



**DOSSIER DE CANDIDATURE
A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE
POUR LA RENTREE 2019**

Titre de la thèse : Optimisation catalytique pour la méthanation du CO₂

Laboratoire d'accueil ULCO : UCEIV

Priorité du laboratoire, tous supports de financements confondus :

Directeur de thèse ULCO : Abi Aad Edmond

Co-encadrant de thèse ULCO : Poupin Christophe

LIBAN – Université Libanaise

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme

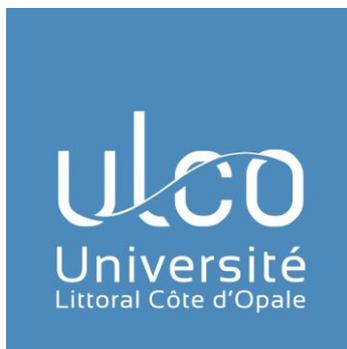
LIBAN – CNRS Libanais

Pour ce dispositif, merci d'indiquer en plus :

- le nom du codirecteur étranger et le laboratoire partenaire : Dr S. Aouad de l'Université de Balamand.

- Thématique :

- (1) La qualité de l'air
- (2) Le milieu aquatique
- (3) L'obésité, la nutrition et les activités sportives
- (4) Les énergies propres et renouvelables**
- (5) La gestion et le traitement des déchets
- (6) L'urbanisme



***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nombre de HDR dans le laboratoire : 17

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2018) : 21

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2014-2018 : 38 mois

ENCADREMENT

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : Courcot Dominique

Nom, Prénom du directeur de thèse (si différent du directeur de laboratoire) : Abi Aad Edmond

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : 4

Avis détaillé du directeur de thèse :

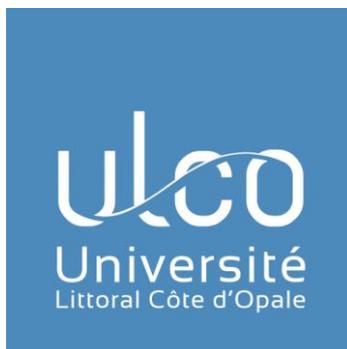
L'importance du CO₂ sur le réchauffement climatique n'est plus à démontrer. De plus, les enjeux économiques liés aux quotas CO₂ pour les installations de fortes puissances, rendent les processus de valorisation du gaz carbonique hautement stratégiques. Ainsi, le sujet « Optimisation catalytique pour la méthanation du CO₂ » propose d'apporter une solution pour les émissions du dioxyde de carbone en valorisant ce dernier d'une façon économiquement viable. En effet, la transformation catalytique du CO₂ en méthane peut être considérée comme un procédé pour la production d'une énergie renouvelable.

Signature du directeur de thèse

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Edmond Abi Aad', is written over a faint, larger version of the same signature.

Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Le travail proposé dans cette demande d'allocation de recherche s'inscrit dans les thématiques prioritaires de l'équipe « Traitement Catalytique et Energie Propre » de l'UCEiV. Il s'agit d'une contribution portant sur la méthanation du dioxyde de carbone, en lien avec des préoccupations actuelles fortes de protection du climat et la recherche de nouvelles énergies d'origine renouvelable. Le développement de recherches sur ce sujet a débuté en 2014 au sein du laboratoire UCEiV. Cette thématique est toujours fortement soutenue aujourd'hui au regard des retombées prometteuses de ces recherches pour notre Région dans le cadre de la troisième révolution industrielle. Le projet est proposé en partenariat avec l'Université de Balamand, avec laquelle l'UCEiV a établi des liens forts et d'ores et déjà mené des études conjointes ; ce qui constitue un élément garant de la qualité de l'encadrement de la thèse.



Signature du directeur de laboratoire

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'D. Courcot', is positioned above the printed name.

D. Courcot

PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : Optimisation catalytique pour la méthanation du CO₂

Domaine scientifique : Chimie

Résumé (1/2 page maxi.) :

La réaction de méthanation du CO₂, outre la valorisation du CO₂, permet de transformer un vecteur énergétique difficile à stocker et dont le transport est contraignant (H₂) en un composé énergétique facilement stockable, et qui peut être transporté et distribué sur des courtes ou longues distances (gazoducs, méthaniers) via un réseau d'infrastructures déjà mis en place.

