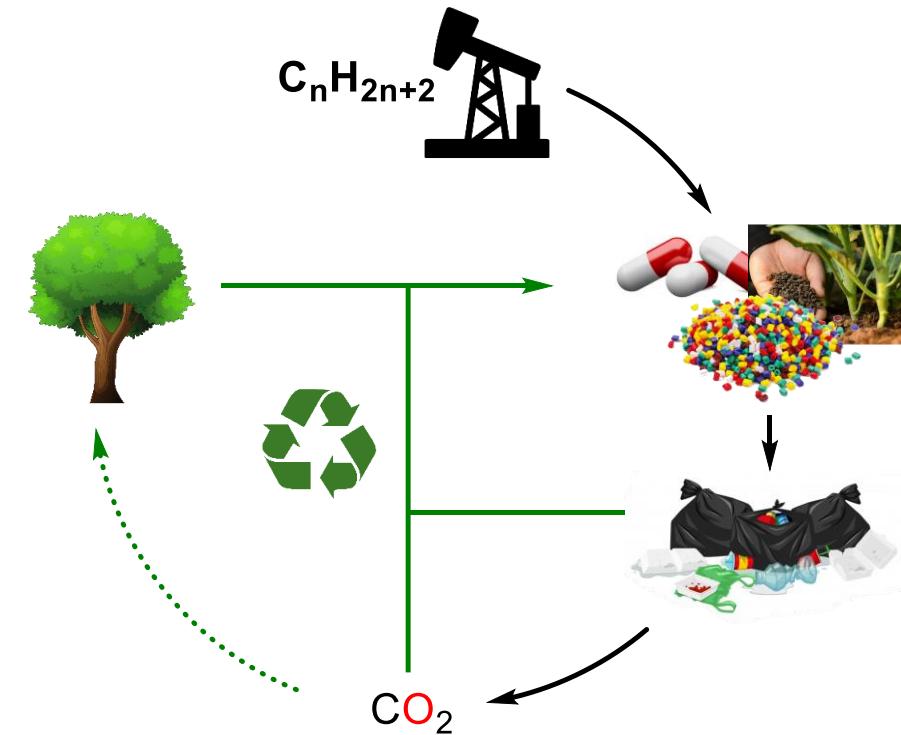
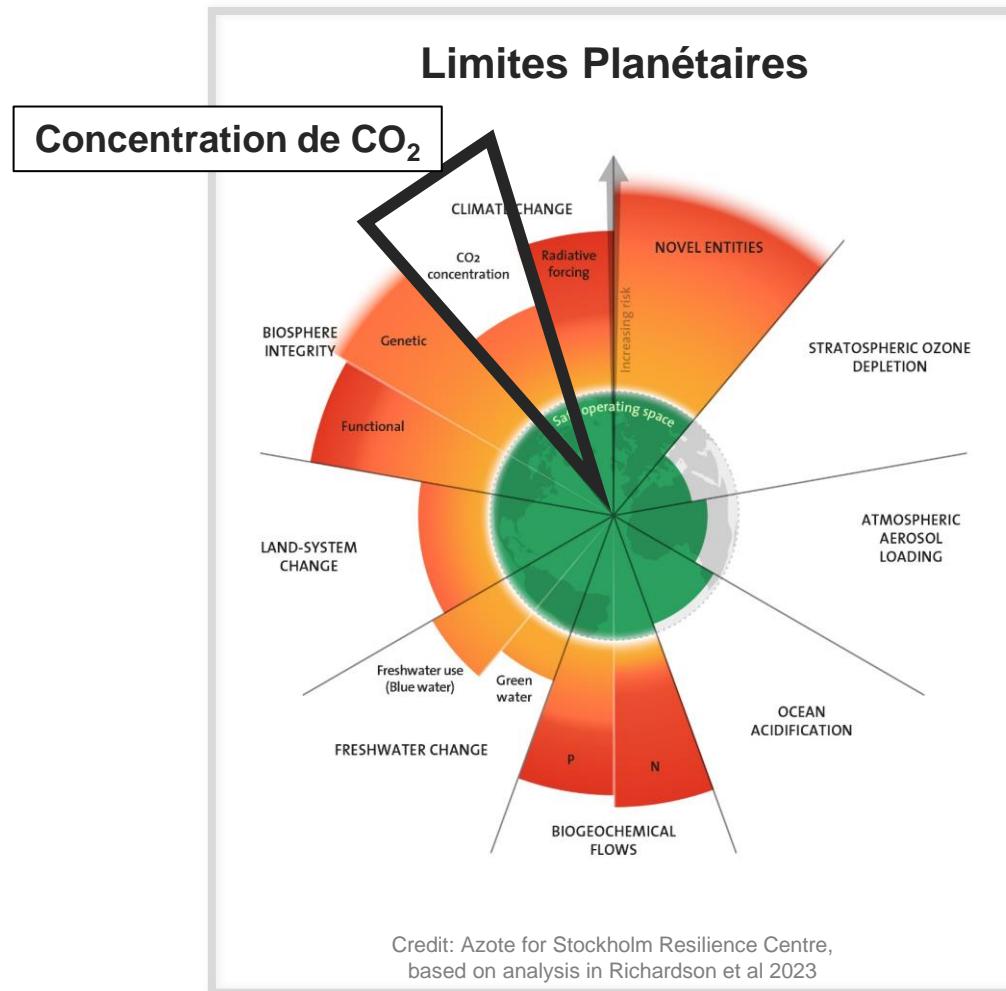


Du CO₂ aux composés d'intérêt : les molécules C1 comme intermédiaires pour une chimie décarbonée

