



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **02 décembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur RUZZI Paolo**

Titre de la thèse : « *Développement de nouveaux catalyseurs bifonctionnel supportés pour la conversion sélective du CO₂ en hydrocarbures légers* »

Résumé



L'objectif de cette thèse était de préparer de nouveaux catalyseurs supportés à base de palladium pour la conversion directe du CO₂ avec du dihydrogène en hydrocarbures légers en présence de zéolithes. L'approche consiste à fonctionnaliser des oxydes déshydroxylés avec des complexes hétérobimétalliques à base de Pd et d'un métal promoteur (M) par voie chimie organométallique de surface. Après traitements thermiques (calcination, réduction) des matériaux présentant des phases d'alliages PdM supportées sur oxydes avec différents rapports Pd/M ont été obtenus. En effet, la formation de phases spécifiques avec une stoechiométrie des métaux Pd/M bien contrôlée a été rapportée dans la littérature comme étant fondamentale pour atteindre une sélectivité élevée en méthanol, intermédiaire pour l'obtention d'hydrocarbures légers. Cette nouvelle approche a d'abord été appliquée aux systèmes PdZn supportés sur différents oxydes (CeO₂, ZrO₂ et CeZrOx) puis étendue à d'autres précurseurs PdM (PdIn, PdCu et PdNi) pour étudier les effets du support et du second métal sur les performances du matériau catalytique (activité, sélectivité) lors de la conversion du CO₂ en présence de dihydrogène.

Les systèmes catalytiques obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques analytiques (EXAFS, XPS, DRIFT, HRTEM, EDX, XRD, adsorption de CO et analyse élémentaire). L'optimisation des propriétés catalytiques avec différents supports, promoteurs, rapports Pd/M, types de zéolithes et en variant les paramètres cinétiques et thermodynamiques a conduit à une meilleure compréhension de la réaction étudiée et a permis de développer des catalyseurs plus performants pour la conversion du CO₂ en hydrocarbures sur des systèmes catalytiques tandems.

En effet, le système catalytique formé de nanoparticules PdZn supportées sur ZnO/CeZrOx en tandem avec une SAPO-34 donne une conversion importante du CO₂ (24,5%) et une haute sélectivité globale en hydrocarbures de 80% (380 °C, 50 bars, 2000 ml/g/h). Les caractérisations par EXAFS, XRD, XPS et adsorption de CO ont permis de relier cette forte sélectivité à la formation d'un alliage PdZn (1:1) de type β1. Des résultats similaires ont été obtenus avec un système catalytique tandem utilisant l'Indium comme promoteur alors que ceux formés par les phases PdNi et PdCu supportées en présence de SAPO 34 donnent sélectivement du méthane. La même méthode a été étendue à l'immobilisation de nanoparticules PdZn directement sur la surface de zéotypes fonctionnalisés par de la zircone en utilisant une méthode sol-gel non hydrolytique (NHSG). Cela a permis d'obtenir des systèmes bi-fonctionnels prometteurs capables de convertir directement le CO₂ en hydrocarbures légers.

Mots clés: CTLO, hydrogénation, CO₂, catalyseur hétérobimétallique bifonctionnel, COMS, NHSG, hydrocarbures légers, RWGS, alliage PdM.