

LR4CU

LABORATOIRE DE RECHERCHE COMMUN « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium

Γ Β ∇ C Π

Propriétés des nitrures (UN_x) et des carbures (UC_x) d'uranium en catalyse hétérogène

Résumé :

Les nitrures et carbures d'uranium (UN_x et UC_x) présentent des propriétés permettant d'envisager leur utilisation pour la synthèse d'hydrocarbures simples par réduction du CO_2 et pour la synthèse de l'ammoniac. Le projet de thèse vise à évaluer la potentialité de carbures et de nitrures d'uranium comme catalyseurs de ces réactions de synthèse. L'étude portera sur l'optimisation de la réactivité de leur surface vis-à-vis du dihydrogène et/ou du dioxyde de carbone. La méthodologie s'inscrit dans une approche classique de science des matériaux visant une compréhension fine des mécanismes d'échange tant physique que chimique entre les gaz réactifs et la surface des composés. L'étude se focalisera sur la synthèse de poudre de carbures et de nitrures d'uranium comme matériaux modèles dont le comportement dans des conditions atmosphériques de référence sera analysé. Les caractérisations seront réalisées par le couplage d'investigations multi-échelles associant la diffraction, l'imagerie et la spectroscopie de surface, XPS principalement. L'équipe encadrante présente une expérience conséquente sur la synthèse de phases uranifères, leur caractérisation, la mise en forme des solides, y compris granulaires, et sur l'étude de réactions de catalyse hétérogène.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec Orano, leader européen du cycle du combustible nucléaire. La personne retenue intégrera le LR4CU, Laboratoire de Recherche Commun sur le Cycle du Combustible et la Chimie de l'Uranium associant Orano au CNRS, à Centrale Lille Institut et à l'Université de Lille.

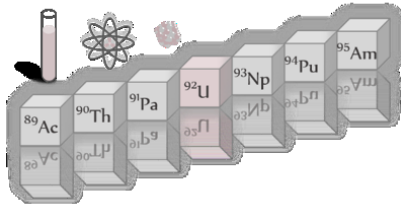
Sujet détaillé :

Actuellement, deux réactions intéressent particulièrement la communauté scientifique de la catalyse hétérogène: la conversion catalytique du CO_2 permettant la production de molécules à un carbone d'intérêt comme le méthane, le méthanol, et l'acide formique. Cette approche s'avère particulièrement attractive pour permettre une diminution des émissions anthropogéniques de ce gaz à effet de serre. Ainsi en milieu réducteur à haute température, le CO_2 devient ainsi un réactif à un carbone qui par hydrogénation (H_2) produit des molécules organiques simples (hydrocarbures ou molécules oxygénées), qui trouvent ensuite leur place dans la filière chimique classique. La seconde réaction particulièrement regardée est la réaction de synthèse de l'ammoniac (NH_3) à partir de diazote (N_2) et de dihydrogène (H_2). L'ammoniac est l'un des produits le plus important de l'industrie chimique. Sa production est estimée à ~174 millions de tonnes par an, dont 80% est absorbé uniquement par la préparation de fertilisants. La production de NH_3 est intimement liée à l'industrie agro-alimentaire, avec une augmentation annuelle de consommation estimée à 1.5% par an. A l'échelle industrielle, la production de NH_3 est effectuée par le procédé Haber-Bosch qui permet de convertir le N_2 et le H_2 en NH_3 en présence de catalyseurs à base de fer. Cependant, la réaction est conduite dans conditions réactionnelles extrêmes ($T > 450^\circ C$ et $P > 200$ bar) induisant une consommation excessive d'énergie : 2% de la production mondiale d'énergie, principalement d'origine fossile, est chaque année consommée pour la production de NH_3 .