Emmanuel Nicolas

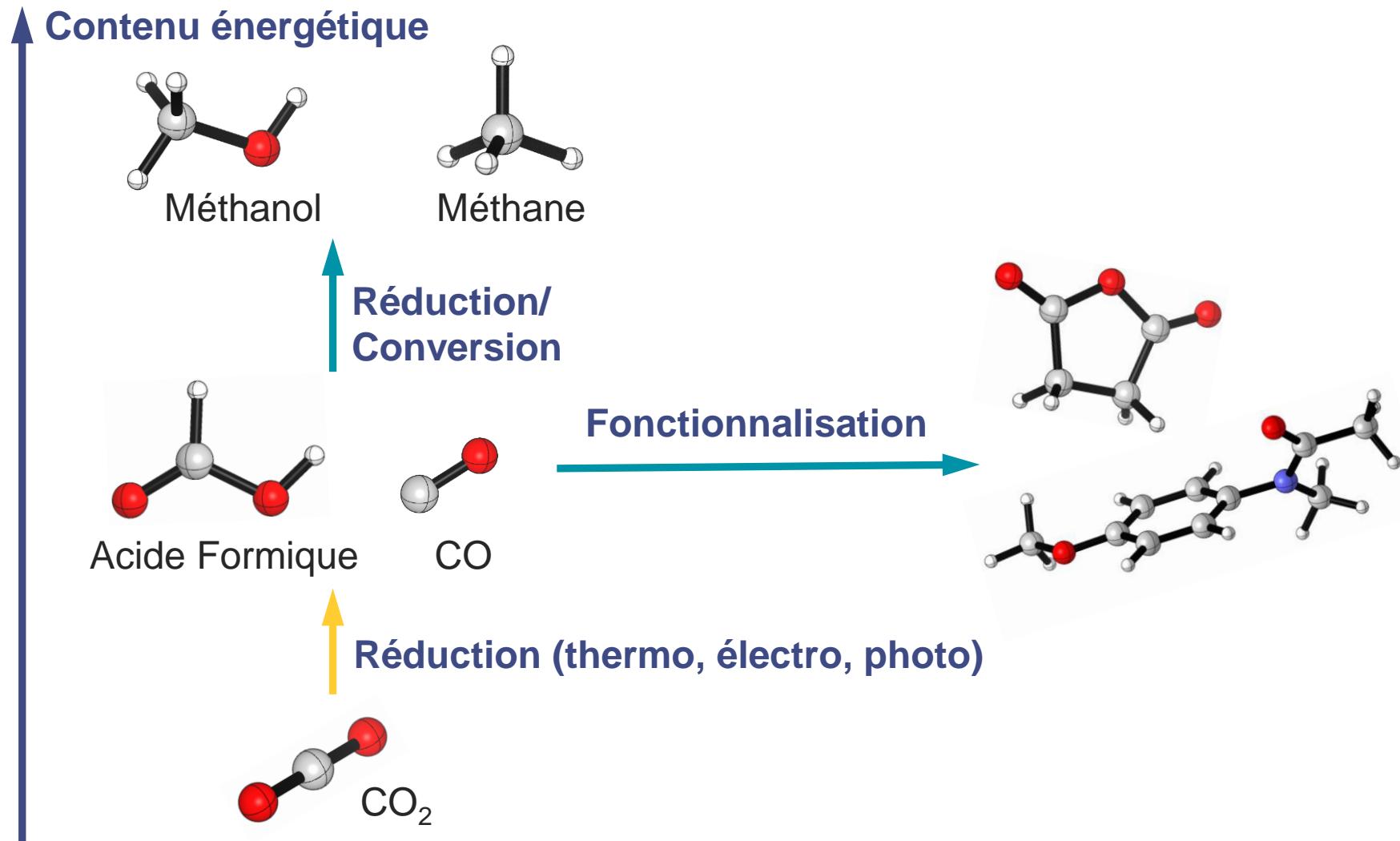
4 Décembre 2025

Fermeture du cycle du carbone et limites planétaires



La chimie du CO₂ et des molécules associées permet d'ouvrir des voies vers une économie circulaire

Les molécules C1: indispensables aux applications énergétiques, mais aussi des briques pour la chimie



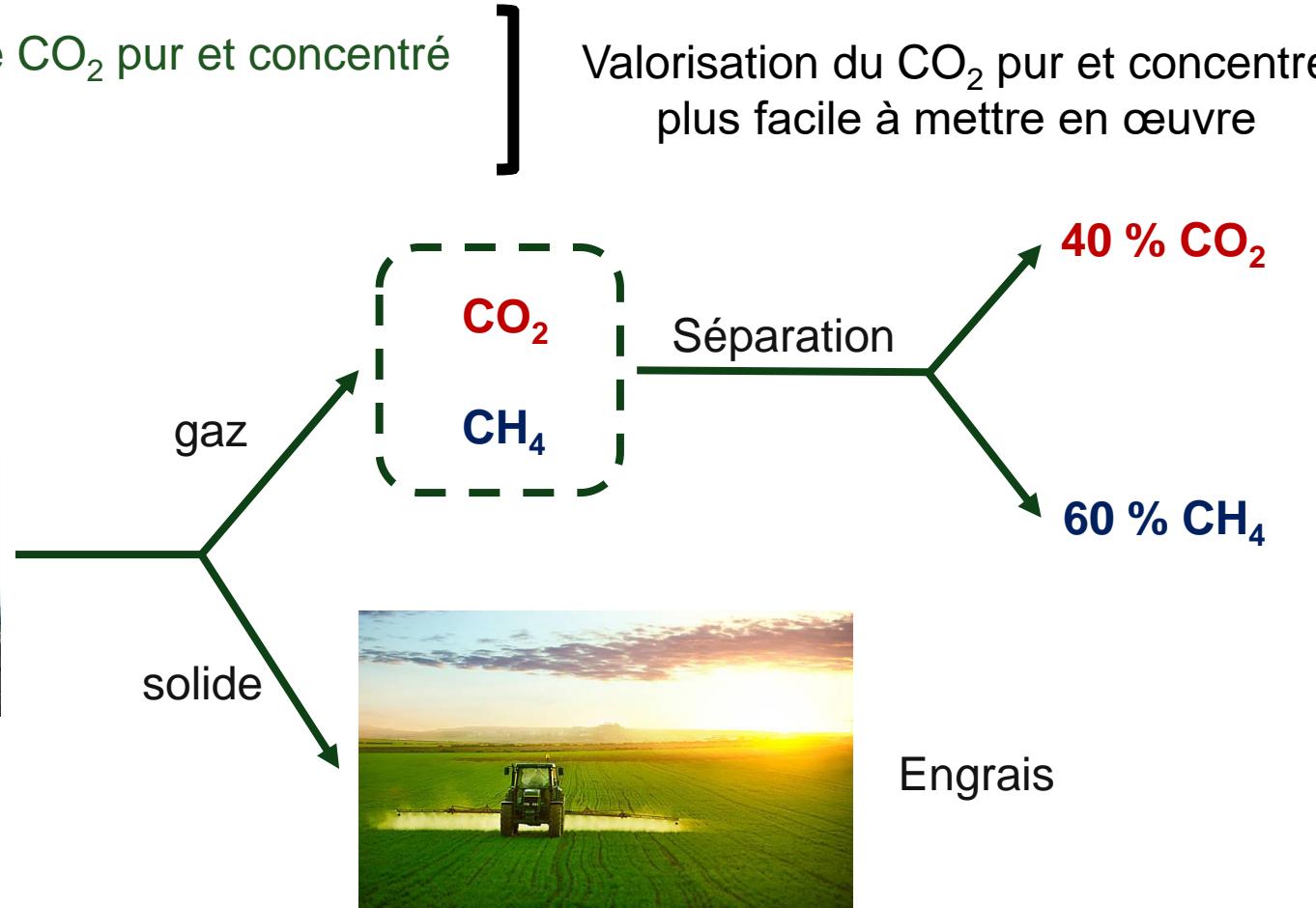
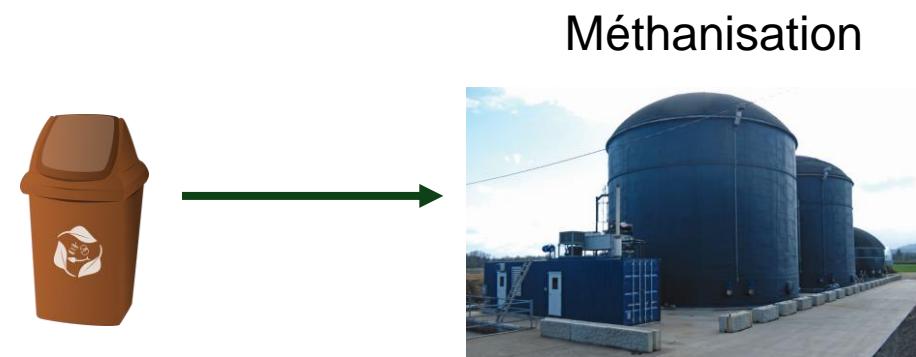
Valorisation du CO₂ dans l'industrie du traitement de l'eau

Deux principales sources de CO₂ :

- La digestion anaérobique → Flux de CO₂ pur et concentré
- L'incinération → Flux de CO₂ dilué

