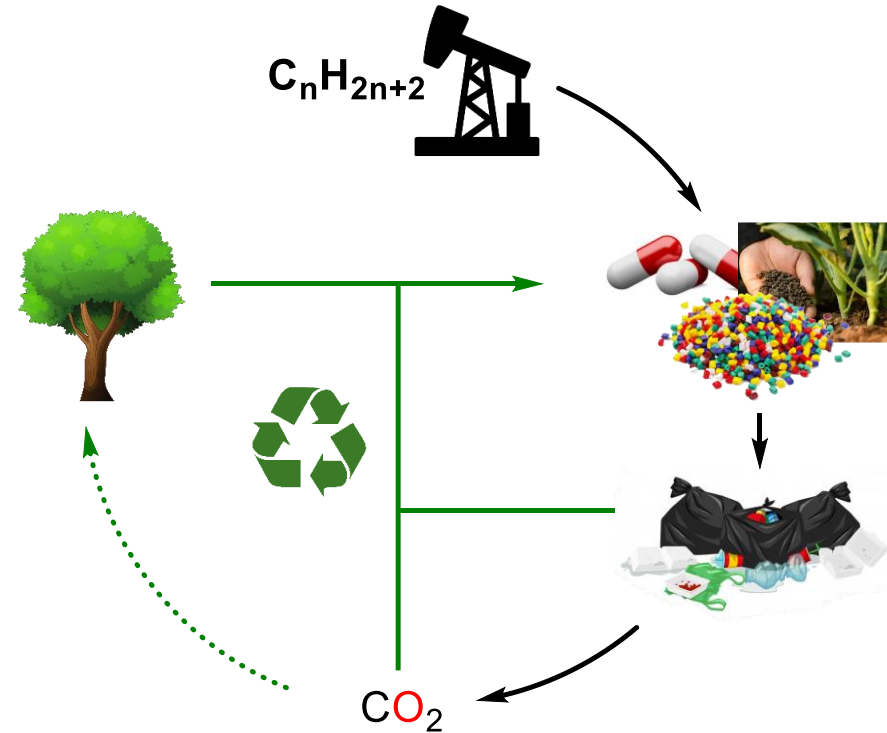
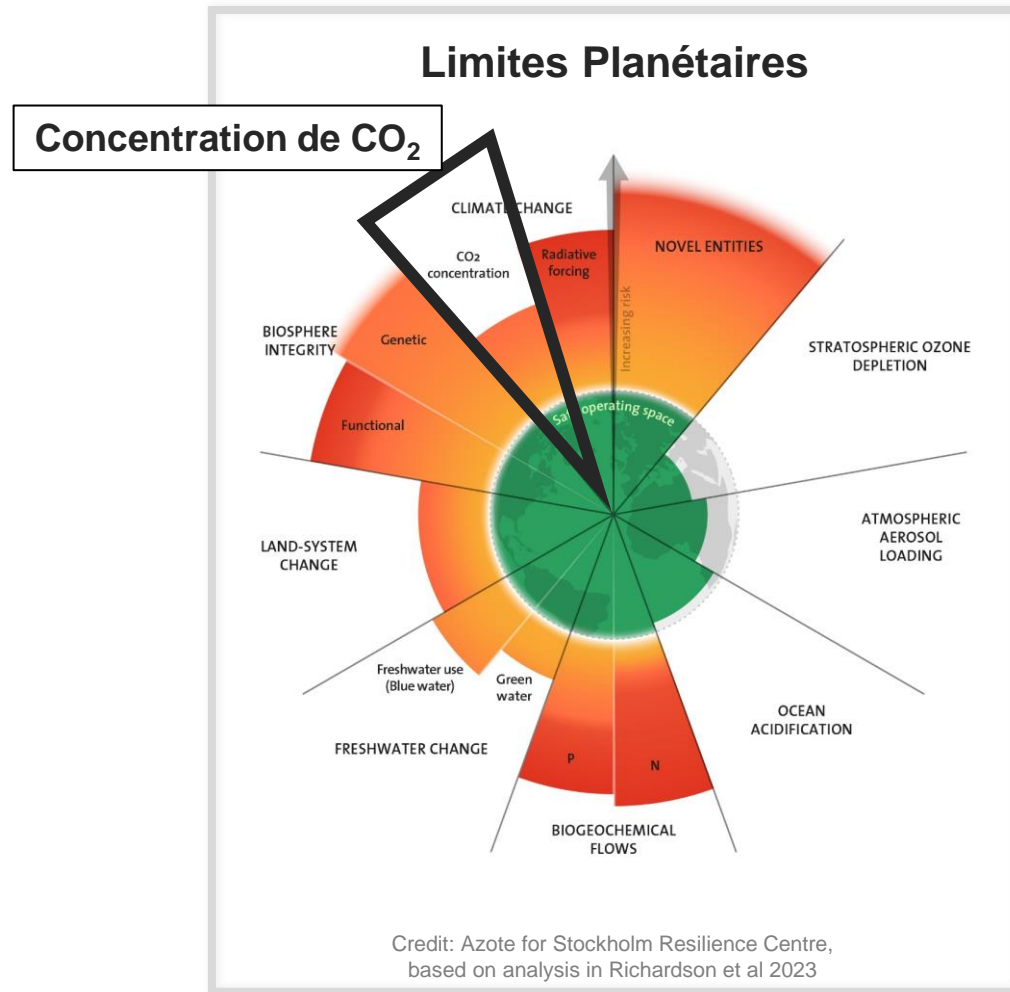


