

Soutenance de thèse de Youssef BERRO

Elaboration de formulations catalytiques optimisées pour la valorisation de la biomasse par une approche combinée théorie/expérience

Titre anglais : Design of optimized catalysts for biomass upgrading using a theoretical/experimental approach
Ecole Doctorale : C2MP - CHIMIE MECANIQUE MATERIAUX PHYSIQUE
Spécialité : Chimie
Etablissement : Université de Lorraine
Unité de recherche : UMR 7019 - LPCT - Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques

Cette soutenance aura lieu Vendredi 22 Novembre 2019 à 14h00

Adresse de la soutenance : Faculté des Sciences et Technologies - Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-les-Nancy, France. - salle Amphitheatre 7

devant le jury composé de :

Sébastien LEBEGUE	Directeur de Recherche	Université de Lorraine, Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques - LPCT UMR 7019 CNRS	Directeur de thèse
Sébastien ROYER	Professeur	Université de Lille, Responsable d'équipe MATCAT (Unité de Catalyse et Chimie du Solide - UCCS UMR 8181 CNRS)	Rapporteur
Ahmed NAITABDI	Maître de Conférences	Sorbonne Université, Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement - LCPMR UMR 7614 CNRS	Rapporteur
Fouad EL HAJ HASSAN	Professeur	Université Libanaise, Directeur de la plateforme de recherche et d'analyse des sciences de l'environnement - PRASE, EDST.	CoDirecteur de thèse
Fawaz EL OMAR	Professeur	Université Libanaise, Doyen EDST	Examineur
Karine THOMAS	Maître de Conférences	Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Caen - Université de Caen Normandie, Laboratoire Catalyse & Spectrochimie - LCS UMR 6506 CNRS	Examineur
Emilie GAUDRY	Professeur	Université de Lorraine, Directrice Scientifique Mines Nancy (Institut Jean Lamour - IJL UMR 7198 CNRS)	Examineur

Résumé de la thèse en français :

La valorisation de la biomasse lignocellulosique est l'un des piliers de l'économie future. La pyrolyse de la lignine produit des bio-huiles à haute teneur d'oxygène (20 à 45%). Ces bio-huiles peuvent être valorisées par hydrodésoxygénation (HDO), un procédé thermo-catalytique sous pression d'H₂, pour obtenir des molécules non-oxygénés. Notre étude vise à élaborer de nouvelles formulations catalytiques pour l'HDO en combinant des calculs utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec des études expérimentales (synthèse, caractérisation et tests catalytiques). L'HDO peut se voir suivant deux voies: (i) l'hydrogénation du cycle aromatique avant la rupture de la liaison C-O (HYD) ou (ii) la

rupture directe de la liaison C-O - Désoxygénation directe (DDO). Le but de ce travail est de favoriser la voie DDO afin d'augmenter la production d'aromatiques et limiter la consommation d'H₂. La littérature montre que les catalyseurs Fe@silice sont potentiellement actifs et sélectifs (aromatiques) avec une désactivation moindre. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de catalyseurs métalliques Fe (ou bimétallique Fe-Cu) sur un support silice permettant une meilleure performance en HDO.

Les énergies d'adsorption du phénol et de molécules inhibitrices (CO et eau) sur différentes surfaces de silice amorphe et cristalline, ayant différentes densités et types de silanols, ont été obtenues par DFT. Trois modes d'interaction du phénol ont été étudiés : «O perpendiculaire», « π plat» et «O plat». Les surfaces cristallines favorisent préférentiellement la voie Hyd étant donné que l'interaction « π plat» domine. Sur la silice amorphe, des énergies d'adsorption plus élevées ont été trouvées pour le mode «O plat», et une interaction spécifique de 120 kJ/mol (avec une liaison C-Si et déformation du phénol) est observée sur les surfaces ayant 2 et 3,3 OH/nm². La compétition du CO est négligeable sur toutes les surfaces, ce qui rend la silice plus attractive que les catalyseurs sulfurés classiques. L'eau présente un effet inhibiteur sur les surfaces ayant une densité de silanol > 5 OH/nm². Par conséquent, ces résultats motivent la synthèse de catalyseurs sur silice avec une densité de silanol entre 2 et 4 OH/nm².

Des catalyseurs avec du fer (SAC) supportés par de la silice mésoporeuse ont été élaborés par sol-gel en utilisant des tensioactifs non-ioniques (P123) et métalliques (CTAF) comme agents porogènes. La distribution des atomes de fer dans les micelles mixtes P123/CTAF permet la dispersion fine de ces atomes sur les mésopores de la silice. Le rapport molaire P123/CTAF permet de contrôler la charge de fer, ainsi que les propriétés structurales de la silice. Par conséquent, différentes solutions micellaires ont été préparées et analysées (SANS, DLS, CMC, magnétique) afin de comprendre leur structuration en fonction de ce rapport. L'absence d'agrégats de fer a été confirmée par les mesures PDF, RMN, magnétiques, et par cartographie STEM. Les résultats expérimentaux et les calculs DFT ont confirmé que ces atomes sont principalement du Fe (III) à haut spin. Cette méthode augmente le nombre de sites actifs, ce qui améliore la performance catalytique. Cependant, les résultats des tests catalytiques n'ont pas été satisfaisants à cause de la difficulté de réduire le Fe (III).