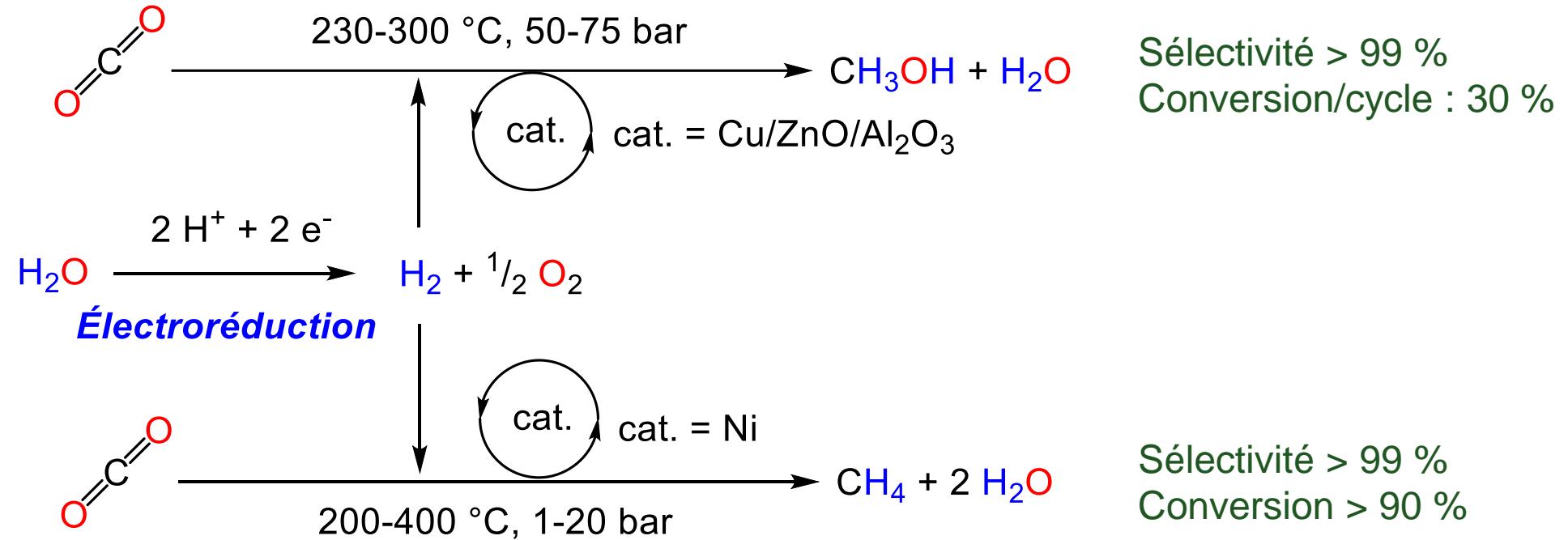


Valorisation du CO₂ pur et concentré plus facile à mettre en œuvre



Conversion chimique du CO₂ en méthanol et méthane : l'hydrogénéation comme seul procédé industriel mature

Industriellement, l'hydrogénéation par catalyse hétérogène est privilégiée :



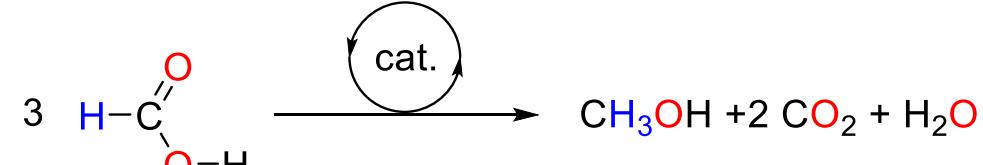
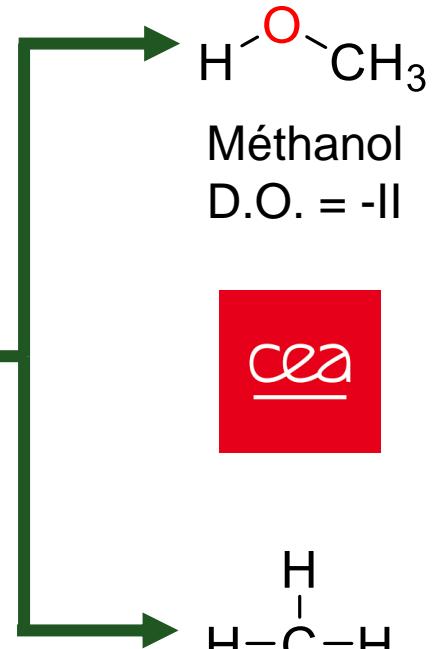
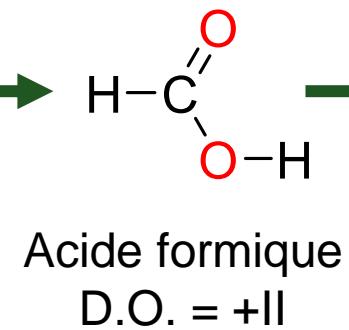
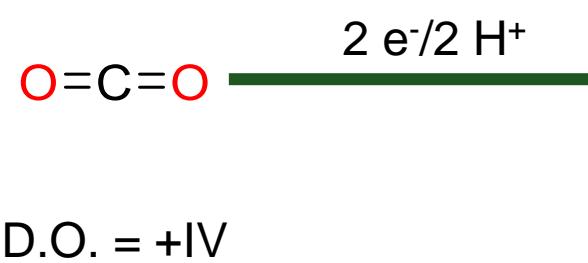
Ces procédés nécessitent la production et la consommation de dihydrogène

M. Behrens et al., 10.1126/science.1219831 ; Pham, C. et al. Environ. Chem. Lett. 2022, 20 (6), 3613–3630. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01483-0> ; Liu, Z et al. Chem. Eng. Sci. 2023, 274, 118692. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118692> ; Gao, X et al. Catal. Today 2022, 402, 88–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.017>.

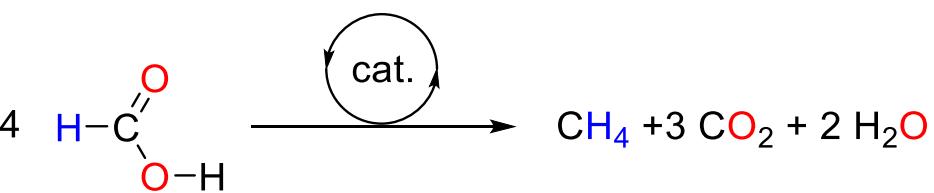
L'acide formique comme relai vers le méthanol/méthane



COLLÈGE
DE FRANCE
1530



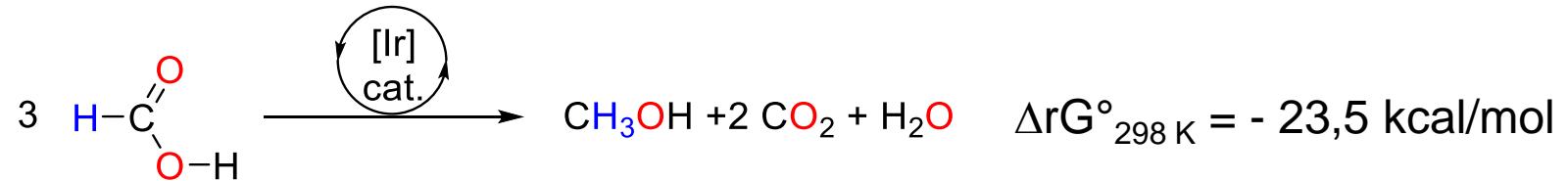
Solvant aqueux ou organique



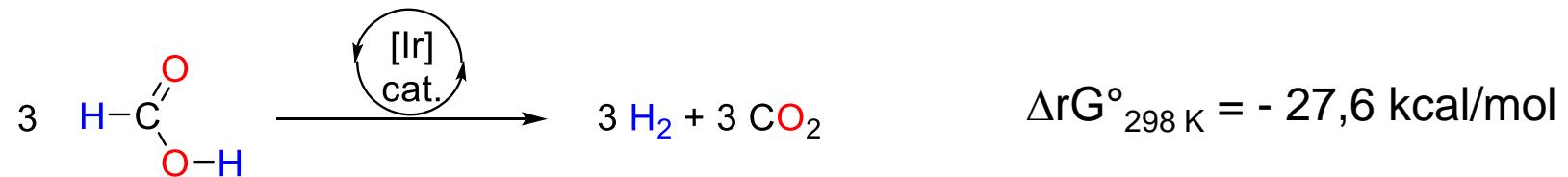
Aucune littérature !