Toutes les études effectuées montrent donc qu'il est nécessaire de formuler un catalyseur capable de dissocier l'hydrogène ainsi que le CO₂. L'objectif de ce travail est donc d'optimiser dans un premier temps les catalyseurs déjà étudiés dans la thèse de Melle Nathalie Elia et d'en faire varier les formulations (teneur en métal, tailles des particules, méthodes de synthèses....) puis d'envisager de nouvelles synthèses en fonction des résultats obtenus en essayant d'avoir les mêmes performances voir supérieures en utilisant des matériaux moins onéreux ce qui rendrait le procédé encore plus viable. Outre la formulation, nous avons pu constater qu'il sera nécessaire également de faire varier les conditions expérimentales (VVH, température de prétraitement...). Ces deux points seront développés dans le but de s'approcher au plus près des valeurs limites thermodynamiques en pression atmosphérique.

D'autre part, afin d'avoir une meilleure compréhension du fonctionnement de nos matériaux catalytiques, il sera nécessaire de développer une étude opérando de la réaction de méthanation nous permettant ainsi de déterminer vers quel mécanisme réactionnel nos conditions orientent la réaction.



Projet de thèse (5 pages maxi.) :

Introduction

Face à la pénurie des énergies fossiles et à l'in-acceptabilité croissante du nucléaire, le recours massif aux énergies renouvelables pour produire notre électricité n'est plus considéré comme une utopie écologiste mais bel et bien comme une transition nécessaire tant du point de vue économique qu'environnemental. De cette nécessité en naît une autre : fournir une réponse à l'intermittence des énergies renouvelables pour stocker l'excédent des périodes de production et répondre aux pics de consommation.

Pour répondre à cette intermittence, il est donc nécessaire de stocker l'électricité sous une autre forme énergétique pour éviter les déperditions, ce concept est appelé : « Power-to-gas ». Ainsi le surplus électrique est notamment converti par électrolyse de l'eau en hydrogène. Cependant, la difficulté de stockage de ce gaz constitue de fait un facteur limitant sur le moyen-long terme.

Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire permettant de combiner l'hydrogène avec des atomes de carbone issu de dioxyde de carbone (CO_2) pour former du méthane de synthèse (CH_4), 100% miscible avec le gaz naturel. Il existe de nombreuses sources de dioxyde de carbone possibles : récupération du CO_2 après purification de biogaz ou de syngas (gazéification de biomasse), captage du CO_2 des émissions industrielles (procédés cimentiers, pétrochimiques, mais aussi tous les équipements de combustion) et des émissions liées à la production d'électricité, ...

La transformation du CO_2 en produits chimiques est une voie intéressante, mais pour obtenir une réduction significative des émissions de CO_2 par valorisation de cette molécule, des applications à plus grande échelle doivent être apportées.

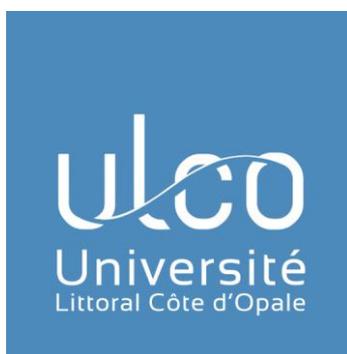
Son utilisation comme matière première, plutôt que de le considérer comme un simple déchet, n'est pas une idée nouvelle. Des travaux datant des années 1980 ont exploré des voies de synthèses innovantes à partir de ce composé, notamment par hydrogénation en méthane et en méthanol. La récente augmentation du prix du baril de pétrole, et la raréfaction des ressources fossiles à plus long terme, couplées à la nécessité de réduire les émissions de CO_2 , ont engendré un regain d'intérêt pour ces travaux.

De multiples procédés, capables de transformer le dioxyde de carbone en carburants font l'objet d'études approfondies telle que la conversion thermochimique de CO_2 par catalyse hétérogène en vecteurs énergétiques : méthanol, méthane ou hydrocarbures plus longs.

La méthanation du CO_2

La méthanation du CO_2 , a été étudiée dans les années 1980 et a connu un renouveau avec les récentes préoccupations concernant les émissions de CO_2 et la hausse des prix des carburants.

