for the CO₂ hydrogenation to methanol reaction. Since then, catalysts prepared by different methods and with different compositions have been studied [1]. Preparation techniques such as coprecipitation, impregnation, citrate method, among others have been explored. Also, different works [1][2], indicate that the composition of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts can have an important effect on the active copper surface area, the homogeneity of the components and the catalytic activity and selectivity.

Despite the research advancements in this field, the synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts with different CuO concentrations by the microfluidic method hasn't been explored before. The microfluidic method offers many advantages such as improved mass and heat transfer, better mixing and constant product quality [3].

In this work CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts with different CuO contents (i.e. 40, 50 and 60wt%) were synthesized by the microfluidic method [2]. The synthesized catalysts were characterized by XRD, TGA, N₂-physisorption, FT-IR spectroscopy, H₂-TPR, N₂O frontal chromatography and their catalytic performance was determined in a tubular fixed bed reactor at 50 bar and temperatures between 240 and 300°C with a 100 mg of catalyst loading.

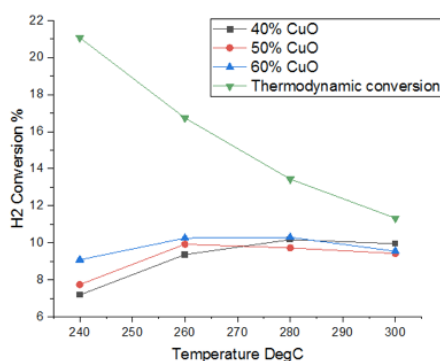


Figure 1 Hydrogen conversion

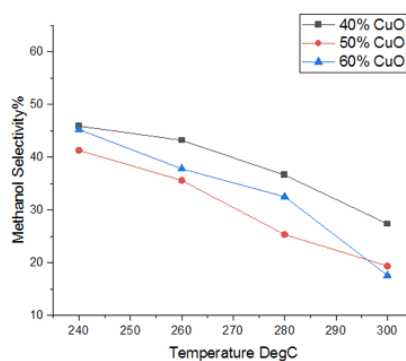


Figure 2 Methanol selectivity

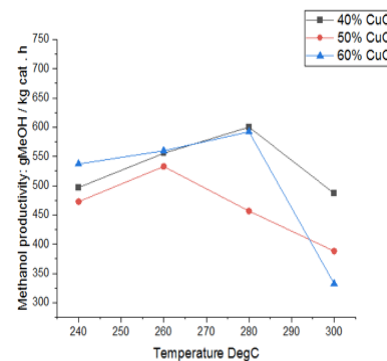


Figure 3 Methanol productivity

The characterization results showed that the 3 catalysts presented similar crystallinity and textural properties, but different decomposition and reducibility profiles (TGA and H₂-TPR results). The H₂-TPR profiles indicated uniformity of reducible species for the catalyst with 40%CuO and the presence of copper particles of different sizes for the samples with 50 and 60% CuO.

The catalytic results show that at 240 and 260°C the H₂ and CO₂ conversions decrease in the 60% CuO > 50% CuO > 40% CuO order, while at 280 and 300°C this trend changes and the catalyst 40% CuO presents the highest H₂ conversion at 300°C. Finally, the catalysts selectivity and productivity are the highest for the 40% CuO catalyst, which may be caused by the higher proportion of ZnO and ZrO₂ of this sample compared to the other ones which possess a higher CuO content. This indicates that the ZnO and ZrO₂ interactions and promotion effects are important to obtain catalysts with good methanol selectivity and productivity.

- [1] T. Witton *et al.*, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.075>, 2016.
- [2] V. L'hospital *et al.*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.05.018>, 2021.
- [3] V. L'hospital *et al.*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123689>, 2022.

Electrosynthesis of Amorphous/Nanocrystalline Ni-Co Alloys from Ionic Liquid for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction

Yuelin Xie,¹ Vincent Vivier¹, Mireille Turmine¹

¹ Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France.

There has been increasing interest in the synthesis of new electrocatalysts for water splitting in recent years, and more efficient catalysts have been investigated [1]. In this work, a series of amorphous and nanocrystalline Ni-Co alloys have been deposited on FTO glass and Cu board in pure ethylammonium nitrate (EAN), a protic ionic liquid (PIL). The deposits have been characterized by TEM (Figure 1). The physicochemical properties of EAN with different concentrations of Ni²⁺ and Co²⁺ salts have been studied, as well as the electrochemical behavior of these metal cations in PIL in aerated atmosphere, showing that a higher temperature of 60 °C is more suitable for the electrodeposition of Ni and Co than room temperature. Moreover, the growth of oxide film or other reactions, during electrodeposition, could be revealed by cyclic voltammetry. Conversely, when electrodeposition of Ni-Co alloys on both substrates in EAN was performed at 60 °C in an oxygen-free environment, nanocrystalline Ni-Co alloys with different atomic ratios were obtained depending on the deposition potential and ion concentration in solution. It was also shown that the amorphous Ni_{51.9}Co_{48.1} alloy can be electrodeposited at higher cathodic potential (-1.3 V/Ag/Ag⁺). Different morphologies and atomic structures have been verified through XRD and SEM, respectively.

The electrocatalytic properties of these materials were investigated towards the hydrogen evolution reaction (HER). It was shown that the addition of Co in Ni-based alloys can promote the HER, and most notably, amorphous Ni-Co alloys show lower overpotential, meaning better reaction abilities and faster reaction rate. The deposited Ni-Co alloys on Cu board also show good stability during the recycle measurement. This work provides a new route to prepare nanocrystalline and amorphous Ni-Co alloys with different ratios in PIL for practical applications in electrocatalysis such as water splitting.

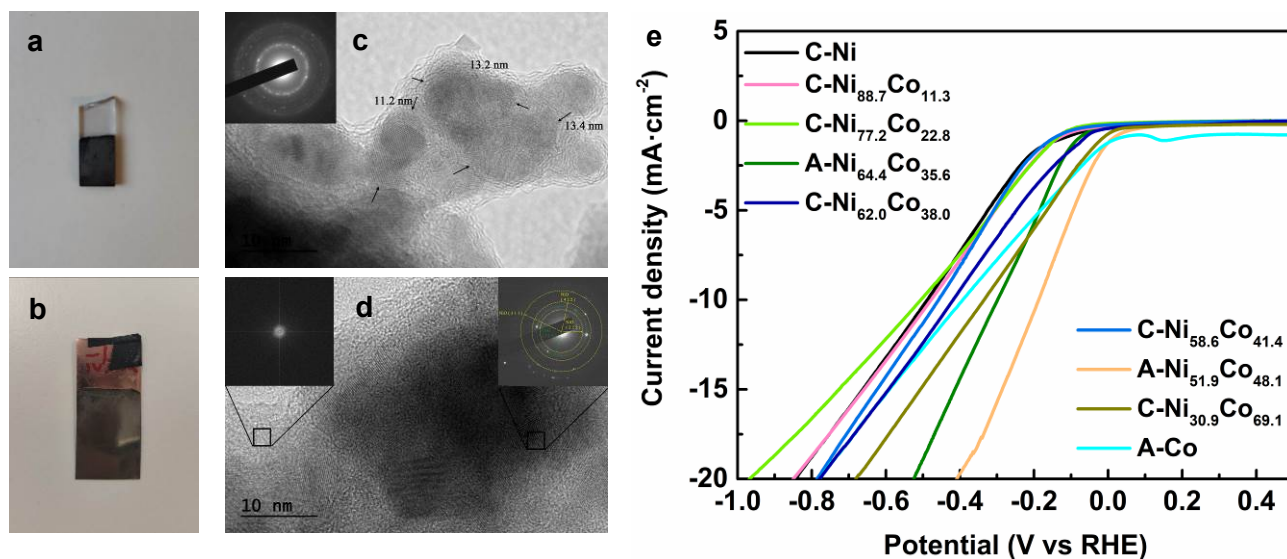


Figure 1: (a) The Ni-Co alloy on FTO glass; (b) The Ni-Co alloy on Cu board; (c) The TEM image of nanocrystalline Ni-Co alloy; (d) The TEM image of amorphous Ni-Co alloy; (e) The LSV curves of Ni-Co alloys in HER.

A new concept of a proton battery based on protic ionic liquid

Ekaterina Kurchavova,¹ Julie Chan,² Junxian Zhang,² Fermin Cuevas,² Mickaël Mateos,² Judith Monnier,² Vincent Vivier,¹ Mireille Turmine,¹

¹ Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Université/CNRS, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

² Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Université Paris Est Créteil/CNRS, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Nowadays, the most effective and widely spread energy storage systems are Li-ion batteries. However, they have some drawbacks such as high price, flammability, temperature limitation, reduced availability of Li resources on the Earth, etc.[1]. Thus, the development of new competitive systems is challenging. One of the possible candidates is NiMH battery. These batteries show a good cyclability, competitive energy density, low memory effect, large operating temperature range, low cost and environmental friendliness [1]. However, their practical use is limited due to the low specific power, high self-discharge rate and aging of the electrodes [2,3].

This work focuses on the study of the negative electrode of the NiMH batteries and the electrolyte. The main goal is to replace commercial used water-based KOH 8.7M electrolyte to overcome aforementioned drawbacks by protic ionic liquids (PILs) [4]. PILs are able to exchange a labile proton which can support the main redox reaction, hydrogenation, occurring at the negative electrode of NiMH batteries.

Series of twelve PILs or their mixtures have been synthesized and then tested in a half-cell battery test performance. Half-cell battery preliminary tests studied cycling charge/discharge experiments. Pyrrolidinium Acetate (PyrrAc), Ethanolammonium Acetate (EOAAc) mixed with γ -butyrolactone (GBL) and Diethanolammonium Acetate (DEOAAc) showed promising performance in half-cell experiments (Table 1).

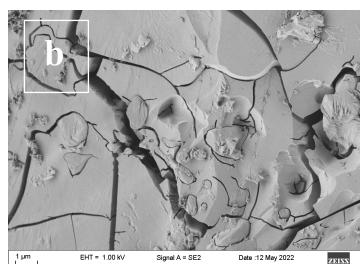
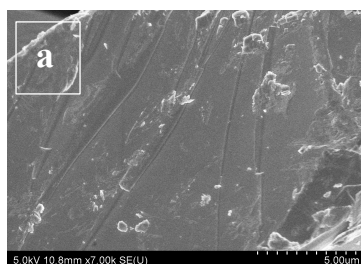


Table 1. Discharge capacity of the negative electrode

Electrolyte	C (mA·h/g)
PyrrAC	220 → 200
EOAAc + GBL	180 → 125
DEOAAc	147 → 132 (@ 50°C)
KOH 8.7 M (aq)	260 → 220

Figure 1. SEM images of negative electrode before (a) and after (b) cycling in PyrrAc

Long term performance and the degradation of the system was studied in PyrrAc, as in the best electrolyte. The morphology of the negative electrodes was studied using Scanning Electron Microscopy (SEM) (fig 1). After 7 cycles of half-cell battery performance experiments, the electrode is following by cracks formation (fig 1b), due to the hydrogenation of the electrodes. In case of PyrrAc using as electrolyte, it did not lead to loss of capacity during first cycles, conversely, the capacity increase during first cycles, what can be considered as an activation step of the electrode (as also shown in aqueous electrolyte). To complete those experiments, the analysis of the solutions after cycling using Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) is studied.

[1] M.A. Hannan, M.M. Hoque, A. Mohamed, and A. Ayob, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 771–789, 2017.

[2] B. Puga et al., ChemElectroChem, vol. 2, no. 9, pp. 1321–1330, 2015.

[3] J. Matsuda, Y. Nakamura, E. Akiba, J Alloys Compd, vol. 509, no. 27, pp. 7498–7503, 2011.

[4] T. Meng, K. H. Young, D. F. Wong, and J. Nei, Batteries, vol. 3, no. 1, 2017.