La dismutation de l'acide formique pose un défi catalytique

Dismutation de l'acide formique en méthanol

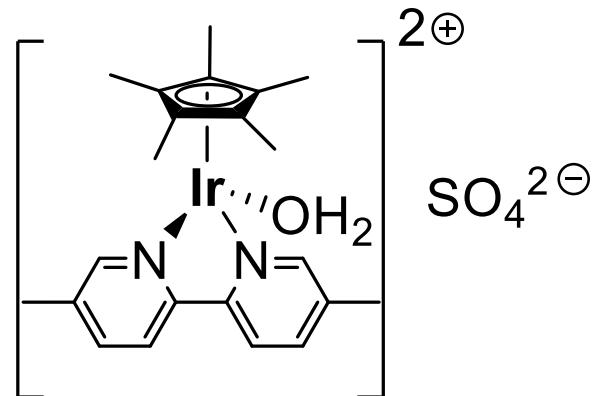


Déshydrogénération de l'acide formique en CO_2/H_2



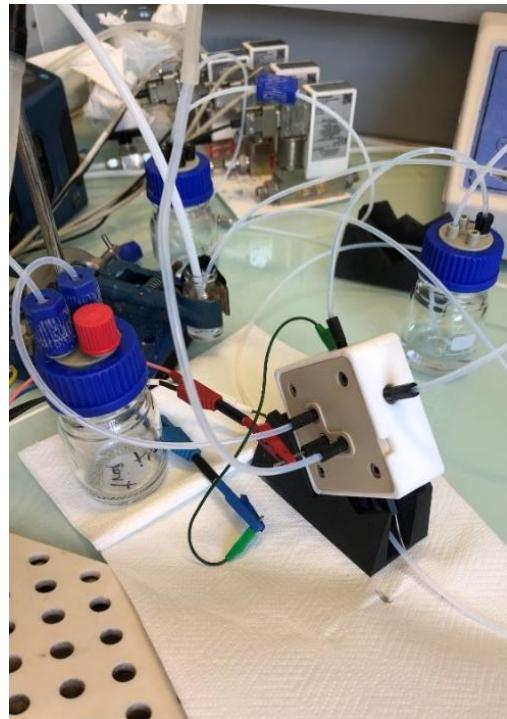
Thermodynamique et cinétique sont défavorables à la dismutation: un système catalytique est nécessaire

Adaptation du système: de haute concentration en AF vers basse concentration.



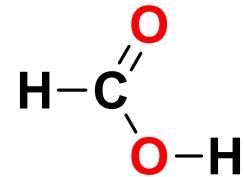
Couplages électro-thermocatalytiques en milieux acide et basique

Cellule en flux



Électrolyse basique CO_2

H_2O , 1 M KOH,
cat. D-Bi/GDE



1,05 M HCOOK
pH = 10,5
EF = 90 %

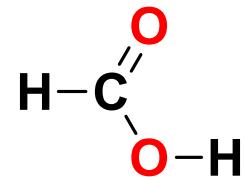
- 1) Acidification
- 2) Centrifugation
- 3) Réaction

Ir cat. (1 mol%), 25 bar H_2 ,
5 jours, 30 °C, 4 mL



Électrolyse acide CO_2

H_2O , 0,1 M H_2SO_4 ,
2 M Cs_2SO_4 ,
cat. D-Bi/Cu-PTFE



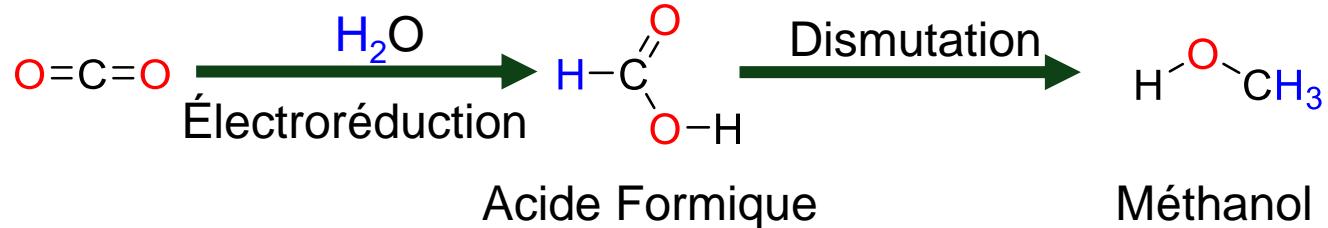
0,8 M HCOOH
pH = 3,5
EF = 30 %

- 1) Acidification
- 2) Réaction

Ir cat. (1 mol%), 25 bar H_2 ,
6 jours, 30 °C, 4 mL



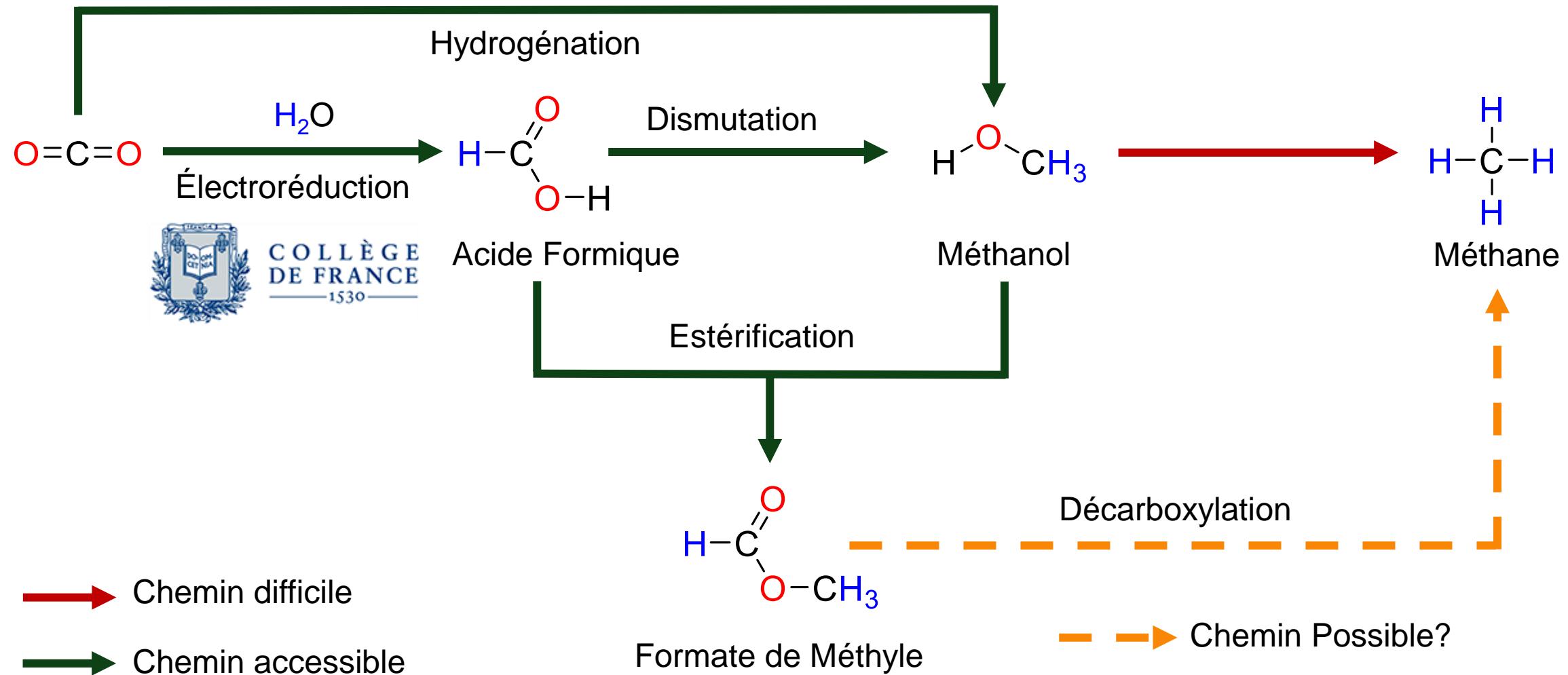
Résultats des dismutations d'AF issu de l'électrolyse du CO₂