Du CO₂ aux composés d'intérêt : les molécules C1 comme intermédiaires pour une chimie décarbonée

Emmanuel Nicolas

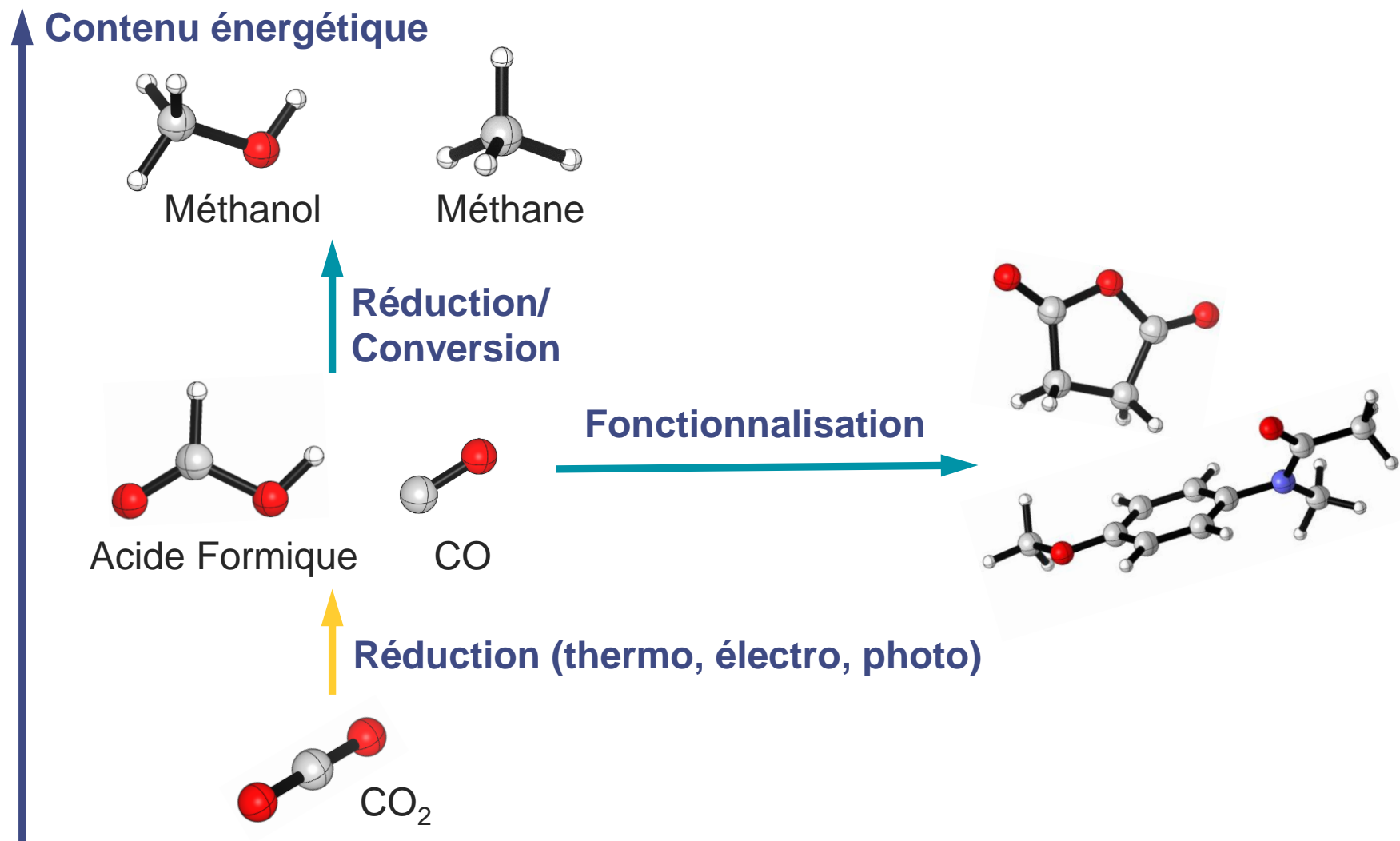
4 Décembre 2025

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



COLLÈGE
DE FRANCE
1530