Étude des anodes à base de Pt pour les piles à combustible directes à isopropanol

Jesús González-Cobos¹, Mathias Fulchiron¹, Essyllt Louarn¹, Antoinette Boreave¹, Valérie Meille¹, Mathieu Prévot¹, Philippe Vernoux¹

¹Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

L'utilisation des piles à combustible liquide à alcool direct suscite de plus en plus d'intérêt comme alternative aux piles à combustible à hydrogène, compte tenu de la faible densité énergétique volumique de H₂ et des difficultés liées à son stockage, son transport et sa manipulation. En particulier, les piles à combustible à isopropanol direct (DIFC) présentent deux avantages principaux : i) la réaction d'électro-oxydation de l'alcool isopropylique (IPA) évite la production de CO₂ à l'anode, contrairement à l'oxydation du méthanol ou de l'éthanol, par exemple [1] et ii) le principal produit d'oxydation, l'acétone, est facilement hydrogéné en 2-propanol par voie catalytique ou électrochimique. De cette façon, l'acétone devient un accepteur d'hydrogène prometteur pour le couplage avec des transporteurs d'hydrogène organiques liquides dans un système d'hydrogénation par transfert approprié [2]. Cependant, les DIFC utilisent souvent des anodes à base de Pt, qui subissent une désactivation du métal en raison de l'acétone fortement adsorbée. L'utilisation de catalyseurs bimétalliques tels que PtRu résout partiellement ce problème [1,3], mais aucune compréhension approfondie du phénomène de désactivation n'a encore été établie à ce jour. Notre groupe de recherche a étudié la réaction d'électrooxydation de l'isopropanol en milieu acide sur des catalyseurs Pt/C et PtRu/C dans différentes conditions opératoires (potentiel appliqué, concentration en isopropanol, température de cellule) pour évaluer l'activité électrocatalytique, la sélectivité et la stabilité de ces électrodes modèle afin de déterminer les conditions les plus appropriées pour éviter ou atténuer la désactivation du catalyseur.

PtRu/C s'est avéré plus actif en terme de potentiel de démarrage (figure 1) et plus stable que Pt/C. Différents mécanismes réactionnels ont été établis en fonction du potentiel appliqué, à travers l'impact de la concentration en isopropanol et de la température sur chaque pic d'oxydation lors des mesures de voltamétrie cyclique. Les conditions opératoires ont également fortement influencé l'empoisonnement du catalyseur, qui s'est avéré plus marquée à mesure que le potentiel et la concentration d'IPA augmentent et que la température diminue. Un protocole de régénération non nocif pour le catalyseur, consistant à intercaler de courtes polarisations négatives entre les phases d'oxydation, a été validé dans toutes les conditions étudiées. Ainsi, le rôle bénéfique du Ru dans les catalyseurs PtRu pour l'oxydation de l'isopropanol a été confirmé et les conditions opératoires en milieu acide ont été optimisées après une évaluation systématique du phénomène de désactivation du catalyseur. En vue de la mise en œuvre du DIFC, l'intérêt de fonctionner à bas potentiel (0,1-0,3 V vs. RHE à l'anode) a été mis en évidence, malgré les faibles densités de courant obtenues, compte tenu de la bien plus grande tolérance du catalyseur à l'empoisonnement à l'acétone et de la stabilité du métal dans ce régime.

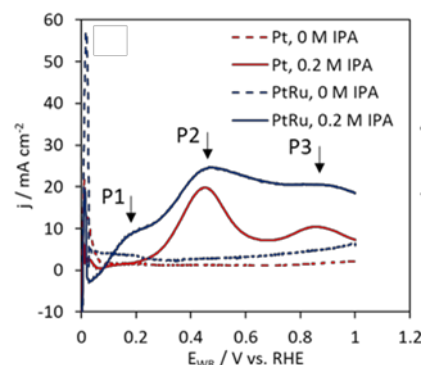


Figure 1 : Voltamétrie sur catalyseurs PtRu/C (bleu) et Pt/C (rouge) avec 0 (lignes pointillées) et 0,2 M IPA (lignes continues) à 25°C. Vitesse de balayage: 5 mV s⁻¹, électrolyte: 1 M H₂SO₄.

[1] M. Brodt, K. Müller, J. Kerres, I. Katsounaros, K. Mayrhofer, P. Preuster, P. Wasserscheid, S. Thiele, Energy Technol., 9 (2021) 2100164.

[2] G. Sievi, D. Geburtig, T. Skeledzic, A. Bösmann, P. Preuster, O. Brummel, F. Waidhas, M.A. Montero, P. Khanipour, I. Katsounaros, J. Libuda, K.J.J. Mayrhofer, P. Wasserscheid, Energy Environ. Sci., 12 (2019) 2305.

[3] C.-G. Lee, H. Ojima, M. Umeda, Electrochim. Acta, 53 (2008) 3029.

Posters

Synthèse et caractérisation de catalyseurs à base d'or supportés sur l'oxyde mixte de cérium et zirconium

Ayoub AKEF^{1,2}, Valérie TSCHAMBER¹, Fatima AMMARI², Nabila ZOUAOUI-MAHZOUL¹, Julie SCHOBING¹, Meriem CHENOUF²

¹Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (LGRE), Université de Haute Alsace, 3bis Rue Alfred Werner, 68093, Mulhouse, France.

²Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), Université Ferhat Abbas Sétif1, Campus El Bez, 19000, Sétif, Algérie.

Les oxydes mixtes de cérium et de zirconium ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur capacité à combiner la stabilité thermomécanique du ZrO_2 avec les capacités de stockage de l'oxygène du CeO_2 . L'ajout de métaux nobles peut renforcer l'activité des catalyseurs à base de cérium. Il a été montré que les catalyseurs à base d'or supportés sont performants dans l'oxydation des suies, du CO et des COV et ceci a été attribué à la formation supplémentaire d'espèces d'oxygène actives en présence d'or. La performance de ces catalyseurs dépend de plusieurs facteurs : la taille et la forme des particules d'or, la nature du support, l'état d'oxydation de l'or (Au, Au^+ ou Au^{3+}), la méthode de préparation et les conditions de prétraitement [1-5].

Ce travail porte sur la synthèse de deux catalyseurs à base d'or déposés sur un support d'oxydes mixtes de Ce-Zr synthétisé à son tour par co-précipitation des nitrates des sels précurseurs correspondants. L'objectif est d'étudier l'effet du mode de synthèse des catalyseurs d'or, à savoir le dépôt par imprégnation (AuCeDG) et par réduction chimique (AuCeRC), sur leurs propriétés catalytiques d'oxydation du CO, NO et du noir de carbone.

Les propriétés texturales et structurales des catalyseurs obtenus (AuCeDG et AuCeRC) ainsi que le support ($CeZrO_2$) ont été déterminées par différentes techniques telles que : TG, SAA, DRX, MET (Figure 1). Les résultats montrent que le support est stable vis-à-vis des traitements thermiques répétés. En revanche, la taille des particules d'or est sensible au type de traitement. Ces particules s'agglomèrent sous l'effet du traitement hydrothermal utilisé dans l'étape de stabilisation du matériau réalisée préalablement au test catalytique.

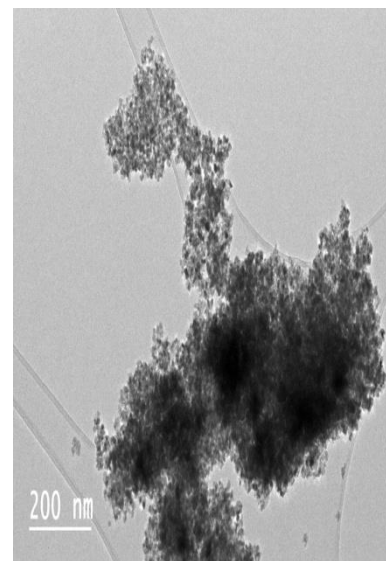


Figure 1 : Cliché MET du AuCeDG

Le catalyseur AuCeRC présente une meilleure stabilité et réactivité vis-à-vis de l'oxydation du CO que le catalyseur AuCeDC, alors que la méthode de synthèse du catalyseur n'affecte pas la réaction d'oxydation de NO. Contrairement aux réactions d'oxydation des espèces gazeuses, l'ajout d'or au support $CeZrO_2$ n'influence que peu la cinétique d'oxydation du noir de carbone et la présence d'eau dans l'effluent promeut cette réaction. Les résultats catalytiques seront discutés en relation de la structure des catalyseurs.

[1] M. Daturi, C. Binet, J. Lavalley, and R. Sporken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 5717–5724, 1999.

[2] D. Widmann, R. Leppelt, and R. J. Behm. *J. Catal.*, vol. 251, no. 2, pp. 437–442, 2007.

[3] Y. Wei et al. *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2959–2970, 2011.

[4] B. Jin et al., *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 38, no. 9, pp. 1629–1641, 2017.

[5] J. Gaálová and P. Topka, *Catalysts*, vol. 11, no. 7, 2021.

Cellulose conversion to glycols over DUT-8(Ni) derived nickel-tungsten/carbons.

Joseph Boulos,¹ Firat Goc,² Noémie Perret,² Franck Rataboul,² Jérémy Dhainaut,¹ Sébastien Royer¹

¹ Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

² Institute of Researches on Catalysis and Environment in Lyon, Université Claude Bernard Lyon, Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France

There have been various studies on the transformation of cellulose to low carbon polyols (C2,3), ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG), and glycerol (Gly), which are prevailing intermediates in the manufacture of plastics, pharmaceuticals, and cosmetics, etc. Cellulose conversion to diols mainly involves 3 types of reactions: cellulose hydrolysis, retro-aldol condensation, and hydrogenation. For the formation of 1,2-PG, the sugar isomerization reaction is also involved. Using activated carbon-supported tungsten carbide (W₂C/AC) catalysts, Zhang *et al.* obtained an EG yield of 76 % starting from cellulose [1]. Besides being a cheap non-noble metal-derived phase, a noteworthy

advantage of tungsten carbide over other tungsten species (oxides and metal) is the preferential formation of EG among other polyols due to its Pt-like catalytic behavior. Yang *et al.* prepared Ni-W/C nanofiber catalysts, *in situ* fabricated

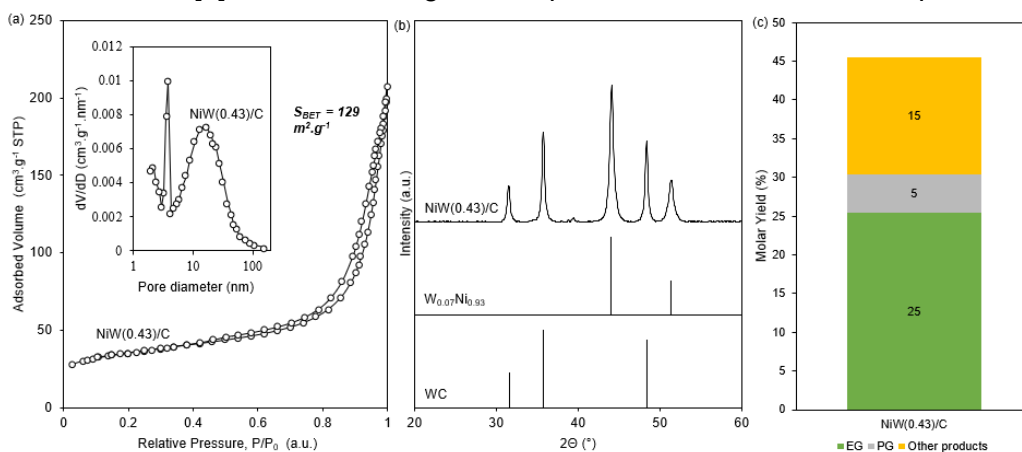


Figure 1. (a) N₂ sorption isotherm and BJH desorption curve of NiW(0.43)/C. (b) XRD diffractogram of NiW(0.43)/C. (c) Products' molar yields over NiW(0.43)/C. Reaction conditions: 0.50 g cellulose, 0.15 g catalyst, 50 mL water, 60 bar H₂, 1000 rpm, 245 °C, and 1 hour.

through the pyrolysis of Ni, W-containing metal-organic framework fibers. A large productivity varying from 15.3 to 70.8 mol_{EG}.h⁻¹.g_W⁻¹ was reported, which is two orders of magnitude higher than previously reported Ni-W-based catalysts [2]. The above studies inspired our current work. A series of W and Ni-containing metal-organic frameworks were constructed by one-pot assembly of DUT-8(Ni) MOF precursors and Na₂WO₄·2H₂O. A subsequent pyrolysis of the W@DUT-8(Ni) materials at 700 °C under nitrogen produced nickel-tungsten/carbon catalysts. The following nomenclature was adopted for the resulting materials: NiW(x)/C; where x (the molar ratio : nW/nNi) was set at 0.06, 0.12, 0.3, and 0.43, respectively. The N₂ isotherm of NiW(0.43)/C is given in Figure 1.a, the material specific surface area is 129 m².g⁻¹ and the pore diameter is in the mesopore domain. The diffractogram of NiW(0.43)/C (Figure 1.b) shows a mixture of WC and W_{0.07}Ni_{0.93} phases. Figure 1.c displays the catalytic results of NiW(0.43)/C in the cellulose hydrogenolysis at 245 °C in a reaction time of 1 hour. Up to 25 % EG and 5 % PG (molar yields) were obtained over NiW(0.43)/C. The presentation will report the effect of Ni/W ratio on the catalyst performances and diol yields.