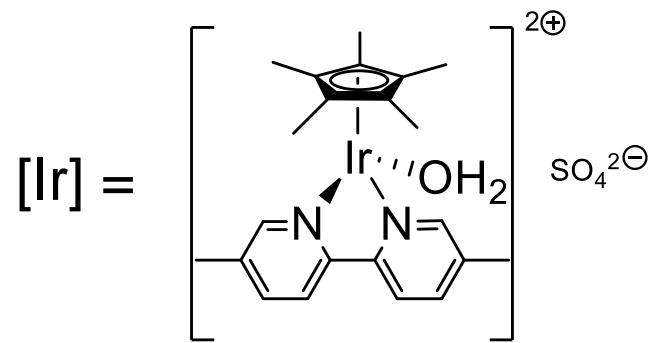
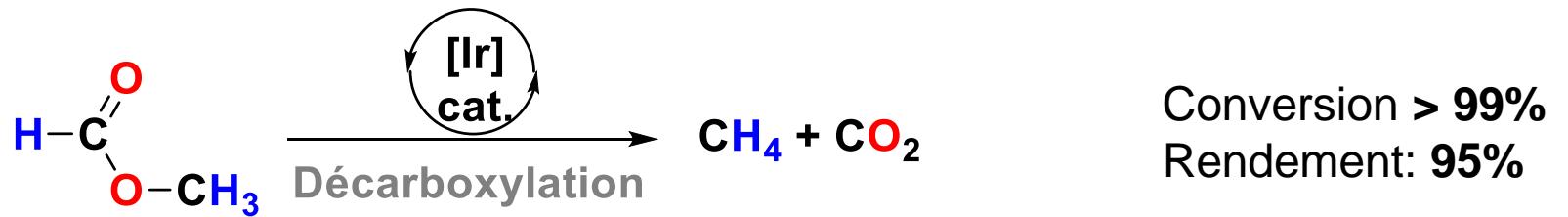
Entrée	Électrolyse	Durée (j)	Rendement dismutation (%)	Sélectivité dismutation (%)	Conversion AF (%)
1	Basique	5	39	90	43
2	Basique	5	39	> 99	39
3	Basique	17	72	90	80
4 ^a	Acide	6	37	98	38

Sélectivités > 90 % pour les couplages à partir d'électrolyse basique (Entrées 1 à 3) et acide (Entrée 4)

Peut-on aller jusqu'au méthane?



Le formiate de méthyle peut être décarboxylé en méthane



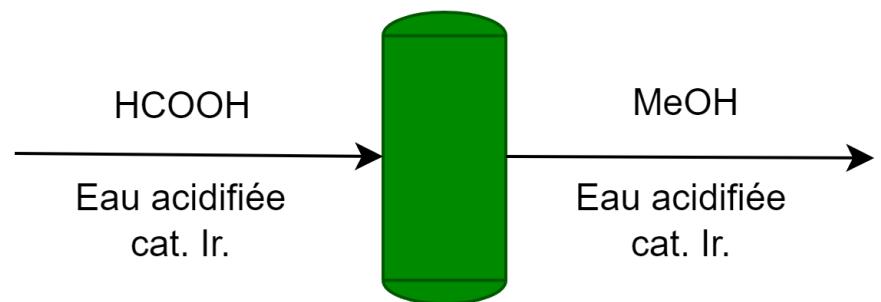
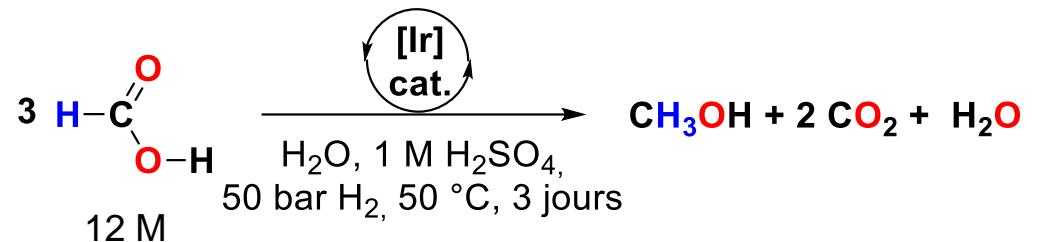
Conditions de réaction