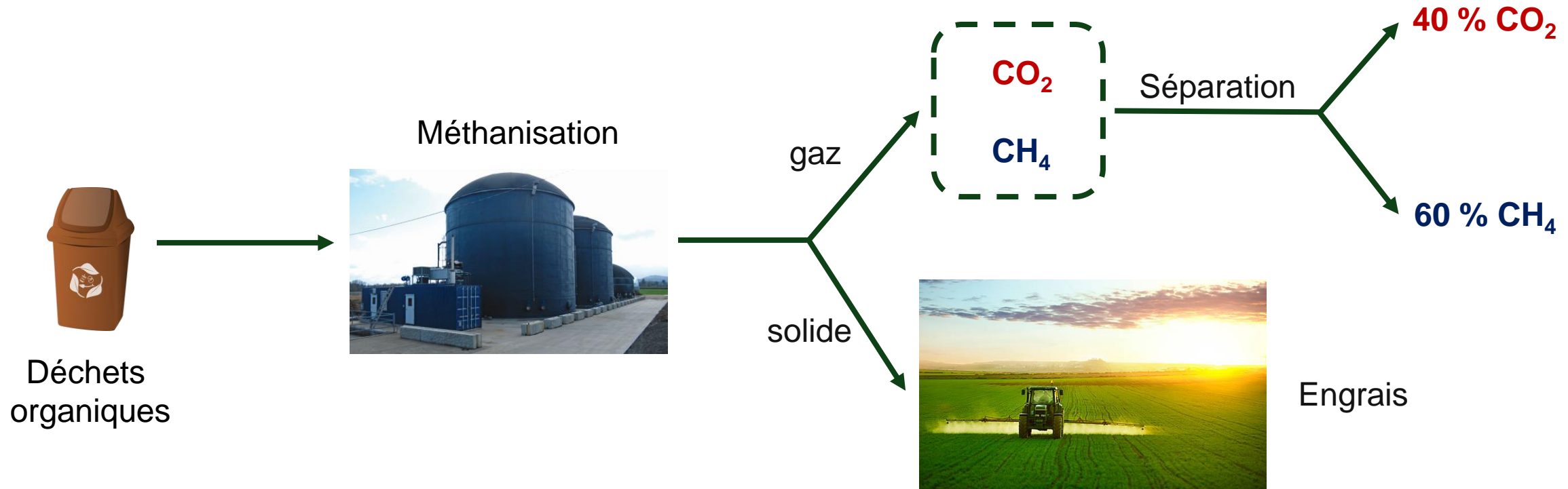
SIAAP
Service public de l'assainissement francilien



Deux principales sources de CO₂ :

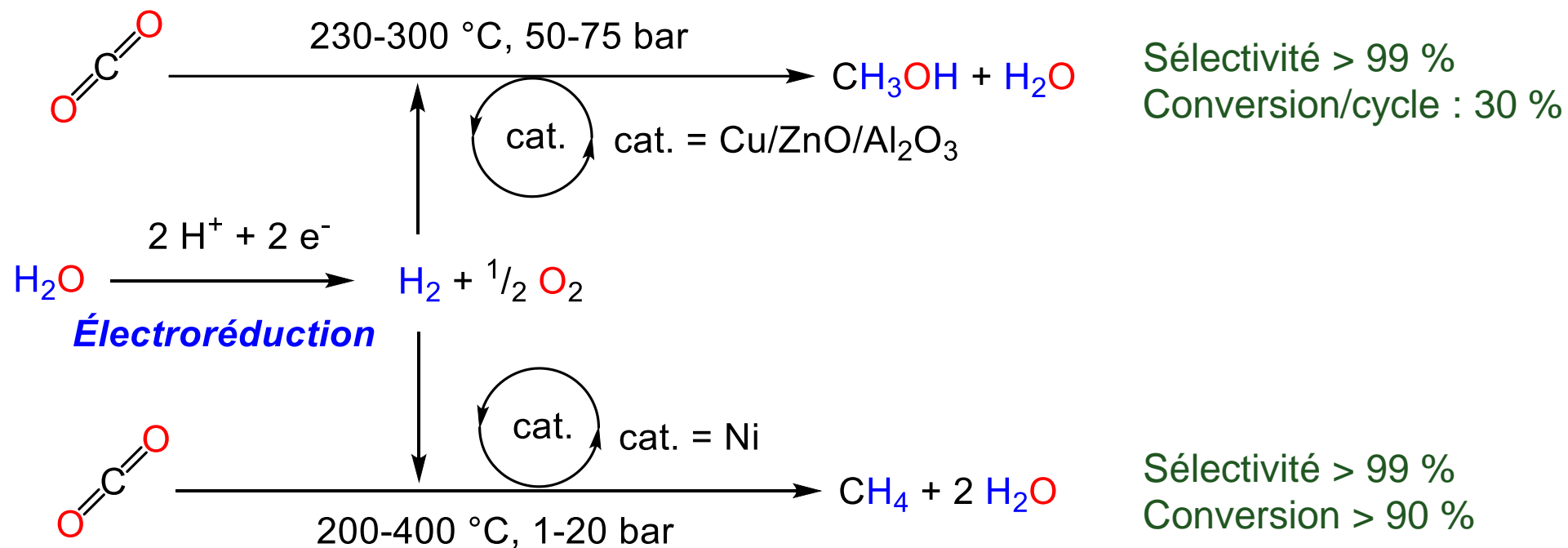
- La digestion anaérobie → Flux de CO₂ pur et concentré
- L'incinération → Flux de CO₂ dilué

