



### **Programme GECat 2021**

## 31 mai au 03 juin Webconférences



www.team-building-animation.fr



### Cher(e)s collègues,

Après l'annulation en 2020 en raison de la crise sanitaire, le GECat se réinvente en 2021 et vous propose cette version sous forme de webconférences. L'organisation de sessions en parallèle permet de concentrer le programme sur une durée écourtée.

Le bureau du GECat vous souhaite un agréable congrès et vous donne rendez-vous pour les prochains « Jeudis du GECat » en espérant vous retrouver dans de meilleures conditions lors du GECat 2023, après la tenue de la 3ème édition du congrès FCCAT en 2022.

#### Le bureau du GECat

Malika Boualleg (IFPEN, Solaize)
Philippe Bazin (LCS, Caen)
Elise Berrier (UCCS, Lille)
Fabien Can (IC2MP, Poitiers)
Sonia Gil (IRCELYON, Villeurbanne)
Julien Grand (Total, Feluy-Belgique)
Hazar Guesmi (ICGM, Montpellier)
Guillaume Laugel (LRS, Paris)
Ksenia Parkhomenko (ICPEES, Strasbourg)
Christophe Poupin (UCEIV, Dunkerque)

### **Sponsors**

Le comité d'organisation du GECat 2021 remercie vivement nos partenaires industriels et académiques pour le financement des différents prix qui seront remis à la clôture du congrès.











### Conférence d'ouverture

**Jacques Arnould**, chargé des questions éthiques au Centre National d'Études Spatiales (CNES), nous fera l'honneur de donner la conférence d'ouverture :

#### Lundi 31 mai à 19h00.

Cette conférence ouverte aux petits et grands, intitulée « L'avenir de l'humanité estil vraiment dans l'espace ? » pourra être suivie librement par le lien Zoom ci-dessous : https://univ-lille-fr.zoom.us/j/91651739716



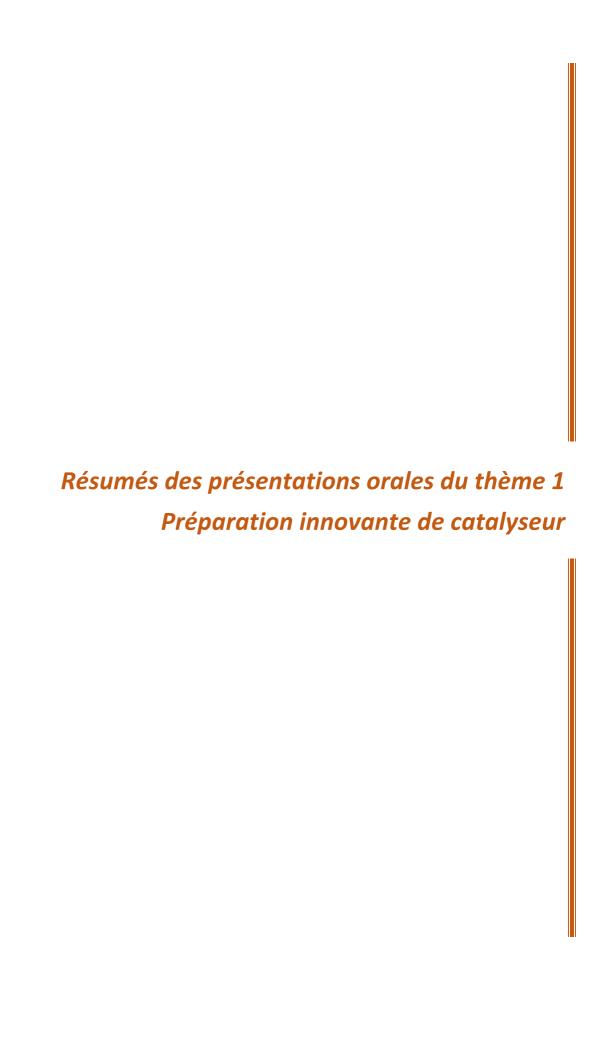
### **Programme GECat 2021**

Le congrès sera organisé autour de trois grandes thématiques :

- Thème 1 Préparation innovante de catalyseurs
- Thème 2 Catalyse bi-fonctionnelle
- Thème 3 CO<sub>2</sub>: capture et conversion

Veuillez cliquer sur le nom de l'orateur pour obtenir directement le résumé de ses travaux

	Mardi	01 Juin	Mercred	li 02 Juin	Jeudi 03 Juin			
9h00-9h20	C. Lamon	ier (UCCS)	S. Loridant (IRCELYON)		R. Pointecouteau (IC2MP, ICMCB)	C. Croisé (IC2MP)		
9h20-9h40	•	ns innovantes alyseurs	« Catalyse bifonctionnelle : de la balance idéale à		J. Vivas (IFPEN)	G. Pedrosa (IRCELYON)		
9h40-10h00	_	s supportés : choisis »	l'intimité nanométrique »		F. Goc (IRCELYON)	F. Robert (LCC)		
10h00-10h20	Po	iuse	Pause		V. Freitas (CP2M)	A. Van Assche (IC2MP)		
10h20-10h40	B. Barata (IFPEN)	G. Crochet (LCMCP)	C. Coudercy (IRCELYON)	A. Fatnassi (ICGM)	Pau	se		
10h40-11h00	L. Courthéoux (ICGM)	M. Delporte (IC2MP, LSFC)	V. Lhospital (IC2MP)	T. Onfroy (LRS, LCS)	Remise des Prix DIVCAT			
11h00-11h20	F. Richard (IC2MP)	R. A. Maia (ICPEES, CMC)	L. Pinard (IC2MP)	R. Rajapaksha (IRCELYON)				
11h20-11h40	SPO	NSORS			CLOTURE			
11h40-12h00								
Pause								
14h00-14h20	H. Petitje	ean (ICGM)	N. Brun (ICGM)	T. Roy (IFPEN, IRCP)				
14h20-14h40	« Transformer le CO₂ aujourd'hui : enjeux, défis et opportunités pour la catalyse »		M. A. Favaro (IRCELYON)	L. Zavala (LCS, IFPEN)				
14h40-15h00			C. Poucin (LCMCP)	<b>F. Payan</b> (LRS, ENSTA)				
15h00-15h20	Pause		M. Riviere (ICGM)	C. Reynaud (LRS)				
15h20-15h40	T. Len (IRCELYON)	A. Lilić (IRCELYON)	A. Lalaut (ICPEES)	R. André (LCMCP)				
15h40-16h00	K. Parkhomenko (ICPEES)	D. Ryaboshapka (IRCELYON)						



# Innovative chemical imaging speciation methodology for studying the impact of the impregnation and maturation of CoMoP/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts by Raman and XAS spectroscopies

Beatriz Barata, 1 Christèle Legens 1, Elodie Devers 1, Olivier Delpoux 1, Valérie Briois 2

<sup>1</sup>IFPEN, IFP Énergies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize, France <sup>2</sup>Synchrotron SOLEIL, UR1-CNRS, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

As restriction policies for sulfur emissions become stricter, in Europe allowing only up to 10 ppm of sulfur [1], there is a rise in demand for more efficient hydrodesulfurization (HDS) catalysts. The efficiency of these catalysts depends strongly on its preparation, the impregnation and maturation steps being considered of great importance [2]. In parallel, the development of chemical imaging tools has been shown to be essential for providing an insight into the chemical transformations occurring during these stages but also for revealing the complexity of the catalysts, which are made of a mixture of different oxide species [3].

In this study, an innovative analysis methodology was developed, providing a few microns spatially resolved chemical images and revealing speciation of Mo-based species for dried CoMoP/  $Al_2O_3$  HDS catalysts. The focus of the study was the location and quantification of two main groups of species that are present in the oxide phase of the catalyst: polymolybdates and heteropolyanions (HPAs), as deposited on quadrilobe-shaped alumina extrudates. HPAs are known to be related to an higher catalytic activity than polymolybdates [4], which explains the interest to identify them and above all quantify them, which cannot be carried out by Raman only. For that, the cross section of the same catalyst extrudate was analyzed by micro-beam Raman and macro-beam X-ray Absorption (XAS) spectroscopies. The species distribution was determined by Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares (MCR-ALS) fitting analysis, a chemometric method allowing to isolate the spectral fingerprints of the different components within the mixture [5].

The in-depth use of MCR-ALS to the analysis of thousands of Raman hyperspectral images has resulted in a set of spectral components identified, by comparison with bulk references, as HPAs and polymolybdates species deposited on the support and whose mapping provided qualitative chemical images with a 16.2x16.2 µm resolution. In addition, XAS analysis, with a 300x300 µm resolution, provided quantitative speciation through linear combination fitting of spectra recorded on existing bulk references. An example of a sample can be seen in Figure 1(a). The Raman mappings of AlMo<sub>6</sub> and polymolybdates are presented in (b) and (c) respectively, showing that the species are more concentrated towards the core. XAS analysis was performed in the core (d1) and lobe (d2) of the extrudate. The core analysis (d1) provided an average quantification of the species, summarized in (e), In addition, XAS clarified the type of polymolybdate, octamolybdate. thus representing an important source of complementary information to the Raman imaging. The impact of other parameters, such as the P/Mo ratio or the additivation with citric acid, were also studied with the same methodology. The Raman imaging and XAS speciation provided insights on the impact of these parameters, constituting an important tool for improving the synthesis of the catalysts. Finally, hyperspectral XAS imaging with a similar resolution to the Raman imaging and applied to the same catalysts is under development and principles will be briefly presented.

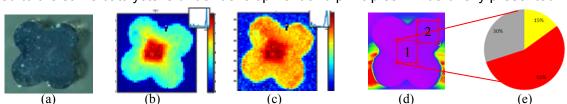


Figure 1: (a) Example of a catalyst extrudate (b) Raman mapping of AlMo<sub>6</sub> (c) Raman mapping of polymolybdates (d) squared regions analyzed by EXAFS (1) core and (2) lobe (e) EXAFS average speciation in the core square in relative molar percentage of Mo in the species, legend: ■ 15% AlMo<sub>6</sub>, ■ 55% octamolybdate, ■ 30% MoO<sub>4</sub><sup>2</sup>. Note: CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 8 wt.% MoO<sub>3</sub>, P/Mo 0.56, Co/Mo 0.4

- [1] United Nations Environment Program, 2019
- [2] Bergwerff, J. et al. J. Catal. 243 (2006) 292-302
- [3] Catita, L. et al. A. Catal. A 547 (2017) 164-175
- [4] Griboval, P. et al. Catal. Today 45 (1998) 277-283
- [5] Jaumot, J. and Tauler R., Chem. Intel. Lab. Syst., 140 (2015), 1-12

### Nanoparticules de pérovskites oxydes : synthèse en sels fondus et électrocatalyse de réduction de l'oxygène

<u>Guillaume Crochet</u>, Francisco Gonell<sup>1</sup>, Peter Dunne, Bernard Doudin, Vincent Vivier, Carlos Sanchez Sanchez, David Portehault

<sup>1</sup>Sorbonne Université, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (CMCP), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

<sup>2</sup>Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>3</sup>Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE), 4 place Jussieu, F-75005, Paris, France

Les pérovskites oxydes sont prometteuses en électrocatalyse de par leur conductivité électrique élevée et la large gamme de compositions accessibles pour moduler les propriétés catalytiques.<sup>[1]</sup> La performance de ces matériaux en électrocatalyse de la réduction de O<sub>2</sub> pour les batteries métal-air et les piles à combustible est remarquable compte-tenu de l'absence de métaux rares. Les pérovskites à base de Mn possèdent aussi un comportement magnétique qui, couplé aux propriétés de conduction, se traduit par la possibilité de modifier le transport de charge, et donc les propriétés électrocatalytiques, en appliquant un champ magnétique.<sup>[2,3]</sup>

Pour sonder les effets du magnétisme sur l'électrocatalyse, nous voulons synthétiser des nanoparticules de pérovskites exacerbant les propriétés de surface. Ces particules sont généralement synthétisées par voie hydrothermale ou sol-gel à hautes températures (600 °C), limitant le contrôle de la taille et de la morphologie.<sup>[4]</sup> Les sels fondus se présentent alors comme des milieux liquides prometteurs, stables à 600-800 °C pour contrôler la nucléation et

la croissance des nanoparticules (figure 1), donc leur cristallinité, leur taille et leur morphologie.

Dans cette étude, nous montrerons comment des pérovskites cubiques de 20 à 40 nm peuvent être synthétisées pour la première fois en sels fondus. [5] Le choix du sel, le mode de chauffage et les mécanismes de formation seront discutés. Les propriétés électrocatalytiques pour la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin seront présentées, ainsi que les premiers résultats de couplage avec le champ magnétique.

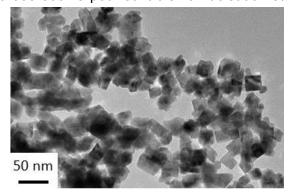


Figure 1 : Procédé de synthèse de nanocristaux de la pérovskite  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  issus de sels fondus.

- [1] J. Suntivich, H. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, Nat. Chem. 3 (2011) 546–550.
- [2] J. Shao, H. Liu, K. Zhang, Y. Yu, W. Yu, H. Lin, J. Niu, K. Du, Y. Kou, W. Wei, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 113 (2016) 9228–9231.
- [3] H. Le Thi N'Goc, L. D. N. Mouafo, C. Etrillard, A. Torres-Pardo, J.-F. Dayen, S. Rano, G. Rousse, C. Laberty-Robert, J. G. Calbet, M. Drillon, et al., Adv. Mater. 29 (2017) 1604745.
- [4] D. A. Links, N. D. Thorat, K. P. Shinde, S. H. Pawar, K. C. Barick, C. A. Betty, R. S. Ningthoujam, Dalt. Trans.(2012) 3060–3071.
- [5] F. Gonell, N. Alem, P. Dunne, G. Crochet, P. Beaunier, C. Méthivier, D. Montero, C. Laberty-Robert, B. Doudin, D. Portehault, ChemNanoMat 5 (2019) 358–363.

## Synthèse de catalyseurs d'hydrotraitement NiMoS massiques structurés à l'aide de polymères. Hydrodésulfuration des essences

Alexandre Carvalho<sup>1</sup>, Valentin Hetier<sup>2</sup>, Etienne Girard<sup>1</sup>, Denis Uzio<sup>1</sup>, Patrick Desmazes-Lacroix<sup>2</sup>, Laurence Courtheoux<sup>2</sup>, Annie Pradel<sup>2</sup>, Sylvette Brunet<sup>1</sup>

Les procédés d'hydrotraitement doivent devenir de plus en plus efficaces en raison de la sévérisation continue des spécifications des carburants (teneur en soufre < 10 ppm). Une des stratégies consiste à améliorer les performances des catalyseurs à base de MoS<sub>2</sub> promus par du Ni ou du Co en optimisant le design des nanoparticules ainsi que leur assemblage à l'échelle mésoscopique. L'objectif des travaux présentés est donc d'étudier l'impact de la présence d'un polymère amphiphile non ionique (le Pluronic® P123) comme agent structurant lors de la synthèse directe de catalyseurs NiMoS. Deux méthodes de synthèses ont été comparées : la métathèse (M) et la nucléation-croissance (N). La première consiste à faire réagir une solution de thiomolybdate d'ammonium avec du nitrate de nickel dans l'eau à température ambiante. La deuxième consiste à faire réagir une solution de thiomolybdate d'ammonium avec un excès d'hydrazine à 90°C en présence d'H<sub>2</sub>S, la solution de nitrate de nickel est ensuite ajoutée après la consommation totale des ions MoS<sub>4</sub><sup>2</sup>-. Les propriétés physico-chimiques de l'ensemble des matériaux ont été caractérisées par différentes techniques permettant d'accéder à la surface spécifique, à la morphologie des feuillets de MoS<sub>2</sub> (empilements et longueurs) et à l'état de surface (teneur en phase NiMoS). Enfin, les performances de ces différents catalyseurs ont été mesurées en HDS du 3-méthylthiophène (3MT) et du benzothiophène (BT) qui sont deux molécules modèles représentatives des composés soufrés contenus dans des coupes essences. Ainsi, on observe des différences importantes selon la méthode de synthèse et la présence ou pas de polymère (Tableau 1). La présence de P123 permet d'obtenir un gain de surface BET important, notamment avec la méthode de synthèse métathèse (M). Pour cette synthèse, cela conduit à un gain d'activité pour la transformation du 3MT, l'activité pour la transformation du BT étant similaire [1]. En revanche, dans le cas de la synthèse par nucléation croissance cela n'impacte pas les résultats catalytiques. Les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus avec les NiMoS préparés par nucléation croissance. Des analyses XPS et TEM ont également été réalisées afin d'appréhender au mieux les résultats catalytiques. En effet, ces différences de résultats ne peuvent être attribuées uniquement à un effet de surface spécifique mais aussi à une modification des propriétés des sites actifs (atome de Mo promu).

Méthode	$S_{BET}$	3MT			ВТ		
Metriode	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	a)	b)	c)	a)	b)	c)
N	41	4,7	2,2	11,4	4,5	2,1	11,0
N_P123	65	4,8	2,2	7,4	5,9	2,7	8,5
М	31	2,2	1,2	7,1	4,2	2,2	13,6
M_P123	126	3,1	2,2	2,5	3,7	2,6	2,9

Tableau 1: Transformation des composés modèles soufrés (3MT et BT). Comparaison de l'activité des catalyseurs préparés par nucléation-croissance (N) et par métathèse (M) avec et sans la présence de P123. (T = 250 °C, P = 2,0 MPa,  $H_2$ /charge liquide = 360 NL/L, isoconversion environ 30%).

a): mmol/g<sub>cata</sub> h, b) :  $10^{-21}$  mmol/at<sub>Mo</sub> h,

c): 10<sup>-2</sup> mmol/m<sup>2</sup> h.

L'ensemble de ces résultats seront présentés et expliqués en tenant compte des caractérisations des catalyseurs NiMoS, des schémas réactionnels de transformation des deux molécules soufrées de manière à déterminer les sites impliqués en hydrodésulfuration. Enfin, à l'aide de la modélisation cinétique, les constantes cinétiques et d'adsorption seront déterminées et comparées.

[1] V. Hetier, D. Pena, A. Carvalho, L. Courthéoux, V.Flaud, E. Girard, D. Uzio, S. Brunet, P. Lacroix-Desmazes, A. Pradel, Catalysts **2019**, 9, 793; doi:10.3390/catal9100793

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, UMR 7285 CNRS, 4 rue Michel Brunet, TSA 71106, 86073 Poitiers France

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Institut Charles Gerhardt (ICGM), Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier France <sup>3</sup> IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize - BP 3 69360 Solaize France

### Synthèse de catalyseurs pérovskites pour l'oxydation totale du méthane

Maxime Delporte<sup>1,2</sup>, Helena Kaper<sup>1</sup>, Samuel Bouchet<sup>2</sup>, Xavier Courtois<sup>2</sup>, Fabien Can<sup>2</sup>, Nicolas Bion<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LSFC, CNRS/Saint-Gobain, 550 Rue Alphonse Jauffret, 84300 Cavaillon, France <sup>2</sup>IC2MP, Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, France

Le développement de moteurs fonctionnant au gaz naturel pour les véhicules offre une alternative aux moteurs diesel et essence, avec des émissions polluantes réduites. Cependant, le défi est d'éliminer les traces de CH<sub>4</sub> présentes dans les gaz d'échappement car c'est une molécule réfractaire dont le potentiel de réchauffement est 23 fois supérieur à celui du CO<sub>2</sub>. Les oxydes de type pérovskites ABO<sub>3</sub> sont de bons candidats pour l'oxydation totale du méthane. La possibilité de substituer partiellement les atomes de structure permet la création de lacunes et génère une mobilité d'oxygène favorable à l'oxydation de CH<sub>4</sub> [1]. Des travaux récents sur des pérovskites de type CaTi<sub>1-</sub>  $_{x}$ Fe $_{x}$ O<sub>3- $\delta$ </sub> (noté CTFx avec x = 0, 10, 20, 30 et 40) [2] nous ont conduit à étudier l'influence du polymère utilisé lors de la synthèse par voie citrate. L'utilisation de différents polyols tels que l'éthylène glycol (EG), le glycérol (Gly) ou le 1,6 hexanediol (HD) a permis une augmentation de la surface spécifique (SSA) jusqu'à 30 m²/g, avec une distribution de taille de pore typiques des matériaux mésoporeux (Figure 1-A et 1-B). L'affinement Rietveld (Figure 1-C) a montré que les pérovskites obtenues sont parfaitement cristallisées et dépourvues de phase secondaire (CaO, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3...)</sub>. La substitution du titane par le fer entraine une diminution du volume de maille du système Pbnm car le rayon ionique du fer (Fe<sup>(IV)</sup> 6CN 0,585Å) plus petit que celui du titane (Ti<sup>(IV)</sup> 6CN 0,605Å). L'échange isotopique (EI) de <sup>18</sup>O<sub>2(g)</sub> avec <sup>16</sup>O<sub>2(s)</sub>, caractérisant la mobilité de l'oxygène du matériau, a montré que l'équilibre cinétique était plus rapidement atteint avec CTF10-Gly qu'avec CTF10-EG ou HD (Figure 1-C), en relation avec une vitesse initiale d'échange plus importante (respectivement 9,7.10<sup>18</sup>, 5,4.10<sup>18</sup> et 2,5.10<sup>18</sup>at/g.s, Figure 1-D). La Figure 1-E montre que la CTF30 échange à plus basse température que les autres CTFx-Gly.

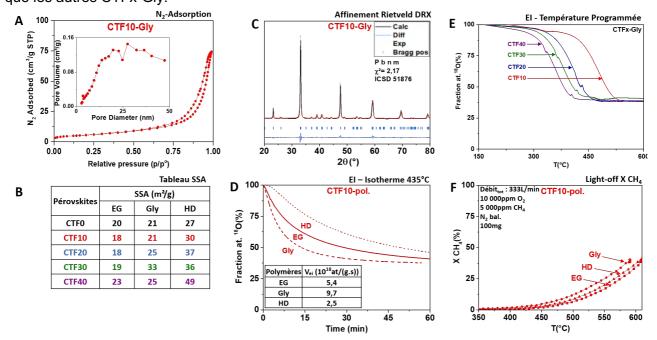


Figure 1 A) Isotherme d'adsorption et distribution taille de pore de CTF10-Gly; B) Tableau SSA de CTF10 (EG, Gly et HD); C) Affinement Rietveld CTF10-Gly; D) Profils El et vitesses d'échanges initiales de CTF10 (EG, Gly et HD); E) Profils d'El de CTFx10-Gly; F) Light-off conversion du méthane sur CTF10 (EG, Gly et HD)

En oxydation totale du méthane, CTF10-Gly a une meilleure activité que CTF10-EG et HD (Figure-F) et parmi les CTFx-Gly, les CTF20 et 30 présentent des performances encore plus intéressantes. Des résultats préliminaires de Mössbauer et d'XPS, complétés par des réductions en températures programmées laissent à penser que l'état d'oxydation et la coordinence du fer serait responsable de ces performances en EI et en oxydation totale du méthane.

- [1] Richard M., Can F., Duprez D., Gil S., Giroir-Fendler A., Bion N., ChemCatChem, 8, 1921-1928, 2016
- [2] Répécaud P-A., Kaper H., Richard M., Can F., Bion N., ChemCatChem, 9, 2095-2098, 2017

# Catalyseurs basiques obtenus par greffage de solides carbonés pour la condensation de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile

Frédéric Richard, Minrui Xu, Matthieu Corbet, Philippe Marion, Jean-Marc Clacens

Les applications des catalyseurs homogènes sont généralement limitées dans les procédés chimiques industriels car des déchets massifs sont produits et la séparation des catalyseurs avec les matières premières et les produits n'est pas pratique pendant les processus de production industrielle. En conséquence, l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes sur des supports solides a souvent été étudiée et s'est révélée plus prometteuse pour les applications industrielles. Néanmoins, non seulement la synthèse fastidieuse du procédé de post-immobilisation, mais également les faibles charges de catalyseur et les faibles rendements qui en résultent contribuent au coût élevé des catalyseurs supportés. Pour remédier à la déficience de la catalyse assistée, les scientifiques ont travaillé sur la fonctionnalisation directe du support solide via la construction de liaisons covalentes. Parmi les approches de fonctionnalisation à l'étude, la chimie du diazonium développée par Griess devient de plus en plus populaire et attractive car cette méthode permet de greffer différentes fonctions organiques sur différents supports solides. Nous rapportons ici la fonctionnalisation spontanée de matériaux carbonés en greffant différents groupes aminophényles (phénylimidazole; N, N, diméthylaniline, aniline, phénylmorpholine) via la chimie du diazonium, pour obtenir des catalyseurs basiques (Schéma 1). Afin de confirmer la

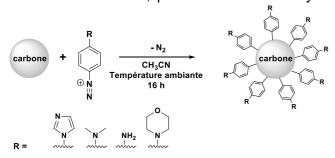


Schéma 1 :Voie de réaction schématique pour greffer des groupes aminophényle sur des matériaux carbonés

de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile dans des conditions douces conduisant au FMMN et à l'eau. Les rendements en FMMN obtenus en présence de ces catalyseurs solides sont toujours très proches de ceux obtenus avec des catalyseurs homogènes (Figure 1). De plus, l'activité catalytique de ces solides basiques est bien corrélée à la valeur de pKa simulée par COSMOThermX. La stabilité du solide basique le plus actif avec le groupement phénylimidazole a également été évaluée.

présence d'espèces azotées après la procédure de greffage, les solides ont été caractérisés par plusieurs techniques (analyse élémentaire; infrarouge; SEM-EDS, XPS). Par exemple, l'analyse IR a permis de mettre en évidence la présence d'espèces fonctionnalisé par du phénylimidazole (i.e. Darco-0.5IM); l'XPS permettant de prouver le greffage. L'utilité et l'efficacité de ces nouveaux solides basiques sont illustrées dans la condensation

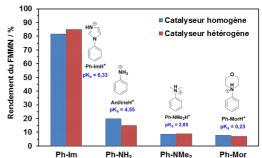


Figure 1 : Activité catalytique des solides basiques fonctionalisés comparés au catalyseur homogène correspondant; et leurs pK<sub>a</sub> dans DMSO simulé par COSMOThermX

- [1] C. E. Song and S. Lee, Chem. Rev. 102 (2002) 3495-3524.
- [2] M. Benaglia, A. Puglisi and F. Cozzi, Chem. Rev. 103 (2003) 3401-3430.
- [3] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373-2420.
- [4] J. Lu and P. H. Toy, Chem. Rev. 109 (2009) 815-838.
- [5] S. V. Heines, J. Chem. Educ. 35 (1958) 187.
- [6] B. D. Assresahegn, T. Brousse and D. Bélanger, Carbon 92 (2015) 362–381.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Institut des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP UMR 7285, Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Solvay R&I center of Lyon, 85 rue des Frères Perret BP 62 69192 Saint Fons, France.

## Nickel-Functionalized Covalent Organic Framework NiCl@RIO-12 for Heterogeneous Suzuki-Miyaura Catalysis

Renata Avena Maia, 1,2 Fabienne Berg,2 Vincent Ritleng,3 Benoît Louis2, Pierre Mothé Esteves4

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Moléculaire de L'État Solid, CMC UMR 7140, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, CS90032, Strasbourg, France.

<sup>2</sup>Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, CNRS, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France.

<sup>3</sup>Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications, CNRS, UMR 7042, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France.

<sup>4</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Avenida Athos da Silveira Ramos, 149, bloco A 6° andar, Cidade Universitária, 21941-909, Rio de Janeiro – RJ, Brazil.

A series of nickel-functionalized Covalent Organic Frameworks (COFs) was prepared based on the COF RIO-12, obtained from the condensation reaction of 1,3,5-triformylresorcinol and hydrazine hydrate [1]. The nickel-functionalized COFs were prepared through the Post-Synthetic Modification method: reaction of NiCl<sub>2</sub> with pristine RIO-12 under basic conditions in order to afford NiCl@RIO-12 materials [2]. The nickel content was tunable from 3.6 wt.% to 25 wt.%, depending on the reaction conditions. Furthermore, the paramagnetic NiCl@RIO-12 retained its crystallinity in relation to RIO-12, SEM and TEM-EDS showed homogeneous nickel dispersion, and the BET surface area decreased due to nickel incorporation within the framework. Moreover, NiCl@RIO-12 presented promising catalytic activity in the heterogeneous Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 4'-bromoacetophenone and phenylboronic acid under microwave heating (Figure 1). The conversions to 4-acetylbiphenyl were up to 34% in 15 minutes with no homocoupling product when employing 0.2 mol% of the catalyst. Combining (i) the importance of employing earth abundant metals as catalysts over precious metals, (ii) a thermal stability up to 270 °C, (iii) the absence of metal leaching, and (iv) a recyclability up to three cycles, the nickel-decorated COF NiCl@RIO-12 holds promising characteristics to be further explored. Therefore, we expect that despite the moderate yields, this study will highlight that Ni@COF materials, which are still in their infancy, have a bright future of applications in catalysis.

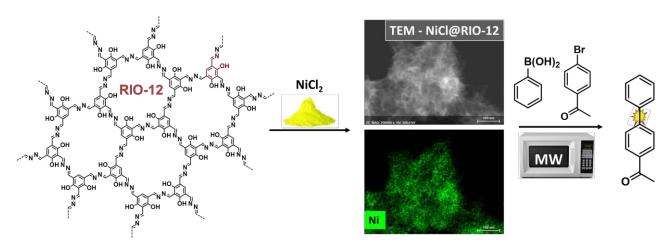


Figure 1 : Nickel functionalization of COF RIO-12 to afford NiCl@RIO-12 and its employment in Suzuki-Miyaura cross-coupling assisted by microwave.

[1] Maia, R. A., Oliveira, F. L., Nazarkovski, M., Esteves, P. M., *Cryst. Growth Des.* 18 (2018), 5682-5689. [2] Maia, R. A., Berg, F., Ritleng, V., Louis, B., Esteves, P. M., *Chem. Eur. J.* doi:10.1002/chem201904845 (2019).

## Development of molybdenum nitride catalysts: New Insights into formation mechanisms of β and γ-Mo<sub>2</sub>N

Aleksandra Lilić, Luis Cardenas, Erik Bonjour, Patrick Jame, Stéphane Loridant, Noémie Perret

Metal nitrides represent a promising alternative to metal catalysts for different reactions such as hydrogenation and ammonia synthesis [1-2]. These materials with metallic character are chemically resistant, cheaper and more environmentally acceptable. Studies on nitride systems were mainly focused on the synthesis of unsupported molybdenum nitride (Mo<sub>2</sub>N) while little work has been done on examining the surface structure and properties of supported nitride materials. Bulk materials are usually prepared by temperature-programmed reduction-nitridation of Mocontaining precursor under NH<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> flow and face centered cubic v-Mo<sub>2</sub>N is the most commonly synthesized phase. Formation of a tetragonal β-Mo<sub>2</sub>N, which exhibits different catalytic properties, is possible only under N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> flow with adjustment of the reaction conditions. Different formation mechanisms were cited in literature, but were not elucidated. Nitride supported catalysts are prepared by impregnation followed by reduction and nitridation steps. It has been shown that some of the critical parameters (e.g. nitride dispersion) can be affected by the nature of the support; however, there is no study reporting the impact of the support on the formation of Mo<sub>2</sub>N [1,3]. In this work we systematically investigated the influence of synthesis conditions and support type on the catalysts' structural characteristics. MoO<sub>3</sub> was chosen as the precursor for molybdenum nitride phase, while TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and activated carbon were used as supports.

First, we investigated the influence of the heating rate (T<sub>rate</sub>), feed composition, final nitridation temperature, GHSV, and cooling gas on the formation of β or y-Mo<sub>2</sub>N. Finally, we have established a simple synthesis procedure leading to β or γ-phase formation. Results obtained on the bulk Mo<sub>2</sub>N were compared with results obtained for the supported Mo<sub>2</sub>N catalysts. Thermal and chemical analysis, XRD, XPS, UPS, and Raman spectroscopy were undertaken in order to understand the nitridation reaction mechanism. Considering bulk catalysts, in situ XRD, Raman and XPS/UPS studies under 15% v/v  $N_2/H_2$  flow revealed that for  $T_{rate}$  equal to 5 °C/min pure  $\beta$ -phase was synthesized at 700 °C, following the mechanism:  $MoO_3 \rightarrow H_xMoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo \rightarrow \beta-Mo_2N$ . Compared to previously published results for  $\beta$ -phase formation mechanism we have identified presence of one new intermediate-H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub>. y-Mo<sub>2</sub>N was obtained for T<sub>rate</sub>= 0.5 °C/min and, contrary to previously published results, formation route is the same as for β-Mo<sub>2</sub>N. It seems that T<sub>rate</sub> impacts the crystallite size and determines whether β or y-Mo<sub>2</sub>N is formed. TGA experiments performed on the precursors for the supported catalysts under flow of reactive gases revealed general rule that the presence of support decreases the reduction temperature of MoO<sub>3</sub> and promote nitride phase formation at lower temperatures than for bulk catalysts. For example, for the TiO<sub>2</sub>-supported catalyst complete molybdenum nitride formation took place at already 500 °C and Mo₂N crystallite size on support is lower than for bulk catalyst. Heating rate influence seems to be the same like for bulk catalysts.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS-Université Claude Bernard Lyon I, 2 Avenue Albert Einstein, 69100, Villeurbanne, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Institut des Sciences Analytiques (ISA), CNRS- Université Claude Bernard Lyon I, 5 rue de la Doua, 69100, Villeurbanne, France.

<sup>[1]</sup> F. Cárdenas-Lizana, D. Lamey, L. Kiwi-Minsker, M.A. Keane, J. Mater Sci 53 (2018) 6707-6718. [2] D. Mckay, J. S. J. Hargreaves, J. L. Rico, J. L. Rivera and X.-L. Sun, J. Solid State Chem. 181 (2008)

<sup>[3]</sup> S. T. Oyama (Ed.), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1996.

# Catalyseurs (Co)Mo sulfurés contenant des atomes isolés et petits clusters à haute activité en hydrodésulfuration

Daria Ryaboshapka, Laurent Piccolo, Valérie Briois, Mimoun Aouine, Pavel Afanasiev

Un défi majeur de transition énergétique est la création des nouveaux catalyseurs actifs, sélectifs et stables tout en utilisant au minimum les métaux chers. Dans ce contexte, un paradigme récent de « catalyseurs ultradispersés » est en plein essor. Il s'agit de catalyseurs contenant des atomes de métaux isolés ou des petits clusters stabilisés sur un support. Cette approche a des intérêts autant fondamentaux qu'appliqués. De nouvelles propriétés sont observées sur les catalyseurs ultradispersés par rapport aux catalyseurs conventionnels contenant des nanoparticules.

Tandis que les catalyseurs à base de nanoparticules de la phase lamellaire  $MoS_2$  sont bien connus en hydrodésulfuration (HDS), en production de l'hydrogène et dans d'autres réactions, il n'existe actuellement pas de données sur les catalyseurs sulfures ultradispersés. Nous avons élaboré et étudié des catalyseurs contenant des atomes individuels et des petits clusters de molybdène. Les matériaux ont été préparés par adsorption des thiomolybdates (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>12</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub> à partir de solutions organiques sur un support carbone de haute surface spécifique, puis sulfurés sous H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> à 350 °C. L'activité catalytique a été évaluée en test modèle d'HDS du thiophène.

Des caractérisations par HRTEM, Raman et XRD montrent l'absence de feuillets MoS<sub>2</sub> au sein de nos matériaux. La microscopie HAADF-STEM montre la présence, en grande majorité, d'atomes isolés Mo ainsi que de clusters subnanométriques (Fig.1a). La spectroscopie XAS atteste que dans les solides initiaux les thioanions sont partiellement oxydés vers des oxoanions dimères. Après sulfuration et test HDS, des liaisons Mo-S apparaissent alors que le nombre de liaisons Mo-Mo diminue, en accord avec la formation d'atomes isolés (Fig. 1b).