Le méthane est le constituant majoritaire du gaz naturel, à hauteur de 50 à 60% dans les gisements fossiles. Sa teneur est supérieure à 90% lorsqu'il est injecté dans le réseau de distribution, après avoir été épuré (les 10% restants sont constitués par d'autres hydrocarbures, principalement de l'éthane,



du propane et du butane). En 2007, le gaz naturel représentait la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (21%) après le pétrole (34%) et le charbon (27%). Il est, parmi ces trois sources d'énergie, la moins polluante : pas de suies, de poussières ou d'oxydes de soufre, et ne laisse pas de cendres. Son utilisation entraîne également un avantage économique, puisque contrairement à une installation (centrale électrique) fonctionnant au charbon par exemple, certains dispositifs de dépollution coûteux liés aux composés mentionnés ne sont pas nécessaires pour les installations exploitant du gaz naturel. En outre, il ne rejette que 55 kg de CO₂ par GJ de chaleur générée (contre 75 et 100 pour le pétrole brut et le charbon respectivement). En plus de ces avantages économiques et environnementaux, il joue aussi un rôle géopolitique puisqu'il permet aux pays importateurs de diversifier leurs approvisionnements énergétiques. Pour toutes ces raisons, l'emploi de cette source d'énergie fossile est en constante expansion depuis quelques années au niveau industriel pour produire de la chaleur et de l'électricité, aux dépens du pétrole. Chez les particuliers, le gaz naturel est utilisé pour le chauffage, l'eau chaude et la cuisson des aliments. Plus récemment, il est également comprimé en bouteilles et sert de carburant pour les véhicules "GNV" (Gaz Naturel pour Véhicules), principalement au Pakistan, en Argentine, en Iran et au Brésil qui détiennent les 2/3 du parc de ce type d'engins. Les moteurs exploitant le GNV offrent un bon rendement énergétique et n'émettent pas d'oxydes de soufre, de particules ni de plomb. Ainsi, la réaction de méthanation de CO₂, outre la valorisation de CO₂, permet de transformer un vecteur énergétique difficile à stocker et dont le transport est contraignant (H₂) en un composé énergétique facilement stockable, et qui peut être transporté et distribué sur des courtes ou longues distances (gazoducs, méthaniers) via un réseau d'infrastructures déjà mis en place.

La réaction de méthanation de CO₂ (Eq. 1) également nommée la réaction de Sabatier dont l'équation est donnée ci-dessous :



est utilisée dans plusieurs applications telles que la purification du gaz de synthèse pour la production de l'ammoniac et la production du gaz de synthèse. La NASA est remarquablement intéressée par les applications de cette réaction pour les missions de colonisation de la planète Mars. Transporter de l'hydrogène sur Mars permettra de convertir le CO₂ martien en méthane et eau pour son utilisation par les astronautes. La méthanation du CO₂ est thermodynamiquement favorable ($\Delta G_{25^\circ\text{C}} = -130,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mais, la réduction du carbone totalement oxydé nécessite le transfert de huit électrons ce qui engendre de sérieuses limitations cinétiques. Ceci implique que l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire pour achever la réaction à des vitesses et des sélectivités acceptables. Dans la littérature, la réaction est généralement effectuée dans une gamme de température allant de 100 à 500 °C [1–3]. Il est important de signaler que la méthanation du CO₂ reste la réaction d'hydrogénation de cette molécule la plus avantageuse du point de vue thermodynamique, par rapport à la production d'autres hydrocarbures ou d'alcools [4]. En effet, les calculs thermodynamiques donnent une conversion théorique de 100% à 150 °C et de 83% à 400 °C. Les meilleurs systèmes catalytiques répertoriés dans la littérature, à base de ruthénium [3] ou fortement chargés en nickel [2], permettent d'atteindre des conversions de CO₂ de 88% à 350 °C et de 82% à 300°C respectivement, proches de la barrière thermodynamique. De plus, cette réaction présente l'avantage de s'effectuer à pression atmosphérique.

Les phases actives

La performance catalytique dépend de la nature des métaux en raison de leurs différentes propriétés géométriques et électroniques. Les métaux de transition des groupes 8, 9 et 10 du tableau périodique (métaux groupe VIII dans l'ancienne classification) comme le Ru, Rh, Pd, Pt, Co, Fe, et Ni,



sont utilisés comme phase active pour la méthanation du CO₂. Le choix de la phase active influence l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

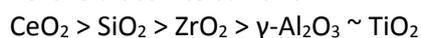
En effet, des travaux ont comparés l'activité et la sélectivité de différents métaux (Ni, Co, Pd, Ru et Fe) sur différents supports (CeO₂ et SiO₂) [4-5]. Ces études ont montré que le ruthénium est le métal le plus actif et sélectif en méthanation suivie par le nickel. Alors que, le palladium favorise la formation du monoxyde de carbone par la réaction RWGS. Le fer et le cobalt produisent quant à eux majoritairement du CO et des hydrocarbures.