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



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

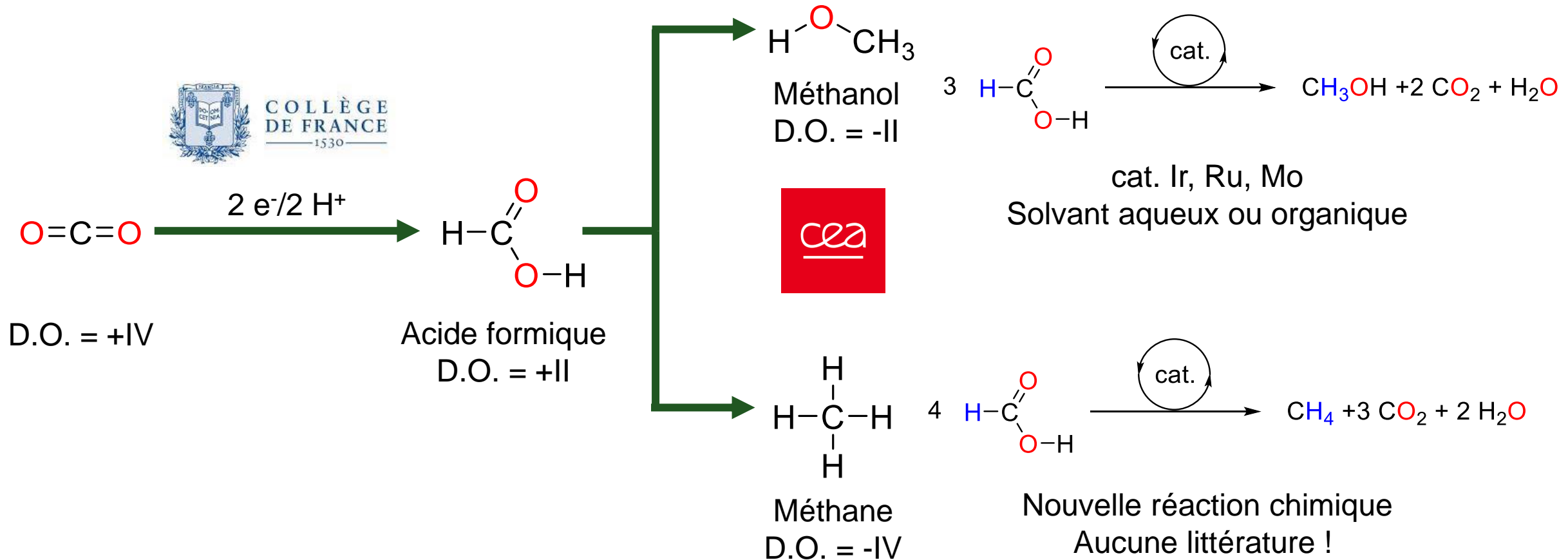
Industriellement, l'hydrogénation par catalyse hétérogène est privilégiée :



Ces procédés nécessitent la production et la consommation de dihydrogène

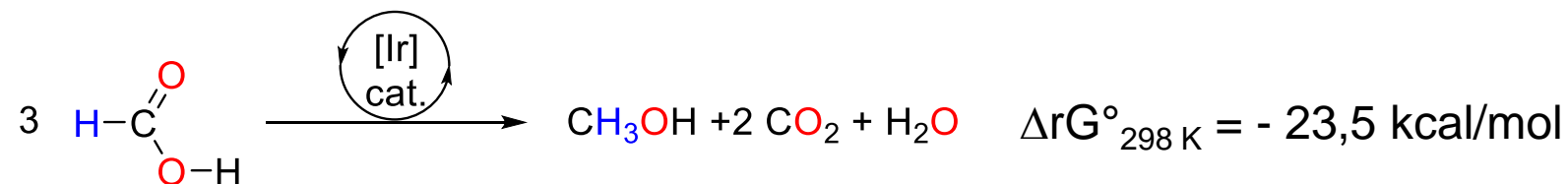
M. Behrens et al., 10.1126/science.1219831 ; Pham, C. et al. Environ. Chem. Lett. 2022, 20 (6), 3613–3630. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01483-0> ; Liu, Z et al. Chem. Eng. Sci. 2023, 274, 118692. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118692> ; Gao, X et al. Catal. Today 2022, 402, 88–103. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.017>.