Les catalyseurs métalliques (Fe et Cu) et bimétalliques (Fe-Cu) sur support de silice synthétisés par la méthode d'imprégnation et d'autres Fe élaborés selon la méthode de co-précipitation avec décomposition d'urée sous température permettant d'obtenir du Fe (II) ont été testés pour l'HDO du guaiacol. Fe-Cu/SiO₂ présente une meilleure performance (80 % conversion, 70% sélectivité en phénol) que le Fe/SiO₂, car l'incorporation de Cu facilite la réduction du fer. De même, le catalyseur synthétisée par décomposition d'urée est mieux en catalyse que celle par imprégnation car le fer est réduit plus facilement.

Résumé de la thèse en anglais:

Being a major source of renewable energy resources, lignocellulosic biomass valorization is one of the pillars of the future economy. The pyrolysis of lignin produces bio-oils with high oxygen content (20-45%) leading to bad efficiency when used as fuel. Therefore, those bio-oils must be upgraded to obtain oxygen-free molecules mainly by hydrodeoxygenation (HDO), a thermal catalytic process under H₂ pressure. We aim to elaborate new catalytic formulations for the HDO process by combining Density Functional Theory (DFT) calculations with experimental studies (synthesis, characterization, and catalytic tests). HDO includes two deoxygenation routes: (i) the hydrogenation of aromatic ring before C-O bond cleavage (HYD) or (ii) the direct C-O bond cleavage - Direct DeOxygenation (DDO). This investigation aims to promote the second route in order to increase the aromatics production under lower H₂ pressure. From literature review, Fe@silica shows a good activity and selectivity (toward aromatics) with less catalyst deactivation. Thus, we focus on designing silica-supported metallic Fe (or bimetallic Fe-Cu) catalysts with specific properties enabling a better performance.

The adsorption energies of phenol (as model molecule of bio-oils) and inhibiting molecules (CO and water) over different amorphous and crystalline silica surfaces, having various silanols densities and types, were computed by DFT. Three interaction modes for phenol were investigated: "perpendicular O-interaction", "flat π -interaction", and "flat O-interaction". Results show that crystalline surfaces promote more preferably the Hyd route as the "flat π -interaction" dominates. Over amorphous silica,

higher adsorption energies were found for the “flat O-interaction” mode, and a specific interaction of 120 kJ/mol (including a C-Si bond and phenol deformation) is observed over surfaces having 2 and 3.3 OH/nm². The CO competitive adsorption is negligible over all silica surfaces, which make them more attractive than conventional sulfide catalysts. Water shows an inhibiting effect for all surfaces having a silanol density > 5 OH/nm². Therefore, results motivate the synthesis of silica-supported catalysts with a silanol density between 2 and 4 OH/nm².

Single iron atom catalysts (SACs) supported on mesoporous silica were elaborated following the Sol-gel mechanism using non-ionic (P123) and metallo (CTAF) surfactants as porogens. The distribution of iron atoms within the mixed P123/CTAF micelles, serving as templates for the silica framework polymerization, allows the fine dispersion of those atoms on the silica mesopores. Tuning the P123/CTAF molar ratio enables to control the iron load, as well the silica structural properties.

Therefore, different micellar solutions were prepared and analyzed (SANS, DLS, CMC, magnetic) in order to understand their structuration depending on this ratio. The lack of iron clusters was confirmed by D-PDF, STEM mapping, magnetic and NMR measurements. Both experimental results and DFT calculations confirmed that those atoms are predominately Fe(III) with high spin. Obtaining single atoms increases the number of active sites, which improves the catalytic performance. However, catalytic tests results were unsatisfactory due to the difficulty of reducing those Fe(III) atoms into metallic iron.

Silica-supported metallic (Fe & Cu) and bimetallic (Fe-Cu) catalysts were synthesized by simple impregnation, and Fe catalysts were elaborated following the co-precipitation method with urea decomposition under heating enabling to obtain Fe(II) species. Catalysts were tested for guaiacol HDO conversion and results proved that Fe-Cu have a better performance (80% conversion, 70% phenol selectivity) than Fe catalysts as incorporating Cu facilitates the reduction of Fe species. Similarly, catalysts prepared by urea decomposition proved a better performance than those prepared by impregnation as iron species are more easily reduced.

Mots clés en français : Valorization de la Biomasse Lignocellulosique, Théorie fonctionnelle de la densité, Hydrodésoxygénation, Catalyseurs à atome isolée, Catalyseurs Fe@silice, Propriétés d'adsorption

Mots clés en anglais : Lignocellulosic Biomass Upgrading, Density Functional Theory DFT, HydroDeOxygenation HDO, Single Atom Catalysts, Fe@silica Catalysts, Adsorption Properties