- [1] Y. Zhang, A. Wang, and T. Zhang, "A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol," *Chem Commun*, vol. 46, no. 6, pp. 862–864, 2010, doi: 10.1039/B919182H.
- [2] Y. Yang *et al.*, "Versatile nickel–tungsten bimetallics/carbon nanofiber catalysts for direct conversion of cellulose to ethylene glycol," *Green Chem.*, vol. 18, no. 14, pp. 3949–3955, 2016, doi: 10.1039/C6GC00703A.

Effets de la substitution Cu-Mn sur la production d'hydrogène à partir d'éthanol par cycle d'oxydo-réduction de ferrites

Olena Vozniuk^{1,2}, Thomas Cacciaguerra¹, Nathalie Tanchoux¹, Stefania Albonetti², Lorenzo Stievano¹, Jean-Marc M. Millet³, Nicolas Bion⁴, Francesco Di Renzo¹, Fabrizio Cavanì²

¹ ICGM, Université de Montpellier-CNRS-ENSCM, 34090 Montpellier, France.

² Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna, 40136 Bologna, Italie

³ IRCELYON, Université Lyon-1, 69626 Villeurbanne, France

⁴ IC2MP, Université de Poitiers-CNRS, 86073 Poitiers Cedex 9, France

Dans un procédé d'oxydo-réduction cyclique, un vecteur d'oxygène solide (VOS) est réduit et oxydé en étapes successives : dans l'étape de réduction, le VOS cède de l'oxygène à un agent réducteur ; dans l'étape d'oxydation, le VOS est réoxydé par la vapeur d'eau, avec production d'hydrogène moléculaire. Le procédé est utilisé pour le stockage d'hydrogène produit à partir de ressources intermittentes : quand la ressource est disponible, l'hydrogène réduit le VOS et peut ainsi être formé quand nécessaire par réoxydation à la vapeur du VOS réduit. L'utilisation de bioéthanol comme réducteur permettrait la production d'hydrogène vert à partir de biomasse renouvelable. Les oxydes de fer dopés par des métaux de transition sont des VOS particulièrement efficaces, puisque les étapes de réduction et réoxydation peuvent avoir lieu à la même température [1]. La nature du métal de transition influence le mécanisme de réduction de la ferrite par l'éthanol [2,3].

Dans ce travail, les VOS ont été préparés par précipitation en solution alcaline suivie d'une calcination. Ils ont été caractérisés par DRX, spectroscopie Raman et Mössbauer, H₂-TPR, échange isotopique ¹⁶O-¹⁸O, et adsorption de N₂. Les cycles d'oxydo-réduction ont été effectués à 450°C dans un réacteur continu, en alternant les alimentations de vapeur d'éthanol et d'eau. Lors de la réduction des ferrites au cuivre, la formation précoce de Cu⁰ catalyse le reformage de l'éthanol, avec formation de CO et réduction rapide de la spinelle en carbures de fer FeC_x (Figure 1). Les ferrites au manganèse catalysent l'oxydéhydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde et sont réduites plus lentement en manganowustite (Mn,Fe)O. Dans l'étape de réoxydation, les VOS au cuivre, plus fortement réduits, permettent une plus haute productivité en H₂ mais l'oxydation des carbures engendre CO et CO₂, qui contaminent l'hydrogène formé.

[1] Vozniuk, O. et al. Green Chem. 2016, 18, 1038-1050.

[2] Vozniuk, O. et al. ChemCatChem 2017, 9, 2219-2230.

[3] Vozniuk, O. et al. Catalysts 2018, 8, 332.

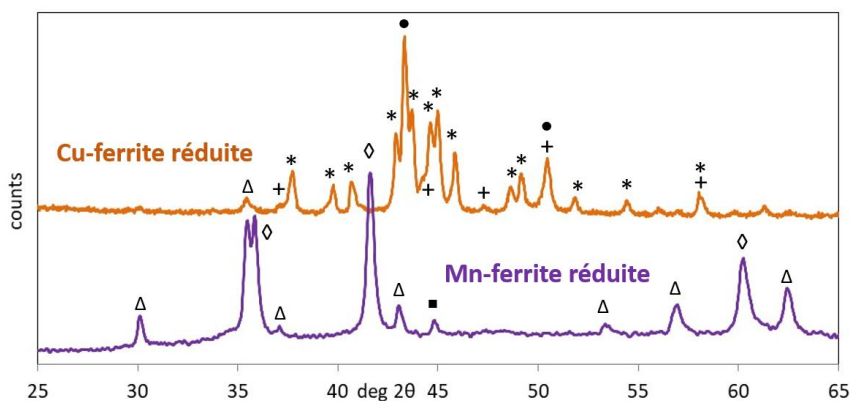


Figure 1 : diffractogrammes de Cu_{0,6}Fe_{2,4}O₄ et Mn_{0,6}Fe_{2,4}O₄ réduits par vapeur d'éthanol. Spinelle (Δ), cuivre (●), Fe₂C₅ (+), FeC₃ (*), wustite (◇), α-Fe (▲)

Exsolution rédox de nanoparticules de Fe et Ni sur une pérovskite pour la réaction de gaz à l'eau

Lucas Diot, Elizabeth Vera, Sonia Gil, Philippe Vernoux

Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69262, Villeurbanne, France

Les catalyseurs les plus utilisés sont des métaux supportés sur des oxydes (zéolithes, alumines, silices, etc). Afin d'améliorer leurs performances catalytiques, les métaux sont dispersés sous forme de nanoparticules (NPs) sur le support. Ces NPs sont généralement déposées par méthode d'imprégnation suivie d'une étape de calcination. Récemment, une autre méthode de synthèse a été proposée visant l'incorporation du métal (sous forme cationique) dans le réseau cristallographique d'un oxyde de type pérovskite. Dans un second temps, par une étape de réduction, les cations métalliques se réduisent et migrent vers la surface pour former des NPs [1]. Ce phénomène est appelé exsolution rédox. Les NPs émergentes ainsi formées sont mieux ancrées à la surface de l'oxyde et présentent une meilleure résistance aux phénomènes de frittage et au cokage [2,3] par rapport à celles préparées par imprégnation. Ces avantages font de l'exsolution une méthode très intéressante pour la fabrication de catalyseurs. Cette étude porte sur la préparation de pérovskite de titanate de lanthane pour la réaction de gaz à l'eau, une réaction très importante dans l'industrie pour la purification de H₂ produit par vaporeformage de gaz naturel. Le fer et le nickel, deux métaux de transition actifs pour cette réaction [4,5], ont été incorporés dans le réseau d'une pérovskite afin de former des NPs de Fe et de Ni par exsolution rédox.

Les pérovskites ont été synthétisées en suivant la méthode Pechini [6]. L'activité catalytique de pérovskites de formule La_{0.52}Sr_{0.28}Ti_{0.94}Fe_{0.06}O₃ (LSTFe) et La_{0.52}Sr_{0.28}Ti_{0.94}Ni_{0.06}O₃ (LSTNi) a été comparées à celle de leur homologue sans métal de transition (LST) imprégnée de NPs de Fe (Fe/LST) et de Ni (Ni/LST). Par exemple, la Figure 1 montre l'impact positif d'une réduction de la pérovskite LSTFe à 800°C sous H₂ pendant 4 h sur son activité catalytique (figure 1a)) ainsi que le profil des pérovskites LSTFe et LST (figure 1b)). Les NPs émergentes de Fe et de Ni ont été caractérisées par spectroscopie Raman, DRX, H₂-TPR, TEM et SEM après différents traitements réducteurs (température, durée, agent réducteur).

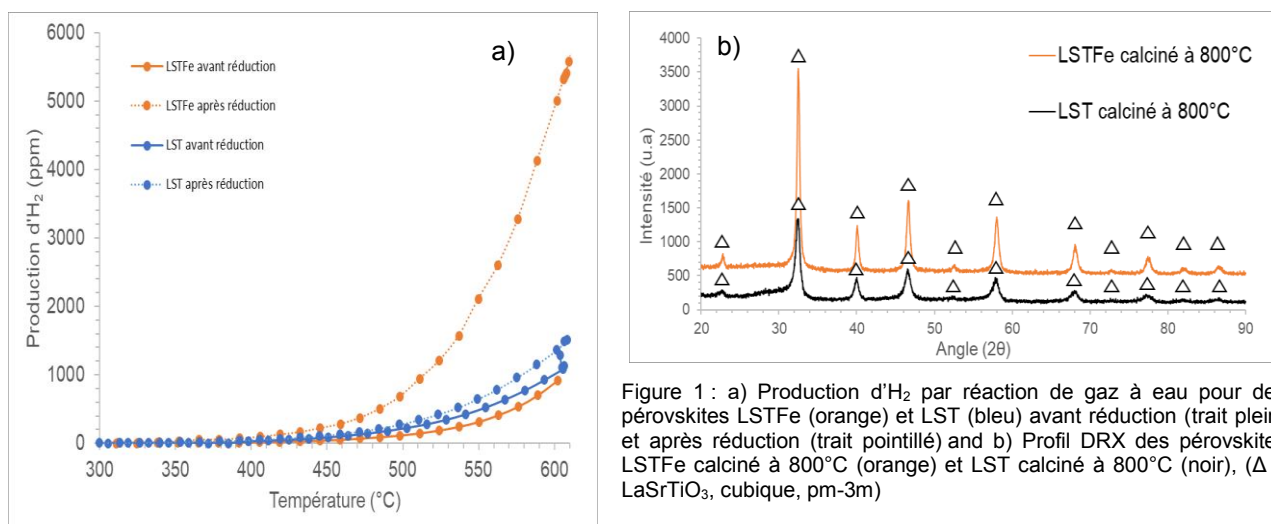


Figure 1 : a) Production d'H₂ par réaction de gaz à eau pour des pérovskites LSTFe (orange) et LST (bleu) avant réduction (trait plein) et après réduction (trait pointillé) and b) Profil DRX des pérovskites LSTFe calciné à 800°C (orange) et LST calciné à 800°C (noir), (Δ = LaSrTiO₃, cubique, pm-3m)

- [1] D. Neagu, V. Kyriakou, I. Roiban, M. Aouine, C. Tang, A. Caravaca, K. Kousi, I. Scheur-Piet, I. Metcalfe, P. Vernoux, M. Sanden, M. Tsampas, ACS Nano, 13 (2019) 12996.
- [2] S. Otto, K. Kousi, D. Neagu, L. Bekris, J. Janek, I. Metcalfe, ACS Appl. Energy Mater., 2 (2019) 7288.
- [3] R. Huang, C. Lim, M. Gon Jang, J. Young Hwang, J. Woo Han, J. Catal. 400 (2021) 148.
- [4] S. Natesakhawat, X. Q. Wang, L. Z. Zhang, U. S. Ozkan, J. Catal. 260 (2006) 82.
- [5] J. Sehestred, S. Dahl, J. Jacobsen, J. R Rostrup-Nielsen, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2432.
- [6] M.M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura, J. Alloys Compd. 242 (1996) 6.

Valorization of glucose/cellulose into glucuronic acid by oxidation in the liquid phase

Maher ELHallal¹, Vitaly V. Ordonski¹, Robert Wojcieszak¹, Mickael Capron¹

¹UCCS - UMR CNRS 818, Université de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex France

Depleting petroleum resources, as well as environmental and political problems related to the emission of greenhouse gases and the global warming, led to the search for alternative and renewable resources in the short term. Recent research has examined a lot of biomass conversion pathways to produce high-value compounds that guarantee the long-term sustainable management of carbon resources. In this context, glucose/cellulose can be a cheap and abundant feedstock for value-added products that are accessible through selective oxidation. In recent years, there has been a great deal of research on the oxidation of glucose in the liquid phase using noble metals, focusing on a variety of products including gluconic acid and glucaric acid (figure1).

