



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 »: X

Sp4 « Calcul Scientifique » : X

Partenaire proposant le Sujet :

Laboratoire d'accueil : PhLAM (U. Lille 1) & UCEIV (ULCO)

Responsable(s) : Pr Sylvie Magnier (PhLAM, Lille 1) & Dr Cédric GENNEQUIN/Pr Edmond Abi-Aad (UCEIV, ULCO)

Université d'accueil : U. Lille 1 & ULCO

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 : Faculté des Sciences, Génie III, Département de Physique

Responsable(s) : Pr Fadia Taher & Dr Ziad Adem

Université d'accueil : Université Libanaise

Mots clés : : modélisation, expérience, environnement, énergie, spectroscopie

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

TITRE DE LA THESE

Description de la molécule de CO₂ par les méthodes ab-initio et valorisation énergétique expérimentale par voie catalytique

SUJET DE LA THESE

(Une page maximum)

Dans la transition énergétique du monde d'aujourd'hui vers les énergies durables, et biodégradables, l'hydrogène est considéré comme un vecteur d'énergie propre idéal pour le futur. Un des processus de production d'hydrogène très étudié actuellement est le reformage du méthane (1) qui en présence du dioxyde de carbone (reformage à sec) produit un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone (gaz de synthèse) [1-3] :



L'intérêt majeur du reformage à sec du méthane réside dans la production du gaz de synthèse (H₂ + CO) qui peut être utilisé en tant qu'énergie chimique. Le reformage du méthane par le dioxyde de carbone CO₂ est également intéressant du point de vue environnemental car il permet de diminuer les rejets de CH₄ et de CO₂ dans l'atmosphère, ces gaz participant à l'effet de serre et au réchauffement climatique.

Dans ce cadre, l'utilisation du dioxyde de carbone (CO₂) comme composant clé dans les transformations chimiques apparaît comme une alternative plus verte répondant en partie aux problèmes environnementaux actuels, ce qui suscite un intérêt croissant de la part des communautés scientifique et industrielle tant au niveau théorique, expérimental qu'économique.

Le développement des méthodologies de valorisation qui incorporent efficacement le CO₂ dans une ou plusieurs étapes pour produire des molécules à valeur ajoutée représenterait un gain significatif dans l'économie des procédés de production de l'énergie.

Toutefois, la réaction de reformage à sec (1) est fortement endothermique et les calculs thermodynamiques montrent que cette réaction, à pression atmosphérique, n'est pas spontanée en dessous de 630°C ($\Delta G > 0$) [4]. A haute température, là où elle est spontanée, plusieurs réactions peuvent se produire et avoir un impact significatif sur cette dernière. La présence d'un catalyseur s'avère alors nécessaire d'une part pour orienter préférentiellement certaines réactions par rapport à d'autres [1-3] et d'autre part pour activer le CO₂ et agir sur sa réactivité en présence du méthane [5-6].

Aussi, dans le but de comprendre les mécanismes liés à la réactivité de la molécule CO₂ et

d'interpréter les résultats expérimentaux et/ou de participer à la mise en œuvre expérimentale du processus, il est primordial de connaître la structure moléculaire de CO₂ et de ses composés tels que CO, CO₂⁺, CO₂⁻. A ce jour, il existe très peu d'études théoriques suffisamment précises et les données concernent essentiellement l'état fondamental et les premiers états excités de ces composés.

Le travail de thèse proposé comporte deux parties. La première concerne la description par les méthodes usuelles de chimie quantique (MOLPRO, GAUSSIAN), de la structure moléculaire des composés de CO₂ en vue de déterminer les meilleurs paramètres liés à leur valorisation physico-chimique (courbes d'énergie potentielle, moments dipolaires de transition, ...). Bien que linéaire dans son état fondamental, la spectroscopie de CO₂ s'avère complexe pour les états excités car elle nécessite une optimisation de la géométrie de la molécule et génère des difficultés dans la caractérisation spectroscopique de ses états liés à de faibles conditions d'absorption [7-9]. La deuxième partie du travail proposé est l'étude expérimentale de la réactivité du CO₂ en présence de CH₄ par voie catalytique où les résultats théoriques obtenus serviront à la mise en place de l'expérimentation.

L'ensemble des travaux menés sera effectué dans le cadre d'une co-tutelle de thèse entre l'Université Libanaise (Dr Z. Adem, Pr F. Taher) et l'Université du Littoral Côte d'Opale (Dr. C. Gennequin, Pr E. Abi-Aad (UCEIV)) en partenariat avec l'Université de Lille (Pr. Sylvie Magnier (PhLAM)).

Références bibliographiques sur le sujet :

- [1] M. Safariamin, L. H. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukaïs (2009) Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts, *Comptes Rendus Chimie*, 12, Issues 6–7, Pages 748-753
- [2] C. Gennequin, M. Safariamin, S. Siffert, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad (2011) CO₂ reforming of CH₄ over Co–Mg–Al mixed oxides prepared via hydrotalcite like precursors, *Catalysis Today*, 176, Issue 1, Pages 139-143
- [3] J. Estephane, S. Aouad, S. Hany, B. El Houry, C. Gennequin, H. El Zakhem, J. El Nakat, A. Aboukaïs, E. Abi Aad (2015) CO₂ reforming of methane over Ni–Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 40 issue 30, Pages 9201-9208
- [4] T.V. Choudhary, D.W. Goodman. s.l. : *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2000) Vol. 163, Page 9
- [5] J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, and K. Seshan, Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, W.N.D.E.I. Joe W. Hightower and T.B. Alexis, Editors. (1996) Elsevier Pages 463-472.
- [6] M.C. J. Bradford and M. A. Vannice, CO₂ Reforming of CH₄. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* (1999) 41(1) Pages 1-42.
- [7] Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002 Vol. 31, No. 3, Pages 749-767
- [8] GI Gellène *Chemical Physics Letters* 287 (1998) Pages 315-319
- [9] R. Polak , M. Hochlaf , M. Levinas , G. Chambaud , P. Rosmus, *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) Pages 447–456