Durant les cinq dernières années, de nombreuses études ont ainsi montré que des phases carbures et nitrures peuvent permettre la réalisation de ces deux réactions. Les carbures de molybdène (MoC_x) sont particulièrement efficaces pour la conversion catalytique du CO_2 en méthane et alcool. De la même manière, les MoC_x , mais également les nitrures de molybdène (MoN_x), se sont montrés particulièrement actifs pour la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir N_2 et de H_2 . Des performances améliorées ont ensuite été obtenues par dopage

LR4CU, Bâtiment C3, Université Lille 1, 59655 - Villeneuve d'Ascq Cedex, France





LR4CU

LABORATOIRE DE RECHERCHE COMMUN « Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium »

Γ Β † C Π

des phases initiales par des métaux de transition. Dans les deux cas, des diminutions sensibles de la température et de la pression nécessaires pour la réalisation de la réaction sont rapportées, ce qui permet des gains énergétiques significatifs au niveau du procédé tout en permettant d'obtenir des rendements supérieurs.

Des études récentes ont montré la capacité des phases base uranium pour activer ces réactions à des températures significativement inférieures à celles rencontrées sur les catalyseurs conventionnels.

L'objectif de ce projet, est donc d'étudier les performances des nitrures d'uranium (UN_x) et carbures d'uranium (UC_x) pour la synthèse de l'ammoniac et l'hydrogénation catalytique du CO₂ dans des conditions moins contraignantes que celles classiquement utilisées lors de l'utilisation de catalyseurs conventionnels. Ces phases offrent la possibilité d'opérer selon un mécanisme redox (Mars et van Krevelen) avec l'implication des atomes d'azote/de carbone du réseau dans le mécanisme réactionnel. Dans le cas particulier de la synthèse de l'ammoniac, cela permet de faciliter l'étape d'activation de N₂ qui est l'étape cinétiquement limitante dans la synthèse de NH₃ par la voie classique. Aussi, une étude fondamentale de compréhension des mécanismes diffusionnels et d'échanges au sein des différents sous-réseaux sera menée par des investigations multi-techniques associant diffraction, imagerie et spectroscopie et cela à différentes échelles y compris jusqu'à l'échelle atomique.

Compétences requises :

Le(la) candidat(e) sera titulaire d'un Master ou diplôme d'ingénieur (chimie, science des matériaux, ou génie chimique) et une forte motivation pour le travail expérimental. Il/elle doit être motivé(e) par la recherche fondamentale, bien organisé(e), méticuleux(se) et intéressé(e) par la chimie de l'état solide et les techniques de caractérisation et d'analyse. Une attention particulière sera accordée aux candidatures d'étudiant(e)s ayant une expérience pratique sur la synthèse de composés inorganiques et leur caractérisation. La personne retenue participera activement aux discussions et au travail du groupe mixte académique-industriel constitué autour de ce projet de recherche.

Informations pratiques :

Thèse de doctorat de l'Université de Lille.

Lieu : Campus scientifique de Villeneuve d'Ascq,

Nature du contrat : La thèse sera inscrite au programme de recherche commun du Laboratoire de recherche commun "Cycle du Combustible et Chimie de l'Uranium" (LR4CU) et donnera lieu à une embauche en CDD de 36 mois avec une rémunération sur la base d'une bourse de thèse ministérielle.

Candidature :

Les candidat(e)s doivent envoyer leur CV, une lettre de motivation, la copie de leur relevé de notes (même provisoires) de Master (1 et 2), et des lettres de recommandation ou le nom et le contact de personnes référentes aux encadrants de ce projet. Les candidatures sont ouvertes jusqu'au 28/05/2021

Encadrants universitaires :

Sébastien ROYER, Université de Lille/UCCS/MATCAT, sebastien.royer@univ-lille.fr, 03 20 43 69 54

Olivier TOUGAIT, Université de Lille/UCCS/LR4CU, olivier.tougait@univ-lille.fr, 03 20 43 40 13

LR4CU, Bâtiment C3, Université Lille 1, 59655 - Villeneuve d'Ascq Cedex, France

