



## ARCUS E2D2

### Sujet de Thèse ARCUS E2D2 2017

**sélection de la thématique :** (cochez une ou plusieurs cases)

Sp1 « Ville, Aménagement et Développement Durable »:

Sp2 « Modélisation et Infrastructure pour l'Environnement »:

Sp3 « Expertise et Traitement en Environnement »:

Sp4 « Calcul Scientifique » :

**Partenaire proposant le Sujet :**

**Laboratoire d'accueil :** Laboratoire de Chimie et Laboratoire de Chemical Engineering

**Responsable(s) :** Dr. Samer Aouad et Dr. Jane Estephane

**Université d'accueil :** University of Balamand, Liban

**Partenaire potentiel pour la collaboration et la co-tutelle :**

- Si le partenaire n'est pas défini, veuillez sélectionner les partenaires potentiels :

FRANCE       LIBAN       MAROC       PALESTINE

- Si un partenaire est déjà identifié, veuillez compléter les informations suivantes (si disponible) :

**Laboratoire d'accueil :** Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant

**Responsable(s) :** Pr. Edmond Abi Aad et Dr. Cedric Gennequin

**Université d'accueil :** Université du Littoral Côte d'Opale

**Mots clés :** Nanoparticules, Métaux nobles, Métaux de transition, Bi-reformage, Méthane, Catalyseur

**Points particuliers :** (précisez les points particuliers que le candidat devra considérer, langue, compétences ....)

- Le/la candidat(e) doit avoir un Master II ou son équivalent en Chimie ou en Génie Chimique
- Avoir de l'expérience dans le domaine de la catalyse et la science des matériaux est un plus
- Une bonne maîtrise du français et de l'anglais



### TITRE DE LA THESE

Applications de nanoparticules à structure déterminée dans des réactions d'intérêts environnementaux

### SUJET DE LA THESE

**(Une page maximum)**

Dans ce projet, la synthèse contrôlée de nanoparticules métalliques (métaux nobles et/ou de transition) ayant des structures cristallines différentes sera envisagée pour leur utilisation dans des réactions d'intérêts environnementaux.

Plusieurs brevets récents [1-3] ciblant la préparation de nanoparticules de métaux ont été déposés. Nous envisageons profiter des dernières avancées dans le domaine de la synthèse de nanoparticules métalliques pour préparer des nouveaux catalyseurs performants dans différentes réactions catalytiques.

Dans la littérature [2-3], il a été démontré que la nature du précurseur métallique peut déterminer la structure cristalline des nanoparticules obtenues. Cela confère à ces dernières des propriétés catalytiques différentes. Par exemple, les nanoparticules de ruthénium ayant une structure cubique à faces centrées (Ru-fcc) sont beaucoup plus actives que celles ayant une structure hexagonale (Ru-hcp) dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Vu que le ruthénium est souvent utilisé en tant que phase active dans différentes réactions, nous envisageons la préparation des nanoparticules Ru-fcc et Ru-hcp et leur déposition sur différents supports de type oxydes (CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) afin d'évaluer leur activité catalytique. Plusieurs réactions (reformage à sec du méthane, vaporeformage du méthane, reformage combiné...) disponibles dans les laboratoires partenaires de ce projet seront conduites en présence de ces catalyseurs. Nous pensons qu'une bonne association entre les caractéristiques des nanoparticules (taille/structure/dispersion) avec celles des supports aboutira à un catalyseur universel « Goldilocks Heterogeneous Catalyst » qui sera un bon candidat pour une potentielle commercialisation industrielle.

D'autre part, une fois la technique de synthèse des nanoparticules à structure déterminée est maîtrisée, nous envisageons la préparation de nanoparticules de métaux de transition (Fe, Co, Cu, Ni,...) qui présentent un avantage de coût par rapport aux métaux nobles. Ces derniers seront testés dans les mêmes réactions et leurs activités catalytiques seront comparées à celles des catalyseurs à base de métaux nobles.

Les catalyseurs ayant montré les meilleures activités catalytiques seront par la suite caractérisés à l'aide de plusieurs techniques physico-chimiques disponibles à l'UCEIV de l'ULCO et aux laboratoires de Chimie et de Chemical Engineering à Balamand. Une fois le lien entre les caractéristiques intrinsèques du catalyseur (propriétés redox, de surface, acido-basiques et structure cristalline,...) et l'activité catalytique est établi, la méthode de préparation sera optimisée pour améliorer la performance des catalyseurs.

Finalement, la stabilité de ces derniers sera évaluée dans la réaction de reformage combiné du méthane (combined steam and dry reforming of methane ; CSDR) qui est, d'un point de vue industriel, plus intéressante que chaque réaction de reformage seule [4]. En effet, la CSDR produira un rapport H<sub>2</sub>/CO plus élevé qui est beaucoup plus économiquement profitable en vue de la production des hydrocarbures. Le problème de dépôt de coke qui est souvent inévitable lors de cette réaction sera évalué et le nombre de cycles de régénération des catalyseurs sera déterminé.

[1] Vanheusden et al., U.S. Patent 7,575,621 B2, 2009.

[2] Kitagawa et al., U.S. Patent 2014/0377126 A1, 2014.

[3] Harutyunyan et al., U.S. Patent 2016/0311028 A1, 2016.

[4] N. Kumar, A. Roy, Z. Wang, E.M. L'Abatte, D. Haynes, D. Shekhawat, J.J. Spivey, Appl. Catal. A 517, 2016,