



Proposition de sujet de thèse pour financement par bourse de l'école doctorale année 2019-2020

Conversion photocatalytique de résidus aqueux de biomasse

Contexte

La réduction des émissions pour la protection de l'environnement et le souhait de trouver des alternatives durables aux carburants fossiles et à la pétrochimie classique poussent les scientifiques à développer de nouveaux procédés de conversion à partir de biomasse, notamment lignocellulosique et algale, et à valoriser tous les déchets dans un souci de faire des économies de carbone et d'énergie. Ce type de biomasse peut être valorisé de différentes façons en produits chimiques intermédiaires, matériaux ou carburants, et dans la plupart des cas une partie de la biomasse est obtenue sous forme de résidu aqueux. L'un des exemples est la liqueur noire des papetiers [1] qui contient 30 à 40% de lignine mais également des acides, des résidus d'hémicellulose et des composés inorganiques et qui est seulement brûlée pour apporter de l'énergie au procédé. Un autre exemple est l'effluent aqueux obtenu après liquéfaction hydrothermale de micro-algues (ou autre biomasse) [2] lors de leur conversion en bio-huiles. Ces effluents aqueux ne sont en général pas valorisés, or ils contiennent des quantités importantes de carbone et d'hydrogène. La production de carburants solaires (H_2 ou HC) repose sur le stockage d'énergie électromagnétique sous forme chimique [3]. Les réactions mises en jeu sont des réactions endergoniques à température ambiante. Un exemple est la déshydrogénation photocatalytique de l'isopropanol en acétone et H_2 à 20°C. Ce principe peut potentiellement être étendu en partant de tout type de composés oxygénés. Les études sont peu nombreuses mais la possibilité de transformer la lignine ou liqueur noire vers des hydrocarbures légers a été démontrée [4]. En conséquence, l'intérêt d'étudier ce type de processus en partant d'effluents organiques oxygénés non valorisés et de développer des photocatalyseurs performants et sélectifs pour ce type d'application représente un enjeu scientifique, environnemental et économique important.

Les objectifs de la thèse :

- Mettre au point les photocatalyseurs multifonctionnels (multi semiconducteurs et multi co-catalyseurs) adaptés et stables pour la production d'hydrogène à partir d'effluents aqueux et/ou de molécules modèles organiques
- Elucider les mécanismes réactionnels mis en jeu et identifier les produits
- Identifier les verrous physico-chimiques de ce type de réactions (pH, transmission lumière, ...) et proposer des solutions pour les lever

Pour réaliser ces objectifs, la thèse s'articulera autour des tâches suivantes:

- L'identification des molécules modèles cibles. Dans un effluent comme la liqueur noire différents types de molécules sont présents (composés phénoliques, acides carboxyliques...). Lors de la transformation photocatalytique initiée par les paires électron-trou photogénérées, certaines de ces molécules seront accepteurs des « trous », d'autres accepteurs d'électrons, pour des raisons à la fois thermodynamiques et cinétiques. Afin de comprendre la conversion photocatalytique du milieu complexe, des études parallèles sur des molécules représentatives seront menées. Il s'agit d'identifier ces types des molécules à la base de potentiels redox dans les conditions particulières de l'effluent (pH, présence des inorganiques).



- La préparation des photocatalyseurs et l'étude de leurs propriétés. La forte basicité et les hautes teneurs en espèces minérales font de la liqueur noire un milieu très particulier, dans lequel la stabilité et les performances de photocatalyseurs conventionnels n'est pas garantie. Si, en général, TiO_2 reste le semi-conducteur classique de ce type de processus, certaines formes de TiO_2 ou d'autres semi-conducteurs peuvent s'avérer avantageux dans ce milieu. De plus, la dégradation de la lignine introduit des questions sur les transferts de matière, d'adsorption et de transfert électronique. Le criblage de catalyseurs et l'optimisation des performances s'imposent donc pour un polymorphe de TiO_2 , des titanates ou des niobates lamellaires, ainsi que différents métaux comme co-catalyseurs (Pt, Au, Ni..).
- Tests photocatalytiques sur les molécules et les mélanges modèles ainsi que sur la liqueur noire ou autres effluents. Actuellement dans la littérature on peut trouver des nombreuses publications sur la production d'hydrogène photocatalytique utilisant des molécules modèles (alcools, amines, acide lactique...) mais peu d'exemples de travaux sur des effluents réels ou sur des mélanges de molécules. Nous allons étudier les produits des réactions individuelles pour comprendre ensuite l'interférence entre différents types de molécules afin de finalement passer à la conversion de l'effluent réel.
- Caractérisations des catalyseurs préparés avant/après test catalytique par microscopie électronique de haute résolution et techniques physiques (Surface BET, DRX, IR, Raman..) pour caractériser la composition, morphologie et comprendre l'évolution des solides dans le milieu photocatalytique.

Références

- [1] P. Bajpai, Properties, composition and analysis of Black Liquor, in Pulp and paper Industry, Chemical recovery 2017, 25-38
- [2] C. Gai et al., Biores. Tech. 184 (2015) 328-335.
- [3] V. Daskalaki, D. Kondarides, *Catal. Today*, 2009, 144, 75-80
- [4] E. Greenbaum, C. V. Tevault and C. Y. Ma, *Energy Fuels*, 1995, 9, 163-167.
- [5] L. I. Granone, F. Sieland, N. Zheng, R. Dillert and D. W. Bahnemann *Green Chem.*, 2018, 20, 1169-1192.

Début de la thèse: Octobre 2019

Lieu: Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256

Profil recherché: Université (Master II) ou Ecole d'ingénieur

Spécialisation : Catalyse/chimie physique, Bio-raffineries ou Génie des procédés

Financement: Bourse MESR, les candidats devront avoir obtenu d'excellents résultats pendant leur formation (Ecole, Licence, M1 et M2 avec mention, notes >10/20).

Contacts:

Pavel Afanasiev : pavel.afanasiev@ircelyon.univ-lyon1.fr

Eric Puzenat : eric.puzenat@ircelyon.univ-lyon1.fr

Dorothee Laurenti : Dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr