

Proposition de sujet de thèse CNRS-L/ULCO

2018-2019

Dans le cadre de l'accord entre le Conseil National de la Recherche Scientifique de la République Libanaise (CNRS-L) et l'Université Littoral Côte d'Opale (ULCO) pour le co-financement des thèses de doctorat dans des thématiques d'intérêt commun, deux bourses de recherches doctorales pour l'année 2018-2019 seront mises en place. Ces thèses sont proposées conjointement par un laboratoire de recherche de l'ULCO et un laboratoire de recherche libanais dans le cadre d'une convention de co-tutelle ou de co-direction. Ainsi, les équipes souhaitant proposer des thèses de doctorat pour l'année 2018-2019 sont priées de compléter ce formulaire de proposition de sujet de thèse et de l'envoyer par courriel avant le 27 avril 2018 à: tamara.elzein@cnrs.edu.lb. Les sujets retenus seront diffusés pour l'appel à candidature, et la sélection finale des thésards boursiers se fera par un comité mixte des deux institutions.

Pièces à joindre :

- CV du co-directeur libanais
- CV du co-directeur français

II. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil au Liban

Université ou centre de recherche : **Université de Balamand**

Laboratoire d'accueil : **Laboratoire de Chimie**

Nom du Directeur du laboratoire : **Jihad ATTIEH**

Adresse : **University of Balamand**

Ville : **Kelhat**

Tél./Fax/Mél : **+9616930250#3779**

Faculté ou organisme auquel est affilié le laboratoire d'accueil : **Faculté des Sciences**

Nom du Directeur de thèse : **Samer AOUAD**

Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil : **Oui**

Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :

- Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :
 - **Synthèse des matériaux pour la catalyse hétérogène**
 - **Reformage du méthane, des alcools, des composés organiques volatiles**
 - **Remédiation catalytique de la pollution de l'air**
 - **Valorisation de la biomasse et du CO₂**
- Liste des publications récentes de l'équipe (pertinentes au sujet proposé- 3 dernières années) :

Influence of the presence of ruthenium on the activity and stability of Co–Mg–Al-based catalysts in CO₂ reforming of methane for syngas production

C. Gennequin, S. Hany, H.L. Tidahy, S. Aouad, J. Estephane, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
Environmental Science and Pollution Research, (2016), 23 (22), pp 22744-22760

Steam reforming of methanol over ruthenium impregnated ceria, alumina and ceria–alumina catalysts

S. Aouad, C. Gennequin, M. Mrad, H.L. Tidahy, J. Estephane, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
International Journal of Energy Research, (2016), 40 (9), pp. 1287-1292.

Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Cu/Co-Mg-Al-based catalysts prepared by hydrotalcite route

D. Homsî, J. Abou Rached, S. Aouad, C. Gennequin, E. Dahdah, J. Estephane, H.L. Tidahy, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
Environmental Science and Pollution Research, (2017), 24(11), pp. 9907-9913

Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production

J. Abou Rached, C. El Hayek, E. Dahdah, C. Gennequin, S. Aouad, H. L. Tidahy, J. Estephane, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
International Journal of Hydrogen Energy, (2017), 42(17), pp. 12829-12840

La thèse sera-t-elle effectuée en co-tutelle ou co-direction: **co-tutelle**

III. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil à l'ULCO

Laboratoire d'accueil : **ULCO UCEIV EA 4492**

Nom du Directeur du laboratoire : **Dominique COURCOT**

Adresse : **145 Avenue Maurice Schuman**

Code postale-Ville : **59140 Dunkerque**

Tél./Fax/Mél : **+33 3 28 65 82 37**

Ecole doctorale auquel est affilié le laboratoire d'accueil : **ED 104 SMRE**

Nom du Directeur de thèse : **Edmond ABI-AAD**

Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil : **Oui**

Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :

Nombre de thèses dirigées (ou co-dirigées) actuellement : **4**

Pour les cinq dernières années, précisez les thèses soutenues, la durée en mois pour chacune d'entre elle, la liste des publications et la situation actuelle de chaque diplômé.

TH1 Thèse de Mira NAWFAL : thèse soutenue le 19 janvier 2015 (37 mois)

Sujet : Valorisation catalytique du biogaz pour une énergie propre et renouvelable.

