

PROGRAMME DOCTORAL GENIE DES PROCEDES

Contrats Doctoraux Sorbonne Université de 36 mois débutant le 1^{er} octobre 2022

Intitulé du Projet de Recherche Doctoral :

Directeur (directrice) de thèse principal(e) (titulaire d'une HDR, dont le laboratoire a pour tutelle SU) :

NOM : LAUNAY

Prénom : Franck

Titre : Professeur

E-mail : franck.launay@sorbonne-universite.fr

Adresse professionnelle : (site, adresse, bât., bureau) : Campus Pierre et Marie Curie, Tour 43/53 étage 3, bureau 314

Unité de Recherche :

Intitulé et code (ex. UMR xxxx) : Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé :

Thématique de recherche :

Responsable d'équipe :

NOM :

Prénom :

Ecole Doctorale SU de rattachement de l'équipe & d'inscription du doctorant ou de la doctorante :

ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux

Doctorantes et doctorants encadrés par le directeur ou directrice de thèse :

(Préciser le nombre et l'année de première inscription en doctorat) : 0,5 (thèse en co-tutelle à compter de 2020)

Co-direction ou co-tutelle internationale (obligatoire):

Co-Directeur ou directrice de Thèse (titulaire d'une HDR ou équivalent si co-tutelle internationale) :

NOM : Galvez Parruca

Prénom : Elena

Titre : Maître de Conférences

E-mail : elena.galvez_parruca@sorbonne-universite.fr

Unité de Recherche :

Etablissement de rattachement : Sorbonne Université

Intitulé et Code (ex. UMR xxxx) : Institut Jean Le Rond d'Alembert, UMR 7190

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé : Combustion, Energies Propres et Turbulence

Thématique de recherche : Energies propres

Responsable d'équipe :

NOM : Vallet

Prénom : Isabelle

Ecole Doctorale de rattachement :

ED 391 - Sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique de Paris (SMAER)

Ou si ED non SU :

Doctorantes et doctorants encadrés par le co-directeur ou co-directrice de thèse :

(Préciser le nombre et l'année de première inscription en doctorat) :

Du dioxyde de carbone au lieu du dioxygène ou pour le suppléer dans des processus d'oxydation ménagée en milieu plasma ou non

L'utilisation du dioxyde de carbone en chimie n'est pas récente. Elle est au cœur de synthèses industrielles clés comme celle de l'urée, des carbonates organiques ou inorganiques ainsi que du gaz de synthèse et des composés dérivés (ex. méthanol). Cependant, le dioxyde de carbone est plus que jamais considéré comme une matière première d'avenir dans un contexte où l'industrie chimique souhaite se dégager de sa dépendance au pétrole, réduire ses consommations énergétiques et, surtout, participer à la lutte contre le réchauffement climatique. Les transformations visées supposent de travailler soit sans affecter le nombre d'oxydation du carbone (cas de l'urée, des carbonates), soit en le réduisant totalement ou partiellement, ce qui correspond à un challenge beaucoup plus important. De telles utilisations impliquent de se donner les moyens d'activer cette molécule réputée inerte en ayant recours à catalyse sous différentes formes et/ou à travailler sur des états particuliers de la molécule comme le plasma. Dans le cas présent, nous souhaitons utiliser le dioxyde de carbone comme oxydant dans des processus d'oxydation ménagée en solution [1]. Il s'agit en effet de remplacer le dioxygène (**stratégie « 100% CO₂ »**) ou de suppléer ce dernier (**stratégie « CO₂/O₂ »**) dans le cadre de processus d'époxydation des oléfines. Il est à noter que CO₂ a été employé comme oxydant à de multiples reprises dans d'autres contextes comme la déshydrogénation d'alcanes conduisant à des alcènes, du monoxyde de carbone et de l'eau moyennant l'utilisation de catalyseurs acido-basiques [2].

Pour rappel, les époxydes sont des composés intermédiaires d'intérêt en chimie (précurseurs de polymères, de composés pharmaceutiques et autres composés en chimie fine) en lien avec les nombreuses réactions permises par l'ouverture du cycle oxirane par différents types d'agents nucléophiles. En chimie, si l'on excepte le peroxyde d'hydrogène un réactif manufacturé, le dioxygène est l'oxydant le plus adapté pour synthétiser « proprement » des époxydes. Dans les faits, la synthèse d'un seul époxyde, l'oxyde d'éthylène (> 20 Mt/an dans le monde), utilise O₂ [3]. Toutes les autres, y compris, celle de l'oxyde de propylène ont recours à des oxydants qui sont, pour la plupart, des formes réduites de O₂ (peracides et hydroperoxydes) lesquelles présentent l'inconvénient de co-produire des déchets (acides carboxyliques et alcools). Pour être menés dans des conditions douces, les systèmes catalytiques d'époxydation par O₂ nécessitent l'utilisation de sources d'électrons et parfois de protons apportés par des composés sacrificiels (procédé Mukaiyama, utilisation de la Glucose oxydase pour produire H₂O₂ *in situ*) qui à leur tour donnent des co-produits (en général des acides carboxyliques) d'où un difficile affichage en chimie verte. Même si la température reste élevée (200-300°C), l'époxydation de l'éthylène par O₂ en présence de catalyseurs hétérogènes à base d'argent dont le bilan est : $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ satisfait davantage aux attentes d'une chimie durable [4]. Dans ce type de réaction, l'argent a pour rôle de favoriser la chimisorption dissociative de la molécule de O₂ et de permettre le transfert des atomes d'oxygène vers l'alcène. Seulement, dans les conditions mises en œuvre, ces atomes d'oxygène activés conduisent à des réactions d'oxydation parasites impliquant les autres atomes de carbone de l'alcène, conduisant ainsi à une combustion partielle (oxydation totale).

Un moyen de contrôler la réactivité de ces espèces de surfaces consiste à en produire en moindres quantités. Un certain nombre de particules métalliques permettent la chimisorption dissociative de CO₂ laquelle est un pré-requis, par exemple dans le cadre des réactions de reformage à sec du méthane [5]. Récemment, deux équipes ont fait l'hypothèse que des nanoparticules d'argent déposées sur des supports hybrides complexes (organo-silice incluant des bases de Schiff) pouvaient également dissocier CO₂ en CO + O* et prouvé l'époxydation du styrène en oxyde de styrène dans des conditions relativement douces [6]. Dans ce contexte, le support choisi par ces auteurs ne nous paraît pas crucial et surtout trop complexe. Dans la stratégie « 100% CO₂ » du présent projet, nous souhaitons nous inspirer de ces travaux précurseurs et optimiser la préparation des catalyseurs à base de nanoparticules supportées en misant sur la synthèse de colloïdes d'argent en vue de leur dépôt sur de la silice mésoporeuse selon une approche maîtrisée au LRS [7]. L'exposition de faces plus propices à

la chimisorption dissociative de CO₂ sera recherchée en nous focalisant sur la préparation de particules avec une morphologie contrôlée, l'argent faisant partie des métaux pour lesquels de nombreux exemples de synthèses de ce type ont été reportés [8]. Dans un second temps, l'introduction de sites basiques sur la silice pourra être considérée afin de favoriser l'adsorption de CO₂ à partir de sources diluées [9]. Les tests d'époxydation sont prévus en présence de ces catalyseurs sous pression de CO₂ au LRS mais également en ayant recours à une activation de CO₂ sous la forme de plasmas (assisté ou non par catalyse) pour réduire la consommation énergétique (abaisser la température et la pression) [10]. Un exemple de mise en œuvre assez simple et facilement transposable avec l'équipement disponible à St Cyr a été publié par R. Zhou et al [11]. L'application du plasma en mode DBD (Dielectric barrier discharge) sera retenue. Cette approche appliquée au CO₂ est maîtrisée par l'équipe de Saint-Cyr, notamment pour la réaction de valorisation de CO₂ par méthanation [12]. D'autres donneurs d'oxygène que O₂ ont déjà été utilisés [13] pour l'époxydation de l'éthylène en travaillant en mode plasma (DBD).

Une autre piste d'utilisation de CO₂ en catalyse d'oxydation explorée dans ce projet consistera à l'associer à O₂ (**stratégie « CO₂/O₂ »**) pour gagner en efficacité [14]. Cette association a comme premier mérite de diluer O₂ avec un gaz plus neutre que lui vis-à-vis de la matière organique d'où une diminution du risque de former des mélanges explosifs. Il ne s'agit pas là du seul avantage. En effet, à différentes reprises dans la littérature, des améliorations ont été évoquées mais pas toujours expliquées. C'est le cas par exemple de la synthèse d'acide para-téréphtalique par oxydation aérobie du p-xylène [2]. Certains auteurs ont évoqué la formation de peroxycarbonates *in situ*.

Références

- [1] M.B. Ansari, S.-E. Park, Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9419.
- [2] A. Burri, M.A. Hasib, Y.-H. Mo, B.M. Reddy, S.-E. Park, An efficient Cr-TUD-1 catalyst for oxidative dehydrogenation of propane to propylene with CO₂ as soft oxidant, *Catal. Lett.* 148 (2018) 576.
- [3] A.S. Sharma, V.S. Sharma, H. Kaur, R.S. Varma, Supported heterogeneous nanocatalysts in sustainable, selective and eco-friendly epoxidation of olefins, *Green Chem.* 22 (2020) 5902.
- [4] A. Blanckenberg, R. Malgas-Enus, Olefin epoxidation with metal-based nanocatalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 61 (2018) 27-83.
- [5] (a) M. Fvaro, H. Xiao, T. Cheng, W.A. Goddard III, J. Yano, E.J. Crumlin, Subsurface oxide plays a critical role in CO₂ activation by Cu (111) surfaces to form chemisorbed CO₂, the first step in reduction of CO₂, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 114 (2017) 6706. (b) B. Bartos, H.-J. Freund, H. Kühlenbeck, M. Neumann, H. Lindner, K. Müller, Adsorption and reaction of CO₂ and CO₂/O CO-adsorption on Ni (110): angle resolved photoemission (ARUPS) and electron energy loss (HREELS) studies, *Surf. Sci.* 179 (1987) 59. (c) U.J. Etim, C. Zhang, Z. Zhong, Impact of the Catalyst Structures on CO₂ Activation on Catalyst Surfaces, *Nanomaterials* 11 (2021) 3265.
- [6] S. Chatterjee, S. Das, P. Bhanja, Erakulan E. S., R. Thapa, S. Ruidas, S. Chongdar, S. Ray, A. [Bhaumik, Ag nanoparticles immobilized over highly porous crystalline organosilica for epoxidation of styrene using CO₂ as oxidant, *Journal of CO₂ Utilization* 55 (2022) 101843.
- [7] M. Boutros, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, L. Gengembre, P. Beaunier, A. Gédéon, F. Launay, A surfactant-assisted preparation of well dispersed rhodium nanoparticles within the mesopores of AISBA-15: characterization and use in catalysis, *Chem. Commun.* (2008) 2920.
- [8] Y. Xia, K.D. Gilroy, H.-C. Peng, X. Xia, Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 60.
- [9] X. Wang, Z. Liang, F. Zhang, L. Yang, S. Xu, Enhanced catalytic performances of Ag nanoparticles supported on layered double hydroxide for styrene epoxidation, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5899.
- [10] A. Bogaerts, G. Centi, Plasma Technology for CO₂ Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps, *Frontiers in Energy Research* 8 (2020) 111.
- [11] R. Zhou, R. Zhou, S. Wang, U.G. Mihiri Ekanayake, Z. Fang, P. J. Cullen, K. Bazaka, K. Ostrikov, Power-to-chemicals: Low-temperature plasma for lignin depolymerisation in ethanol, *Bioresource Technology* 318 (2020) 123917.
- [12] D. Wierzbicki, M.V. Moreno, S. Ognier, M. Motak, T. Grzybek, P. Da Costa, M.E. Galvez, Ni-Fe layered double hydroxide derived catalysts for non-plasma and DBD plasma-assisted CO₂ methanation, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 10423e10432.
- [13] T. Suttikul, S. Chavadej, Ethylene Epoxidation in a Low-Temperature Parallel Plate Dielectric Barrier Discharge System: Effect of Oxygen Source, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 12547.
- [14] A. Al Kahtani, N.A.Y. Abduh, A. Aouissi, Synergistic effect between CO₂ and H₂O₂ on ethylbenzene oxidation catalyzed by carbon supported heteropolyanion catalysts, *Green Process Synth.* 8 (2019) 85.

VALIDATION DE L'ECOLE DOCTORALE D'INSCRIPTION DU DOCTORANT :

Le porteur du projet envoie par email ce document complété (mais SANS VALIDATION DE L'ED) pour le 21 mars 2022.

- A claude.jolivalt@sorbonne-universite.fr et patrick.da_costa@sorbonne-universite.fr

- aux directeurs (directrices) du laboratoire de chacun des deux partenaires du projet de recherche doctoral