



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 janvier 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame BREDY Pauline**

Titre de la thèse : « *Elaboration de systèmes catalytiques en tandem pour la conversion du CO₂ en hydrocarbures* »



Résumé

L'hydrogénation directe du CO₂ avec de l'hydrogène vert (H₂) via une synthèse de Fischer-Tropsch modifiée (CO₂-FTS) représente une voie prometteuse pour la production de carburants synthétiques et ainsi contribuer aux objectifs climatiques. Ce procédé catalytique consiste en la combinaison en série de deux réactions, celle de la réaction inverse de conversion de gaz à l'eau (rWGS) produisant du CO suivi de celle de Fischer-Tropsch (FTS) qui convertit le CO en hydrocarbures. Il existe des catalyseurs très efficaces pour ces deux réactions qui opèrent dans des conditions optimales de pressions et températures différentes. L'intégration par juxtaposition en série de ces deux réactions catalytiques, facilement réalisable au niveau du procédé, est cependant pénalisée par la forte limitation thermodynamique de la première réaction de rWGS à faible température (< 300 °C).

L'objectif de cette thèse est de démontrer qu'il est possible de « déplacer » cet équilibre thermodynamique par la création d'une synergie avec la seconde réaction de FTS qui convertit le CO.

Au lieu d'opter pour l'étude de catalyseurs multifonctionnels pour lesquels les activités de rWGS et de FTS sont difficiles à découpler, notre démarche repose sur l'étude de systèmes de catalyseurs en tandem. Deux catalyseurs physiquement distincts, l'un dédié à la fonction rWGS et l'autre à la fonction FTS, seront ainsi associés au sein d'un même réacteur. L'enjeu est donc d'identifier un couple de catalyseurs capable d'être activé par le même prétraitement et de fonctionner dans les mêmes conditions réactionnelles avec des activités similaires et des sélectivités compatibles.

Dans ce contexte, nous avons étudié plusieurs systèmes tandem, suivant différentes configurations et utilisant un catalyseur à base de cuivre pour la fonction rWGS et des catalyseurs à base de cobalt ou de fer pour la fonction FTS. Pour faire face à la

problématique combinatoire du système étudié (configuration de remplissage, quantité respective de catalyseurs, conditions d'activation et de réaction), nous avons utilisé un banc de test haut-débit équipé de 16 réacteurs parallèles.

Les catalyseurs à base de cobalt ont été écartés comme des candidats appropriés pour ce couplage. Notre étude en spectroscopie operando (DRIFT) a révélé la nécessité d'une couverture importante en carbonyle de surface pour obtenir une sélectivité satisfaisante en hydrocarbure. Or, dans les conditions de couplage tandem, le CO₂ demeurant en fraction molaire majoritaire par rapport au CO, ne permet pas d'obtenir un niveau de couverture suffisant. Par contre, le système tandem Cu-ZnO/Al₂O₃ + Fe/TiO₂ en rapport 5:3 a permis de « déplacer » l'équilibre rWGS d'environ 30 %.

Ces résultats, appuyés par une modélisation cinétique, renforcent notre conviction que la création de systèmes catalytiques en tandem offre une voie prometteuse pour répondre aux besoins de diverses applications, et particulièrement ici au défi de la transformation durable du CO₂.

Mots clés : Hydrogénation du CO₂, Fischer-Tropsch, reverse Water-Gas-Shift, Système de catalyseurs en tandem, Expérimentation haut débit, étude DRIFTS operando, Carburant de synthèse, modélisation cinétique.