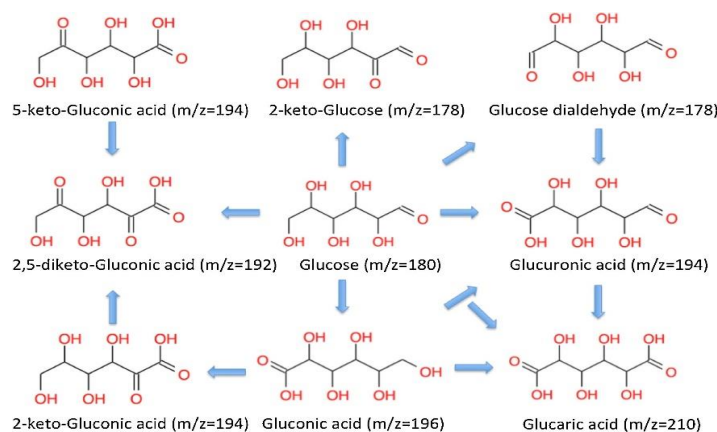


Figure 1: product of glucose oxidation [1]

Glucuronic acid was less studied, knowing that the production of this molecule is in high demand in many industrial sections such as pharmaceuticals, cosmetics, flavors, food industry and it is popular for being a building block for various polymers such as nylon and polyesters^[1]. Due to the poor reactivity of the hydroxyl group on the C6 carbon of glucose in comparison to the reactivity of the anomeric carbon, the synthesis of glucuronic acid from non-protected glucose is far from being straightforward. Actually, the C6 position of glucose is oxidized aerobically by enzymes to form glucuronic acid. Practical production is however constrained by microbe separation, poor process productivity and selectivity, and wastewater treatment and recycling. The present paper deals with the preparation processes (*i.e.* Microemulsion and Sol-immobilization) of heterogeneous catalysts based on metals supported and the comparison of their activity. The goal of the study is to decrease the quantity of noble metals keeping a good activity on glucose oxidation applying mild reaction conditions.

[1] R. Wojcieszak, I. M. Cuccovia, M. A. Silva, and L. M. Rossi, "Selective oxidation of glucose to glucuronic acid by cesium-promoted gold nanoparticle catalyst," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 422, pp. 35–42, Oct. 2016

Beneficial effect of W incorporation in supported Mo based catalysts for the HDO of m-cresol

Bertha Farah¹, Carole Lamonier¹, Christine Lancelot¹, Pascal Blanchard¹, Frédéric Richard²

¹Unité de Catalyse et Chimie du Solide UCCS, University of Lille, C3 building, 59655, Villeneuve d'Ascq, France

²Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers IC2MP, University of Poitiers, B27 building, 86073, Poitiers, France

Aromatic hydrocarbons are high value chemicals required for diverse industrial applications. They are currently produced from depleting petroleum-derived chemical processes. Thus, an alternative answer consists in using renewable sources such as lignin, a major component of biomass, that can be depolymerized into liquids rich in phenolic compounds upgraded to aromatics through the hydrodeoxygenation (HDO) catalytic process [1].

Catalyst choice is essential in directing HDO reaction pathway and product selectivity. Molybdenum oxide catalysts showed high yields of aromatics production from phenolic compounds, which was attributed to the oxophilic character of Mo that allows to lower the energy barrier for the direct cleavage of the C_{aromatic}-O bond (DDO pathway) [2]. Nevertheless, MoO₃ catalysts were reported to be less active than sulfide ones in HDO [3]. It then seems interesting to investigate how to obtain both activity and selectivity into aromatics enhancements. Adding W was considered due to an observed synergy with Mo in sulfide catalysts for HDS [4]. The better sulfidation of both elements suggested their easier reducibility that could be beneficial in HDO where Mo⁵⁺ species are suggested as active sites [2].

After studying the support effect on Mo based catalysts, MoO₃/ZrO₂ was found to be the most active. Therefore, new MoW mixed oxides catalysts having 10% total metal content supported on ZrO₂ were prepared from H₄SiMo_xW_{12-x}O₄₀ heteropolyacids with x = 0, 3, 6, 9 and 12. The catalysts were characterized and evaluated in the HDO of m-cresol at 340°C under 30 bar. Unlike Mo, W alone exhibited poor activity in these conditions. Nevertheless, a beneficial synergy was observed between W and Mo. In terms of activity, the rate constants of mixed MoW catalysts were found to be higher than the estimated values calculated from the experimental rate constants of SiMo₁₂/ZrO₂ and SiW₁₂/ZrO₂ (Figure 1), especially in the case of the most active catalyst SiMo₉W₃/ZrO₂. Furthermore, the selectivity to aromatic toluene improved in the presence of W, reaching almost 100%. In particular, SiMo₉W₃/ZrO₂ showed a selectivity of 96% compared to 91% for SiMo₁₂/ZrO₂. It was concluded from XPS decompositions of the reduced catalysts that the presence of W improved Mo reducibility. A correlation was then found between the quantity of Mo⁵⁺ atoms on the reduced catalysts and the catalytic activity (Figure 1), confirming that Mo⁵⁺ species can be considered as active sites for HDO. The increase in the amount of Mo⁵⁺ was obtained using mixed MoW precursors, mainly for SiMo₉W₃/ZrO₂.

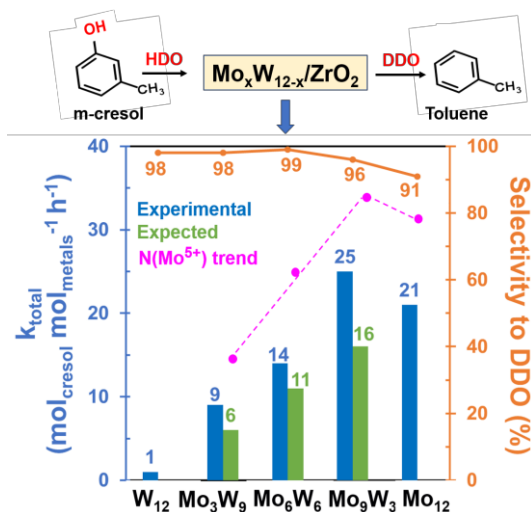


Figure 1 : Effect of W incorporation into Mo catalysts on activity, selectivity and reducibility

[1] S. Kim, E. E. Kwon, Y. T. Kim, S. Jung, H. J. Kim, G. W. Huber, J. Lee, Green Chem. 21 (2019) 3715-3743.

[2] T. Prasomsri, M. Shetty, K. Murugappan, Y. Román-Leshkov, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 2660-2669.

[3] V. O. O. Gonçalves, C. Ciotonea, S. Arrii-Clacens, N. Guignard, C. Roudaut, J. Rousseau, J.-M. Clacens, S. Royer, F. Richard, Appl. Catal. B 214 (2017) 57-66.

[4] M. Nikulshina, A. Mozhaev, C. Lancelot, P. Blanchard, M. Marinova, C. Lamonier, P. Nikulshin, Catal. Today. 329 (2019) 24-34.

First steps towards the development of novel all-zeolite core-shell materials for NO_x removal from hybrid vehicles

Brenda Roberta Silveira De Araujo, Angel Caravaca, Sonia Gil

Université Claude Bernard Lyon 1, IRCELYON, 2 Avenue Albert Einstein, 69100, Villeurbanne, France.

The increasing concerns about global warming on account of the rising CO₂ emissions are leading the current research efforts towards the use of renewable energies and carbon-free energy carriers (mainly H₂ [1]). Even though the world is in the right path to this transition, regarding the automotive technologies, internal combustion engines, or hybrid vehicles at least, will likely be around for the next several decades, and fuel efficiency is still supposed to be gradually improved [2]. Indeed, the temperature profile of hybrid vehicles is generally lower than that for thermal combustion engines [3]. In such low temperature window, however, the current catalysts do not seem to exhibit sufficient activity to efficiently reduce NO_x [4]. Thus, the main aim of this study is to develop a core-shell catalyst, where the core is made of the hierarchical Cu/SAPO-34 catalyst [5]. This catalyst exhibited an excellent activity at low temperatures (likely attributed to the enhanced reactants diffusion through their hierarchical framework). The shell, on the other hand, will be constituted by a Fe/SAPO-34 catalyst, where Fe species will be exchanged in the framework of a microporous SAPO-34 with slightly bigger pores than conventional CHA zeolites [5]. This shell will serve to: i) protect the core, with slightly lower hydrothermal stability due to the creation of mesopores, ii) to enhance the NH₃-SCR catalytic activity at higher temperatures, where the Cu-based catalysts are not sufficiently active, and ii) to further transform the N₂O eventually produced in the NH₃-SCR reaction on the hierarchical Cu/SAPO-34 core catalyst. To our best knowledge, to this date, limited reports have been published regarding the development of core-shell catalysts where both phases are SAPO-type materials [6], since the formation of such assembly is usually more difficult than for other aluminosilicate-based zeolites (such as ZSM-5). Hence, in this study, the first steps towards the development of such core-shell architecture were carried out, aiming to develop a *hierarchical Cu/SAPO-34@microporous SAPO-34 (core@shell)*.

Different strategies were studied dealing with the assembly of the core *Cu-0.15/fresh* catalyst with a bare microporous SAPO-34 zeolite shell. The *in-situ overgrowth* method was used as a first approach, which is commonly referred to as *epitaxial growth method* [6], where the shell grows on the surface of the core. However, although micrometric crystals with a wide particle size distribution were obtained, no significant interaction between those crystals was observed by E-TEM. The latter is most likely due to the competition between the nucleation centers in the bulk of the zeolite gel precursor and those on the surface of the core material. In addition, both core and shell materials exhibit similar surface charge (Z potential measurements), which might lead to a significant repulsion between them. To overcome these issues, the *seeded growth method* assisted by a polyelectrolyte (CTAB or TEAOH) was applied. The purpose of this method is to integrate a thin layer (*seed*) of previously synthesized shell over the core material, which will induce a faster shell formation. Moreover, since both zeolites have negatively charged surfaces, as previously mentioned, the surface of seed zeolite, or zeolite core, were conditioned to enhance its electrostatic interaction [7]. Among all the approaches studied using this *seeded growth method*, it seems that modifying the surface charge of the core (hierarchical Cu/SAPO-34) with a CTAB surfactant, and calcining the material obtained after the core seeding, allowed to enhance such interaction (Figure 1). This study allowed to identify the main direction to follow towards the desired all-zeolite core-shell development.

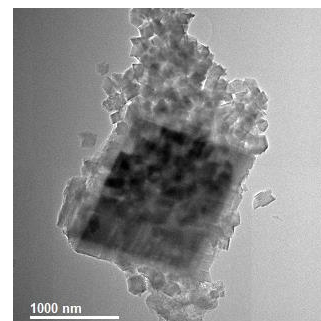


Figure 1. E-TEM of the materials obtained by *seeded growth method* with CTAB, calcining core seed.

[1] M. Helen McCay, *Futur. Energy*, Second Edi (2014) 495–510.

[2] C.K. Lambert, *Nat. Catal.* 2 (2019) 554–557.

[3] A. Cook, D. Deter, C. Karnick, N. Perry, B. Thompson, *SAE Int. J. Engines.* 14 (2021) 507–516.

[4] S. Zhang, L. Pang, Z. Chen, S. Ming, Y. Dong, Q. Liu et al., *Appl. Catal. A Gen.* 607 (2020) 117855.

[5] B.R.S. De Araujo, J.A. Onrubia-Calvo, I. Stambouli et al., *Mater. Today Commun.* 31 (2022) 103580.

[6] Z. Xu, J. Li, W. Qian, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, *RSC Adv.* 7 (2017) 54866–54875.

[7] N. Masoumifard, R. Guillet-Nicolas, F. Kleitz, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704439.

Catalyseurs de couplage oxydant du méthane pour une mise en œuvre au sein d'un électrolyseur haute température

Morvan Guillon,¹ Anne-Cécile Roger¹, Ksenia Parkhomenko¹, Arnaud Dandre², Cyril Aymonier², Gilles Philippot²

¹Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, CNRS, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France.

²Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, UMR 5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600, Pessac, France

Dans les procédés Power-to-SNG le méthane pourrait être valorisé en éthylène par conversion catalytique avec les ions oxygène traversant l'anode d'un électrolyseur haute température (EHT) (Figure 1). L'anode catalytique doit alors répondre dans un sens comme un catalyseur pour la réaction du couplage oxydant du méthane (COM) et comme une bonne anode (conductivité mixte ionique et électrique). Les pérovskites dopées de type SrTiO₃ (STO) semblent être des matériaux prometteurs pour répondre à ces conditions du fait de la large possibilité de modification des caractéristiques du composé par l'intermédiaire de dopage et de leur stabilité à haute température [1].

Le dopage des pérovskites ABO₃ au site A et B permet d'améliorer la capacité de jouer un rôle comme conducteur électronique et ionique pour la partie anode, la structure électronique des oxygène de surface est également affectée par un dopage. Ces modifications entraînent des améliorations pour les capacités catalytiques du matériau pour la réaction COM en agissant directement sur la sélectivité en éthylène et la conversion du méthane en comparaison avec une STO non modifiée. Dans ce travail la pérovskite dopée est testée en COM en relation avec les conditions d'un EHT en agissant sur le ratio des gaz réactifs, la température et la vitesse de passage du flux sur le lit catalytique.