L'acide formique comme relai vers le méthanol/méthane

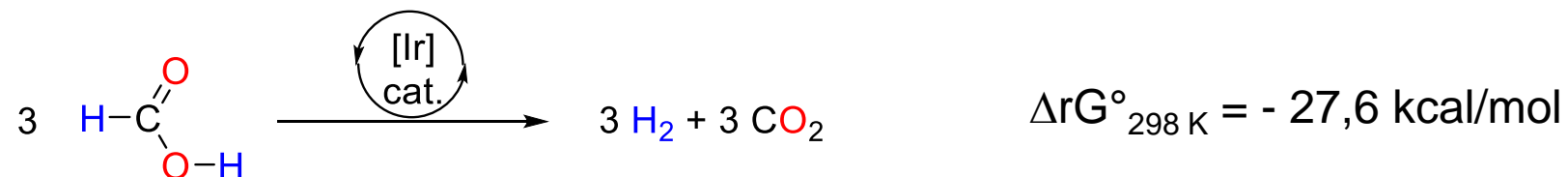


La dismutation de l'acide formique pose un défi catalytique

Dismutation de l'acide formique en méthanol

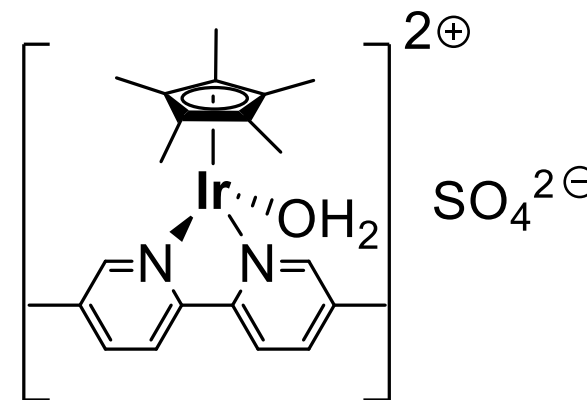


Déshydrogénation de l'acide formique en CO₂/H₂



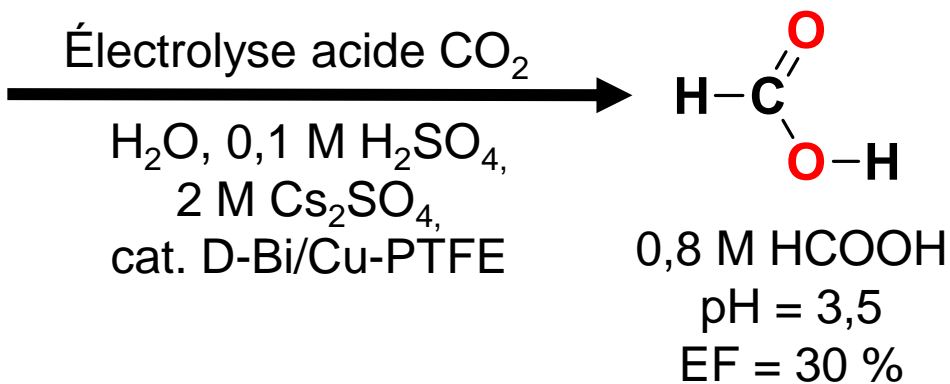
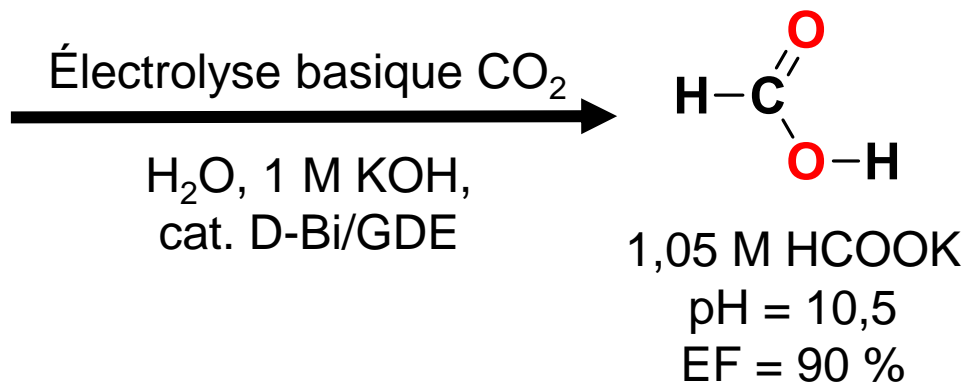
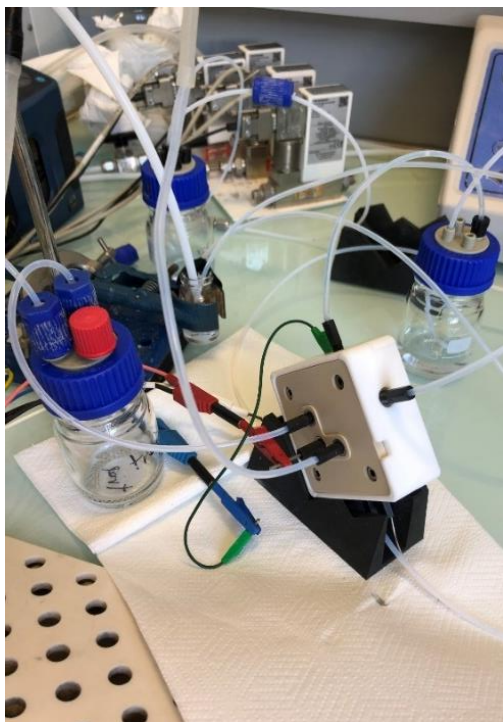
Thermodynamique et cinétique sont défavorables à la dismutation:
un système catalytique est nécessaire