- 3.4 M MeOCHO
- 10 mol% LiI
- 0.5 mol% $[\text{Ir}]$

- 160°C
- THF
- 3 jours

De l'acide formique au méthane

Dismutation de l'acide formique

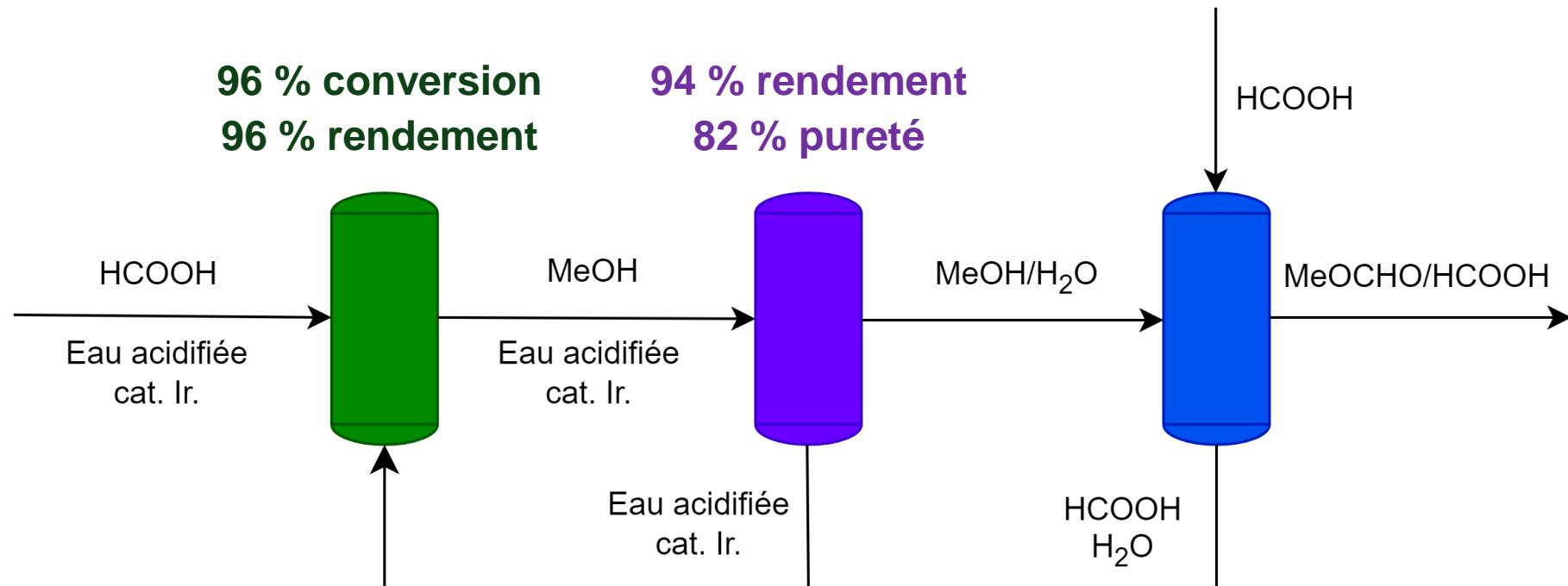


96 % conversion

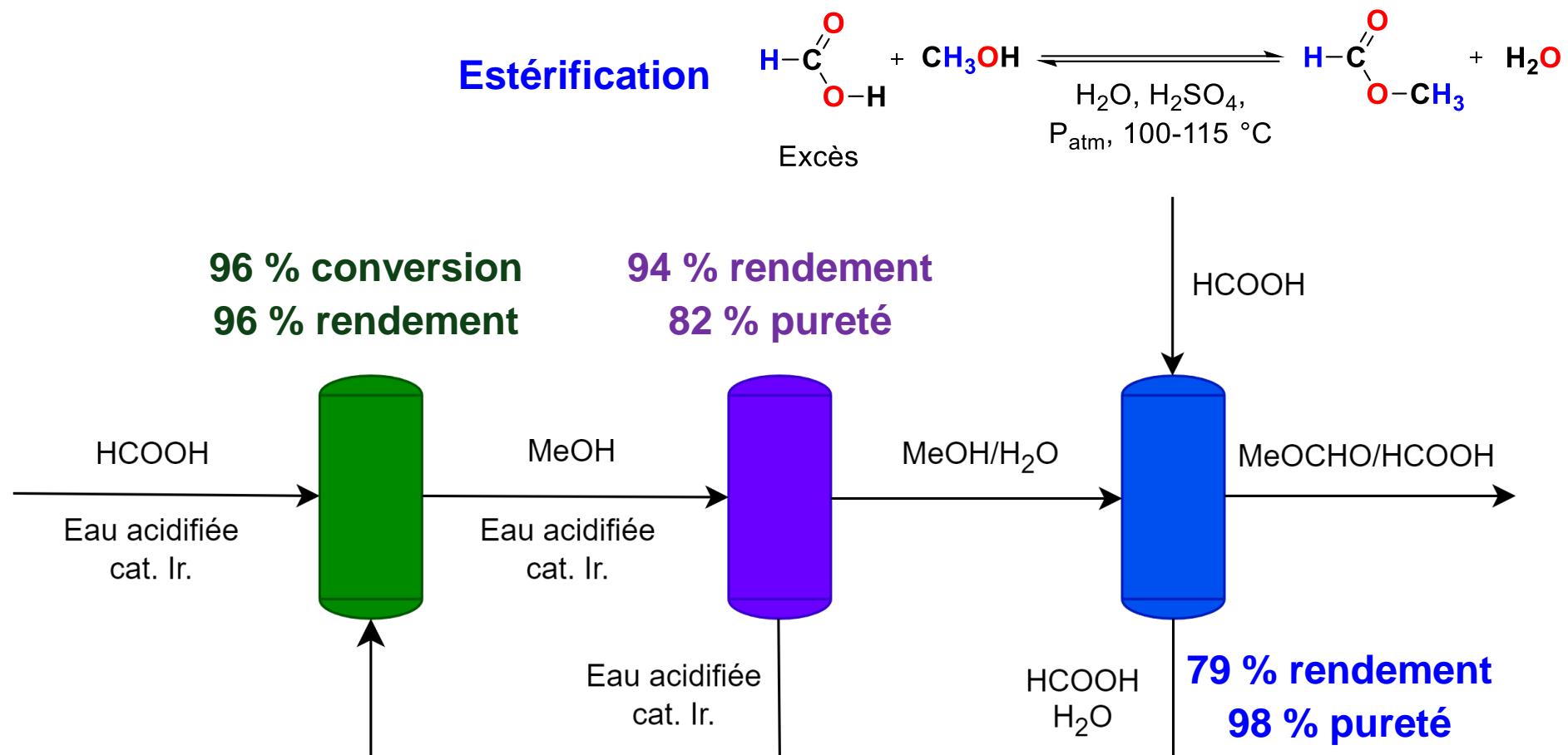
96 % rendement

De l'acide formique au méthane

La distillation du méthanol dans l'eau acide permet la séparation du produit et du catalyseur à l'iridium et résout les pertes d'acide formique lors de l'estérification