Les catalyseurs ainsi préparés ont une activité HDS spécifique plus élevée que la référence  $MoS_2/Al_2O_3$  conventionnelle (Fig.1c). De plus, nous observons une forte promotion de nos systèmes par le cobalt, menant à des TOF jusqu'à trois fois supérieures à celles des meilleurs catalyseurs CoMoS. Nos résultats, qui démontrent pour la première fois l'activité très importante des atomes isolés et petits clusters, ont un impact à la fois appliqué et fondamental, car ils permettent d'expliquer les nombreuses controverses existantes dans la littérature antérieure.

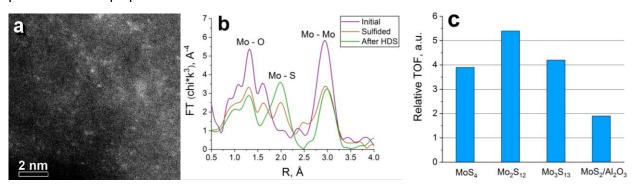


Figure 1 : (a) Image STEM d'un catalyseur sulfuré (taches blanches correspond aux atomes et clusters de Mo); (b) Spectres EXAFS de catalyseurs initial, sulfuré et après le test HDS, montrant l'évolution de contributions de voisins O, S et Mo; (c) TOF relatives en HDS de thiophène à 320 °C pour les catalyseurs prépares à partir différents précurseurs comparés à la référence 10 % MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Synchrotron SOLEIL, 91192 Gif-sur-Yvette, France

# Aérogels de carbone comme supports de catalyseurs pour des réactions d'hydrogénation

Asma Fatnassi, Claudia Cammarano, Vasile Huléa, Nicolas Brun

ICGM, Université de Montpellier, ENSCM, Place Eugène Bataillon, 34090, Montpellier, France.

La carbonisation hydrothermale de molécules issues de la biomasse permet d'obtenir des matériaux carbonés poreux dans des conditions de température et de pression relativement douces (180°C, p < 10 bars) [1]. Dans ce travail, nous développons la synthèse de matériaux carbonés à porosité contrôlée et hiérarchique (micro-, méso- et macroporeux) par carbonisation solvothermale de monosaccharides (e.g., fructose, xylose) et de composés phénoliques (e.g., phloroglucinol, tannins) [2]. En particulier, des aérogels carbonés à la fois microporeux et macroporeux sont obtenus par lyophilisation de gels (Figure 1A) puis pyrolyse. Ces aérogels (ou cryogels) présentent des surfaces spécifiques et des volumes de pores élevés, de l'ordre de 800 m².g-¹ et 2 cm³.g-¹ respectivement (Figure 1B-C).

Ces aérogels sont utilisés comme supports pour des nanoparticules métalliques (e.g., Pt, Ru). Pour ce faire, deux approches sont actuellement développées : (i) l'imprégnation dite « à sec » des aérogels préalablement synthétisés ; et (ii) la synthèse dite « one pot », qui permet la formation des nanoparticules métalliques conjointement à la carbonisation solvothermale des précurseurs organiques. Cette dernière approche est originale et permet l'incorporation de particules métalliques de quelques nanomètres et dispersées de manière homogène dans le squelette carboné poreux. Les aérogels de type métal/C ainsi obtenus sont testés comme catalyseurs dans des réactions d'hydrogénation sélective de molécules organiques (i.e., le 4-chloronitrobenzène et l'acide lévulinique), et comparés avec des catalyseurs commerciaux [3]. Le métal (taille des particules, concentration, dispersion sur support) ainsi que le support (texture, surface spécifique) sont décisifs dans le contrôle de la sélectivité d'hydrogénation.

En outre, les propriétés électrocatalytiques de ces aérogels de carbone sont également étudiées pour des réactions d'hydrogénation électrochimique, qui présentent l'avantage de se produire à température ambiante et pression atmosphérique en absence d'hydrogène moléculaire (Figure 1D).

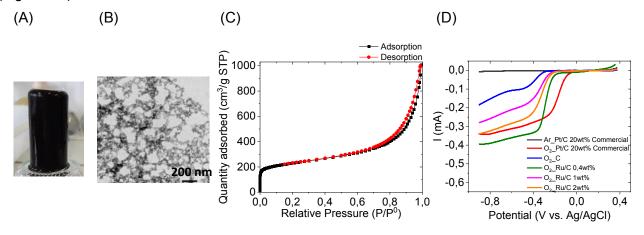


Figure 1 : (A) Photo d'un aérogel de carbone (B) Cliché TEM d'un aérogel de carbone (C) Isotherme d'adsorption et de désorption d'N<sub>2</sub> d'un aérogel de carbone (D) Courbes de polarisation de la réaction de réduction de l'oxygène.

Mesures effectuées dans 0,1 M KOH saturé en O<sub>2</sub> (ou en argon) à 1600 rpm, 10 mV/s et à 25°C.

<sup>[1]</sup> N. Brun, S.-H. Yu, R. J. White, RSC Green Chemistry 32 (2015) 156-190.

<sup>[2]</sup> N. Brun, C. A. García-González, I. Smirnova and M. M. Titirici, RSC Advances 3 (2013) 17088-17096.

<sup>[3]</sup> A.F. Sierra-Salazar, V. Hulea, A. Ayral, T. Chave, S.I. Nikitenko, P. J. Kooyman, F.D. Tichelaar, S. Abate, S. Perathoner, P. Lacroix-Desmazes, Microporous and mesoporous materials, 256 (2018) 227-234.

### NH<sub>4</sub>F ou NaOH: Quel agent de hiérarchisation pour la ZSM-5?

Thomas Onfroy<sup>1,2</sup>, Zhengxing Qin<sup>2</sup>, Ermenel Mouketou Ndong<sup>2</sup>, Valentin Valtchev<sup>2</sup>

L'activité et la séléctivité de la ZSM-5 sont liées à sa forte acidité mais également à sa microporosité, à l'origine de sa séléctivité de forme. Cependant, la microporosité est également à l'origine d'une limitation diffusionnelle, qui favorise les réactions secondaires et initie la désactivation du catalyseur. Pour remédier à ce problème, la préparation de zéolithes à porosité hiérarchisée s'est développée, notamment par une approche destructive, consistant à extraire sélectivement ou non l'Al et/ou le Si du réseau de la ZSM-5 [1]. Cependant, l'extraction sélective du Si entraine une baisse du rapport Si/Al, ainsi que le dépôt d'une phase extra-réseau riche en Al, ce qui peut être évité par un lavage par une solution d'HCI [1]. Actuellement, la méthode la plus couramment utilisée est la désilication par un traitement à la soude [1]. Récemment, un traitement par une solution d'NH<sub>4</sub>F a été mis au point, permettant d'extraire simultanément Si et Al, et n'induisant donc pas de modification du rapport Si/Al [2].

Notre objectif est de comparer ces deux méthodes de post-traitement sur une ZSM-5 commercial (Si/Al = 15). Il apparaît que le traitement par NH₄F permet la création de mésopores de diamètres plus élevés (env. 10 nm) que le traitement à la soude (Fig. 1), et que l'ajustement du temps de traitement permet de moduler aisément ce diamètre. L'adsorption de pyridine (Fig. 2) montre que le traitement à la soude induit une forte diminution de l'acidité de Brönsted (jusqu'à 50%) et à une forte augmentation de l'acidité de Lewis (jusqu'à 160%), alors que le second traitement conduit à une plus faible diminution de l'acidité de Brönsted (~20%) sans modification de l'acidité de Lewis. De plus, l'adsorption de collidine (Fig. 2) indique que le traitement à la soude augmente le nombre de sites de Brönsted externes (AlOH, EFAL) alors que le second traitement semble les éliminer. Enfin, les mesures de vitesses initiales pour les réactions de craquage d'alkylbenzènes (Fig. 3) montrent un effet positif des deux traitements. Les résultats suggèrent cependant que la forte activité des échantillons obtenus par le traitement NaOH est liée aux sites acides externes, qui sont dommageables à la sélectivité de forme recherchée par l'utilisation de zéolithes.

Py-H+

Coll-H+

8

NH4F 2h

NH4F 1h

O Py-L

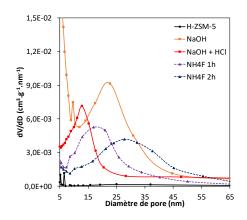


Figure 1 : Distribution de la taille des pores

Figure 2 : Evolution de la concentration de sites acides déterminée par adsorption de pyridine et de collidine suivie par IR

 $\Xi$ 

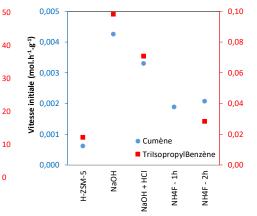


Figure 3 : Evolution de la vitesse initiale de craquage du cumène et du triisopropyl benzène

[1] D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, Catal. Sci. Technol. 1 (2011) 879-890.

1000

900 (mmol/g)

800

700 sites acides

600

500

400

200

100

Concentration 300

[2] Z. Qin, G. Melinte, J.P. Gilson, M. Jaber, K. Bozhilov, P. Boulay, S. Mintova, O. Ersen, V. Valtchev, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 15049-15052.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Université/CNRS, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie, Normandie Univ/ENSICAEN/UNICAEN/CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen, France

## Synthèse de catalyseurs hybrides poreux pour l'oligomérisation de l'éthylène

Rémy Rajapaksha, 1 Alessandra Quadrelli 1, Jérôme Canivet 1

<sup>1</sup>IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. France

Les α-oligomères de l'éthylène sont utilisés en copolymérisation avec l'éthylène afin de moduler les propriétés du polyéthylène. Aujourd'hui, avec une disponibilité accrue en gaz de schiste, et donc en éthylène, il est devenu très intéressant de produire sélectivement des α-oléfines à partir de ce gaz.[1] Malgré une utilisation répandue en industrie, la catalyse homogène de cette réaction peut présenter certaines limites comme la présence de résidus métalliques ou un manque de stabilité des catalyseurs. Ainsi, la catalyse hétérogène présente cette facilité de séparation du catalyseur et du milieu réactionnel et permet de contrôler la forme des catalyseurs. Cependant, le développement de catalyseurs hétérogènes d'oligomérisation de l'éthylène n'est pertinent que s'ils permettent d'atteindre des activités (>10 000 mmol<sub>oligomères</sub>.mmol<sub>métal</sub>-¹.h-¹) et sélectivités (>90% en butène) similaires, si ce n'est meilleures, qu'en catalyse homogène.

Les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) et les Polymères Organiques Poreux (POPs) sont des matériaux intéressants aussi bien pour leurs surfaces disponibles que pour l'obtention de sites actifs bien définis. Ainsi, concevoir de manière innovante des macroligands solides poreux autour des sites actifs afin de moduler leur activité et leur sélectivité permet d'atteindre des objectifs d'activités et de sélectivités inatteignables en catalyse homogène. [2-3]

Des travaux antérieurs au laboratoire ont permis le confinement d'un complexe Ni<sup>II</sup>-pyridinimino au sein d'un (Fe)MIL-101 premier greffage post-synthétique pour la dimérisation sélective de l'éthylène.[4] Trois types de POPs (Bpy-MP-1, Bpy-MP-2 et Bpy-MP-3) comportant des sites bipyridines isolés ont été synthétisés. Ils différent par leur voie de synthèse, leur surface spécifique et leur taille de pore mais également par leur activité en oligomérisation de l'éthylène après incorporation de complexes à base de nickel au sein de ces matériaux. Il a été mis en évidence que les sites de nickel au sein du POP Bpy-MP-3, synthétisé par polymérisation radicalaire, contrairement aux deux autres synthétisés par couplage au palladium, présentent des TOFs et des sélectivités en 1-butène aussi compétitifs qu'en catalyse homogène (tableau 1). Ainsi, moduler la structure du Bpy-MP-3 et comprendre la diffusion des réactifs et des produits au sein de ce catalyseur permettraient de tendre vers une utilisation en réacteur continu.

Catalyseur (µmol de Ni)	TOF	Sélectivités (%)		
(µmor de m)	(mmol <sub>oligomères</sub> .mmol <sub>Ni</sub> -1.h-1)	C <sub>4</sub>	$C_6$	C <sub>8</sub>
Ni(bpy)Cl <sub>2</sub>	3 891	97	2	<1
Ni@Bpy-MP-1	4 268	74	17	9
Ni@Bpy-MP-2	703	75	14	11
Ni@Bpy-MP-3	21 687	92	7	1



Tableau 1 : Résultats catalytiques obtenus à 25°C et 30 bar d'éthylène en continu

- [1] P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, Catalysis Letters 2015, 145, 173–192.
- [2] F. M. Wisser, M. Duguet, Q. Perrinet, A. C. Ghosh, M. Alves-Favaro, Y. Mohr, C. Lorentz, E. A. Quadrelli, R. Palkovits, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, V. de Waele, J. Canivet, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 5154–5160.
- [3] J. Canivet, E. Bernoud, J. Bonnefoy, A. Legrand, T. K. Todorova, E. A. Quadrelli, C. Mellot-Draznieks, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8800–8808.
- [4] J. Canivet, S. Aguado, Y. Schuurman, D. Farrusseng, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 4195–4198.

## Modification of catalyst supports: phosphate and malonic acid adsorption on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Teddy Roy<sup>1,2</sup>, Thibaut Corre<sup>2</sup>, Olivier Delpoux<sup>2</sup>, Gerhard Pirngruber<sup>2</sup>, Grégory Lefèvre<sup>1</sup>

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

The first preparation step of a hydrotreating catalyst consists in the deposition of metallic precursors in solution onto a solid support,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This mandatory impregnation step is known to be crucial for the final catalytic activity as the support plays an important role on the surface speciation of active species precursors. Indeed, due to its pH buffer effect, it modifies the impregnation solution speciation and it can also be dissolved and react with metallic precursors in solution [1]. Industrially, inorganic or organic dopants such as phosphorus or malonic acid are used to enhance the catalytic performance: they can be added before, during or after the impregnation step. In order to rationalize the impact of pre-impregnated dopants on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the catalytic activity, it is first necessary to determine precisely their adsorption modes and their anchoring surface sites on the surface. Hence, a modification by adsorption of phosphorus and malonic acid at different loadings has been performed and the surface chemistry was finely characterized by a multi-technique approach and modelled using a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid/liquid interface model [2].

With an increasing phosphorus coverage, the isoelectric point IEP (electrokinetic measurements) shifts towards lower values, characteristic of a covalent adsorption. This information on the surface charge combined to the identification of the surface sites involved (FTIR) allows us to model the surface complexes formed and highlights a two steps adsorption process. First, at low phosphorus coverage (< 1.3 at P/nm²), a monodentate complex adsorbs on  $\mu_1$ -Al $_{IV}$ -OH (110). Once all these surface sites are consumed by the formation of the complex, a precipitation process occurs at higher coverage (Figure 1A). Regarding the malonic acid adsorption, a singular behaviour is put in evidence by the electrokinetic measurements. Indeed, a plateau is observed indicating a neutralization of the surface charge by the covalent adsorption of a neutral complex. In a complementary way, IR spectroscopy was used to determine the complex geometry and adsorption sites involved. Finally, a surface complexation model was built to fit the neutralization plateau and determine the surface complex and the adsorption sites involved (Figure 1B).

The good agreement with the experimental data provides valuable information which will allow a better understanding of the impact of a modified surface on the speciation of metallic precursors during impregnation and finally, on the catalytic activity.

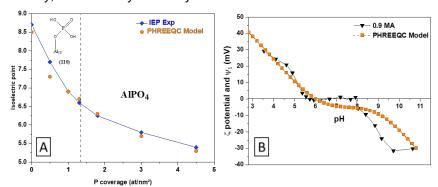


Fig. 1. (A) Evolution of the IEP as a function of phosphorus content (at/nm²) for monodentate complex adsorption and surface precipitation adsorption involving  $\mu_1$  sites on (110) alumina facets compared to experimental data. (B) Evolution of the  $\zeta$  potential as a function of pH for alumina modified by malonic acid compared to experimental data

#### Reference:

[1] X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che. J. Am. Chem. Soc. 119, 10137-10146 (1997)

[2] M. Corral Valero, B. Prelot, G. Lefèvre, Langmuir 35, 12986-12992 (2019)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize,69360 Solaize (France)

## Impact of steaming and shaping on the diffusion of zeolites by advanced IR spectroscopy methods

<u>Luz Zavala<sup>2</sup></u>, Françoise Maugé<sup>1</sup>, Sylvie Lacombe<sup>2</sup>, Philippe Bazin<sup>1</sup>, Souad Rafik-Clement<sup>2</sup>, Mickael Rivallan<sup>2</sup>, Arnaud Travert<sup>1</sup>

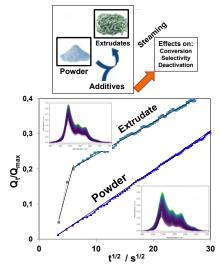
<sup>1</sup>Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, University of Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, 14050, Caen, France.

<sup>2</sup>IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize – France.

Acidic MFI zeolite (H-ZSM-5) is widely used for multiple processes linked with catalysis, adsorption and separation. The outstanding performance of MFI zeolite is attributed to its unique structural and acidic characteristics. However, the intrinsic microporosity of MFI zeolites often leads to intracrystalline diffusion limitations when processing molecules with kinetic diameters greater than the pore size of zeolites [1,2]. Modifying the zeolite textural hierarchy offers larger pore dimensions for bulky molecules to reach active sites and/or exit as products. One way to overcome this problem is through the generation of mesopores in the zeolite. This can be achieved

for example, through hydrolytic removal of Al atoms from their framework sites (dealumination) by steam treatment or steaming. Further, industrial catalysts (extruded bodies) contain besides the zeolite, other components like alumina, silica, amorphous silica alumina, or clays to guarantee the mechanical strength, in some cases dilute the active sites, improve hydrothermal stability and/or resistance to poisoning [3].