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



Couplages électro-thermocatalytiques en milieux acide et basique

Cellule en flux

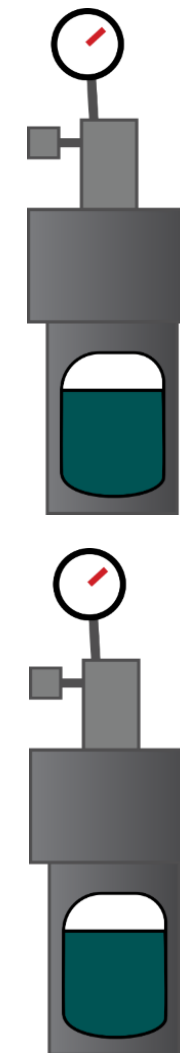


1) Acidification
2) Centrifugation
3) Réaction

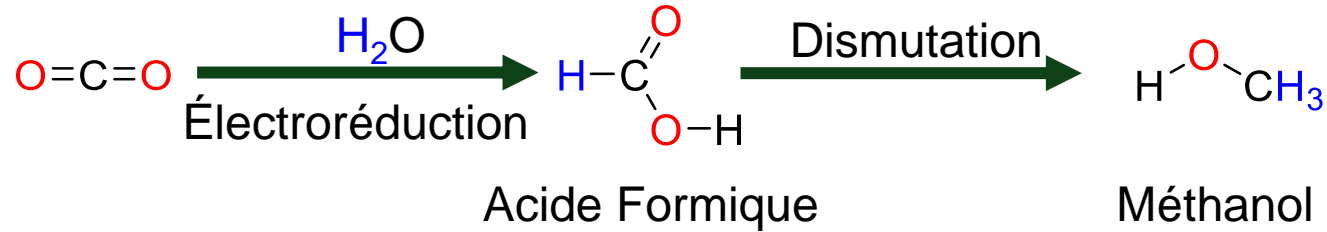
Ir cat. (1 mol%), 25 bar H₂,
5 jours, 30 °C, 4 mL

1) Acidification
2) Réaction

Ir cat. (1 mol%), 25 bar H₂,
6 jours, 30 °C, 4 mL



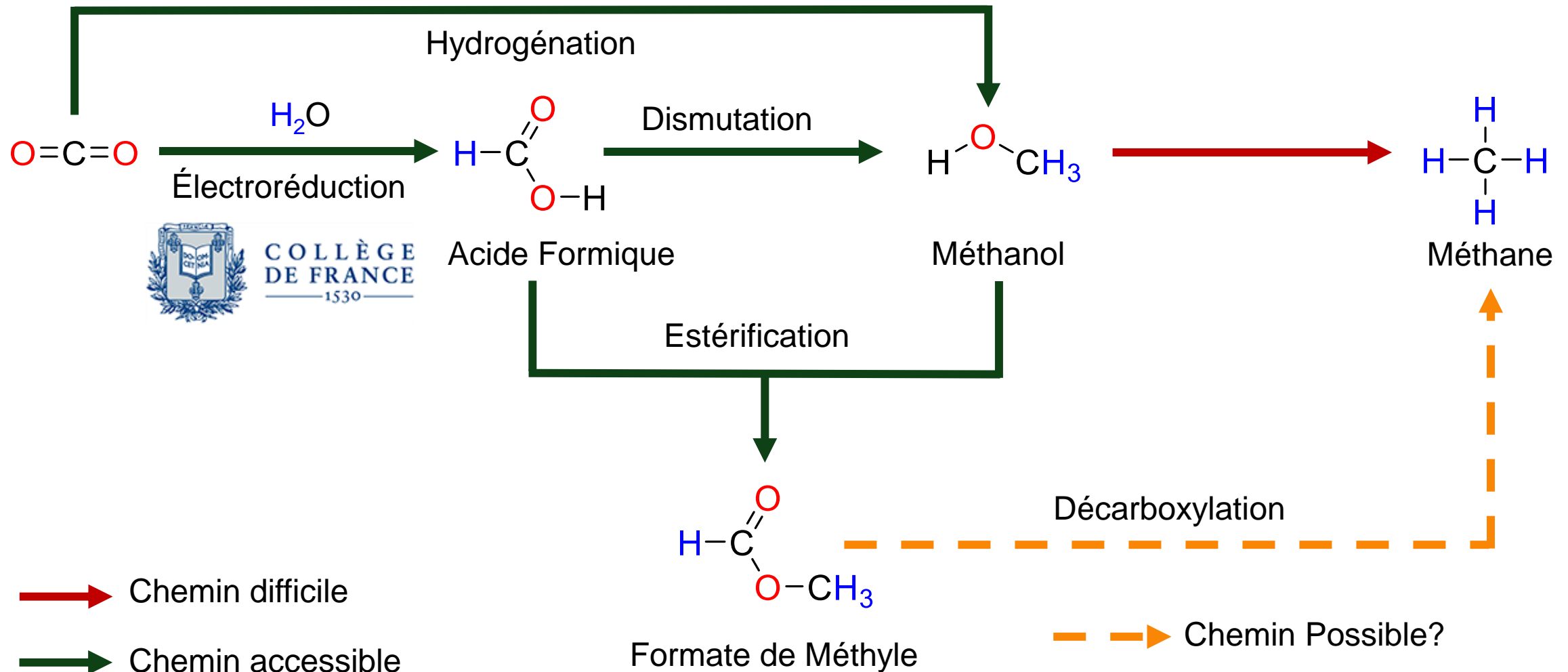
Résultats des dismutations d'AF issu de l'électrolyse du CO₂