Publications et communications en lien avec ce travail:

Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route

M. Nawfal, C. Gennequin, M. Labaki, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad

International Journal of Hydrogen Energy, (2015), 40 (2), pp.1269-1277

TH2 Thèse de Dima HAMMOUD : thèse soutenue le 19 juin 2015 (42 mois)

Sujet : Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite. Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol ».

Publications et communications en lien avec ce travail:

A comparative study on the effect of Zn addition to Cu/Ce and Cu/Ce-Al catalysts in the steam reforming of methanol

M. Mrad, D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad

Applied Catalysis A: General, (2014), 471, pp. 84-90

Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn-Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation
D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukais, E. Abi-Aad
International Journal of Hydrogen Energy, (2015), 40 (2), Pages 1283-1297

Production of hydrogen by steam reforming of methanol in the presence of copper/zinc-Aluminium based catalysts prepared by adopting memory effect of hydrotalcite
D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukais, E. Abi-Aad
IREC 2014 - 5th International Renewable Energy Congress, (2014)
art. n°. 6826959, DOI: 10.1109/IREC.2014.6826959, IEEE Conference Publications, 5 pages

TH3 Thèse de Jihane ABOU RACHED: thèse soutenue le 31 mars 2017 (39 mois)

Sujet : Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al. Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane

Publications et communications en lien avec ce travail:

Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Cu/Co-Mg-Al-based catalysts prepared by hydrotalcite route
D. Homsy, J. Abou Rached, S. Aouad, C. Gennequin, E. Dahdah, J. Estephane, H.L. Tidahy, A. Aboukais, E. Abi-Aad

Environmental Science and Pollution Research, (2016), in Press. DOI: 10.1007/s11356-016-7480-9

Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production
J. Abou Rached, C. El Hayek, E. Dahdah, C. Gennequin, S. Aouad, H. L. Tidahy, J. Estephane, B. Nsouli, A. Aboukais, E. Abi-Aad

International Journal of Hydrogen Energy, (2017), 42(17), pp. 12829-12840

Dry reforming of methane over Ni_xMg_{6-x}Al_{1.8}La_{0.2} catalysts
E. Dahdah, J. Abou Rached, J. Estephane, S. Aouad, C. Gennequin, A. Aboukais, E. Abi-Aad
IREC 2016 - 7th International Renewable Energy Congress, (2016)
art. n°. 7478874, DOI: 10.1109/IREC.2016.7478874, IEEE Conference Publications, 6 pages

Steam reforming of Toluene for hydrogen production over NiMgAlCe catalysts prepared via hydrotalcite route
J. Abou Rached, E. Dahdah, C. Gennequin, H.L. Tidahy, A. Aboukais, E. Abi-Aad, J. Estephane, S. Aouad, B. Nsouli
IREC 2016 - 7th International Renewable Energy Congress, 2016-January, (2016)
art. n°. 7507629, . DOI:10.1109/IREC.2016.7507629, IEEE Conference Publications, 6 pages

TH4 Thèse de Carole TANIOS: thèse soutenue le 09 décembre 2017 (36 mois)

Sujet : Caractérisation, évaluation de la toxicité du biogaz issu de déchets ménagers et valorisation par reformage catalytique.

Publications et communications en lien avec ce travail:

Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni-Co-Mg-Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors
C. Tanios, S. Bsaibes, C. Gennequin, M. Labaki, F. Cazier, S. Billet, H.L. Tidahy, B. Nsouli, A. Aboukais, E. Abi-Aad

International Journal of Hydrogen Energy, (2017), 42(17), pp. 12818-12828

H₂ production by dry reforming of biogas over Ni-Co-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route
C. Tanios, C. Gennequin, H.L. Tidahy, A. Aboukais, E. Abi-Aad, F. Cazier, M. Labaki, B. Nsouli
IREC 2016 - 7th International Renewable Energy Congress, (2016)
art. n°. 7478866, .DOI: 10.1109/IREC.2016.7478866, IEEE Conference Publications, 6 pages

Preparation and characterization of Ni-Co-Mg-Al mixed oxides derived from layered double hydroxides and their performance in the dry reforming of methane

Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :

Nous étudions la production d'hydrogène issu du reformage catalytique à partir de ressources renouvelables comme le biogaz, le méthane, le méthanol ainsi que l'éthanol produits à partir de la biomasse. Une des préoccupations essentielles concerne la mise au point de systèmes catalytiques performants (forte activité et faible sélectivité en CO) et ceci à des températures les plus faibles possibles tout en évitant la désactivation des catalyseurs (dépôt de coke, frittage, lessivage, empoisonnement...). Ces catalyseurs sont à base d'oxydes de métaux de transition (Co, Cu, Ni, Zn...) supportés sur alumine (Al_2O_3) et/ou cérine (CeO_2) ou encore de l'hydrotalcite, dopés ou non par des métaux nobles. Des études approfondies concernant les aspects mécanistiques et paramètres influant l'activité et la sélectivité ainsi que le vieillissement sont entreprises afin d'optimiser les performances des systèmes étudiés.

Liste des publications récentes de l'équipe (pertinentes au sujet proposé) :

Influence of the presence of ruthenium on the activity and stability of Co–Mg–Al-based catalysts in CO₂ reforming of methane for syngas production

C. Gennequin, S. Hany, H.L. Tidahy, S. Aouad, J. Estephane, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
Environmental Science and Pollution Research, (2016), 23 (22), pp 22744-22760

Steam reforming of methanol over ruthenium impregnated ceria, alumina and ceria–alumina catalysts

S. Aouad, C. Gennequin, M. Mrad, H.L. Tidahy, J. Estephane, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad
International Journal of Energy Research, (2016), 40 (9), pp. 1287-1292.

Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Cu/Co–Mg–Al-based catalysts prepared by hydrotalcite route
D. Homsy, J. Abou Rached, S. Aouad, C. Gennequin, E. Dahdah, J. Estephane, H.L. Tidahy, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad

Environmental Science and Pollution Research, (2017), 24(11), pp. 9907-9913

Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production

J. Abou Rached, C. El Hayek, E. Dahdah, C. Gennequin, S. Aouad, H. L. Tidahy, J. Estephane, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad

International Journal of Hydrogen Energy, (2017), 42(17), pp. 12829-12840

Syngas production by the CO₂ reforming of CH₄ over Ni–Co–Mg–Al catalysts obtained from hydrotalcite precursors

C. Tanios, S. Bsaibes, C. Gennequin, M. Labaki, F. Cazier, S. Billet, H.L. Tidahy, B. Nsouli, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad

International Journal of Hydrogen Energy, (2017), 42(17), pp. 12818-12828

IV. Sujet de thèse

A faire signer obligatoirement par tous les co-directeurs

IV.1. Titre

Valorisation du plastique non recyclé par reformage catalytique en gaz de synthèse

*La thèse fait-elle partie d'un projet de recherche financé par le CNRS-L : **Non**

Si oui, précisez :

IV.2. Résumé (ne pas dépasser 200 mots)

Les déchets plastiques posent un sérieux problème environnemental. Une nouvelle voie de valorisation basée sur la pyrolyse suivie du reformage catalytique est très prometteuse. Cette voie permettra l'élimination des plastiques en les transformant majoritairement en un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce mélange, appelé « gaz de synthèse », pourra servir pour la synthèse de produits chimiques de valeur. Pour convertir économiquement les plastiques en gaz de synthèse, un catalyseur hétérogène performant et stable est nécessaire. Cette proposition de sujet de thèse vise à aboutir à un procédé de « pyrolyse-reformage » des plastiques qui opère en continu ainsi qu'à élaborer un catalyseur efficace et stable pour la production continue de gaz de synthèse à partir des pyrolysats des plastiques.

IV.3. Contexte et problématique (ne pas dépasser 200 mots)

La gestion des déchets est une problématique d'actualité au Liban ayant un lourd impact négatif sur la santé et l'environnement. La fraction plastique des déchets (11,5%) représente une proportion considérable du flux total de déchets [1]. Cette fraction doit être séparée afin de la recycler mais malheureusement, et à l'échelle mondiale, plus de 60% des plastiques utilisés finissent dans les enfouissements ce qui représente une perte de ressources ou bien sont incinérés constituant une source de pollution environnementale notamment par les dioxines et les furanes [2]. Récemment, des méthodes alternatives de production de carburants à partir de déchets plastiques sont étudiées [3]. La pyrolyse des plastiques couplée au reformage catalytique (sec/vapo ou bien combiné) des pyrolysats est une solution qui présente essentiellement des avantages environnementaux.