Différents types de synthèses sont réalisées dans ce projet. L'élaboration de pérovskites SrTiO₃ en milieu fluides supercritiques permet d'obtenir des nanomatériaux hautement cristallins avec un contrôle de la taille des cristallites. La méthode d'imprégnation a été utilisée pour d'autres catalyseurs de type Na₂WO₄.Mn/SiO₂ [2]. Cette technique de synthèse est facilement reproductible et les effets de synthèse, en faisant varier les temps de calcination, de séchage, d'homogénéisation et du taux massique de chargement des métaux sur le support sont étudiés.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux ont été mesurées par différentes méthodes telles que la DRX, BET, ATG, MEB, XPS et TPR -CH₄. Elles sont mises en lien avec les performances catalytiques en COM (activité, sélectivité en éthylène, stabilité en conditions réactionnelles) (Figure 2).

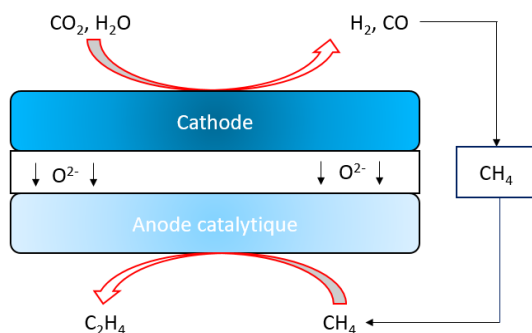


Figure 1 : Schéma explicatif de la réaction à l'anode catalytique

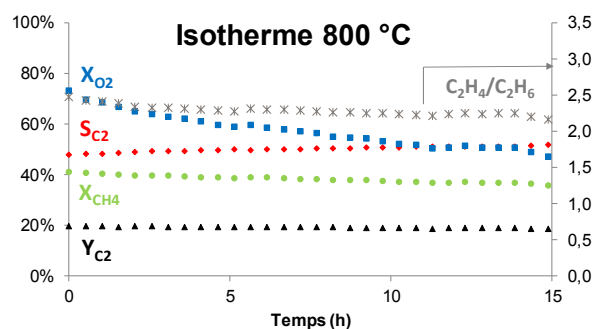


Figure 2 : Résultats catalytiques pour un matériau Na₂WO₄.Mn/SiO₂, GHSV = 37000h⁻¹, CH₄:O₂ = 1:1, Patm

[1] Fagg, D. P. et al. Journal of the European Ceramic Society **21**, 1831–1835 (2001).

[2] Aseem, A. et al. Chemical Engineering Journal **331**, 132–143 (2018).

Dégradation photo-catalytique de cristal violet en présence des catalyseurs à base d'argile modifiée type X wt% M_xO_y -Argile (M : Ti et Zn ; x =5 et 15%).

Driss Lahcene¹, Brahim Zahraoui¹, Messaoudi Zakarya Ayoub¹ Asma Behilil^{1,2}, Abdelkader Badri¹ and Abderrahim Choukchou-Braham³

¹Laboratory of Chemistry and Environmental Science, Faculty of exacts Sciences, University TAHRI Mohamed of Bechar, BP 417 Road Kenadsa Bechar 08000, Algeria.

² Faculty of sciences and technology, university Ahmed Draia, Adrar 01000, Algeria

³Laboratory of Catalysis and Synthesis in Organic Chemistry, Faculty of Sciences, University A. Belkaid of Tlemcen, B.P. 119 Tlemcen 13000, Algeria

Parmi les principales préoccupations mondiales actuelles, la pollution de l'eau par les composés organiques résultant d'industrie textile. la dépollution des rejets industriels, compte tenu de leur composition, conduira toujours au choix de la méthode la plus convenable pour le traitement de l'eau contaminée et à cet effet nous avons choisi les procédés d'oxydation avancée (POA) [1].

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la dégradation photo-catalytique sous irradiation solaire du Cristal violet (CV) comme un exemple des polluants organiques. L'argile a été modifiée par le procédé d'imprégnation pour préparer des catalyseurs supportés de type Xwt% M_xO_y -Argile, (M = Zn et Ti), (X = 5, 15 %). Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (DRX, EDX, FT-IR, CEC, FRX et MEB) et leurs réactivités catalytiques testées dans la dégradation photo-catalytique du colorant. D'après les résultats des caractérisations, nous constatons que l'argile naturelle contient deux phases, la séricite et le clinochlore, ainsi l'observation des nouvelles phases appartiennent à l'oxydes simples ZnO et TiO₂ comme des phases activées après l'imprégnation. La réactivité photo-catalytique a montré que les catalyseurs de pourcentage massique de 15% présentent les meilleures performances pour la décoloration du colorant CV dans les solutions aqueuses sous irradiation solaire.

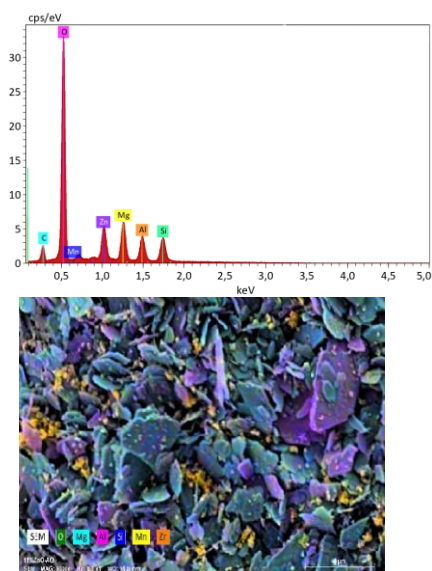


Figure 1: Spectre EDX et images de cartographie élémentaire de 15%ZnO-Argile

[1] C. Martínez-Sánchez, I. Robles, L. J. I. J. o. E. S. Godínez, Technology, 2022, 1-68.

Ajustement de la taille des pores pour l'encapsulation de catalyseurs homogènes de désoxydéshydratation

Alixandre Magerat,¹ Eric Gaigneaux¹, Sophie Hermans¹

¹Institut des Nanosciences et de la Matière Condensée, Université catholique de Louvain, Place Louis Pasteur, 1 – 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Alimenté par une constante augmentation de la demande énergétique et par la conscientisation environnementale d'une population grandissante, l'intérêt de l'industrie chimique pour la substitution de combustibles fossiles par la biomasse est plus grand que jamais. Le ratio oxygène/carbone des biomolécules est cependant plus élevé que celui des molécules pétrosourcées. Traditionnellement, l'industrie chimique fonctionnalise des composés carbonés peu oxygénés. En conséquence, afin d'intégrer des biomolécules hautement oxygénées dans cette industrie, l'inverse doit préalablement être réalisé : ces fonctions oxygénées doivent être retirées. Récemment, une réaction combinant désoxygénation et déshydratation, appelée désoxydéshydratation (DODH), est à la tête de procédés de conversion de la biomasse [1-3]. Cette réaction produit un alcène et une molécule d'eau à partir de molécules contenant des diols vicinaux en présence d'un catalyseur comportant un métal de transition hautement oxydé et d'un réducteur sacrificiel (figure 1a).

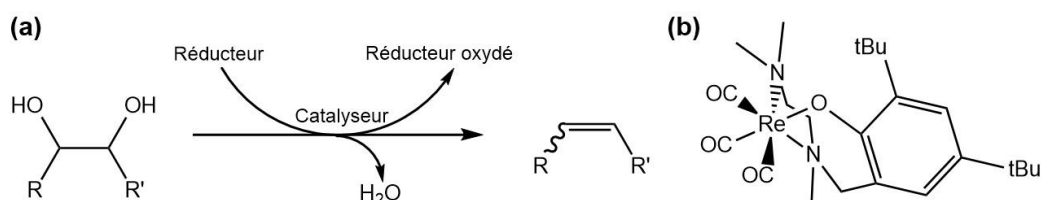


Figure 1 : (a) Réaction de désoxydéshydratation (DODH). (b) L⁴Re(CO)₃ [5].

Cette réaction est généralement réalisée en phase liquide, ce qui a causé la lixiviation de la phase active pour la plupart des catalyseurs hétérogènes [4] et entravé leur réutilisation. Plusieurs catalyseurs homogènes très actifs mais difficilement recyclables ont été rapportés. Ayant pour objectif de combiner la grande activité des catalyseurs homogènes avec les avantages de catalyseurs hétérogènes, nous proposons ici une manière originale d'encapsuler dans une silice mésoporeuse un pré-catalyseur très actif, à savoir L⁴Re(CO)₃, L⁴ étant un ligand bis-amino-phénol (figure 1b) [5].

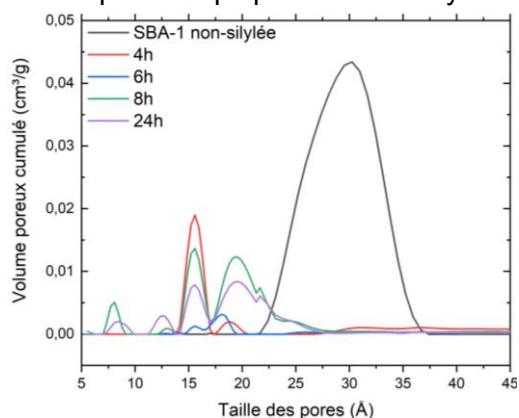


Figure 2 : Distribution de la taille des pores d'une SBA-1 silylée à différents temps de réaction. Conditions de réaction : 3 mmol de dichlodiphénylsilane, 5 mL n-hexane, 35°C.

La SBA-1 a été choisie pour encapsuler L⁴Re(CO)₃ en raison de sa structure en forme de cage qui devrait permettre au catalyseur encapsulé de se déplacer librement. Notre stratégie consiste à réduire la taille d'entrée des pores par silylation après instillation de L⁴Re(CO)₃. La taille des pores peut en effet être ajustée en variant le temps (cfr. figure 2) et la température de réaction, ainsi que la quantité et la nature de l'agent silylant. Ainsi, la diffusion de L⁴Re(CO)₃ est limitée à l'intérieur de la porosité de la SBA-1. Une fois encapsulé, le complexe hétérogénéisé est testé pour la DODH du 1,2-hexanediol, utilisé comme substrat modèle dans cette étude. L'activité et la sélectivité du catalyseur seront corrélées à la taille des pores, la méthode d'instillation de L⁴Re(CO)₃ ainsi que la quantité encapsulée.

[1] F.C. Jentoft, Catal. Sci. Technol., 2022, 23, 6308-6358

[2] N.N. Tshibalozza, J-C.M. Monbaliu, Green Chem., 2022, 22, 4801-4848.

[3] I. Meiners, Y. Louven, R. Palkovits, ChemCatChem, 2021, 13, 2393-2397.

[4] B.E., Sharkey, F.C., Jentoft, ACS Cat., 2019, 9, 11317-11328.

[5] J. Li, M. Lutz, R.J.M. Klein-Gebink, Catal. Sci. Technol., 2020, 10, 3782-3788.

Synthesis and Characterization of Keggin Type Vanadophosphomolybdate

Lynda MOUHEB¹, Leila DERMECHE^{1,2}, Nadine ESSAYEM³ and Cherifa RABIA²

¹ *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Appliquée et de Génie Chimique, (UMMTO), 15000 Tizi-Ouzou, Algérie.*

² *Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, USTHB, BP32, El-Alia, 16111 Bab-Ezzouar, Alger, Algérie.*

³ *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon 1-UMR 5256 -CNRS- 2, avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex.*

Mail: lynda.mouheb@ummto.dz

Polyoxometalates (POMs) are a class of discrete anionic metal oxides [1,2] that can be viewed as transferable building blocks that can be applied in the preparation of functional materials.

They are composed of metal ions (M = W, Mo, V, Nb, etc.) and oxo ligands.

They are used in various fields including catalysis [3]. Catalysis by polyoxometalates, especially heteropolyanions (HPAs), continues to attract extensive attention [4] during recent years because HPAs possess a very strong Brønsted acidity; exhibit fast reversible redox transformations under mild conditions. Their acid–base and redox properties can be adjusted over a wide range; and POM compounds show high proton mobility, good solubility in polar solvents and they are thermally and oxidatively stable in comparison with common organometallic complexes.

Herein, we chose to prepare Keggin-type cesium heteropolysalts based on molybdenum and vanadium. Vanadium substituted polyphosphomolybdate with Keggin structure $H_4PMo_{11}VO_{40}$, $Cs_4PMo_{11}VO_{40}$ and $CsAPMo_{11}VO_{40}$ (A: Sb or Sn) were prepared by precipitation. The catalysts were characterized by FT-IR, TG-TD analysis, XDR, ^{31}P NMR and SEM. This study exhibits that the partial substitution of the cesium ions hardly affects the structure of the Keggin anion and whatever the composition of the counter ion, the heteropolysalts are thermally stable. The physico-chemical analysis of the studied materials showed that they present Keggin structure so confirming their thermal stability. These are potential candidates for catalytic and photocatalytic applications. They are stable and have redox properties, which can vary according to their chemical composition.