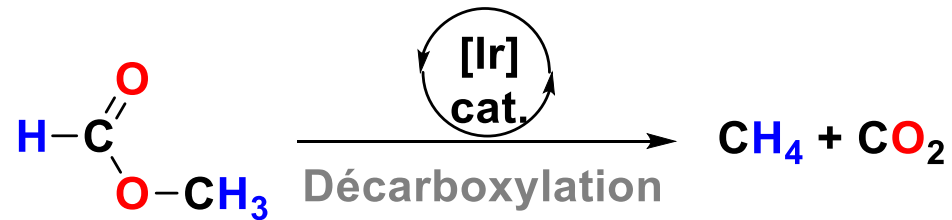
Entrée	Électrolyse	Durée (j)	Rendement dismutation (%)	Sélectivité dismutation (%)	Conversion AF (%)
1	Basique	5	39	90	43
2	Basique	5	39	> 99	39
3	Basique	17	72	90	80
4 ^a	Acide	6	37	98	38

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

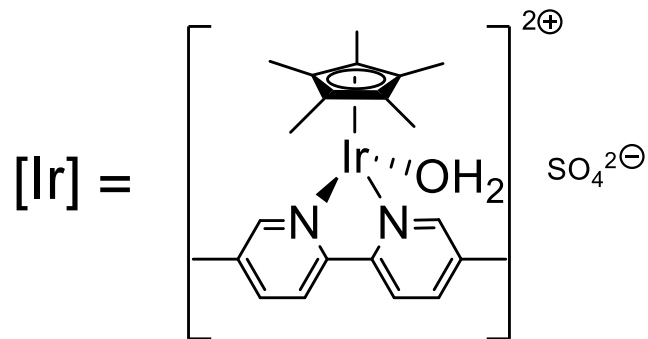
Peut-on aller jusqu'au méthane?



Le formiate de méthyle peut être décarboxylé en méthane



Conversion > **99%**
Rendement: **95%**

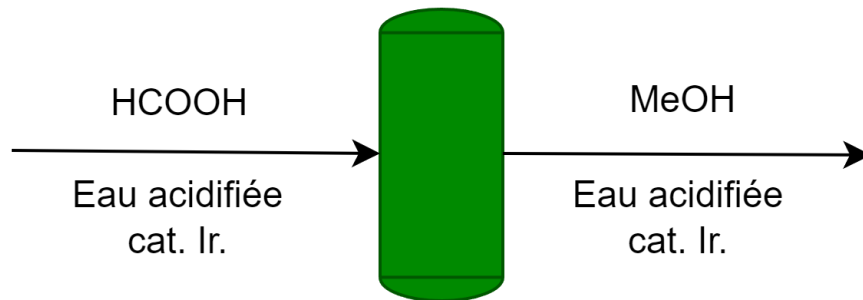
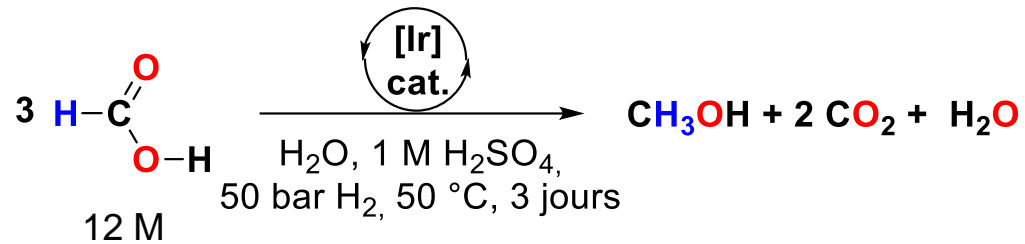