[1] M. Rizkallah, B. Sabbagh, Country report on the solid waste management in Lebanon, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH, Bonn and Eschborn, Germany (2014).

[2] S. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta, J. Environ. Manage., 197 (2017) 177-198

[3] D.P. Shonfield, LCA of management options for mixed waste plastics, WRAP Project MPD017, Waste & Resource Action Programme, Banbury, Oxon, UK (2008).

IV.4. Descriptif des objectifs et de l'impact (ne pas dépasser 200 mots)

Le projet actuel vise à convertir les déchets plastiques non recyclés (HDPE, LDPE, PP, PS,...) en combustibles de valeur grâce à un procédé en deux étapes. Les déchets plastiques seront pyrolysés pour produire des gaz hydrocarbonés qui sont envoyés directement dans un second réacteur où le reformage catalytique aura lieu.

Les objectifs du projet relèvent du thème "Waste to Energy" et visent à:

- Réduire la quantité de déchets de plastiques non recyclés en les transformant en un mélange combustible (propre) ou en gaz de synthèse grâce à un procédé catalytique en deux étapes
- Définir les paramètres optimaux pour un meilleur rendement de conversion des plastiques en gaz de synthèse
- Valoriser un gaz à effet de serre, le CO₂, dans le cas du reformage à sec du pyrolysat des plastiques
- Synthétiser un nanocatalyseur adéquat qui augmente la quantité de gaz de synthèse obtenu à partir des plastiques.

IV.5. Aspect appliqué et/ou aspect innovateur (ne pas dépasser 200 mots)

Le projet est de nature appliquée surtout au niveau national (Liban) puisque le recyclage traditionnel des plastiques reste marginal. La majorité des plastiques utilisées au Liban finissent par encombrer les enfouissements déjà engorgés ou bien par dévaster la nature (notamment la mer). L'élaboration d'un procédé de valorisation des plastiques en gaz de synthèse qui prouvera son efficacité à l'échelle du laboratoire est une étape essentielle pour le développement d'un prototype traitant les déchets plastiques à grande échelle. De plus, la recherche internationale au niveau de cette voie de valorisation est très récente et loin d'être bien établie. Pour cela, ce projet est innovant surtout au niveau du large spectre de matériaux qui peuvent être utilisés pour reformer les pyrolysats et qui restent non considérés dans la littérature. Finalement, les études bibliographiques utilisent des réacteurs en batch, qui rendent les études moins intéressantes pour une éventuelle application en continu. Nous envisageons l'utilisation d'un dosimètre gravimétrique pour une alimentation continue en plastique du réacteur rendant le prototype du laboratoire innovant et plus prometteur.

IV.6. Etat des recherches dans le domaine avant la thèse (ne pas dépasser 200 mots) + Ref. Bibliographiques

La grande majorité des publications scientifiques considérant la catalyse hétérogène comme solution pour différentes problématiques environnementales utilisent des réactifs modèles qui ne représentent pas correctement la réalité. De plus, une recherche rapide sur « Scopus » en utilisant les mots clés « reforming of plastics » montre que seulement 205 publications ont été répertoriées entre 1969 et 2018.

La majorité de ces dernières correspondent aux 5 dernières années. Cela signifie que ce domaine gagne en importance et reste relativement nouveau. En ce qui concerne notre équipe de recherche, nous avons entamés la construction du procédé permettant la pyrolyse et le reformage des plastiques en continu. Nous bénéficions avec nos partenaires français d'une expérience considérable dans le domaine du reformage catalytique appliquée à des molécules sondes (liste des références parties II et III). Nous envisageons profiter de cette expertise pour l'appliquer au reformage des plastiques non recyclés et élaborer une solution pour une problématique environnementale majeure.