But using a binder can also affect the acidic and diffusional properties of the prepared zeolitic catalyst, due to the creation of binder / zeolite crystal interfaces, migrations of Si, Al atoms. In addition, steaming treatment of the zeolite before or after kneading/extrusion could result in very different zeolitic catalysts. This is where the motivation for our project lies, since the



information on the diffusion in catalysts and the pore Figure 1. Isooctane uptake curves for zeolite connectivity is of vital importance for the technologies of by AGIR.

With AGIR, qualitative and quantitative information about isooctane diffusion is obtained simultaneously by combining thermogravimetry and IR operando spectroscopy with online mass spectrometry. Isooctane was chosen as a probe molecule because of its kinetic diameter (0.62 nm), which is larger than the pore openings of unmodified ZSM-5 zeolite (0.55 nm). In this work we analyze the impact of steam treatment on the diffusional properties of the zeolites in powder form and in form of extruded bodies (Fig. 1). Besides the effect of the steaming treatment in zeolites, we have explored the influence of the nature of the binder and some preparation parameters of the extruded catalyst. Our results show two types of initial diffusion regimes in the extruded catalysts compared to the single initial diffusion observed for the powder zeolites. Finally, monitoring the uptake kinetics by AGIR is a promising analytical tool of zeolite-based catalysts.

#### References

(1) Peng, P.; Stosic, D.; Aitblal, A.; Vimont, A.; Bazin, P.; Liu, X.; Yan, Z.-F.; Mintova, S.; Travert, A. Unraveling the Diffusion Properties of Zeolite-Based Multicomponent Catalyst by Combined Gravimetric Analysis and IR Spectroscopy (AGIR). ACS Catal. 2020, 10, 6822–6830.

(2) Holm, M. S.; Taarning, E.; Egeblad, K.; Christensen, C. H. Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today* **2011**, *168*, 3–16.

## Optimisation du procédé de co-précipitation de silicates de magnésium pour l'ouverture catalytique de la gamma-Valérolactone

François Payan<sup>1,2,3</sup>, Guillaume Laugel<sup>1</sup>, Jean-François Hochepied <sup>2,3</sup>, Hélène Lauron-Pernot<sup>1</sup>

Les réactions de transestérification trouvent plusieurs applications dans le domaine de la valorisation de la biomasse. Par exemple, l'ouverture de la gamma-valérolactone par le méthanol conduit à des méthyl-pentenoates utilisés comme intermédiaires dans la synthèse du nylon.

L'étude de la réactivité de solides à basicité modérée, a montré les activités remarquables des silicates de magnésium (MS) pour l'ouverture, en phase gaz, de la gamma-valérolactone et pour la transestérification modèle de l'AcOEt avec le MeOH en phase liquide [1]. Plus particulièrement, les MS co-précipités s'avèrent plus actifs en phase liquide que le MgO pourtant fortement basique. Il a été démontré que la présence d'une phase de type silicate de magnésium hydraté (MSH), souvent décrite comme un talc défectueux, était responsable d'une telle réactivité [2]. La présence de cette phase semble également très dépendante de la voie de synthèse du MS choisie [2].

Cette étude poursuit deux objectifs. Le premier est de contrôler la synthèse des MSH afin d'obtenir une méthode robuste et répétable permettant de prévoir les propriétés physico-chimiques des matériaux. Le second consiste à déterminer les paramètres clefs influençant la catalyse.

L'étude des MSH est particulièrement présente dans la littérature sur les ciments [3] pour l'encapsulation des déchets radioactifs. Cependant les synthèses se font par précipitation de longue durée (du mois à l'année). La mise au point de procédés de co-précipitation innovants et leur optimisation sont donc essentielles. Pour cela un micro-mélangeur permettant un mélange rapide, en une dizaine de ms, est utilisé. Une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer l'influence de plusieurs paramètres de synthèse. Ainsi le pH, paramètre critique de la synthèse qui va régir le rapport Mg/Si final du solide et influencer les rendements de précipitation, est finement étudié. La *figure 1* montre que le rapport Mg/Si<sub>théorique</sub> est atteint pour le pH conduisant aussi au meilleur rendement. L'influence sur les caractéristiques des matériaux et sur leur activité catalytique de la nature du contre-ion du précurseur silicate, inorganique (Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>) ou organique ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), ainsi que du rapport Mg/Si initial a également été étudiée.

Les propriétés texturales, structurales et la composition chimique des matériaux sont déterminées par ATD/ATG, physisorption de N<sub>2</sub>, DRX, FX ainsi que par RMN et IR. Les analyses spectroscopiques sont interprétés grâce à des calculs DFT récemment publiés [4].

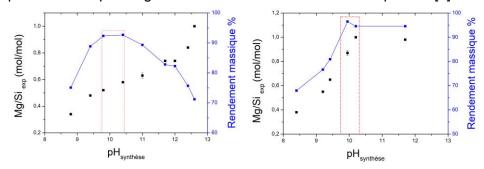


Figure 1 Rapport Mg/Si obtenu (**noire**) et rendement massique de synthèse (**bleue**) en fonction de pH pour des rapports Mg/Si théorique de 0,5 (**gauche**) et 1 (**droite**)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), F-75005, Paris, France

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> MINES ParisTech, PSL Research University, Centre des Matériaux, BP 87 91003 Evry- France

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> ENSTA UCP, IP Paris, 828 Bd des Maréchaux 91762 Palaiseau Cedex - France

<sup>[1]</sup> D. Cornu, L. Lin, M. M. Daou, M. Jaber, J.-M. Kraft, V. Herledan, G. Laugel, Y. Millot and H. Lauron-Pernot, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1701

<sup>[2]</sup> L. Lin, D. Cornu, M. Mounir Daou, C. Domingos, V. Herledan, J.-M. Krafft, G. Laugel, Y. Millot and H. Lauron-Pernot, *ChemCatChem* 9 (2017) 2399-2407

<sup>[3]</sup> D. R. M. Brew et F. P. Glasser, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 85-98.

<sup>[4]</sup> H. Toulhoat, L. Lin, D. Brouri, J. M. Krafft, Y. Millot, G. Laugel, H. Lauron-Pernot, *J. Phys. Chem.* 123 (2019) 26965-26979

## Importance des paramètres de synthèse sur l'incorporation du cobalt dans la structure de l'hydroxyapatite pour l'ODH du propane

Corentin Reynaud, Marwa Chtioui, Enrico Biagini, Sandra Casale, Cyril Thomas, Guylène Costentin

Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), Sorbonne Université, CNRS, 75252, Paris, France.

La demande croissante en propène, « grand intermédiaire » de l'industrie chimique, et l'abondance du propane présent dans le gaz naturel sont à l'origine du regain d'intérêt pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane (ODH<sub>C3H8</sub>:  $C_3H_{8(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = C_3H_{6(g)} + H_2O_{(g)}$ ). Bien que thermodynamiquement plus favorable que la reaction de déshydrogénation, le contrôle de la sélectivité en propène reste un défi compte tenu de sa propension à la suroxydation. Cette voie requiert le développement de catalyseurs bifonctionnels alliant propriétés rédox et une balance acido-basique pour activer le propane ( $E_{I(C-H)} \sim 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et désorber rapidement le propène.

Dans ce contexte, Sugiyama a pointé le caractère prometteur du système hydroxyapatite (HAp, phosphate de calcium) modifié par le cobalt [1]. L'augmentation spectaculaire du TOF obtenu lors d'une étude préliminaire au LRS, passant de 7 [1] à 102 h<sup>-1</sup> à 450 °C, confirme le grand potentiel de ce système tout en soulignant un fort impact des conditions de synthèse. L'objectif de ce travail vise à l'optimisation de ce système via la rationalisation des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la synthèse. Deux voies sont considérées : l'incorporation du cobalt(II) en surface de l'HAp par post-échange cationique avec les ions calcium (Co-HAp) ou au sein de la structure de l'HAp par coprécipitation one-pot (CoHAp).

Nous montrons la possibilité de contrôler la morphologie (aiguilles, plaquettes vs bâtonnets) de l'HAp (Figure 1) et de moduler sa surface spécifique de (14 à 124 m².g-¹) en faisant varier certains paramètres de synthèse par coprécipitation : profil de pH, ordre d'introduction des réactifs dans le réacteur (P → Ca (solution de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ajoutée à celle de  $Ca(NO_3)_2.4H_2O)$  ou  $Ca \rightarrow P)$  et/ou la vitesse d'ajout des précurseurs grâce à l'utilisation d'un réacteur automatisé (Optimax 1001, Mettler). Nous rationalisons ces résultats par des calculs comportement thermodynamiques décrivant le de phosphates de calcium en solution aqueuse [2] et des caractérisations Raman et DRX. Il est possible d'orienter la nature structurale des nuclei formés (dicalcium phosphate, octacalcium phosphate (bas pH) ou HAp (pH élevé)). Compte tenu des différentes solubilités de ces nucléi, leur croissance en solution et la cinétique d'évolution vers l'HAp, leur morphologie peut être conservée ou non permettant ainsi de moduler la surface spécifique en jouant sur les vitesses d'ajout des précurseurs et le temps de maturation.

De la même façon, le contrôle de la coprécipitation de CoHAp one-pot

2 µm

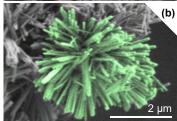


Figure 1 : Images MEB de l'HAp sous forme de (a) plaquettes obtenues par ajout de  $Ca \rightarrow P$  et (b) bâtonnets obtenus par ajout de  $P \rightarrow Ca$  à pH = 6,5.

bénéficie de l'apport des considérations thermodynamiques qui permettent de guider le choix des paramètres de synthèse. Cette stratégie permet la formation d'hydroxyapatites substituées par du cobalt(II). Ces travaux permettent également de comprendre pourquoi, dans certaines conditions, un système biphasique Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-HAp non sélectif en propène est préférentiellement formé. Ce résultat illustre l'importance de l'incorporation du cobalt dans un état ultra-dispersé dans l'HAp pour la réaction d'ODH<sub>C3H8</sub>, qui prévaut dans les systèmes Co-HAP et CoHAp.

Cette étude approfondie des processus de synthèse par coprécipitation ou échange cationique permet l'obtention de bâtonnets, aiguilles et plaquettes de la phase Co-HAp ou CoHAp avec des teneurs et des accessibilités differentes en cobalt, qui constituent un corpus d'échantillons permettant d'interpréter leurs modes de fonctionnement pour la réaction d'ODH<sub>C3H8</sub> au regard de considérations structure/activité.

[1] S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga, H. Hayashi, J. Catal. 214 (2003) 8.

[2] G. H. Nancollas (1984), The Nucleation and Growth of Phosphate Minerals. In: J.O. Nriagu and P.B. Moore, *Phosphate Minerals*. Berlin: Springer Verlag, pp. 137-154.

## Early transition metal nanocarbides and nanohydrides by solid-state metathesis initiated at room temperature

Rémi André, Florian D'Accriscio, Guillaume Crochet, Sophie Carenco

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université-CNRS-Collège de France, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France.

Metal carbides are materials of high interest due to their excellent mechanical resistance (cutting tools) but also for their catalytic activity (Reverse Water Gas Shift reaction, Hydrogen Evolution Reaction, hydrogenation). [1] Their syntheses are commonly performed directly on the metal in presence of carbon at high temperatures (above 1000 °C) which limits their specific surface and therefore their catalytic activity. [2] We recently developed a novel and expeditious way to access finely divided nanoparticles (< 20 nm diameter) dispersed on a hydrophobic carbon support *via* a solid-state reaction, under inert atmosphere, between a metal chloride (MCl<sub>x</sub>) and metallic potassium dispersed in carbon (KC<sub>4</sub> or KC<sub>8</sub>) (Figure 1, left). [3] The potassium reduces the metal cation to form KCl and carbide or metallic nanoparticles, the latter being eventually converted into hydrides during the washing step. The high exothermicity of the reaction results in high temperatures, allowing carbide crystallization in situ.

Beyond the advantages of this process in terms of green chemistry (no solvent, no heat input and innocuous wastes), the reaction is versatile and was successfully applied to numerous early transition metals (Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W).

In the present work, we studied the impact of different parameters (grain size of precursors, atmosphere, stoichiometry, dispersion of potassium...) on the metal speciation, by Powder X-ray Diffraction (PXRD), and the morphology of the nanoparticles, by Transmission Electron Microscopy (TEM) (Figure 1, right). Playing on the parameters allows the preferential formation of metal carbides (Mo<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, TaC, NbC) or hydrides (ZrH<sub>2</sub>, HfH<sub>1.7</sub>, NbH<sub>0.8</sub>, Ta<sub>2</sub>H). We could then propose a general mechanism for the different steps of the reaction (initiation, carburization, hydrogenation) and identify which precursors are the most suitable.

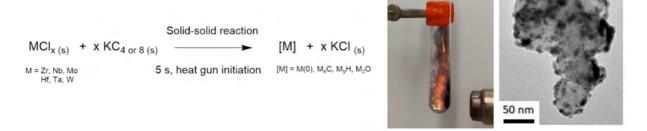


Figure 1: Solid-state synthesis of tungsten carbide nanoparticles on carbon support (left: movie snapshot of the reaction, right: transmission electron micrograph of a tungsten carbide sample)

<sup>[1]</sup> K. Reddy, S. Dama, N. Mhamane, M. Ghosalya, T. Raja, C. Satyanarayana, C. Gopinath, Dalton Trans. 48 (2019) 12199-12209

<sup>[2]</sup> C. Giordano, C. Erpen, W. Yao, B. Milke, M. Antonietti, Chem. Mater. 21 (2009) 5136-5144

<sup>[3]</sup> D. Ressnig, S. Moldovan, O. Ersen, P. Beaunier, D. Portehault, C. Sanchez, S. Carenco, Chem. Comm. 52 (2016) 9546-9549

<sup>[4]</sup> R. F. André, F. D'Accriscio, A. P. Freitas, ..., S. Carenco, submitted

## Influence de la terre rare R dans des matériaux intermétalliques de type RScSi dopés au Ru pour la synthèse éco-efficiente de l'ammoniac

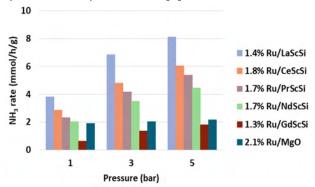
<u>Charlotte Croisé</u><sup>1</sup>, Khaled Alabd<sup>2</sup>, Sophie Tencé<sup>2</sup>, Etienne Gaudin<sup>2</sup>, Xavier Courtois<sup>1</sup>, Nicolas Bion<sup>1</sup>, Fabien Can<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IC2MP (UMR 7285), Université de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9, France <sup>2</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB, UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

L'ammoniac est le composé chimique le plus synthétisé dans le monde, avec une production d'environ 180 millions de tonnes par an [1]. L'ammoniac est employé dans de nombreux secteurs industriels notamment pour la fertilisation des sols, mais il est aussi appeler à devenir un vecteur énergétique *via* le stockage du dihydrogène. Le procédé usuel de synthèse de l'ammoniac (procédé Haber-Bosch, N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub> = 2NH<sub>3</sub>) requiert des températures élevées (400-600 °C) et de hautes pressions (150-200 bars) et est à l'origine de 1 à 2 % de la consommation énergétique mondiale. Le catalyseur utilisé est historiquement à base de fer. Ses performances ont pu être améliorées par l'ajout de ruthénium (Ru) et/ou par promotion par des oxydes basiques (CaO, MgO) ou du charbon actif [2]. Ces matériaux sont des donneurs d'électrons vis-à-vis du métal (Ru), ce qui permet d'affaiblir l'énergie de la triple liaison du diazote adsorbé sur le ruthénium. Cependant, sous les pressions élevées utilisées dans le procédé Haber-Bosch, le ruthénium est sujet à un empoissonnement par l'hydrogène ce qui diminue son efficacité.

Ce travail vise à développer et évaluer des catalyseurs innovants pour la synthèse durable de l'ammoniac. Une solution prometteuse est l'utilisation de matériaux présentant un caractère électrure (caractère électrodonneur) qui promeuvent la conversion de  $N_2$  par rapport aux oxydes traditionnels. Il a été démontré récemment que les électrures intermétalliques de type LaScSi combinés au ruthénium permettent de produire de l'ammoniac à pression atmosphérique et à température modérée. De plus LaScSi est capable d'adsorber de l'hydrogène dans ses sites interstitiels, limitant l'empoisonnement du ruthénium par chimisorption de  $H_2$  [4].

L'influence de la nature de la terre rare dans les intermétalliques de type RScSi (R=terre rare : La, Ce, Pr, Nd, Gd) dopés au ruthénium (1,3 à 2,1 wt%) pour la réaction de synthèse de NH<sub>3</sub> a été étudiée à 400°C et entre 1 et 5 bar (Figure 1). En comparaison avec un catalyseur référence de type Ru/MgO, matériaux Ru/RScSi permettent une production remarquable d'ammoniac 400°C à et à pression atmosphérique, avec une activité pour certains d'entre eux dès 300°C. Les rendements les plus élevés sont obtenus sur Ru/LaScSi.



**Figure 1**: Taux de NH<sub>3</sub> pour différents catalyseurs  $(H_2/N_2=3, D_T=60 \text{ mL.min}^{-1}, m_{cata}=0.1g, T=400^{\circ}C)$ .

De plus, l'utilisation d'un système analytique de suivi de la réaction en temps réel (IR Multigaz MKS) permet d'accéder pour la première fois à la stabilité et la mise en régime de ce type de matériaux pour cette réaction. Cette avancée laisse entrevoir des résultats prometteurs dans l'optimisation de la formulation des catalyseurs.

[1] H. Liu, Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge, Chin. J. Catalyst 35, 1619-1640, (2014).

[2] R. Javaid et al., Influence of Reaction Conditions and Promoting Role of Ammonia Produced at Higher Temperature Conditions in Its Synthesis Process over Cs-Ru/MgO Catalyst, Chem. Select, 4, 2218, (2019). [3] J.L. Dye, Electrides: Early Examples of Quantum Confinement, Accounts for Chemical Research 42, 1564, (2009).

[4] J. Wu et al., Tiered Electron Anions in Multiple Voids of LaScSi and Their Applications to Ammonia Synthesis, Adv. Mat., 29, 1700924, (2017).