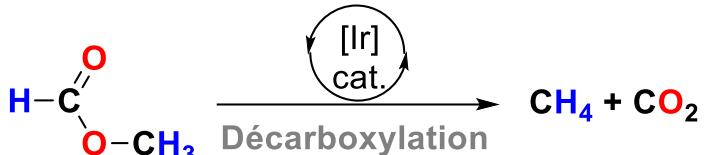
De l'acide formique au méthane



De l'acide formique au méthane

Bilan global de 65 %

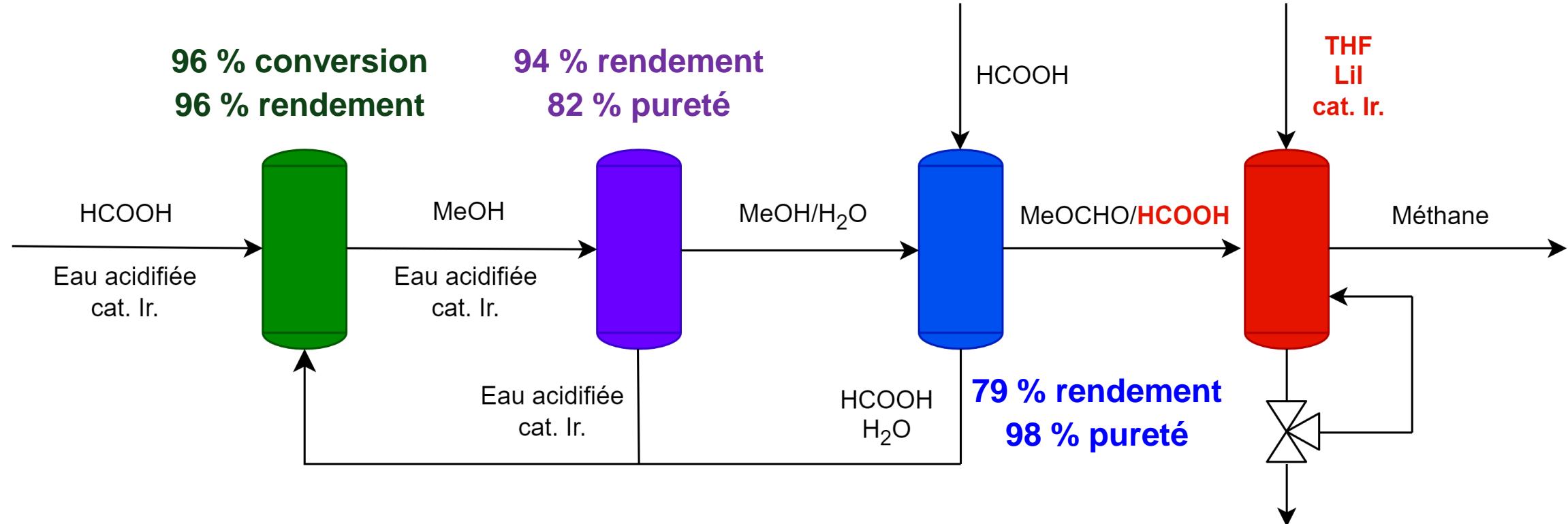
Décarboxylation



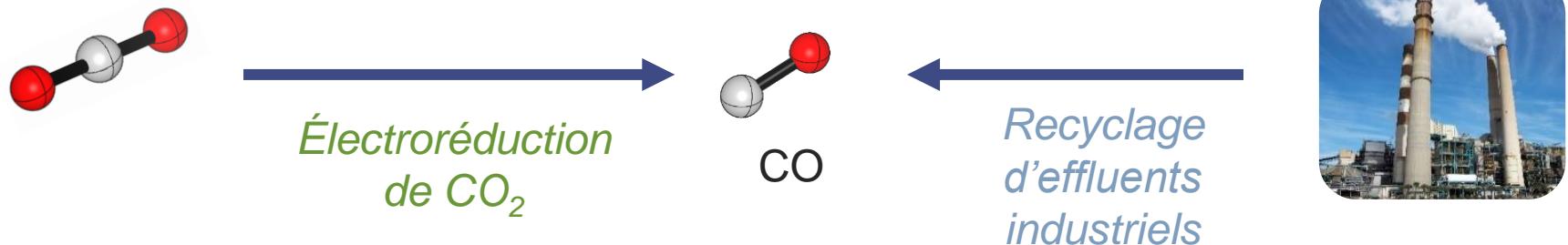
100 % conversion
93 % rendement

96 % conversion
96 % rendement

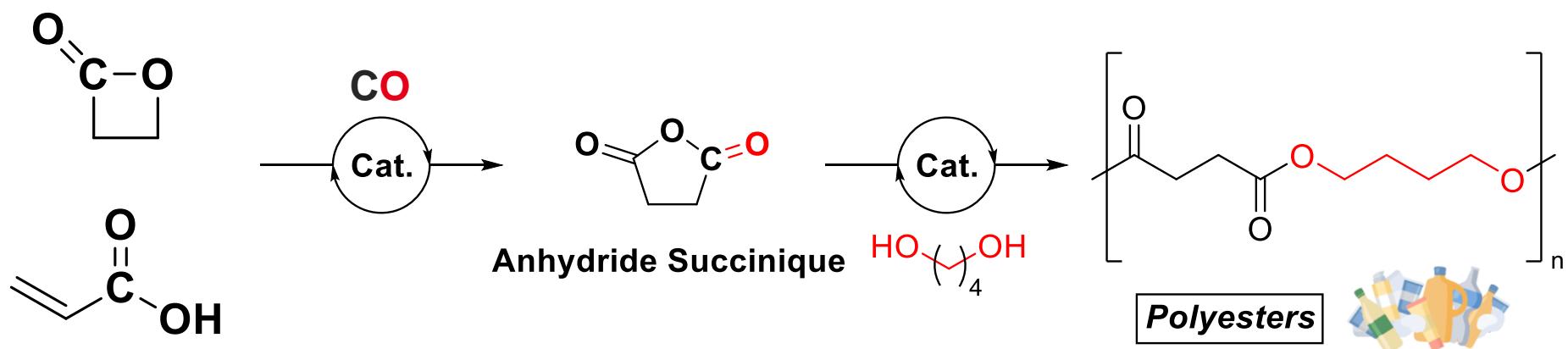
94 % rendement
82 % pureté



Une autre molécule: le CO

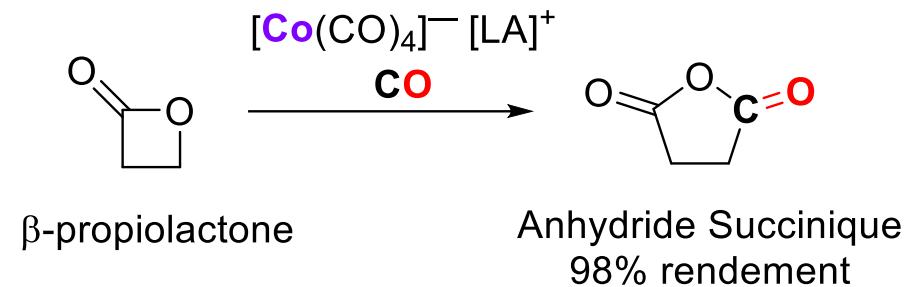


- **Cible : un monomère utilisable pour la synthèse de polyesters, synthétisable par carbonylation**

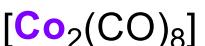


Un système catalytique simplifié

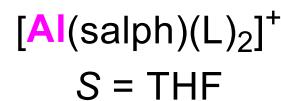
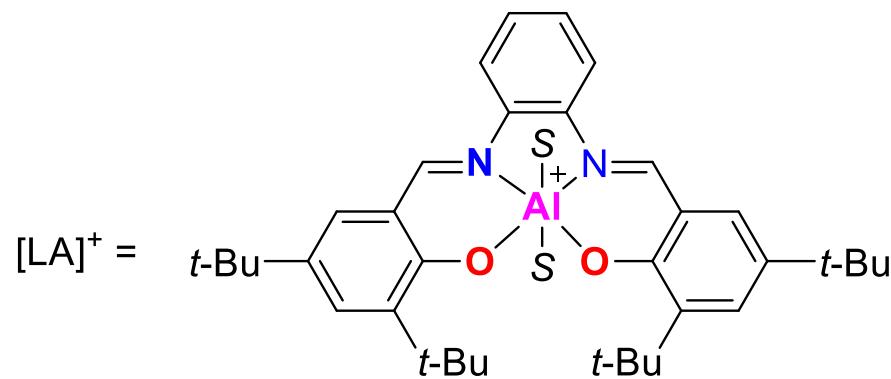
Coates et al., 2004



Nos Travaux



- Précurseur de cobalt commercial

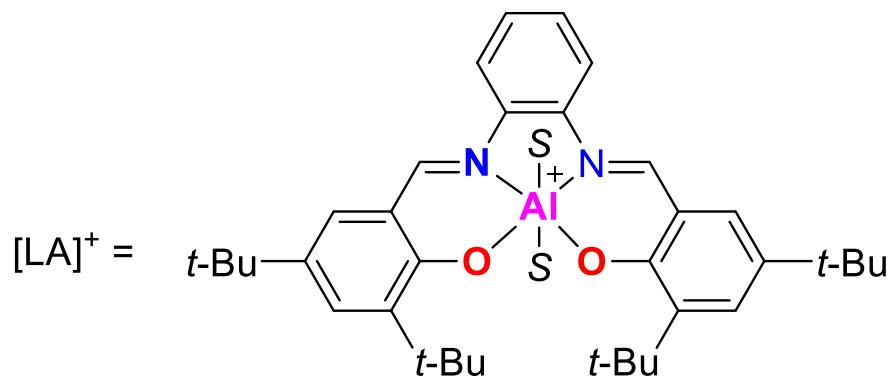
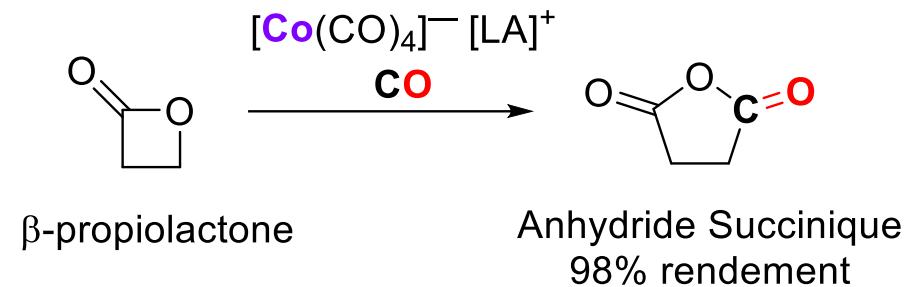


- Comment simplifier ce système?



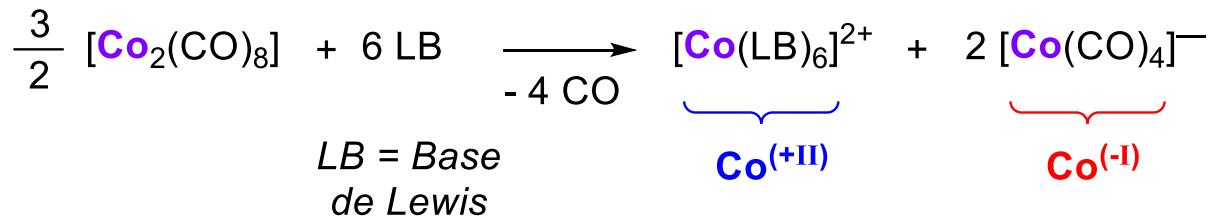
Un système catalytique simplifié

Coates et al., 2004



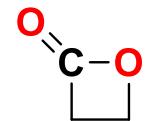
- Comment simplifier ce système?

Nos Travaux

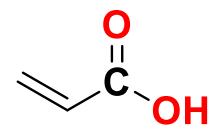


Précéditeur de cobalt commercial
Est-ce que le $\text{Co}^{(+\text{II})}$ peut servir d'acide de Lewis?