Key Words: Keggin-type polyoxometalates, catalysts, heteropolyacids, characterization.

[1] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; SpringerVerlag, New York, 1983.

[2] A. Müller and S. Roy, in *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, ed. C. N. R. Rao, A. Müller and A. K. Cheetham, Wiley-VCH, Weinheim, 2004

[3] N. Mizuno, K. Kamata and K. Yamaguchi, *Surf. Nanomol. Catal.*, 2006, 463–491.

[4] N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida and K. Yamaguchi, *Modern Heterogeneous Oxidation Catal.*, 2009, 185

New ZrO₂-CeO₂ mesoporous material applied for VOCs oxidation

B. Lebeau^{1,2}, L. Michelin^{1,2}, L. Josien^{1,2}, L. Vidal^{1,2}, F. Jonas⁴, J.-L. Blin⁴, C. Poupin³, R. Cousin³, S. Siffert³

1. *IS2M UMR 7361, Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, F-68100 Mulhouse, France*
2. *Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France*
3. *UCEIV U.R. 4492, SFR Condorcet FR CNRS 3417 ; Université du Littoral Côte d'Opale, F-59140 Dunkerque, France*
4. *L2CM ; Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, France*

Les composés organiques volatils (COV) sont une préoccupation environnementale majeure, en raison de leurs effets cancérigènes et toxiques sur la santé humaine, et de leur rôle dans la formation de l'ozone troposphérique. Pour éliminer les émissions de COV, l'oxydation hétérogène apparaît comme une technologie prometteuse si les catalyseurs sont bon marché et stables. A cet égard, ce travail vise à concevoir de tels catalyseurs pour la dégradation totale des polluants COV. Le CeO₂ est un bon candidat pour catalyser les réactions d'oxydation ^[1] mais le CeO₂ pur est rarement utilisé comme catalyseur ou support catalytique car il est connu pour sa faible stabilité thermique. Il a été rapporté que l'ajout de CeO₂ à ZrO₂ conduit à des améliorations de la capacité de stockage d'oxygène, de la propriété redox, de la résistance thermique et d'une meilleure activité catalytique de CeO₂ à basse température. Le comportement redox, la stabilité thermique et les performances catalytiques des oxydes mixtes ZrO₂ et CeO₂ sont fortement liés à leur morphologie et à leur structure de phase cristalline. Ainsi, la zircone dopée à l'oxyde de cérium (ZrO₂-CeO₂) est l'un des meilleurs catalyseurs/supports pour l'oxydation des COV. L'introduction d'une mésoporosité contrôlée dans de tels solides est bien connue pour être très bénéfique pour les applications de catalyse hétérogène car elle augmente la surface spécifique pour une meilleure accessibilité aux sites actifs et améliore le transport de masse. Ainsi, dans ce travail, des matériaux mésoporeux à base de ZrO₂-CeO₂ dopés ou non au cuivre ont été synthétisés par différentes méthodes ^[2]: co-précipitation de cérine et de zircone par mécanisme combiné EISA-LCT et imprégnation humide sur zircone mésostructurée amorphe. Ces matériaux sont apparus prometteurs pour l'élimination des COV.

[1] D. Devaiah, L.H. Reddy, S.E. Park, B.M. Reddy Catal. Rev. Sci. Eng. 60 (2018) 177

[2] F. Jonas, B. Lebeau, S. Siffert, L. Michelin, C. Poupin, R. Cousin, L. Josien, L. Vidal, M. Mallet, P. Gaudin, J.-L. Blin; ACS Appl. Nano Mater. 4(2) (2021) 1786

Oxydes mixtes à base de Manganèse et Cobalt par voie HDL :

application à l'oxydation catalytique de l'éthanol

Mariebelle Tannous, Christophe Poupin, Lucette Tidahy, Stéphane Siffert, Renaud Cousin

Unité de chimie Environnementale et interactions sur le vivant, Université du littoral côte d'opale, 145 avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

La problématique concernant les émissions de Composés Organiques Volatils (COV) touche de nombreux industriels. Il existe néanmoins une réelle volonté de ces derniers de réduire leurs rejets atmosphériques. Parmi les nombreuses technologies disponibles pour le contrôle des COV, l'oxydation catalytique est reconnue comme la plus prometteuse. Contrairement à d'autres techniques comme l'incinération thermique, qui nécessite des températures très élevées ($>800^{\circ}\text{C}$), l'oxydation catalytique en présence d'un catalyseur permet de réduire la température du procédé à des valeurs $<400^{\circ}\text{C}$ ce qui permet de réduire les économies d'énergie [1]. Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques mixtes sont fréquemment utilisés, en dehors des métaux nobles supportés, pour l'oxydation totale des COV. Une façon intéressante d'obtenir des catalyseurs à base d'oxydes mixtes est le traitement thermique de matériaux préparés par la voie des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Parmi les oxydes métalliques, les oxydes de manganèse ou de cobalt sont les phases les plus actives pour l'oxydation catalytique des COV selon la littérature [2,3].

Des composés de type HDL Co-Mn-Al avec différents teneurs en manganèse ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation sous air et sous atmosphère inerte. Ainsi, l'effet du changement de conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques ainsi que catalytiques des matériaux après traitement thermique sous air ou sous N_2 a été étudié. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques : DRX, physisorption d'azote, Analyses thermiques (ATD/ATG), H_2 -TPR... Ils ont également été testés pour la réaction d'oxydation totale de l'éthanol.

Les matériaux catalytiques avec des teneurs en manganèse élevées ont montré de meilleures performances catalytiques pour l'oxydation totale de l'éthanol. L'activité de ces matériaux est principalement liée à la présence d'espèces de manganèse à différents états d'oxydation et à leur réductibilité. Concernant les matériaux synthétisés sous azote un changement des propriétés structurales a été observé en comparaison avec ceux synthétisés sous air. Ceci a entraîné un changement dans les propriétés physicochimiques de ces matériaux ainsi que leurs performances catalytiques vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol. Ainsi, il a été montré l'influence de la nature de l'atmosphère au cours de la préparation sur les propriétés du matériau catalytique.

[1] M. Castaño, R. Molina, et S. Moreno, *Appl. Catal. Gen.*, (2015).

[2] E. Genty, R. Cousin, S. Capelle, C. Gennequin, et S. Siffert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2012), p.2802-2811.

[3] J.-F. Lamonier, A.-B. Boutoundou, C. Gennequin, M. J. Pérez-Zurita, S. Siffert, et A. Aboukais, *Catal. Lett.*, (2015), p. 165-172.

Synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules de Fe-Ni supportées sur SBA-15. Application à la production d'aromatiques par HDO.

R. Deplazes¹, C. Abreu Teles², C. Ciotonea³, F. Richard², N. Canilho⁴, S. Royer¹

¹Unité de Catalyse et Chimie du Solide, CNRS UMR 8181, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, 59000 Lille, France

²Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, CNRS UMR 7285, Université de Poitiers, Rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers, France

³Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant, UR4492, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque, France

⁴Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS UMR 7019, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, 54506 Nancy, France

Il est connu que les catalyseurs à base de nickel sont très efficaces pour l'hydrodésoxygénation de molécules phénoliques issues de la dépolymérisation de la lignine. Cependant, ces solides sont peu sélectifs pour la production d'aromatiques [1,2]. Il est possible d'améliorer leur sélectivité en modifiant la nature de la phase métallique, en ajoutant notamment un second métal oxophile comme le fer [3].

Une série de solides FeNi/SBA-15 a ainsi été préparée par Infiltration des Sels Fondus (*Melt Infiltration*) [4] en faisant varier le rapport Fe/Ni comme suit : 0/10, 2.5/7.5, 5/5, 7.5/2.5, 10/0, le taux de chargement en espèces métalliques du catalyseur étant conservée constante et égale à 10 % pds. Les catalyseurs sous formes oxydes ou réduites (800 °C, 1h sous H₂) ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques (adsorption d'azote, DRX, STEM, H₂-RTP).

A l'exception du catalyseur préparé en absence de Fe, les analyses DRX ne font pas apparaître de réflexions caractéristiques des phases métalliques indiquant que les particules métalliques sont bien divisées. Pour l'oxyde préparé uniquement à base de Ni (FeNi-0/10), le diffractogramme fait apparaître les 3 raies associées à la présence de particules de NiO, indiquant que leur taille est de l'ordre de 3-5 nm. Les clichés de microscopies STEM des solides réduits font apparaître des phases métalliques très bien dispersées, la taille des particules de Ni étant plus élevée que celles du Fe (Fig. 1). Les analyses par EDX suggèrent que le Ni est en contact étroit avec le Fe. Les propriétés catalytiques de ces solides ont été évaluées en hydrodésoxygénation (HDO) du m-crésol (P_{atm}, 300 °C). Le catalyseur à base de Ni (FeNi-0/10) présente une sélectivité en toluène proche de 50 mol.% avec une quantité élevée en produits oxygénés (méthylcyclohexanone et méthylcyclohexanol). Comme attendu, la présence de fer permet d'augmenter sensiblement la sélectivité en aromatique.

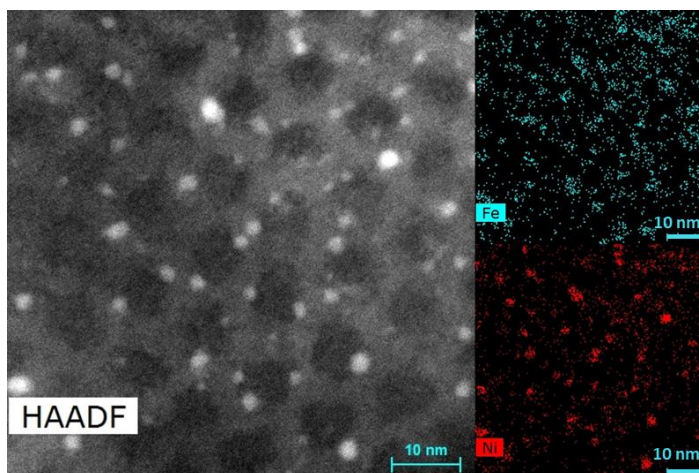


Fig. 1: S/TEM HAADF et cartographie EDX pour FeNi-5/5 - SBA-15

[1] Boscagli, C.; Raffelt, K.; Zevaco, T.A.; Olbrich, W.; Otto, T.N.; Sauer, J.; Grunwaldt, J.-D. *Biomass and Bioenergy* 2015, 83, 525-538.

[2] Jin, S.; Xiao, Z.; Li, C.; Chen, X.; Wang, L.; Xing, J.; Li, W.; Liang, C. *Catalysis Today* 2014, 234, 125-132.

[3] Kepp K. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 9461-9470.

[4] Ciotonea, C.; Mazilu, I.; Dragoi, B.; Catrinescu, C.; Dumitriu, E.; Ungureanu, A.; Alamdari, H.; Petit, S.; Royer, S. *ChemNanoMat* 2017, 3, 233-237.

Préparation, caractérisation et activité photo-catalytique de catalyseurs à base d'oxydes de vanadium et de chrome supportés sur l'argile

Brahim Zahraoui¹, Zakarya Ayoub Messaoudi², Driss Lahcene¹, Tahar Benaissa², Abdelhak Maazouzi¹, and Abdelkader Badri¹.

¹Laboratory of Chemistry and Environmental Science, Faculty of exacts Sciences, University Tahri Mohamed of Bechar, Algeria.

²Laboratory of Physicochemical Studies. University Dr. Moulay Tahar, Saida, Algeria.

La photocatalyse solaire s'est imposé progressivement avec les technologies alternatives pour la dépollution de l'eau spécialement dans les pays à fort taux d'ensoleillement, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable [1].

L'objectif fixé dans ce travail consiste en l'évaluation de l'efficacité des matériaux argileux préparés, comme adsorbants et photocatalyseurs afin d'examiner le pouvoir de dégradation du colorant Cristal violet comme un exemple des polluants organiques, ce qui a nécessité la modification d'une argile par des oxydes simples comme V_2O_5 et Cr_2O_3 avec différents pourcentages massiques ($X = 5, 15\%$). Pour y parvenir la méthode d'imprégnation a été adopté, et leur caractérisation par différentes techniques d'analyses (XRF, DRX, FT-IR, BET et MEB).