## Effect of biodiesel poisoning and hydrothermal ageing in different Pt:Pd ratio Diesel Oxidation Catalysts – an experimental and modelling study

Guillermo Pedrosa<sup>1,2</sup>, Sergio Ordonez<sup>2</sup>, Paola Anguita<sup>2</sup>, Eduard Iojoiu<sup>1</sup> and Anne Giroir-Fendler<sup>2\*</sup>

Heavy-duty vehicles have strict emissions limits that are tightening with each new regulation. Euro VI, the last emission legislation currently ongoing in Europe, specifies that the useful life of the catalysts has to exceed 7 years or 700 000 km [1]. During normal operation, catalysts are exposed to high temperatures and impurities coming from the combustible and oils, which can reduce its performance. In that scenario, the ability to design and predict the activity of the catalysts used becomes quite useful. Accordingly, we tested different Diesel Oxidation Catalysts (DOC), either fresh or hydrothermally aged and poisoned ones. Theoretical values for biodiesel poisoning were obtained from the exposure of a real heavy-duty catalyst with a biodiesel consumption of 35 L/km during 700,000 km [2]. Experimental data obtained from experiments performed with the fresh and aged DOC catalysts allowed to develop a macro kinetic model to predict DOC with different compositions. Five DOC catalysts with different Pt:Pd ratios and PGM content were prepared by incipient wetness impregnation of y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The support was initially calcinated at 650 °C for 5 hours under an air flow

of 100 ml/min. Then, the support was consecutively impregnated with a Pt and Pd aqueous solution and calcined at the previous same conditions. Impurities were added to the impregnation solution. Ca, K, Na and P are typical impurities present in biodiesel and motor lubricants. In this study, their concentrations were considered to be 1.4% wt., 0.5% wt., 2% wt. and 7% wt., respectively. In order to reproduce the halflife, concentrations half of these quantities were also considered. Catalysts were poisoned with each of these impurities or all of them at the same time. The hydrothermal ageing (HTA) was done under 100 ml/min airflow containing 10 % H<sub>2</sub>O at either 700 °C for 16 h or 700 °C for 96 h. Then, an additional HTA

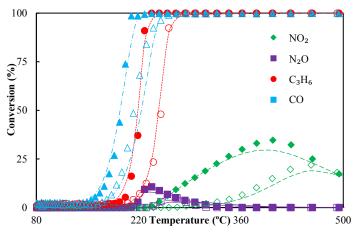


Figure 1: Experimental results of the CO,  $C_3H_6$ , NO-NO<sub>2</sub> and NO-N<sub>2</sub>O conversion for the fresh (filled points) and fully poisoned (empty points) catalysts. Simulation results in the colored lines.

at 700 °C for 16h was added for each sample after addition of impurities.

For establishing a full macro kinetical model of the fresh DOC, the oxidation of each single component and in combination with the rest of them was performed by considering different Pt:Pd ratios. The model was extrapolated to catalysts with different total PGM and Pt:Pd ratios. This model allowed to predict the effect of each individual poisoning and HTA. In addition, it was validated at different levels of poisoning and HTA. Once the model was able to predict the individual poisoning and HTA, it was used to compute the combined effect of the impurities all together along with HTA. It was found that the combined effect of all impurities was equivalent to that of the phosphorous alone. Different phosphates were detected by XRD. From the results derived from the model, it can be proposed that poisoning affects NO oxidation due to an interaction with the metal active sites that modifies the adsorption properties. On the other hand, the CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation rate was negatively affected by pore blocking and no modification of the reaction tendencies was observed. The experimental and model results for the fresh and fully poisoned catalysts is shown in Figure 1. [1] Adamowska, M., Lauga, V. and Da Costa, P., *Top. Catal.* 56 267–272 (2013).

[2] Anguita, P., García-Vargas, J.M., Gaillard, F., Iojoiu, E., Gil S. and Giroir-Fendler, A., *Chemical Engineering Journal*, 352, 333-342 (2018).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Renault Trucks - Volvo Group Trucks Technology, Powertrain Engineering, 99 route de Lyon, 69806 Saint-Priest Cedex (France)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, 2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne F-69622 (France)

## Synthèse de nanocatalyseurs Fe-Ni supportés sur SiO<sub>2</sub> par voie organométallique.

<u>François Robert</u><sup>1,2</sup>, Pierre Lecante<sup>3</sup>, Alain Moreau<sup>1,2</sup>, Vincent Collière<sup>1,2</sup>, Jean-François Meunier<sup>1,2</sup>, Achraf Sadier<sup>4</sup>, Robert Wojcieszak<sup>4</sup>, Eric Marceau<sup>4</sup>, Catherine Amiens<sup>1,2\*</sup>, and Karine Philippot<sup>1,2\*</sup>.

<sup>1</sup>CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

<sup>2</sup>Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

<sup>3</sup>CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales), 29 Rue Jeanne Marvig, BP 4347, F-31055 Toulouse Cedex 4, France.

<sup>4</sup>Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

Utilisés dans l'industrie alimentaire en tant qu'édulcorants à faible valeur calorique, les polyols, ou sucres-alcools (sorbitol, maltitol, mannitol, xylitol...), sont produits industriellement par hydrogénation de sucres issus de l'hydrolyse de l'amidon [1], [2]. Cette transformation étant généralement accomplie par des catalyseurs supportés incluant des métaux nobles, la recherche de catalyseurs à base de métaux moins coûteux et moins polluants figure parmi les démarches de développement durable à mener. Des catalyseurs bimétalliques Fe-Ni ont été rapportés pour l'hydrogénation catalytique des sucres et des aldéhydes, notamment en phase liquide [3]. La proportion optimale entre les deux métaux pour accéder sélectivement à l'hydrogénation de la fonction aldéhyde en fonction alcool est l'un des paramètres à définir. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

La synthèse de nanoparticules Fe-Ni contrôlées avec précision en termes de taille (1-10 nm), de distribution de taille, de composition et d'ordre chimique, par une approche organométallique selon l'expérience de notre groupe sera décrite, [4], [5]. Cette voie de synthèse implique une décomposition contrôlée de complexes organométalliques et/ou métal-organiques et une stabilisation des nanoparticules par des ligands organiques. Des nanoparticules Fe-Ni ont été préparées par hydrogénation à 150°C sous 3 bar d'H<sub>2</sub> des complexes, [Ni(COD)<sub>2</sub>] et {Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}<sub>2</sub>. Trois compositions différentes ont été obtenues (Fe<sub>9</sub>Ni<sub>1</sub>, Fe<sub>1</sub>Ni<sub>1</sub> et Fe<sub>1</sub>Ni<sub>2</sub>) en ajustant la proportion initiale des précurseurs métalliques, le solvant de réaction (anisole ou mésitylène) et la nature du ligand stabilisant éventuellement ajouté (hexadécylamine). Pour certains systèmes, une organisation cœur-coquille a été identifiée avec préférentiellement le Nickel

au cœur et le Fer en surface (Figure 1). Ces nanoparticules ont été déposées sur support de silice pour leur évaluation en catalyse. Différentes techniques ont été utilisées afin d'analyser les nanomatériaux produits (avant et après dépôt sur silice) : la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) pour étudier les paramètres structuraux, la microscopie électronique à transmission (MET) pour déterminer les paramètres de taille et de forme, avec l'utilisation, en haute-résolution (ARM200f - STEM), du mode EDX pour observer la composition et l'ordre chimique, la spectroscopie infrarouge (IR) pour étudier les ligands organiques fixés à la surface des nanoparticules, l'ICP-AES pour déterminer les teneurs en métaux, et la magnétométrie par SQUID pour vérifier les propriétés magnétiques de ces nanoparticules composées de métaux facilement oxydables. Des premiers résultats en hydrogénation des sucres et /ou du furfural seront présentés.

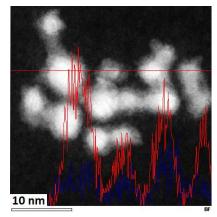


Figure 1: NPs  $Fe_1Ni_2$  analysés par ARM en mode STEM et EDX (ligne rouge ; Fe = bleu, Ni = rouge).

<sup>[1]</sup> G. Chieffi, C. Giordano, M. Antonietti and D. Esposito, J. Mater. Chem. A. (2014), 2, 11591-11596.

<sup>[2]</sup> S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau and S. Royer, Chem. Rev. (2018), 118, 11023-11117.

<sup>[3]</sup> D. Shi, R.Wojcieszak, S. Paul, and E. Marceau, Catalysts (2019), 9, 451.

<sup>[4]</sup> C. Amiens, D. Ciuculescu-Pradines, K. Philippot, Coordination Chemistry Reviews 308 (2016), 409-432.

<sup>[5]</sup> O.Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, Small 3 (2007), 451-458.

## Préparation par voie redox de particules de platine de taille contrôlée sur support y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alexandre Van Assche, Catherine Especel, Anthony Le Valant, Florence Epron

Institut de Chimie des Milieux & Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers Cedex 9 (France)

Comprendre l'effet de la taille de nanoparticules métalliques au sein d'un catalyseur sur l'activité, la sélectivité, la stabilité ou encore sur la sensibilité à l'empoisonnement est d'un intérêt majeur pour optimiser le système catalytique pour une réaction donnée. Il existe plusieurs voies pour faire varier la taille de particules métalliques comme par exemple les méthodes de frittage ou encore les méthodes d'imprégnations qui nécessitent d'augmenter la teneur métallique. Cependant aucune d'entre elles ne permet de cibler la taille finale des particules. Les méthodes de microémulsion ou de microsuspension favorisent un meilleur contrôle de la taille des particules, guidée par la quantité de tensioactif, mais l'élimination totale de ce dernier reste un challenge. Dans cette étude, nous proposons d'utiliser les méthodes redox développées au laboratoire depuis de nombreuses années [1] et simples à mettre en œuvre pour préparer une gamme de catalyseurs monométalliques  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  avec des tailles de particules métalliques variant de 1 à ~3 nm par ajout de monocouches successives de platine à la surface d'un catalyseur parent.

Pour cette étude, le catalyseur parent  $1 \text{wt.} \text{MPt/Al}_2 O_3$  a été préparé par imprégnation et activé par calcination puis réduction. Afin d'augmenter la taille des particules métalliques, du platine a été déposé sur le catalyseur parent par la méthode de recharge [2]. Le catalyseur a d'abord été mis en suspension dans de l'eau à pH 1, et maintenu sous flux de dihydrogène afin de pré-adsorber l'hydrogène à la surface du platine. Après dégazage sous diazote pour éliminer l'hydrogène dissous ou physisorbé, la solution contenant le sel précurseur ( $H_2PtCl_6$  à pH 1) a été ajoutée et laissée sous flux de diazote en contact avec le catalyseur. La réaction redox se produisant à la surface des particules de Pt peut être schématisée comme suit :

(1) 2 Pt + H<sub>2</sub> 
$$\rightarrow$$
 2 Pt-H (2) 4 Pt-H +  $^{2-}$   $\rightarrow$  Pt<sub>5</sub> + 4 H<sup>+</sup>+ 6 Cl<sup>-</sup>

Les catalyseurs ont été caractérisés par ICP-OES pour quantifier la teneur métallique et par chimisorption H<sub>2</sub> pour déterminer la taille des particules de Pt en utilisant le modèle décrit dans [3] et validée par les résultats de MET (Tableau 1).

Tableau 1 : Résultats des caractérisations (teneur métallique X, dispersion D, diamètre des particules métalliques d)

Catalyseur	X <sub>Pt</sub> (wt.%)	H/Pt	D (%)	d (nm)	d <sub>MET</sub> (nm)
1.1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	1,44	84	1,08	1,30
2.0Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	0,84	68	1,57	-
3.2Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	0,59	56	2,11	-
4.9Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87	0,44	44	2,81	3,06

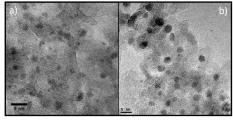
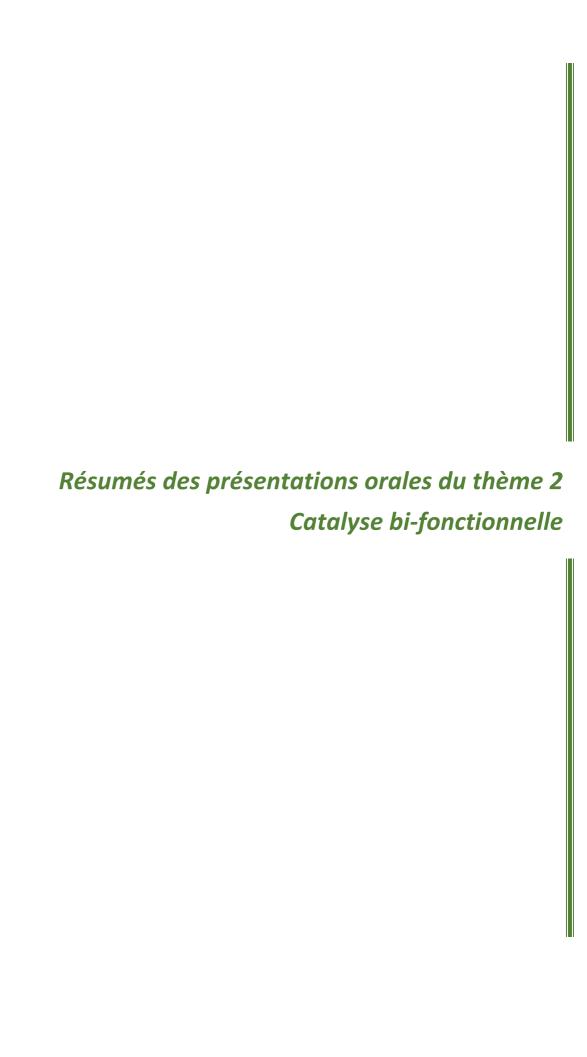


Figure 1 : Clichés MET a) 1.1Pt et b) 4.9Pt

Ces résultats montrent que le dépôt de Pt par voie redox s'oriente sélectivement sur les particules métalliques entrainant leur grossissement, et en aucun cas sur le support. Cette technique est intéressante pour son adaptabilité à tous les métaux chimisorbant l'hydrogène et dont les sels sont facilement réductibles par ce gaz.

- [1] J.C. Menezo, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, Appl. Catal., 15 (1985) 353-356.
- [2] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, J. Catal., 276 (2010) 237-248.
- [3] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, J. Phys. Chem. C, 120 (2016) 26374-26385.



## Intimité nanométrique dans les catalyseurs bifonctionnels pour la conversion du gaz de synthèse en oléfines légères par le procédé OX-ZEO

Christophe COUDERCY, Sonia GIL, Pavel AFANASIEV, Stéphane LORIDANT

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

La production d'oléfines C2-C4 à partir de CO et CO<sub>2</sub> est un défi technologique impliquant de plus en plus des catalyseurs multifonctionnels dans lesquels les sites catalytiques se trouvent généralement au sein de différentes phases chimiques, séparées spatialement. Ainsi, les produits intermédiaires formés sur un type de site doivent diffuser vers une autre fonctionnalité pour se convertir en produits finaux. Pour des mécanismes complexes incluant plusieurs produits intermédiaires et finaux, la relation entre ce chemin de diffusion (et donc la distance à parcourir) et le rendement en produits désirés est loin d'être claire.

Ce travail a pour but d'étudier l'impact de la distance entre les fonctions à l'échelle nanométrique (intimité nanométrique), pour le procédé Oxyde-Zéolithe (Ox-Zéo). Celui-ci convertit le gaz de synthèse en oléfines C2-C4 en utilisant un mélange mécanique d'un oxyde hydrogénant (ZnCrOx, MnOx, ZnO) [1] et d'une zéolithe acide (SAPO-34, AlPO-18, ZSM-5) [1a,2]. Afin d'étudier l'influence de l'intimité nanométrique, des structures core-shell MnO@SiO2 d'épaisseur de coquille variable ont été étudiées pour ce procédé en mélange mécanique avec de la SAPO-34. Une couche de silice poreuse sépare les particules de MnO et de zéolithe; ainsi la distance entre les deux fonctions est contrôlée.

Un travail préalable a consisté à étudier l'influence de différents paramètres. En outre, il a été montré que la température et le temps d'activation sous H<sub>2</sub> du mélange MnO+SAPO-34 (Figure 1B) et l'acidité de la SAPO-34 avaient un impact important sur le rapport Oléfines/Paraffines (O/P). La balance entre les fonctions a également été optimisée, l'effet de la dilution par SiO<sub>2</sub> a été étudié et des paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, les ordres de réaction de CO et H<sub>2</sub> ont été déterminés.

Différentes méthodes de préparation de structures  $MnO@SiO_2$  ont été explorées. La plus robuste et applicable à grande échelle a consisté à former une suspension de nanosphères de  $MnCO_3$ , à les recouvrir de  $SiO_2$  par la méthode Stöber et à effectuer un séchage puis une calcination à 430 °C. Les caractérisations DRX, IR et MET ont montré que l'on obtient alors des solides  $MnO_2@SiO_2$  sans résidus organiques, la structure cœurcoquille est conservée avec une faible dispersion de taille et d'épaisseur de coquille (Figure 2) et le cœur est accessible aux réactifs. Ces solides se transforment en  $MnO@SiO_2$  lors de l'étape d'activation.

Un premier test effectué sur un mélange MnO@SiO<sub>2</sub>+SAPO-34 a permis d'obtenir un rapport O/P élevé (O/P=3,6) avec toutefois une conversion plus faible et une sélectivité en CH<sub>4</sub> plus élevée qu'en absence de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de la coquille de SiO<sub>2</sub> va être maintenant modulée et d'autres tests avec de la SAPO-34 de taille micrométrique et nanométrique vont être effectués afin de déterminer les relations entre la distance MnO-SAPO-34 et les propriétés catalytiques pour le procédé Ox-Zéo sur la base d'un schéma réactionnel.