Bien que des métaux nobles tels que le Rh et le Ru présentent une meilleure activité pour la réaction de méthanation, leur application industrielle est difficile en raison de leur coût élevé. C'est pourquoi, le nickel est le plus largement utilisé à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [6]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est sa désactivation suite à la formation, à la surface du catalyseur, d'un dépôt de carbone et au frittage des particules de nickel [7]. Ainsi, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de combinaisons entre la phase active (Ni), le support et un promoteur afin de trouver un système catalytique efficace. Ces résultats ont été confirmés, dans le cadre de la thèse de Mlle Elia (présentation orale au 19th International Conference on Carbon Dioxide, Venise, Italie, 2017), en combinant un peu de ruthénium à du nickel, nous avons réussi à obtenir des résultats très prometteurs qui méritent un approfondissement.

La taille des particules métalliques joue un rôle important sur la performance (activité et sélectivité) du catalyseur. Elle dépend généralement de la méthode de préparation utilisée lors de la synthèse [8]. Plus la taille des particules métalliques formées est petite, plus les probabilités d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique du catalyseur devient plus élevée [9] [10]. Ceci a également été observé lors de la thèse de Mlle Elia dans nos laboratoires (présentation orale aux Journées Jeunes Chercheurs Condorcet SFR (J2C2), Amiens, France, 2017). Cependant, il est à présent nécessaire de trouver une méthode de synthèse originale et reproductible pour obtenir des particules de nickel les plus petites possibles.

Le support doit présenter une stabilité importante et doit assurer une bonne dispersion du métal. L'interaction métal-support joue un rôle important dans l'activité catalytique du catalyseur. Selon ses propriétés, le support peut aussi interagir avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme réactionnel. La méthode de synthèse du catalyseur influence aussi l'activité et la sélectivité du catalyseur car elle conditionne les interactions entre le support et le métal [8].

L'importance du choix du support a été aussi mise en évidence par Le et al. [11] qui ont constaté l'ordre d'activité suivant :



En effet, Zhou et al. [12] ont attribué l'activité élevée de la cérine à ses intéressantes propriétés rédox, dues à la réduction très rapide de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ associée à la création de lacunes d'oxygène. Les lacunes abondantes en oxygène présentes dans CeO₂ peuvent considérablement augmenter la vitesse de la réaction de méthanation en adsorbant le CO₂ et en activant la liaison carbone-oxygène. Le CO₂ adsorbé dans les lacunes d'oxygène peut facilement se dissocier pour former du CO. En effet, l'atome d'oxygène de la molécule CO₂ va combler la lacune d'oxygène, ceci a pour conséquence un



allongement de la liaison C=O et ainsi une diminution de l'énergie d'activation. De plus, Mlle Elia, a également montré qu'il était non seulement nécessaire d'utiliser un support permettant une mobilité de l'oxygène ainsi qu'une basicité modérée pour permettre une affinité avec le CO₂. Il est donc nécessaire pour la suite de développer un support possédant à la fois une certaine mobilité de l'oxygène mais également une basicité modérée qui permettra une accroche du CO₂ pour sa dissociation sans pour autant le retenir évitant ainsi la formation de coke.

Résumé et perspectives

Toutes les études effectuées montrent donc qu'il est nécessaire de formuler un catalyseur capable de dissocier l'hydrogène (rôle de la phase active) ainsi que le CO₂ (rôle du support). Un défaut des catalyseurs déjà étudiés est leur désactivation par une formation de coke à la surface. La cokéfaction est une source de désactivation sérieuse car « encroûtant » la surface des catalyseurs elle interdit l'accès des réactifs vers les centres actifs, et ainsi bloque la réaction. Eviter le coke par le biais de l'usage de catalyseurs, « réservoirs d'oxygène » tels que les oxydes à base de cérium ou zircon, est ainsi un avantage considérable pour le procédé qui pourrait en résulter. La cérium ayant montré des résultats très prometteurs dans les travaux précédents, nous allons donc continuer dans cette voie en cherchant à améliorer la surface spécifique ou en utilisant des oxydes mixtes contenant du cérium permettant une bonne mobilité de l'oxygène tout en ayant une basicité modérée. Pour cela différentes voies de synthèses se présentent : sol-gel, hydrotalcites.... De plus, il est primordial de définir une méthode de synthèse de nanoparticules de nickel en utilisant d'autres voies de synthèse telles que : l'utilisation de citrate, l'encapsulation dans des templates, l'utilisation d'ultrasons

La préparation de catalyseur multi-métallique a également montré son efficacité pour éviter la formation de coke. Nous devrions donc également nous concentrer sur des synthèses de matériaux multi-métalliques par des voies de synthèses contrôlées.