- [1] Saad, J.M.; Williams, P.T.; Catalytic dry reforming of waste plastics from different waste treatment plants for production of synthesis gases. *Waste Manag.*, **2016**, *58*, 214–220.
- [2] Saad, J.M.; Williams, P.T.; Pyrolysis-catalytic dry (CO₂) reforming of waste plastics for syngas production: Influence of process parameters. *Fuel*, **2017**, *193*, 7–14.
- [3] Saad, J.M.; Williams, P.T.; Manipulating the H₂/CO ratio from dry reforming of simulated mixed waste plastics by the addition of steam. *Fuel Process. Technol.*, **2017**, *156*, 331–338.
- [4] Barbarias, I.; Lopez, G.; Amutio, M.; Artetxe, M.; Alvarez, J.; Arregi, A.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Steam reforming of plastic pyrolysis model hydrocarbons and catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.*, **2016**, *527*, 152–160.
- [5] Namioka, T.; Saito, A.; Inoue, Y.; Park, Y.; Min, T.; Roh, S.; Yoshikawa, K.; Hydrogen-rich gas production from waste plastics by pyrolysis and low-temperature steam reforming over a ruthenium catalyst. *Appl. Energy*, **2011**, *88*, 2019–2026.
- [6] Arregi, A.; Amutio, M.; Lopez, G.; Artetxe, M.; Alvarez, J.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Hydrogen-rich gas production by continuous pyrolysis and in-line catalytic reforming of pine wood waste and HDPE mixtures. *Energy Convers. Manag.*, **2017**, *136*, 192–201.
- [7] Xue, Y.; Johnston, P.; Bai, X.; Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Convers. Manag.*, **2017**, *142*, 441–451.
- [8] Barbarias, I.; Lopez, G.; Artetxe, M.; Arregi, A.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Valorisation of different waste plastics by pyrolysis and in-line catalytic steam reforming for hydrogen production. *Energy Convers. Manag.*, **2018**, *156*, 575–584.
- [9] Arregi, A.; Lopez, G.; Amutio, M.; Artetxe, M.; Barbarias, I.; Bilbao, J.; Olazar, M.; Role of operating conditions in the catalyst deactivation in the in-line steam reforming of volatiles from biomass fast pyrolysis. *Fuel*, **2018**, *216*, 233–244.

IV.7. Programme de recherche prévu pour la thèse et contribution des différents partenaires (ne pas dépasser 200 mots)

Pour la thèse, les travaux seront partagés équitablement entre les deux établissements partenaires :

- L'aspect synthèse des matériaux se fera dans les deux établissements selon la disponibilité du thésard
- L'application des matériaux se fera principalement au Liban, du fait de la présence du procédé de pyrolyse-reformage au sein des laboratoires à l'Université de Balamand.
- La caractérisation des matériaux avant et après test se fera dans les deux établissements selon la disponibilité du thésard

IV.8. Calendrier prévisionnel des mobilités

Les mobilités respecteront le calendrier qui fera partie de l'accord de co-tutelle de thèse à signer par les deux partenaires. D'habitude, pour une co-tutelle de thèse, les mobilités se feront sur 3 ans, durant lesquels le thésard passe une moitié de l'année dans chaque établissement.

IV.9. Diffusion/valorisation des résultats

Les résultats obtenus seront publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture. Ces éventuelles publications mentionneront les financeurs dans la partie dédiée aux remerciements.

Les résultats seront également présentés dans au moins deux conférences nationales et internationales.

Le succès du prototype à l'échelle du laboratoire permettra également d'envisager une éventuelle application à grande échelle

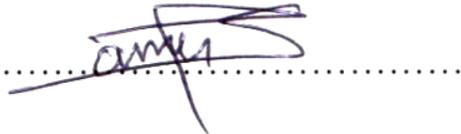
IV.10. Compétences requises

Nous recherchons particulièrement des candidats ayant des compétences en chimie-physique et synthèse des matériaux. Le candidat devra avoir une bonne expérience de travail dans un laboratoire de chimie, et devra être capable de poursuivre les développements en cours du procédé catalytique.

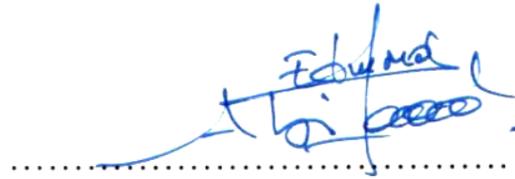
Date : 25 Avril 2018

Noms et signatures (directeurs de thèse)

Directeur de thèse à l'UOB
M. Samer AOUAD

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Samer Aouad', written over a horizontal dotted line.

Directeur de thèse à l'ULCO
M. Edmond ABI-AAD

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Edmond Abi-Aad', written over a horizontal dotted line.