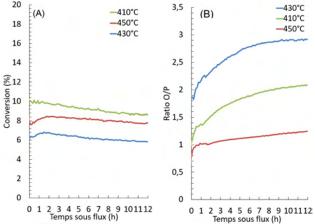
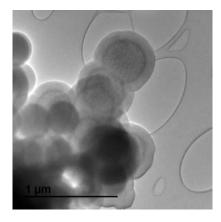


Figure 1. Impact de la température d'activation sur la conversion (A) et le rapport O/P (B) obtenus avec un mélange MnO+SAPO-34. T=410, °C, P= 25 bar,  $H_2/CO=2.7$  et WHSV=5320 Nml/h/g<sub>cat</sub>



**Figure 2**. Image MET d'une structure cœur-coquille  $MnO_2@SiO_2$  calcinée à 430 °C. Le diamètre moyen est de 233 ( $\pm$ 22) nm et l'épaisseur de coquille de 110 ( $\pm$ 18) nm.

#### Références

[1a] F. Jiao et al., Science, 351 (2016) 1065-1068; [1b] Y. Zhu et al., ACS Catal., 7(2017) 2800-2804; [1c] N. Li et al., ACS Catal. 9 (2019) 960-966.

[2a] J. Su, M. He, Nat. Commun., 10 (2019) 1297; [2b] N. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed., 58 (2019) 7400-7404.

### Conversion de CO en hydrocarbures sur catalyseur bifonctionnel :

#### Effet de la densité de contact entre Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SAPO-34

<u>Valentin L'hospital,</u><sup>1</sup> Christophe Coudercy<sup>2</sup>, Ludovic Pinard<sup>1</sup>, Thomas Belin<sup>1</sup>, Yannick Pouilloux<sup>1</sup>, Pascal Fongarland<sup>3</sup>, Stéphane Loridant<sup>2</sup> and Anthony Le Valant<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> IC2MP, UMR 7285 CNRS, Univ. de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86022 Poitiers cedex.

<sup>2</sup> IRCELYON, UMR 5256, Univ. Claude Bernard-Lyon 1, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne cedex.

<sup>3</sup> LGPC, UMR 5285 CNRS, Univ. Claude Bernard Lyon 1, 3 Rue Victor Grignard, 69626 Villeurbanne cedex.

Le gaz de synthèse ( $H_2$  et CO) peut être converti en hydrocarbures par l'intermédiaire du méthanol sur un catalyseur bifonctionnel, composé d'un catalyseur pour la synthèse de méthanol (Cu–ZnO–Al $_2$ O $_3$ , noté M1) et d'une zéolithe acide (SAPO-34, noté M2) pour la conversion du méthanol en hydrocarbures (MTG ou MTO [1]). Le principal avantage de la voie directe est l'élimination des limites thermodynamiques de la synthèse du méthanol. On peut supposer que l'étape de diffusion du méthanol entre les sites métalliques (M1) et acides (M2) des catalyseurs bifonctionnels joue un rôle important dans la conversion du CO et dans la sélectivité en hydrocarbures. Afin d'évaluer l'effet de la proximité entre M1 et M2 sur la conversion du CO en hydrocarbures, différents agencements de lits catalytiques (lit en couches, noté ML et mélange aléatoire simple, noté MAS) ont été adoptés.

La performance des différents agencements de lits catalytiques est illustrée dans la Fig. 1a (T=400°C, P=30 bar et H<sub>2</sub>/CO/Ar=2,5/1/1,2). Lorsque le catalyseur M2 est associé au catalyseur M1 (disposition ML), sans contact, la conversion de CO n'a pas changé par rapport au M1 seul. Cependant, la disparition du méthanol et du DME a été observée en faveur des hydrocarbures

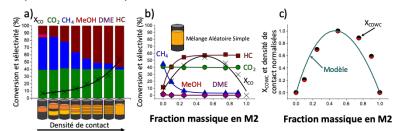


Figure 1. (a) Conversion de CO et sélectivités en fonction des différents agencements de lits catalytiques et (b) en fonction de la composition du catalyseur MAS, (c) gain de conversion de CO ( $X_{\rm COWC}$ ) et concentration de contact calculée en fonction de la composition du catalyseur MAS (M1: orange et M2: jaune;  $X_{\rm COWC}$  représente le gain de conversion de CO avec les contacts).

(avec une sélectivité significative en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub>). Lorsque les deux catalyseurs sont en contact, une augmentation de la conversion de CO et de la sélectivité en hydrocarbures ainsi qu'une diminution de la sélectivité en CH<sub>4</sub> ont été observées. Ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la densité de contact. La meilleure performance a été obtenue avec le catalyseur MAS.

L'impact de la composition du catalyseur MAS est illustré dans la Fig. 1b. La conversion de CO en fonction de la teneur en M2 présente un profil de type volcan. Aucune activité n'est observée pour M2 et peu pour M1, alors que leur combinaison met en évidence une synergie, avec un maximum de conversion de CO situé à 50 % de M2.

Pour élucider l'effet de la composition sur la conversion de CO, un modèle mathématique, permettant la quantification des contacts au sein d'un milieu polydisperse aléatoire, a été développé [2]. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux calculs théoriques (Fig.1c). Une corrélation directe a été trouvée entre théorie et expérimentale. La densité de contact entre M1 et M2 a été identifiée comme le facteur clé des performances catalytiques.

[1] Kirilin, A.V., Dewilde, J.F. Santos, V., Chojecki, A., Scieranka, K. and Malek, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 45 (2017).

[2] Tisseraud, C., Comminges, C., Belin, T., Ahouari, H., Soualah, A., Pouilloux, Y. and Le Valant, A. *J. Catal.* 330 (2015).

### Aromatisation de l'éthylène sur Zn/H-ZSM5 : Mécanisme mono ou bifonctionnel ?

A. Bonnin, a V. Coupard, b D. Uzio, b Y. Pouilloux, a L. Pinarda

<sup>11</sup>Université de Poitiers, CNRS UMR7285, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, B27, TSA 51106, 4 rue Michel Brunet, 86073 Poitiers CEDEX 9, France.
<sup>2</sup> IFPEN, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France.

Le gaz sec de FCC composé majoritairement d'éthylène (5 à 50% en poids), d'éthane (10-20%), d'hydrogène (5-20%), est utilisé comme combustible. En effet, une unité FCC qui traite 50 000 barils par jour brûle environ 200 tonnes de gaz soit 40 tonnes d'éthylène par jour. Il semble alors opportun de rechercher un moyen de transformer cette oléfine légère en produits à plus haute valeur ajoutée tels que les oligomères ou les aromatiques. Au cours de la dernière décennie, plusieurs entreprises ont développé des technologies pour l'oligomérisation et l'aromatisation de l'éthylène à partir de gaz sec : 3  $C_2H_4 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ . Le procédé DTL de Beijing Huiersanji Green Chem est le plus mature, avec 12 références industrielles en opération en Chine, quant à UOP, il a commencé en 2013 à développer un procédé d'oligomérisation d'éthylène dilué.

La zéolithe H-ZSM-5 dopée avec Zn s'avère un bon catalyseur pour l'aromatisation de  $C_2H_4$  [1] en raison des performances particulières de déshydrogénation/hydrogénation du cation métallique et de la sélectivité élevée en aromatique liée à la taille et à la forme des micropores de la zéolite. Le mécanisme d'aromatisation d'oléfines légères sur Zn/MFI, est souvent décrit dans la littérature comme bifonctionnel : la première étape étant l'oligo-cyclisation des oléfines sur les sites protoniques suivi d'une déshydrogénation des naphtènes sur les sites métalliques. Cependant ce mécanisme bifonctionnel implique dans le cas de l'éthylène un ion carbenium primaire (espèce instable). Un mécanisme monofonctionnel faisant intervenir uniquement des sites  $Zn^{2+}$  confinés a récemment été établi pour l'aromatisation des oléfines [2,3], ouvrant ainsi un débat sur le caractère monofonctionnel de l'aromatisation de l'éthylène sur des catalyseurs bifonctionnels

Dans notre étude nous avons montré que le rendement en aromatiques est proportionnel avec la teneur en  $Zn^{2+}$ . Ce site catalytique est capable de faire croître une chaine carbonée, de la cycliser (en raison du confinement) puis de déshydrogéner le naphtène formé. Par contre à haute conversion, il est aussi responsable de l'hydrogénation de l'éthylène, cette réaction secondaire limite ainsi le rendement en aromatique ((Figure 1). Quant à la stabilité, elle dépend de la balance entre  $Zn^{2+}$  et les sites protoniques. Elle diminue avec l'augmentation du rapport [M]/[H $^+$ ]. Les sites acides nécessaires à la formation du site actif  $Zn^{2+}$ , impactent négativement la stabilité du catalyseur. Les sites acides de Brønsted catalysent la formation de coke, accélérant ainsi la désactivation. Alors que l'aromatisation de l'éthylène suit un mécanisme monofonctionnel , celui de la formation de coke est bifonctionnel.

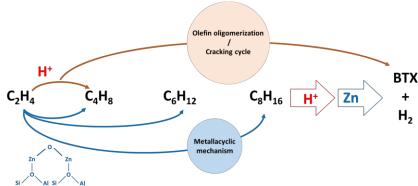


Fig. 1 .Mécanisme d'aromatisation de l'éthylene sur catalyseur Zn-H-ZSM-5

- [1] H. Coqueblin, A. Richard, D. Uzio, L. Pinard, Y. Pouilloux, F. Epron, Catal. Today, 289, 2017.
- [2] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov. J. Phys. Chem. C. 2020
- [3] A.Bonnin; J. Comparot, Y Pouilloux; V Coupard; D Uzio; L Pinard, Applied Catalysis A: General. 611, 2021

## Influence de la présence du praséodyme dans une matrice cérine-zircone sur la réaction de standard SCR : étude de l'interaction Pr/Nb et Pr/W

Rémy Pointecouteau, 1,2 Charlotte Croisé1, Joudia Akil1, Fabien Can1, Xavier Courtois1, Alain Demourgues2 et Nicolas Bion1

Depuis 2001, une limitation spécifique pour les NOx est entrée en vigueur au sein de l'Union européenne. Au fil des années, ces restrictions deviennent plus sévères nécessitant le développement de nouveaux catalyseurs et la compréhension des mécanismes mis en jeu. Dans cette optique, plusieurs oxydes à base de cérium-zirconium contenant ou non du praséodyme (Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2-δ</sub> (CZ) et Ce<sub>0,2</sub>Zr<sub>0,6</sub>Pr<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (CZP)) ont été préparés par co-précipitation à partir de précurseurs nitrate [1] et calcinés à 600°C sous air. L'ajout de praséodyme permet d'améliorer la réductibilité dans une matrice cérine-zircone, notamment à basse température, grâce à la double valence Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup>. Ces oxydes complexes ont été caractérisés par DRX, physisorption de N<sub>2</sub> à 77K, mesure de capacité de stockage d'oxygène (OSC), réduction en température programmée (H<sub>2</sub>-TPR) ainsi que par échange isotopique <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O. Sur chacun de ces oxydes complexes, 8 % massique de niobium ou tungstène ont été imprégnés par voie humide afin d'apporter un caractère acide aux matériaux, propriété nécessaire pour la réaction de NH<sub>3</sub>-SCR et évaluée par adsorption-désorption d'ammoniac suivi par infra-rouge. Les tests NH<sub>3</sub>-SCR ont été effectués sur les quatre échantillons (Nb ou W)/CZ et (Nb ou W)/CZP et le but de l'étude est de comprendre l'influence de l'ajout de praséodyme dans une matrice cérine-zircone et d'interpréter les interactions Pr-Nb ou Pr-W.

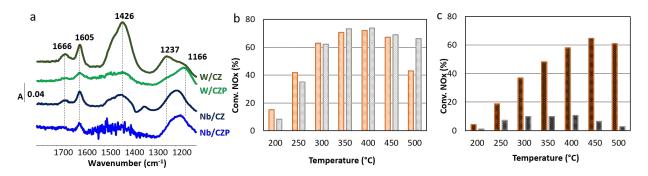


Figure 1 : (a) spectres IR de NH3 évacué à 50°C. NH₃-SCR: effet comparatif sur la conversion des NOx de Nb (■) et W (■) supportés sur CZ (b) ou CZP (c).

Les caractérisations ont montré que les propriétés acides ont effectivement été améliorées par l'ajout de WO<sub>3</sub> ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Et que les catalyseurs contenant du tungstène contiennent une quantité plus élevée de sites acides de Brønsted [2]. Une quantité plus faible de sites acides est observée pour le support CZP comparée au support CZ (figure 1a). Les catalyseurs à base de Nb montrent une efficacité deNOx supérieure lorsque le niobium est déposé à la surface du support CZ (figure 1b). La diminution de l'efficacité deNOx en présence de praséodyme est plus marquée pour les catalyseurs à base de W. L'interaction W-Pr est donc très préjudiciable pour la réduction des NOx, avec une conversion maximale pour W/CZP n'excédant pas 10 % entre 300-400 °C (figure 1c). Les caractérisations de ce catalyseur ont montré que W/CZP présentait à la fois les propriétés redox les plus faibles et une acidité inférieure (force et nombre des sites acides) comparées aux autres catalyseurs. Le Pr étant très basique, bien plus que le cérium, celui-ci apparait neutraliser l'acidité apportée par le niobium ou le tungstène et donc nuit à l'activité en SCR.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers, CNRS, UMR 7285, 4 Rue Michel Brunet, TSA 51106, F-86073 Poitiers 9, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), Université de Bordeaux, Bordeaux INP, CNRS, UMR 5026, 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France.

<sup>[1]</sup> V. Frizon et al., J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 6351-6362.

<sup>[2]</sup> Z. Ma et al., J. Mol. Catal. A Chem., 2016, 423, 172-180.



### Désactivation de catalyseurs bifonctionnels

Anne-Claire Dubreuil<sup>1</sup>, July Vivas<sup>123</sup>, Gerhard Pirngruber<sup>1</sup>, Alberto Servia<sup>1</sup>, David Pérez<sup>2</sup>

La désactivation de catalyseurs bifonctionnels a peu été étudiée, en particulier dans le cas de catalyseurs bifonctionnels constitués d'une phase sulfure déposée sur un support acide (à base de silice-alumine ou de zéolithe) comme ceux utilisés pour d'hydrocraquage de distillats sous vide. Il est néanmoins communément admis que pour ces catalyseurs les principaux phénomènes de désactivation sont la formation de coke et l'inhibition de la phase acide. La formation de coke est liée à la présence de précurseurs de polymérisation dans la charge (molécules aromatiques polynucléaires et molécules cycliques contenant des hétéroatomes) ainsi qu'aux propriétés du catalyseur (son acidité qui accélère la formation du coke, sa phase hydrogénante qui limite la formation du coke et sa porosité qui gouverne la diffusion des précurseurs intermédiaires du coke). Les sites acides du catalyseur sont inhibés par les composés azotés de la charge, en raison de leur forte adsorption sur ces sites. Enfin, les sites hydrogénants sont désactivés par frittage, ségrégation du promoteur, ou encore par dépôt de coke. L'importance relative de ces différents phénomènes de désactivation lors de l'utilisation industrielle de ces catalyseurs est encore mal identifiée.

Cette étude porte sur l'impact à la fois de la composition du catalyseur (nombre de sites hydrogénants et de sites acides, porosité, etc) et des conditions opératoires (composition de la charge, température, ratio H<sub>2</sub>/hydrocarbures, pression, etc) sur la désactivation des catalyseurs bifonctionnels pour l'hydrocraquage de distillats sous vide. Un protocole expérimental en lit fixe de désactivation accélérée de catalyseurs a été développé à cette fin ; ce protocole est représentatif des désactivations subies en unité industrielle, sur des durée bien plus longues, comme le confirme la similitude des propriétés physico-chimiques des catalyseurs ainsi désactivés avec celles de catalyseurs désactivés en unité industrielle.

Le travail présenté ici se focalise sur la caractérisation des catalyseurs désactivés. Différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre (analyses élémentaires et texturales, thermogravimétrie, RAMAN) pour caractériser la quantité, la nature et la localisation du coke formé. Des tests catalytiques avec différents composés modèles (toluène, cyclohexane, heptane) et différentes conditions opératoires (en présence ou non de composés azotés) ont été mis en œuvre pour caractériser la désactivation de la phase hydrogénante d'une part et la désactivation de la phase acide d'autre part. Des échantillons prélevés à différents endroits du lit catalytique permettent d'étudier la désactivation le long du lit catalytique.

Les catalyseurs désactivés montrent une perte de 20 % environ de leur volume poreux et de leur surface spécifique pour un dépôt de 10 %poids de carbone environ. La fonction hydrogénante perd environ 50 % de son activité, alors que la fonction acide est très fortement désactivée (perte de 80 % environ). L'impact des conditions de désactivation sera discuté.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> IFP Energies nouvelles, Etablissement de Lyon, Rond point de l'échangeur de Solaize, France.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ECOPETROL-ICP, KM 7 via Piedecuesta, 681011 Piedecuesta, Colombia.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne

# Préparation, caractérisation et application de carbures supportés pour l'hydrogénolyse bifonctionnelle de bois en glycols

Firat Goc, Noémie Perret, Franck Rataboul

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, Univ Lyon, Université Lyon 1, CNRS, 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne Cedex, France.

Dans le contexte général de chimie verte, il apparait essentiel d'envisager une production plus durable d'intermédiaires chimiques importants, tels que l'éthylène glycol (EG) et le propylène glycol (PG), par exemple à partir de ressources renouvelables. Des études ont montré que ces derniers peuvent être obtenus par hydrogénolyse catalytique de cellulose ou d'hémicellulose, polysaccharides formant le bois [1]. Cette transformation nécessite trois étapes successives impliquant des sites catalytiques différents : l'hydrolyse des polysaccharides et des coupures carbone-carbone (rétro-aldol) par catalyse acide, puis des étapes d'hydrogénation par catalyse métallique (Figure 1).

Figure 1 : Hydrogénolyse de la cellulose en éthylène glycol

La littérature indique que des catalyseurs de type  $M-W_xC$  supportés (x = 1-2 ; M = Ni, Ru...) possèdent les caractéristiques requises que sont l'acidité de Lewis par la phase carbure de tungstène et le pouvoir hydrogénant par le métal supporté.