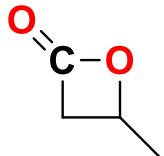
- Application:



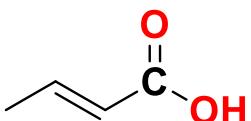
$\beta\text{-propiolactone}$



acide acrylique



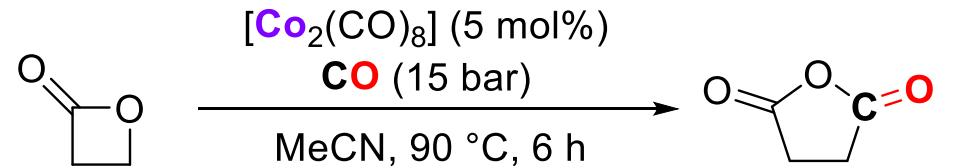
$\beta\text{-butyrolactone}$



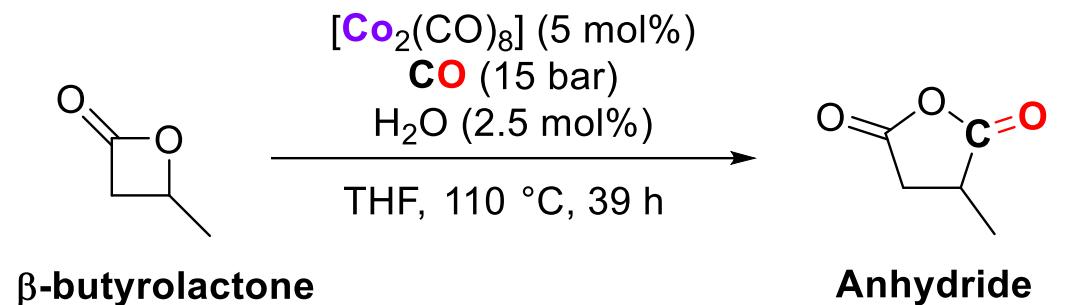
acide crotonique

Carbonylations avec $[\text{Co}(\text{LB})_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Lactones

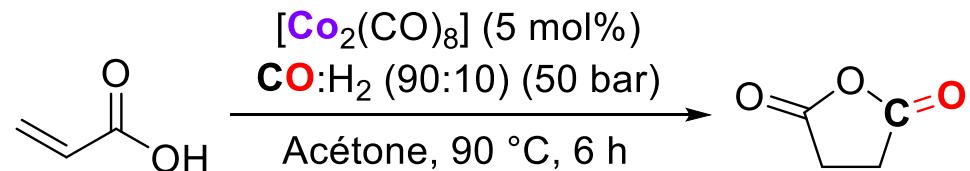


rendement: 99%

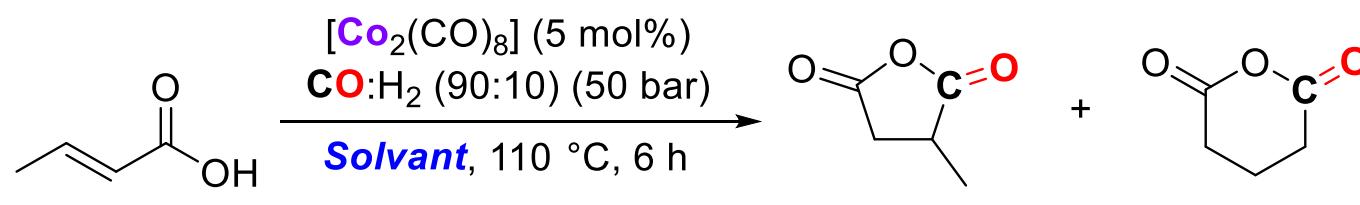


rendement: 97%

Acide acrylique et dérivés



rendement: 99%



- Solvants base de Lewis simples
- Système modulable en fonction du substrat

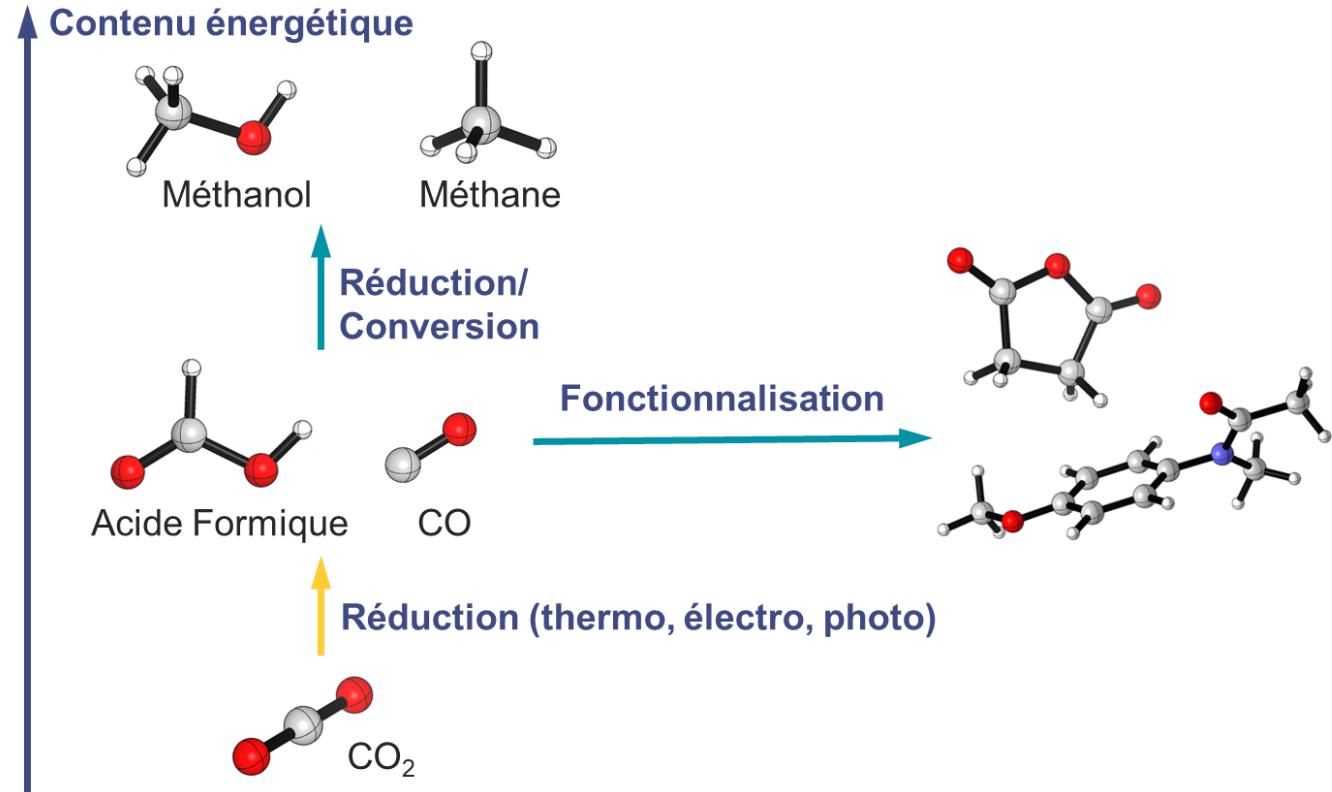
	MeCN	25 %
Acetone	22 %	56 %
THF	65 %	13 %

[1] A. Homassel, M.-H. Pietraru, T. Cantat, E. Nicolas, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13, 31, 12564–12572.

[2] T. Funaioli et al., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 275, c25–c29.

[3] T. Funaioli et al., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 287, c23–c24.

Les molécules C1 peuvent être des intermédiaires pertinents pour une chimie décarbonée



- La conversion de molécules C1 permet d'atteindre des cibles utiles dans divers domaines
- Ce sont des voies potentielles pour la décarbonation de l'industrie chimique
- Perspectives: développer les applications de ces systèmes, et les étendre



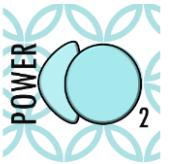
Thank you!



Agence de l'Environnement
et de la Maîtrise de l'Energie



European Research Council
Established by the European Commission



Service public de l'assainissement francilien
INSTITUT DE FRANCE
FONDATION LOUIS D.



Palladium Recovery for CO₂ VALorisation

SUNtoX

Solar Energy for Carbon-Free Liquid Fuel



Domaine de Recherche et d'Innovation Majeur



Researchers

Dr. E. Nicolas

Dr. L. Anthore-Dalion

Dr. J.-C. Berthet

Dr. T. Cantat

Dr. C. Genre

Dr. M. Kobylarski

Dr. A. Mifleur

Dr. C. Theulier

Dr. M. Tricoire

Collaborators

Pr. M. Fontecave

Dr. Ngoc Tran Huan

Dr. F. Lhostis



Current group members

Dr. M. Triacca

Dr. A. Singh

A. Touron

F. Mandelaire

Z. El Moqaouil

S. Gigot

L. Hoareau

A. Homassel

E. Lengaigne

V. Pierron

M. Bressoux

F. Domart

C. Saurel

Former group members

Dr. L. Ponsard

Dr. N. Lentz

Dr. M.-H. Pietraru

Dr. K. Smith

Dr. N. De Riggi