Programme et échéancier de travail :

Dans le but de garantir un bon déroulement du travail de thèse, toutes les étapes, à savoir de caractérisation des émissions, de préparation, de caractérisation physicochimique des solides, seront menées en liaison permanente avec les résultats des tests et accompagnées de réunions régulières avec les encadrants de thèses et les partenaires dans le cadre d'un comité de suivi de thèse.

Ainsi, les résultats catalytiques seront pris en compte en permanence afin d'orienter la nature, la composition chimique et la préparation des matériaux catalytiques.

Pour cela, nous envisageons un travail de complémentarité qui sera traduit par l'échéancier présenté ci-dessous :

Echéancier :

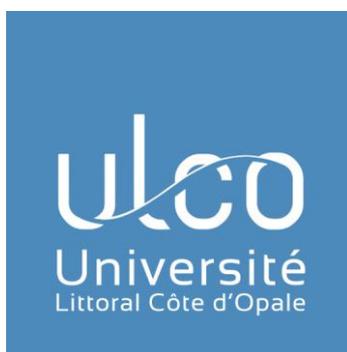
Octobre 2019 - Février 2020 : Etude bibliographique. Choix des catalyseurs. Mise au point du test catalytique

Février 2020 - Juillet 2020: Synthèse et caractérisations physicochimiques des catalyseurs. Tests catalytiques de méthanation sur micropilote.

Septembre 2020 – décembre 2020 : Fin des mises au point et tests catalytiques. Synthèse et caractérisation physicochimiques des catalyseurs avant et après test. Exploitation des résultats.

Janvier 2021 – Octobre 2021 : Caractérisation In-Situ. Etude du vieillissement des catalyseurs.

Novembre 2021 – Mars 2021 : Exploitation des résultats. Réalisation des dernières expériences (tests et caractérisation).



Mars 2021 – Septembre 2021 : Rédaction de la thèse, Valorisation des résultats.

Références bibliographiques :

- [1] L.K. Rihko-Struckmann, A. Peschel, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, Assessment of methanol synthesis utilizing exhaust CO₂ for chemical storage of electrical energy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11073-11078.
- [2] R. Spinicci, A. Tofanari, Comparative study of the activity of titania- and silica-based catalysts for carbon dioxide methanation, *Appl. Catal.* 41 (1988) 241-252.
- [3] K. M. Yamasaki, M. Komori, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, Hashimoto, No Title, *Mat. Sci. Eng. A.* 267 (1999) 220-226.
- [4] S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E.W. McFarland, H. Metiu, CO₂ methanation on Ru-doped ceria, *J. Catal.* 278 (2011) 297-309.
- [5] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru," *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 352–362, Jun. 1984.
- [6] M. A. A. Aziz, A. A. Jalil, S. Triwahyono, and A. Ahmad, "CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects," *Green Chem.*, vol. 17, no. 5, pp. 2647–2663, 2015.
- [7] M. Guo and G. Lu, "The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 54, pp. 55–60, Sep. 2014.
- [8] G. Li, L. Hu, and J. M. Hill, "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 301, no. 1, pp. 16–24, Feb. 2006.
- [9] Y. Zhan, Y. Wang, D. Gu, C. Chen, L. Jiang, and K. Takehira, "Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Catalyst for CO₂ Methanation: The Role of γ -(Al, Zr)₂O₃ Formation," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [10] J. K. Kesavan et al., "Nickel supported on YSZ: The effect of Ni particle size on the catalytic activity for CO₂ methanation," *J. CO₂ Util.*, vol. 23, pp. 200–211, Jan. 2018.
- [11] T. A. Le, M. S. Kim, S. H. Lee, T. W. Kim, and E. D. Park, "CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts," *Catal. Today*, vol. 293–294, pp. 89–96, 2017.
- [12] G. Zhou et al., "Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 248–252, 2016.