Nous présenterons ici une étude détaillée de l'influence du mode de préparation (par coimprégnation ou imprégnations successives) et de la composition (métal, support) de ce type de catalyseur, et de leurs conditions de mise en œuvre (charge, temps) sur la transformation (conversion, sélectivité) de bois en glycols.

Comme exemples de résultats, il apparait que le charbon est un meilleur support que les oxydes métalliques et ici une étude par DRX in situ a permis de montrer que la présence de Ni durant la synthèse conduit à une augmentation de phase WC au détriment des phases  $W_2C$  et W, jouant un rôle catalytique important. Concernant la transformation, la sélectivité dépend de la quantité de cellulose et d'hémicellulose. Globalement, des rendements molaires jusqu'à 60% en EG et 30% en PG ont pu être obtenus à 250 °C dans des temps de réaction inférieurs à 1 heure avec des catalyseurs de type 5%Ni-30%W $_x$ C/AC.

[1] J. Pang, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 6601–6608.

### Hydrogénation catalytique de sucres ex-hémicellulose en polyols sur Ru/TiO<sub>2</sub>

<u>Victoria Dias da Silva Freitas</u>, Ana Paez<sup>1</sup>, Léa Vilcocq<sup>1</sup>, Régis Philippe<sup>1</sup>, Pascal Fongarland<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M) – UMR 5128 CNRS/CPE Lyon/Université Claude Bernard – Université de Lyon, 43 Boulevard du 11 novembre 1918 BP82077 69616 Villeurbanne. France

La biomasse lignocellulosique peut être utilisée dans divers domaines allant de la substitution de ressources fossiles à la synthèse de plus de 200 composés chimiques à valeur ajoutée [1]. Bien qu'elles représentent jusqu'à 40 % de la composition de la lignocellulose [2], les hémicelluloses demeurent peu exploitées à ce jour et peuvent être utilisées pour synthétiser d'autres molécules à valeur ajoutée, comme des polyols. Dans ce projet, la synthèse des polyols à partir d'hémicelluloses se déroule en 3 étapes : l'hydrolyse catalytique des hémicelluloses en sucres, la séparation de ces produits puis leur hydrogénation catalytique en polyols (Figure 1). L'étape d'hydrolyse peut avoir sa sélectivité limitée par une possible

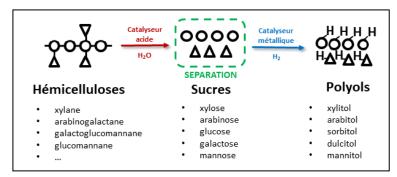


Figure 1 : Schéma de la synthèse des polyols à partir d'hémicelluloses.

dégradation des sucres dus à l'acidité du milieu réactionnel. Ceci est une des principales raisons pour laquelle ce travail vise un possible couplage des 3 étapes de synthèse en une seule opération continue intensifiée couplant 2 réactions et 1 séparation. Ce couplage peut permettre une séparation rapide des sucres et leur hydrogénation directe, limitant formation de sous-produits. L'étape d'hydrogénation des sucres a d'abord été étudiée avec un catalyseur

ruthénium supporté sur TiO<sub>2</sub> rutile.

Le catalyseur  $1\%Ru/TiO_2$  a été préparé par l'imprégnation à humidité naissante du support à partir d'une solution de  $RuCl_3.xH_2O$  en éthanol puis séchage, calcination sous  $N_2$  et réduction. Pour les tests catalytiques, un autoclave a été alimenté avec un flux continu d' $H_2$ .

Les cinq sucres ex-hémicellulose ont été hydrogénés séparément pour former les polyols respectif (Figure 1). Les pentoses (C5) ont présenté une conversion de plus de 50% après une heure de réaction, alors que les hexoses (C6) ont eu une conversion de 50% après 4h de réaction (Figure 2). Pour la première fois, une étude catalytique

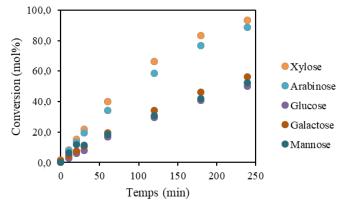
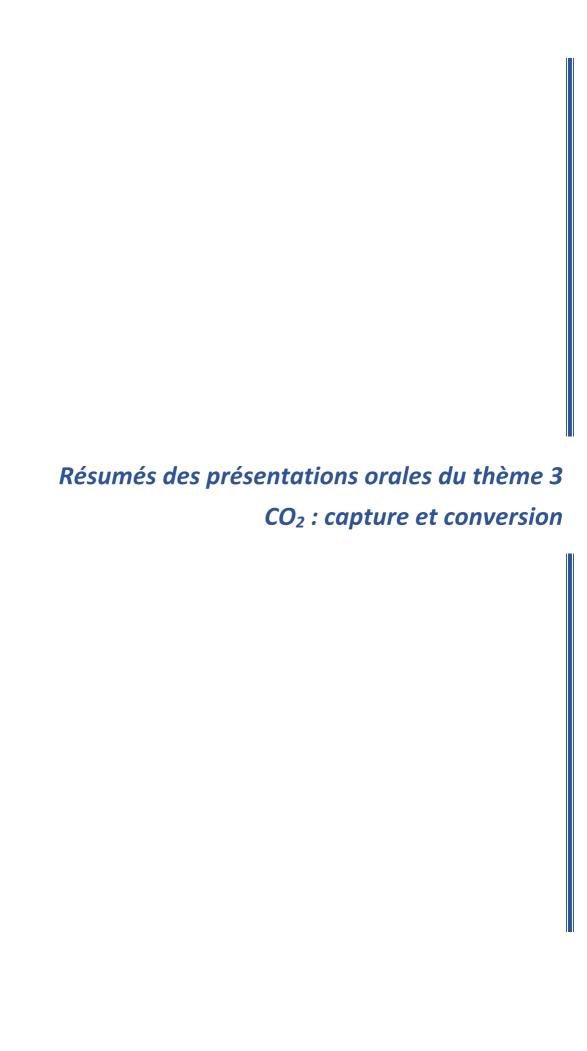


Figure 2 : Hydrogénation des différents sucres ex-hémicellulose catalysés par Ru/TiO $_2$ . Conditions : 120 °C, 40 bar H $_2$ , 0,33 M de sucre, 0,15 mol% Ru/sucre et agitation de 1600 rpm.

montre que la vitesse de réaction est donc dépendante de la structure du sucre hydrogéné, ce qui permet d'envisager un procédé modulable pour la production sélective de polyols à partir d'hémicelluloses. Un modèle cinétique de la réaction est en cours d'élaboration pour mieux comprendre, par une étude théorique, les mécanismes et les gains apportés par le couplage des étapes de synthèse. La réaction sera implémentée dans un réacteur continu pour étudier la désactivation du catalyseur et l'hydrogénation de mélanges de sucres ex-hémicelluloses sera également examinée.

- [1] F. H. Isikgor, C. Remzi Becer, Polym. Chem. 2015 (6) 4497-4559.
- [2] H. Kobayashi, H. Ohta, A. Fukuoka, Catal. Sci. Technol. 2012 (2) 869-883.



### CO<sub>2</sub> hydrogenation over ultradispersed Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts

<u>Thomas Len</u><sup>1</sup>, Pavel Afanasiev<sup>1</sup>, Luis Cardenas<sup>1</sup>, Noémie Perret<sup>1</sup>, Mimoun Aouine<sup>1</sup>, Mounib Bahri<sup>2</sup>, Ovidiu Ersen<sup>2</sup>, Yaya Lefkir<sup>3</sup>, Franck Morfin<sup>1</sup>, Laurent Piccolo<sup>1</sup>

Environmental concerns impose the reduction of  $CO_2$  emissions in the atmosphere. A promising strategy consists in the valorisation of effluent  $CO_2$  through catalytic hydrogenation [1]. In particular,  $CO_2$  can be converted into methanol on the  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  syngas-to-methanol catalyst, but the latter is sensitive to water and prone to deactivation. Single-atom or subnanometric cluster-based catalysts are a promising class of materials, which potentially offer maximum atom-efficiency and distinct catalytic properties [2,3]. In this work, we show that Mo ultradispersed on  $TiO_2$  catalyses  $CO_2$  hydrogenation. We focus on the effect of Mo loading and  $TiO_2$  properties on catalyst activity and selectivity to methanol, and on the identification of surface species.

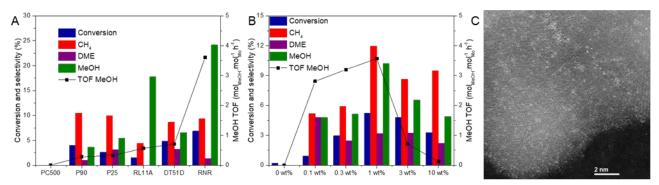


Figure 1: (A,B) CO<sub>2</sub> hydrogenation performances. Effect of support type for 3 wt% Mo/TiO<sub>2</sub> (A) and of Mo loading for Mo/DT51D anatase (B). CO selectivity is not represented. (C) AC-STEM-HAADF image of 3 wt% Mo/DT51D.

 $Mo/TiO_2$  catalysts with 0.1-10 wt% loading were prepared by wet impregnation – reduction using  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  as precursor and homemade rutile  $TiO_2$  nanorods (RNR) together with various commercial forms as supports. The catalysts were characterized by various techniques, including aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (AC-STEM), *operando* Raman and X-ray absorption spectroscopies, and near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. The catalytic performances were measured using a flow fixed-bed reactor with a  $H_2/CO_2/N_2$  ratio of 3:1:1 at 3 MPa total pressure and 275 °C.

Whereas previous works reported the absence of  $CO_2$  hydrogenation activity of Mo/TiO<sub>2</sub>-P25 [4,5], this work reveals promising performances for selected materials, the most active and methanol-selective catalyst being Mo/RNR (Figure 1A). Carbon monoxide, methane, dimethyl ether and methanol are formed with different selectivities depending on the support. The methanol formation turnover frequency (per Mo atom) greatly increases at lower Mo loadings, i.e. 0.1-1 wt% (Figure 1B). STEM studies (Figure 1C) show that single Mo atoms (oxometallate monomers) replace small clusters (multimers) as the Mo loading decreases, which suggests that isolated  $MoO_x$  species anchored on  $TiO_2$  are the most active ones for methanol production. In this communication, based on several complementary characterization data, we will provide insights on the catalytic performance in relation to the nature of  $MoO_x$  species and the physicochemical properties of the titania surface.

- 1. Ganesh, I., Renewable Sustainable Energy Rev. 31, 221 (2014).
- 2. Wang, A., Li, J., and Zhang. T. Nat. Rev. Chem 2, 65 (2018).
- 3. Dessal, C., Len, T., Morfin, F., Rousset, J.L., Aouine, M., Afanasiev, P., Piccolo, L., ACS Catal. 9, 5752 (2019).
- 4. Toyao, T., Kayamori, S., Maeno Z., Hakim Siddiki, S.M.A., Shimizu, K., ACS Catal. 9, 8187 (2019).
- 5. Barrault, J., Urresta, J., C. R. Acad. Sci. Paris, 2, 167 (1999).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>IRCELYON, Université de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>IPCMS, Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Université de Lyon, UJM-Saint-Erienne, CNRS, Institut d'Optique Graduate School, Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, 42000 Saint-Etienne, France

### Highly Dispersed Cu Species over Al-TUD-1 for CO<sub>2</sub> Hydrogenation

Q. Jiang, a,b Y. Liu,b Th. Dintzer,a J. Luo,c K. Parkhomenko, a,\* A.-C. Rogera

<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Processes for Energy, Environment and Health (ICPEES), UMR 7515 CNRS, Unistra, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex, France, parkhomenko@unistra.fr

<sup>b</sup>Dalian National Laboratory for Clean Energy (DNL), Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, 457 Zhongshan Road, 116023 Dalian, China

<sup>c</sup>School of Petroleum and Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin Campus, Panjin 124221, China

CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (CZZ) composite is intensively investigated at CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol due to its high CO<sub>2</sub> activation and water tolerance abilities [1]. In this work, highly

dispersed metallic Cu<sup>0</sup> species from the CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst have been prepared with the assistance of the mesoporous aluminosilicate support Al-TUD-1. amorphous 3D-structured Al-TUD-1 presents high surface area (> 600 m² g-1) and abundant Brønsted acid sites that play a role for Cu<sup>0</sup> partial incorporation into the support structure and for anchoring Cu<sup>0</sup> nanoparticles [2]. As a result, the Cu<sup>0</sup> surface area of the hybrid CZZ@Al-TUD-1 catalysts has been increased to the maximum value of 49.0 m<sup>2</sup> g<sub>copper</sub><sup>-1</sup>, which is higher than the value for the initial pure CZZ (38.7 m<sup>2</sup> g<sub>copper</sub><sup>-1</sup>). Theoretical DFT simulation confirms that the Al atoms in the aluminosilicate support's framework form hydroxyl sites for anchoring efficiently metallic Cu<sup>0</sup> species, thus creating highly dispersed and stable Cu<sup>0</sup> nanoparticles in the CZZ@Al-TUD-1 hybrid materials. The catalytic results obtained over the hybrid CZZ@AI-TUD-1 (Si/AI atomic ratio of 25) catalyst in the CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol are following: the methanol production over 840 g kg<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> or 180 g kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> at 280 °C and 20 bar (*figure 1*), and 1820 g kg<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> or 383 g kg<sub>cat</sub>-1 h-1 at 280 °C and 50 bar.

In order to understand the microstructure and the chemical state evolution of the hybrid catalysts during the reaction, reduced and spent materials were analyzed. XRD results show only the characteristic diffraction peaks for the Cu<sup>0</sup> phase. Surprisingly, there is no big change for the crystallite size of Cu<sup>0</sup> before and after the reaction: 4.6 nm for the reduced and 4.3 nm for the spent CZZ@Al-TUD-1

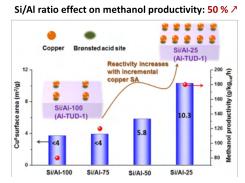


Fig. 1. Metallic Cu<sup>0</sup> surface area and catalytic results of the CZZ@AI-TUD-1 catalyst with different Si/AI ratio in the support

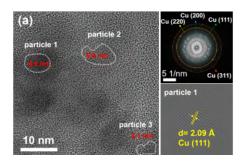


Fig. 2. Metallic Cu<sup>0</sup> surface area and catalytic results of the CZZ@Al-TUD-1 catalyst with different Si/Al ratio in the support

catalyst (Si/Al = 25) (*figure 2*). That means that there is no severe agglomeration of  $Cu^0$  particles during reaction and the anchoring over the Al functions in the support is beneficial for improving the stability of such copper-based catalysts. The HR-TEM images for the spent catalyst with the corresponding FFT show the diffraction points attributed to different planes of metallic copper. The shape of the particles is irregular instead of the round metal particles probably indicating the strong interaction between  $Cu^0$  with ZnO, ZrO<sub>2</sub> and additionally with the support Al-TUD-1 [3].

The results herein provide an understanding of the nature of the strong metal-support interactions and give new insights into designing the Cu-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation reactions [4].

- [1] L. Angelo et al, Catal. Today 270 (2016) 59-67
- [2] R. Anand et al, J. Catal. 242 (2006) 82-91
- [3] L.Y. Zhang et al, Angew. Chem. Int. Edit. 54 (2015) 15823-15826
- [4] Q. Jiang et al, Appl. Cat. B 269 (2020) 118804

### Production of formate from CO<sub>2</sub> gas under ambient conditions: towards

### flow through enzyme reactors

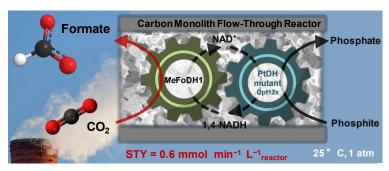
Mohamed Baccour<sup>1</sup>, Alexandra Lamotte<sup>1,2</sup>, Kento Sakai<sup>3</sup>, Eric Dubreucq<sup>2</sup>, Ahmad Mehdi<sup>1</sup>, Kenji Kano<sup>3</sup>, Anne Galarneau<sup>1</sup>, Jullien Drone<sup>1</sup>, Nicolas Brun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ICGM, UMR 5253, Univ. Montpellier-CNRS-ENSCM, Montpellier, France.

Carbon dioxide should not be seen anymore as a waste but as an alternative carbon feedstock to produce platform chemicals and energy carriers. In this context, hydrogenation processes, producing formate/formic acid, methanol, dimethyl ether or hydrocarbons from  $CO_2$  and  $H_2$ , have been largely studied and demonstrated at the pilot plant scale. Especially, formic acid has been seen as a promising and safe hydrogen energy carrier and its worldwide demand is expected to grow significantly in the context of renewable energy. Usually, catalytic hydrogenative conversion involves high pressures and temperatures (> 20 bar and 140°C) and requires the compression / concentration of  $CO_2$  and  $H_2$ . As far as storage and safety are concerned, the use of high-pressure hydrogen gas might be a major issue.  $CO_2$  is thermodynamically stable and its difficult chemical activation has incited the scientific community to seek sustainable catalytic processes running at milder conditions.

Amongst emerging strategies to produce valuable chemicals from CO<sub>2</sub>, biocatalytic processes have been seen as promising as they run on relatively mild conditions (25°C, 1 atm), are ecologically-friendly and highly selective. <sup>1,2</sup> In this context, we have demonstrated the ability of the formate dehydrogenase from *M. extorquens* AM1 (*Me*FoDH1) and a phosphite dehydrogenase mutant from *Ps. stutzeri* (PtDH) to work in a tandem reaction, with a clean *in situ* regeneration of the NADH cofactor (Figure 1).<sup>3,4</sup> The use of poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE) as a cross-linking agent and carbon monolith as a porous support, both selected to promote CO<sub>2</sub> localization in the vicinity of *Me*FoDH1, was demonstrated to significantly increase productivity in formate. A flow through bi-enzymatic reactor was developed to produce formate from CO<sub>2</sub> gas leading to a space-time yield of 0.6 mmol<sub>formate</sub>.min<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup><sub>reactor</sub> and a turnover frequency (TOF) of 166 mol<sub>formate</sub>.mol<sub>MeFoDH1</sub>.min<sup>-1</sup>, superior to most of the organometallic-based hydrogenation catalysts

reported in literature. Considering the harsh conditions at which operate those last processes (i.e. 80-140°C and 80 bars of  $CO_2/H_2$ ), we believe that the development of such enzymatic reactors in continuous flow could represent a sustainable alternative to organometallic catalysts in batch, enabling safer, а low energy consuming process with no separation of catalyst, no filtration, no compression of CO<sub>2</sub> and above all no pressurized H<sub>2</sub>.