Les matériaux catalytiques ainsi préparés ont été testés sur la photo-dégradation catalytique du cristal violet sous irradiation solaire et l'étude de quelques paramètres qui influe sur la cinétique de la dégradation tel que l'effet de pH, l'effet de masse et l'effet de l'oxydant H_2O_2 . Les diffractogrammes de Xwt.% Cr_2O_3 -argile et de Xwt.% V_2O_5 -argile ont montré l'existence de la phase Cr_2O_3 et V_2O_5 comme des oxydes métalliques supplémentaires supportées par l'argile après l'imprégnation est confirmer par MEB. Les résultats de la photo-dégradation montrent que les deux catalyseurs 15% V_2O_5 et Cr_2O_3 donnent une conversion d'ordre de 40% et 42 % respectivement. La dégradation est plus efficace de cristal violet à pH neutre ou faiblement acide pour les deux catalyseurs.

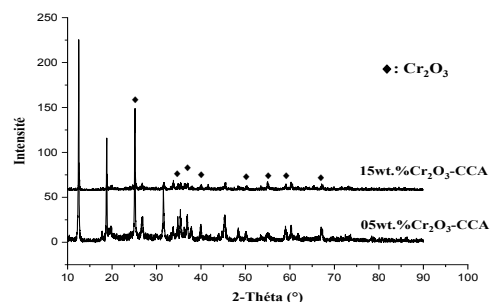


Figure.1 : Diffractogramme des RX du Xwt. % Cr_2O_3 -Argile ($X = 5, 15$)

[1] Khanna, A., Shetty, V. K., Solar Energy. 99 (2014) 67-76.

Lit sorbant/catalyseur pour une production de méthanol améliorée

François Bihl,¹ Anne-Cécile Roger¹, Benoît Louis¹

¹ICPEES, Université de Strasbourg, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67 087 Strasbourg, France.

Le méthanol est une molécule plateforme, utilisée comme solvant, réactif et chimique et carburant. La production annuelle mondiale est de 160 millions de tonnes (métriques), témoignant de son importance pour de multiples applications. La principale voie de synthèse du méthanol s'effectue à partir de dihydrogène et de dioxyde de carbone ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) à 220-280 °C et 50-100 bar sur des lits catalytiques en cascade. Le méthanol est ensuite séparé de l'eau par distillation. La thermodynamique peu favorable (28% à 250 °C et 50 bar, conditions stœchiométriques) de cette réaction exothermique ($\Delta_r H^0_{25^\circ\text{C}} = -49,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) conduit à de faibles rendements. De plus, les hautes températures favorisent la formation de monoxyde de carbone *via* la réaction endothermique ($\Delta_r H^0_{25^\circ\text{C}} = +41,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) du gaz à l'eau inversée ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Ainsi, la marge d'amélioration du procédé de synthèse de méthanol semble importante.

Le concept du *Sorption Enhanced Reaction Process* (SERP) permet à la fois de « contourner » les limites thermodynamiques ainsi que d'améliorer la sélectivité et séparation des produits [1]. Ce procédé continue opérant en mode séquentiel est basé sur l'adsorption de H_2O au sein d'un matériau poreux afin de déplacer l'équilibre réactionnel vers la formation des produits (principe de Le Châtelier) et ainsi obtenir de meilleurs rendements (Figure 1a et 1b). De plus, l'eau adsorbée ne pouvant réagir, la réaction du gaz à l'eau inversée est donc inhibée [2]. Une fois la réaction terminée, le sorbant est régénéré par désorption de l'eau *via* un apport d'énergie (Figure 1c).

Les bénéfices du SERP a été démontré dans plusieurs publications *via* des simulations [3]. L'objectif de notre étude est de prouver expérimentalement l'intérêt de la production de méthanol par SERP. Dans un premier temps, le couple sorbant/catalyseur étudié est une zéolithe type 13X synthétisée et un catalyseur industriel de méthanol.

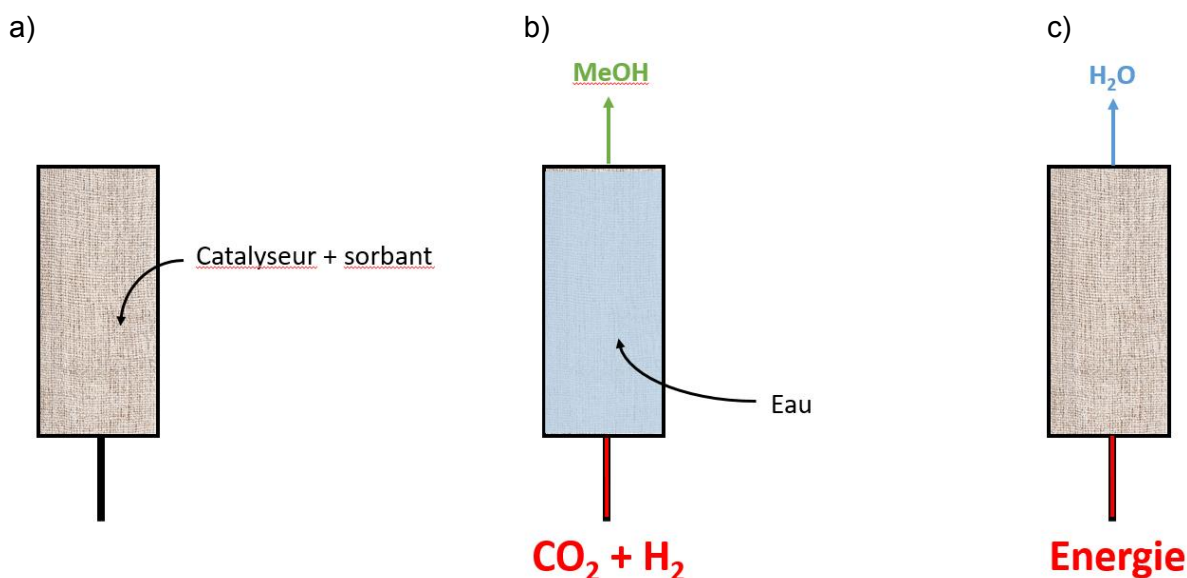


Figure 1. Fonctionnement du SERP pour la production de méthanol a) avant réaction b) adsorbant rempli d' H_2O après réaction c) régénération de l'adsorbant par apport de chaleur.

Le poster présenté au GECat 2023 contiendra un descriptif du projet, la méthodologie employée ainsi que les premiers résultats.

[1] A. Arora, S. Iyer, I. Bajaj, Indian Eng. Chem. Res. 57 (2018) 14143–14161.

[2] M. Ghodhbene, F. Bougie, P. Fongarland, The Canadian. J. of Chem. Eng. 95 (2017) 1842-1849.

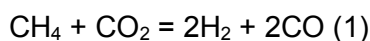
[3] P. Maksimov, A. Laari, V. Ruuskanen, Chem. Eng. J. 418 (2021) 129290.

Effet de l'addition de lanthane et de cérium aux catalyseurs NiMgAl appliqués au reformage à sec du méthane

Muriel Chaghouri, Lucette Haingomalala Tidahy, Cedric Gennequin, Edmond Abi-Aad

Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UR 4492 UCEIV), Université du Littoral-Côte d'Opale, 145 Avenue Maurice-Schumann, 59140, Dunkerque, France.

Compte tenu des problèmes environnementaux et économiques actuels liés aux énergies fossiles, de nombreuses recherches en cours visent à développer des sources d'énergie propres et renouvelables. Le biogaz produit par la digestion anaérobie de déchets organiques est utilisé pour la production de carburant de synthèse [1]. L'une des principales étapes de ce processus est la réaction de reformage à sec du méthane (DRM, 1) qui exploite les deux principaux composés présents dans le biogaz, le méthane et le dioxyde de carbone, pour produire du gaz de synthèse, qui se compose de H₂ et de CO.



Étant donné sa nature endothermique, elle nécessite des températures supérieures à 1000 °C, ce qui entraîne une forte demande énergétique et donc un investissement financier considérable [2]. Pour cette raison, des matériaux catalytiques sont développés pour augmenter la cinétique de la DRM à des températures plus basses. Les catalyseurs à base de nickel se sont avérés très actifs dans cette réaction. Cependant, leur sensibilité à la dégradation thermique ainsi que l'occurrence de réactions secondaires produisant du carbone peuvent conduire à la désactivation complète des catalyseurs. A cet égard, des études ont combiné le nickel avec plusieurs métaux de transition en utilisant différentes méthodes de synthèse afin d'augmenter leur efficacité [3]. Ayant des caractères basiques pouvant favoriser la réaction de reformage par rapport aux réactions secondaires, le lanthane et le cérium pourraient améliorer la performance catalytique en augmentant la résistance des catalyseurs au dépôt de carbone.

Dans cette étude, des matériaux à base d'hydrotalcites contenant différentes quantités de nickel, de magnésium, d'aluminium, de lanthane et de cérium sont synthétisés par co-précipitation. L'efficacité des matériaux calcinés est évaluée par des tests de stabilité de 12 h à 800 °C appliqués à la réaction de reformage à sec du méthane. Les échantillons séchés, calcinés et utilisés sont caractérisés par des techniques physico-chimiques (diffractométrie de rayons X, analyse thermique différentielle et gravimétrique, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et réduction en température programmée). Les résultats montrent que la stabilité catalytique est directement liée à la charge en Mg alors que la teneur en Ni contrôle principalement l'activité. Enfin, la présence de Ce et La influence les propriétés acido-basiques du matériau, améliorant sa réductibilité et jouant un rôle dans le mécanisme de DRM.

[1] S. Jung, J. Lee, D. H. Moon, K. H. Kim and E. E. Kwon, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 143 (2021) 110949.

[2] J. M. Lavoie, *Front. Chem.* 2 (2014) 1–17.

[3] Z. Bian, S. Das, M. H. Wai, P. Hongmanorom and S. Kawi, *ChemPhysChem.* 18 (2017) 22, 3117–3134.

H₂-rich syngas production by enhanced sorption steam reforming of tar from biomass gasification

Arno LALAUT^{1,2}, Claire COURSON¹, Katia GALLUCCI²

¹Institut of Chemistry and Processes for Energy, Environment and Health, ICPEES – UMR 7515, University of Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, FRANCE

²Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione e di economia, via G. Gronchi 18, Nucleo Industriale di Pile, 67100 L'Aquila, ITALY

Hydrogen enrichment of syngas produced by biomass gasification goes through its purification by tars and methane steam reforming (SR) into CO₂ and H₂ and its separation by CO₂ sorption. For process intensification, a single chemical reactor can combine the different stages of syngas purification as well as water gas shift reaction (WGS) and CO₂ capture. This work proposes the development of an innovative hybrid material, sorbent of CO₂ and catalyst for WGS and steam reforming for Sorption Enhanced Steam Reforming (SESR), and based on hydrotalcite structure.

Hydrotalcites belonging to the class of double lamellar hydroxides (LDH) consist of magnesium aluminum hydroxycarbonates with the general formula [Mg_(1-x)Al_x(OH)₂][CO_{3x/2}]_zH₂O. LDH was chosen as the precursor of the hybrid material because of its well-known CO₂ sorption capacity [1]. Moreover, the LDH structure accepts several anions or cations exchange. To improve the CO₂ sorption capacity of our hybrid material, the LDH interlayer space was increased by the substitution of sodium carbonate by sodium oxalate. To adapt its sorption capacity to a higher temperature compatible with catalytic SR temperature, Mg was substituted by Ca. Finally, Ni and Fe were added for their catalytic activity in SR.

LDHs are synthesized by co-precipitation from nitrate salts of Mg, Al, Ca, and sodium carbonate or oxalate at 60°C and pH 8 or 10, followed by filtration, drying (110°C), and calcination (500°C) to convert LDH in double lamellar oxides (LDO). SEM, XRD and N₂ physisorption can attest to their morphology, structure, porosity and stability to deduce which properties improve CO₂ sorption capacity and stability. The development of the CO₂ sorbent highlighted the best anion/pH couples as being carbonate/8 and oxalate/10 and the more promising Mg/Ca ratios as 1.5/1.5 or 1/2 in terms of CO₂ sorption capacity and the greatest stability over cycles with oxalate [2].

SESR-hybrid materials were prepared by co-precipitation (OP) like LDH or by impregnation (IMP) of the previously selected LDO and contain 5, 10 or 20 wt% of Fe or Ni.