**Figure 1**: Schematic representation of the flow through bi-enzymatic reactor developed in our group.

[1] Shi, J. F.; Jiang, Y. J.; Jiang, Z. Y.; Wang, X. Y.; Wang, X. L.; Zhang, S. H.; Han, P. P.; Yang, C., Enzymatic conversion of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 5981-6000.

[3] Baccour, M. PhD Thesis, 2018, ENSCM, Montpellier, France.

[4] Baccour, M.; Lamotte, A.; Sakai, K.; Dubreucq, E.; Mehdi, A.; Kano, K.; Galarneau, A.; Drone, J.; Brun, N., Production of formate from CO<sub>2</sub> gas under ambient conditions: towards flow-through enzyme reactors. *Green Chem.*, **2020**, *22*, 3727-3733.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>IATE, Univ. Montpellier-Montpellier SupAgro-INRA-CIRAD, Montpellier, France.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Division of Applied Life Sciences, Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kyoto, Japan.

<sup>[2]</sup> Cazelles, R.; Drone, J.; Fajula, F.; Ersen, O.; Moldovan, S.; Galarneau, A., Reduction of CO<sub>2</sub> to methanol by a polyenzymatic system encapsulated in phospholipids-silica nanocapsules. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 3721-3730.

## Tailor-made Macroligands for Heterogenized Photocatalytic Carbon Dioxide conversion.

<u>Marcelo Alves Favaro</u><sup>1</sup>, Florian Wisser<sup>1</sup>, Elsje Alessandra Quadrelli<sup>2</sup>, Regina Palkovits<sup>3</sup>, Jérôme Canivet<sup>1</sup>

marcelo.alves-favaro@ircelyon.univ-lyon1.fr

<sup>1</sup>IRCELYON, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne, France.

<sup>2</sup>Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, 43 Bvd du 11 Novembre 1918, 69616. Villeurbanne. France.

<sup>3</sup>ITMC, RWTH-University, Worringerweg 2, 52074, Aachen, Germany.

Using sunlight as a renewable source of energy to promote carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) conversion is an interesting approach to address sustainable chemicals and fuels production as well as mitigation of climate change. However, in most photocatalytic systems, the utilization of a homogeneous photosensitizer represent a key limitation for long-term reactions due to its low stability. Therefore, novel, more efficient and stable photocatalyst materials and photocatalytic processes are required.

Here, we present a strategy of structuration at the molecularlevel photocatalytic systems, seeking for enhanced long-term stability. The integration of photo-active centers into a molecularly defined support improve their stability. Moreover, the incorporation of chelating moieties, such as bipyridine, possibility for heterogenization unique organometallic complex, profiting at the same time from enhanced selectivity of the molecular catalyst and easy handling and separation from its heterogeneous nature. Macroligands, a solid acting like the ligand in the corresponding molecular complex, is a key strategy to bridge the gap between homogeneous and heterogeneous catalysis. organic polymers (POPs), e.a. microporous polymers are attracting a growing interest for this task [1]. The key of their success is the tunability of the polymer's proprieties. By judiciously chosen the proper

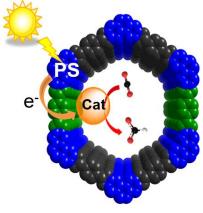


Figure 1 : Tailor-made macroligand for stable visible light-drive carbon dioxide conversion.

tailored precursor, it is possible to carefully control light absorption and porosity. In this context, POPs can be precisely designed in order to contain both, a photoactive moiety and chelating site for the heterogenization of molecular catalysts within the structure.

In our all-in-one concept, a (Cp\*)-Rhodium complex was heterogenized within different dye containing macroligands. Those materials catalyze the carbon dioxide photoreduction driven by visible light to produce up to three grams of formate per gram of catalyst during four days, without any changes in catalytic activity. In this contribution, we will demonstrate the benefit of covalent tethering of the two active sites into a single framework to play a key role in the visible light activation of the catalyst. The photoinduced electron transfer from the light harvesting moiety to the catalytic site will be discussed based on quantum mechanical calculations and *in-situ* ultrafast time-resolved spectroscopy. [2]

[1] Bonillo, B., Sprick, R. S. and Cooper, A. I. (2016), Tuning Photophysical Properties in Conjugated Microporous Polymers by Comonomer Doping Strategies. Chemistry of Materials, 28 (10), 3469-3480. [2] Wisser, F. M., Duguet, M., Perrinet, Q., Ghosh, A. C., Alves-Favaro, M., Mohr, Y., Lorentz, C., Quadrelli, E. A., Palkovits, R., Farrusseng, D., Mellot-Draznieks, C., De Waele, V. and Canivet, J. (2020), Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. Angew. Chem. Int. Ed. doi:10.1002/anie.201912883

#### MgO nanocatalyst for the valorisation of CO<sub>2</sub> in the cycloaddition to epoxides

#### Cyprien Poucin, Sophie Carenco

<sup>1</sup>Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université, CNRS, Paris, France

During the past century, the intensification of human activities along with the use of fossil fuels as primary source of energy caused the CO<sub>2</sub> concentration in the atmosphere to drastically increase. Capture, sequestration, and valorisation of this greenhouse gas are of primary importance to achieve the zero net global emissions urged by the Intergovernmental Panel on Climate Change in their last reports.

Magnesium oxide nanoparticles are promising catalysts thanks to the natural affinity of alkaline earth-oxides with  $CO_2$  (due to the presence of both acid and basic site on their surfaces), to the availability of magnesium (one of the most abundant element on earth) and to the low hazard nature of magnesium oxide. By adapting a procedure reported elsewhere [1], we obtained nanosized MgO, with an average crystallite size of 12 nm, by precipitation of  $Mg(NO_3)_2$  salt in basic aqueous conditions followed by calcination at 500 °C. The catalyst was used in the cycloaddition of  $CO_2$  to 2,3-epoxypropylbenzene to form the corresponding cyclic carbonate (4-benzyl-1,3dioxolan-2-one) under 5 bars of  $CO_2$ , at 150°C and without solvent. This reaction limits the produced waste: the heterogeneous catalyst can be easily isolated and recycled by thermal treatment, cycloadditions produce a pure product and no solvent is required.

We have here the first blocks of a valorisation pathway for CO<sub>2</sub> respecting the general principles of green chemistry. Optimisation is now necessary to show that this kind of reaction can be economically viable.

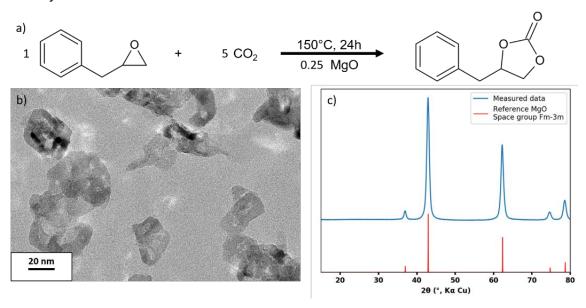


Figure 1: a) Cycloaddition of CO2 on 2,3-epoxypropylbenzene catalysed by nanosized MgO, b) TEM image of the MgO catalyst, c) XRD pattern of the MgO catalyst

[1]. Tu, M. & Davis, R. J. Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides over solid base catalysts. J. Catal. 199, 85–91 (2001)

#### Relations structure-activité de la zircone dans l'activation du CO<sub>2</sub>

Maxime RIVIERE,<sup>1</sup> Mathilde IACHELLA,<sup>1</sup> Rémi FAVRE,<sup>1</sup> Nathalie TANCHOUX<sup>1</sup> et Hugo PETITJEAN<sup>1</sup>

L'activation du  $CO_2$  est un défi scientifique qui, une fois surmonté, ouvrirait la voie à l'utilisation du  $CO_2$  comme réactif en  $C_1$  faiblement toxique. Dans ce projet fondamental, nous nous concentrons sur la compréhension de l'addition nucléophile  $(A_N)$  d'alcools sur le  $CO_2$  à l'aide d'un catalyseur hétérogène. Dans la littérature, les intermédiaires de réaction ont été mis en évidence par spectroscopie IR [1,2], mais le mécanisme catalytique n'est toujours pas clairement établi. Même pour la réaction modèle de synthèse du carbonate de diméthyle (DMC) à partir du  $CO_2$  et du méthanol (MeOH), la recherche de relations structure-activité est rendue difficile par la faible réactivité des catalyseurs et par leur complexité d'analyse in-situ (ex : cérines-zircones). Sur la base d'une précédente étude [3], nous proposons ici de contribuer à l'établissement d'une telle relation en étudiant un panel de catalyseurs de  $ZrO_2$  pure possédant des réactivités de surface différentes.

Deux familles de ZrO<sub>2</sub> ont été synthétisées : par reflux en présence d'urée (-UR) et par synthèse hydrothermale en autoclave (-AU). L'influence du solvant de rinçage (H<sub>2</sub>O et ROH) ainsi que de l'étape de séchage notamment par CO<sub>2</sub> supercritique a été étudiée et permis d'obtenir des ZrO<sub>2</sub> avec des porosités et des surfaces spécifiques variées. En effet, pour une méthode de synthèse permettant d'obtenir des zircones soit 100 % monoclinique, soit 100% quadratique après calcination à 600 et 700°C, le séchage par CO<sub>2</sub> supercritique conduit à augmenter le volume de pores total jusqu'à 0.42 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure 1) sans modifier la cristallinité ni le ratio de sites acidobasiques. Les sites acido-basiques de surface ont d'abord été analysés et quantifiés par désorption thermo-programmée (TPD) de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, montrant une proportion plus importante de sites basiques sur ZrO<sub>2</sub> monoclinique.

La réactivité des zircones synthétisées vis-à-vis du CO<sub>2</sub> et du méthanol a été caractérisée par spectroscopie infrarouge *in-situ*. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence d'espèces adsorbées différemment selon la phase cristalline. Les bandes IR caractéristiques de ces espèces ont été attribuées avec l'aide des fréquences IR calculées par modélisation DFT. Par ailleurs, le suivi de la désorption par chauffage sous vide a conduit à identifier les espèces les plus stables en surface de ZrO<sub>2</sub> monoclinique et quadratique. Enfin, la formation d'une espèce intermédiaire dans la synthèse de DMC a été observée suite à l'adsorption successive de CO<sub>2</sub> puis de MeOH (et vice-versa) sur ZrO<sub>2</sub>. Les proportions différentes des espèces selon le mode d'adsorption et la nature du catalyseur seront discutées.

Catalyseurs	S <sub>BET</sub>	V <sub>(pores)total</sub> / cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	DRX <sup>[1]</sup>		Total sites acides <sup>[2]</sup>		Total sites basiques [3]	
			monoclinique /%	quadratique /%	μmol.g <sup>-1</sup>	μmol.m <sup>-2</sup>	μmol.g <sup>-1</sup>	μmol.m <sup>-2</sup>
ZrO <sub>2</sub> -AU- <b>600</b> dryH <sub>2</sub> O	70	0,23	100 (8,5)	0	245	3,50	196	2,80
ZrO <sub>2</sub> -AU- <b>600</b> - 2-PrOH-sCO <sub>2</sub>	82	0,49	100 (8,3)	0	230	2,80	240	2,93
ZrO <sub>2</sub> -UR- <b>700</b> dryH <sub>2</sub> O	89	0,05	0	100 (5,4)	281	3,16	150	1,63
ZrO <sub>2</sub> -UR- <b>700</b> - 2PrOH-sCO <sub>2</sub>	162	0,42	0	100 (4,7)	475	2,90	169	1,10

m-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 37-1484) et t-ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 80-0965), entre parenthèses les tailles moyennes des cristallites à partir de l'équation de Scherrer. [2] mesuré par NH<sub>3</sub>-TPD. [3] mesuré par CO<sub>2</sub>-TPD.

Figure 1. Influence de la méthode de synthèse des zircones sur les propriétés texturales, après calcination à 600 et  $700^{\circ}$ C. AU : synthèse hydrothermale en autoclave, UR : reflux-urée, dryH<sub>2</sub>O : lavage H<sub>2</sub>O et séchage à l'étuve avant calcination, 2-PrOH-sCO<sub>2</sub> : lavage 2-PrOH et séchage par sCO<sub>2</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS-Univ Montpellier-ENSCM, Montpellier, France

<sup>[1]</sup> K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihori, K. Fujimoto, J. Catal. 192 (2000) 355-362.

<sup>[2]</sup> K. T. Jung, A.T. Bell, J. Catal. 204 (2001) 339-347.

<sup>[3]</sup> E. Wan, A. Travert, F. Quignard, D. Tichit, N. Tanchoux, H. Petitjean, ChemCatChem 9 (2017) 2358–2365.

## Développement de matériaux bifonctionnels pour la gazéification de biomasse intensifiée par la capture de CO<sub>2</sub>.

Arno LALAUT<sup>1,2</sup>, Claire COURSON<sup>1</sup>, Katia GALLUCCI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut de Chimie et procédé pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, ICPEES – UMR 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, FRANCE <sup>2</sup>Università 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

Le gaz de synthèse (CO +  $H_2$ ) produit par la vapogazéification de la biomasse contient aussi du  $CO_2$ , des hydrocarbures légers, de la vapeur d'eau, de l' $H_2S$  et des goudrons. L'association des propriétés catalytique et d'absorption dans un matériau bifonctionnel permet d'intensifier la production d' $H_2$  par vaporeformage (SR) des hydrocarbures légers et des goudrons, réaction du gaz à l'eau (WGS) et capture de  $CO_2$  et d' $H_2S$  dans un unique réacteur [1]. Un matériau bifonctionnel basé sur une structure hydrotalcite contenant des sites métalliques répond à ces critères pour le vaporeformage amélioré par absorption de  $CO_2$  (SESR). Les hydrotalcites, connues pour leur propriété d'absorption de  $CO_2$ , sont une classe d'hydroxydes double lamellaire (LDH) de formule générale [ $Mg_{(1-x)}AI_x(OH)_2$ ][ $CO_{3x/2}I_zH_2O$ . Cette structure peut être maintenue malgré l'échange d'anions et de cations [2]. La synthèse par co-précipitation avec un anion plus volumineux que le carbonate (oxalate ou stéarate) augmente l'espace inter-couche et donc l'accessibilité aux phases absorbantes et actives. De plus, la substitution partielle de Mg par Ca permet l'absorption de  $CO_2$  à une température adaptée au SR catalysé par le Ni ou le SR catalysé par le NI0 ou le SR0 ou le SR1 ou le SR2 ou le SR3 ou le SR3 ou le SR4 ou le SR4 ou le SR5 ou le SR6 ou le SR7 ou le SR8 ou le SR9 ou le SR9

Les LDH ont été synthétisés par co-précipitation à partir des nitrates métalliques et du carbonate (CO<sub>3</sub>) ou de l'oxalate (Ox) de sodium puis calcinés à  $500^{\circ}$ C. Pour un rapport (Mg+Ca)/Al = 3 constant, Ca substitue Mg tel que Mg/Ca/Al = 1.5/1.5/1 ou 1/2/1. Ni ou Fe (5, 10 ou  $20_{\text{wt}}$ %) est ajouté par imprégnation (IMP) des LDO ou inséré à la structure LDH par co-précipitation (OP) avant d'être calcinés à  $500^{\circ}$ C ou  $700^{\circ}$ C. Différentes techniques de caractérisation telles que DRX, MEB, ATG et TPR ont permis d'identifier la structure, la morphologie, la capacité et la stabilité d'absorption de CO<sub>2</sub> ainsi que la température de réduction et la réductibilité des phases d'oxydes métalliques.

Après calcination, les matériaux bifonctionnels, constitués des phases MgO (périclase) et CaO gardent une morphologie en *roses des sables* observée pour les LDH (Fig. 1).

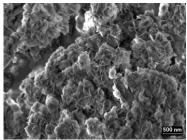
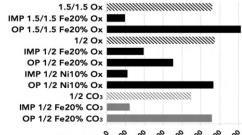


Figure 1 : Image MEB du matériau bifonctionnel OP1.5/1.5 Ni5% Ox.



Réductibilité (%)	IMP	OP
1.5/1.5 Ni10% Ox	102	60
1/2 Ni10% Ox	78	66
1.5/1.5 Fe10% Ox	-	44
1/2 Fe10% Ox	80	-
1.5/1.5 Fe20% Ox	-	41
1/2 Fe20% Ox	73	46

gco./100g CaO Optro program on the program of the p

bifonctionnels et des absorbants associés (ATG).

L'utilisation de l'Ox à la place du  $CO_3$  de sodium améliore l'accessibilité de  $CO_2$  aux sites CaO des absorbants. Cette propriété est réduite par l'imprégnation de la phase active mais maintenue voire améliorée lors de la synthèse OP (Fig. 2). Les matériaux bifonctionnels IMP présentent une température de réduction plus faible et une réductibilité plus élevée que les OP (Fig. 3). Un compromis entre les propriétés d'absorption et l'accessibilité à la phase active est donc nécessaire pour une activité et une stabilité en SESR. A  $600^{\circ}$ C, les matériaux bifonctionnels au Ni sont actifs et stables et la réduction du rapport Mg/Ca de 1.5/1.5 à 1/2, si elle réduit la stabilité de leur capacité d'absorption au cours des cycles, permet toutefois d'améliorer de 20% la production d' $H_2$ .

<sup>[1]</sup> I. Zamboni, M. Debal, M. Matt, C. Courson, et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 23(22) (2016) 22253.

<sup>[2]</sup> J. Wang, Y. Zhang, N. Altaf, et al., chapter I in Precombustion carbon oxide capture materials, Q. Wang (ed.) RSC 2018.