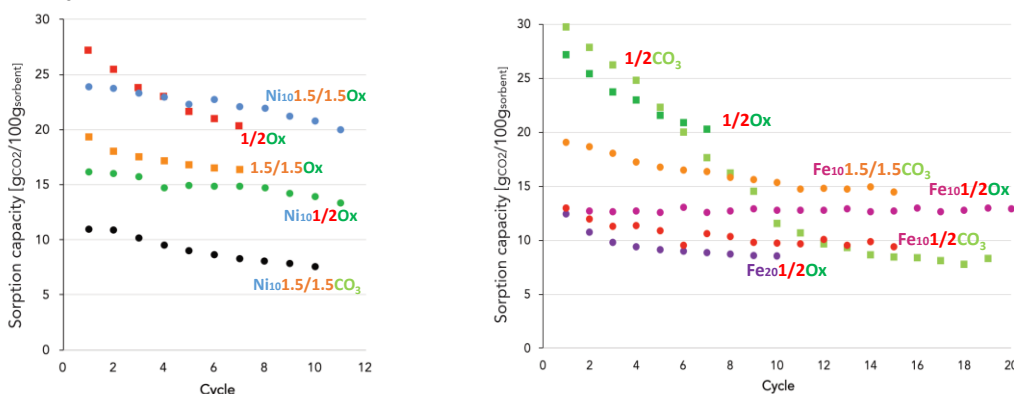


Figure 1. CO₂ sorption capacity of hybrid materials and corresponding sorbents.

The IMP series revealed lower sorption capacity. The OP samples showed similar CO₂ sorption capacity than their corresponding sorbents and their capacity over cycles is more stable (Fig.1) and Fe containing materials present the best stability. All these behaviors could be explained by a better metal integration in the LDH structure for OP and Fe containing materials.

[1] M.K.R. Reddy, Z.P. Xu, G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, Eng. Chem. Res., 45 (2006) 7504-7509.

[2] A. Lalaut, C. Courson, K. Gallucci, Waste and Biomass Valorization, 13(1) (2022) 117-133.

Spinelles ferrites non-stœchiométrique ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) pour la réaction d'oxydation du méthane

Amaury DECOSTER, Fabien DHAINAUT, Pascal GRANGER

Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de catalyse et Chimie du solide, F-59000 Lille, France

Le gaz naturel (GNV) est considéré comme un carburant alternatif pour réduire le réchauffement climatique et diminuer les émissions de CO_2 . Cependant, de faibles émissions de méthane (principal composant du GNV) provenant des gaz d'échappement viennent réduire à néant l'impact positif de son utilisation. En effet, le méthane est un gaz à effet de serre ayant un pouvoir de réchauffement 28 fois supérieur à celui du CO_2 . [1][2] Pour réduire ses émissions la réaction d'oxydation du méthane a été étudiée sur des catalyseurs de structure spinelle $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les performances catalytiques observées démontrent une grande sensibilité à la composition x des spinelles $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Les propriétés structurales, de réductibilité et magnétique, ainsi que les états d'oxydation et la distribution cationique ont été étudiés sur l'ensemble des catalyseurs. Un couplage par chauffage magnétique à induction a été réalisé pour observer l'impact de celle-ci sur la réaction d'oxydation et en déduire le mécanisme de chauffage.

Les catalyseurs $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$ et Mn) ont été synthétisés suivant une méthode de coprécipitation conventionnelle. Les analyses structurales ont été faites par DRX et Raman. La détermination des états d'oxydation a été réalisée par XPS et l'étude de la réductibilité par analyse H_2 -TPR. La distribution cationique a été observée par spectrométrie Mössbauer. Des analyses par Vibrating sample magnetometer (VSM) ont été utilisées pour déterminer le comportement magnétique des spinelles et déduire le mécanisme de chauffage. Les tests catalytiques ont été réalisés sous atmosphère et température (600°C) contrôlée et cela en faisant varier les conditions réactionnelles, passant d'une condition stœchiométrique à une condition Lean, avec ou sans la présence de vapeur d'eau.

Les analyses de DRX et de Raman montrent une modification structurale évidente avec x sur tous les spinelles. Le comportement de réduction est lui aussi sensible à la composition. Les spectres Mössbauer confirment la formation de la structure spinelle via la distribution cationique. Les analyses VSM soulignent un comportement ferromagnétique à basse température 2K et aussi un comportement paramagnétique et superparamagnétique à plus haute température. Les meilleures performances catalytiques (figure 1) ont été obtenues avec les catalyseurs $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, avec $x=2$ montrant la meilleure conversion. Malgré des performances intéressantes ces derniers catalyseurs démontrent une stabilité moindre en comparaison des catalyseurs $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, où ces derniers montrent une conversion correcte. D'après les résultats globaux, nous observons aussi une diminution de la conversion de CH_4 en présence de vapeur d'eau et une augmentation de celle-ci en présence d'un excès d'oxygène.

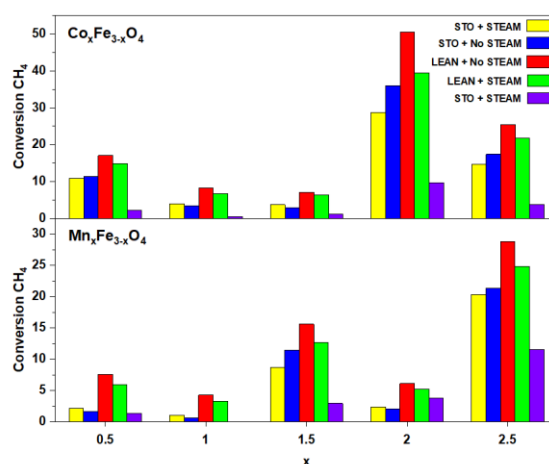


Figure 1: Résultats des tests catalytiques à 600°C sur l'ensemble des spinelles $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. STO= Stœchiométrique, LEAN= excès d'oxygène et STEAM= vapeur d'eau.

[1] Cenyán, H. et al. Catal Sci. Technol **2020**, 10, 6407

[2] Agnes Raj. Johnson Matthey Technol. Rev **2016**, 60, (4), 228-235

A multi-scale study of a homemade copper-based catalyst (CuO/ZnO/ZrO₂) for CO₂ hydrogenation to methanol.

Rania Djettene¹, Valentin L'hospital², Lionel Dubois¹, Ksenia Parkhomenko², Diane Thomas¹, Anne-Cécile Roger², Guy De Weireld¹

¹Chemistry and Material science department, Faculty of Engineering, University of Mons, 20, Place du Parc, 7000 Mons, Belgium.

²ICPEES, Equipe « Energie et carburants pour un environnement durable », UMR 7515 CNRS, ECPM, Université de Strasbourg, 25 Rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France.

The increase of greenhouse gases (GHGs) concentration in the atmosphere, mainly emitted by human activities, is making our planet warmer which causes climate change and significantly impacts life on Earth. Carbon dioxide (CO₂) is the most abundant anthropogenic GHG. Consequently, intensive efforts are underway to reduce CO₂ emissions from the industrial sector. In this context, Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS) process chain is an important CO₂ mitigation option to be implemented. Using CO₂ as feedstock offers a wide range of solutions to produce added-value chemicals [1] while reducing the dependency on fossil resources. One of the most CO₂-based alternatives that appears to be viable at high levels of maturity as well as suitable for implementation in the near future at a significant scale is the methanol [2]. Many studies have addressed the catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol and a variety of heterogeneous catalysts associated to this reaction has been proposed in the literature. Metal-based catalysts, in particular the copper-based ones are the main systems used for the named reaction thanks to their high activity and low cost [3].

Various studies investigated the copper-based catalysts, their different synthesis methods and the combination of copper with other metals and/or oxides in order to enhance the performances at laboratory scale [4], [5], but no study has addressed the scaling-up of synthesis and catalytic tests installation and their effects on the catalyst properties and activity. In this context, the aim of this study was to carry out a multi-scale study of a homemade copper-based catalyst (CuO/ZnO/ZrO₂), developed using zinc oxide as promoter and zirconia as support. The catalyst has been synthesized by co-precipitation on laboratory scale (4 g of catalyst) and on a larger scale (120 g of catalyst). The catalyst powders were then characterized and tested in a micro-reactor. In a second time, the catalyst powder (produced at large scale) has been shaped by extrusion method, characterized, and tested in micro-pilot reactor to evaluate the catalytic activity at larger scale. Different characterization methods have been considered: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, temperature programmed reduction...etc. The catalytic activity tests have been realized between 240 to 300°C under 50 bar considering the same Weight Hourly Space Velocity (WHSV). The characterization results showed that the synthesis scale has no effect on the specific area and crystallite size. The catalyst shaping affects the specific area with total loss of 14 % but no effect was observed on the crystallite size. The catalyst synthesized on large scale presents a methanol productivity slightly higher than that produced at small scale and measured in micro-reactor while the catalytic activity is lower for the shaped catalyst tested in a micro-pilot reactor.

- [1] C. Song, "CO₂ Conversion and Utilization: An Overview," *ACS Symp. Ser.*, vol. 809, pp. 1–30, 2002,
- [2] R. Chauvy, N. Meunier, D. Thomas, and G. De Weireld, "Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment," *Appl. Energy*, vol. 236, no. November 2018, pp. 662–680, 2019.
- [3] I. U. Din, M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, and A. Naeem, "Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂ reduction to methanol," *J. CO₂ Util.*, vol. 34, no. June, pp. 20–33, 2019.
- [4] J. Toyir, P. Ramírez de la Piscina, J. L. G. Fierro, and N. Homs, "Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 34, no. 4, pp. 255–266, 2001.
- [5] J. Ma *et al.*, "A short review of catalysis for CO₂ conversion," *Catal. Today*, vol. 148, no. 3–4, pp. 221–231, 2009.

Traitement catalytique des émissions polluantes issues de la combustion du bois.

Caroline Paris, Stéphane Siffert, Christophe Poupin, Lucette Tidahy, Renaud Cousin*

Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant (UCEIV), Université du Littoral Côte d'Opale, 145 avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque.

Dans le contexte actuel de développement des énergies durables, la filière bois-énergie apparaît comme une alternative prometteuse. En effet, le développement de cette filière pour le chauffage domestique s'inscrit dans le cadre de la transition énergétique. Toutefois, cette énergie ne peut être choisie sans prendre en considération la problématique environnementale qui lui est associée.

En effet, la combustion du bois entraîne l'émission de plusieurs polluants : le monoxyde de carbone (CO), les Composés Organiques Volatils (COV), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et les particules fines qui font incontestablement l'objet de controverses. Tous ces polluants peuvent avoir un impact sur la santé. Il faut donc diminuer leur taux d'émissions dans les fumées de combustion.

Dans notre cas, la solution choisie pour le traitement des émissions issues de la combustion du bois est l'oxydation catalytique des polluants ciblés. Un filtre catalytique adapté permettrait de convertir les composés polluants émis comme représenté schématiquement sur la Figure 1. Cette solution de remédiation possède l'avantage d'avoir une structure de petite taille adaptable aux appareils de combustion et ne nécessite pas d'alimentation électrique [1].

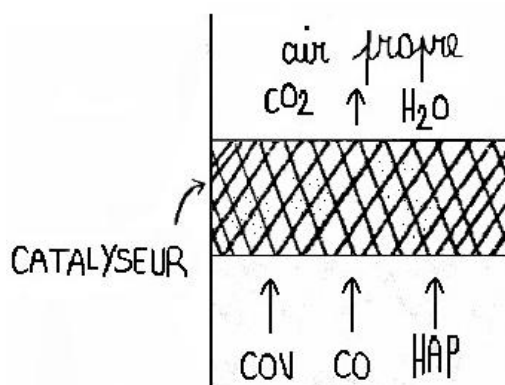


Figure 1 – Schéma de fonctionnement du média catalytique sur les polluants lors de la combustion du bois

Ainsi, dans le cadre du développement d'un média catalytique filtrant, l'objet de ce travail consiste en l'étude de matériaux catalytiques élaborés à base de métaux de transition. Ces matériaux ont été préparés par voie classique (imprégnation en voie humide sur un support oxyde) ou par la voie HDL (Hydroxydes Doubles Lamellaires). Ces matériaux sont à base de métaux de transition reconnus pour leur activité catalytique et leur stabilité dans le temps [2]. Plus particulièrement, dans ce travail, des catalyseurs à base de cobalt [3], manganèse [4], aluminium [5] et cérium [6] ont été étudiés pour les réactions d'oxydation totale de ces polluants issus de la combustion de la biomasse.

[1] Projet « Peren2bois », ADEME, 2012.

[2] H. Dib, Thèse, Dunkerque, 2019.

[4] L. F. Liotta, H. Wu, G. Pantaleo, et A. M. Venezia, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, n° 12, p. 3085, 2013.

[5] S. Dey et N. S. Mehta, *Resour. Environ. Sustain.*, vol. 1, 2020.

[5] E. Genty, R. Cousin, S. Capelle, C. Gennequin, et S. Siffert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, n° 16, p. 2802- 2811, 2012.

[6] C. Zhang, W. Chu, F. Chen, L. Li, R. Jiang, et J. Yan, *J. Rare Earths*, vol. 38, n° 1, p. 70- 75, 2020.