Conditions de réaction

- 3.4 M MeOCHO
- 10 mol% LiI
- 0.5 mol% $[\text{Ir}]$
- 160°C
- THF
- 3 jours

De l'acide formique au méthane

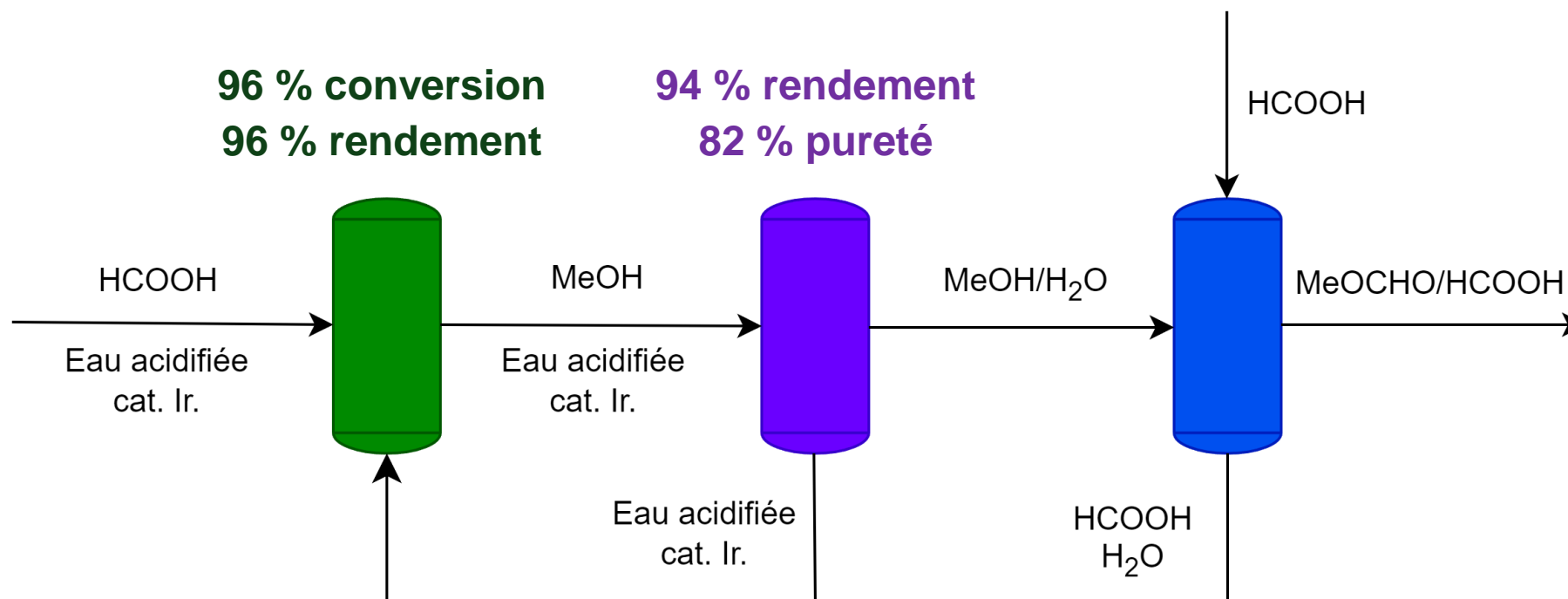
Dismutation de l'acide formique



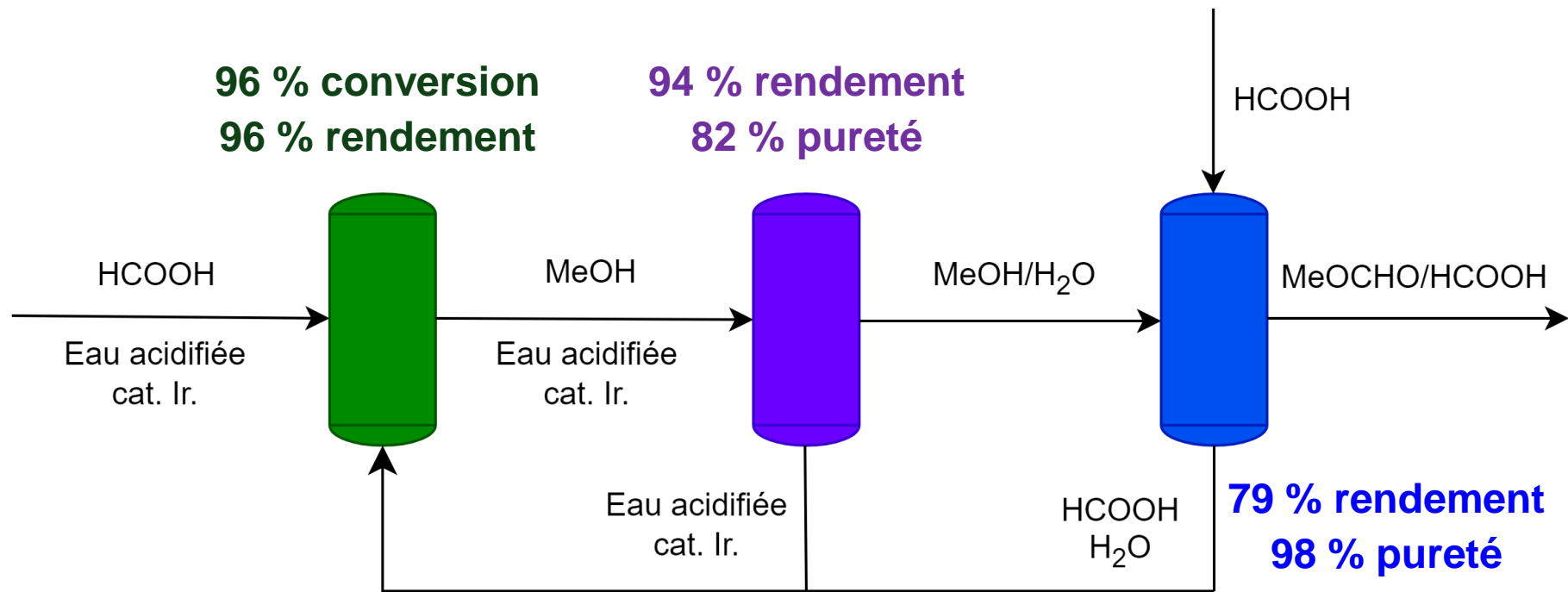
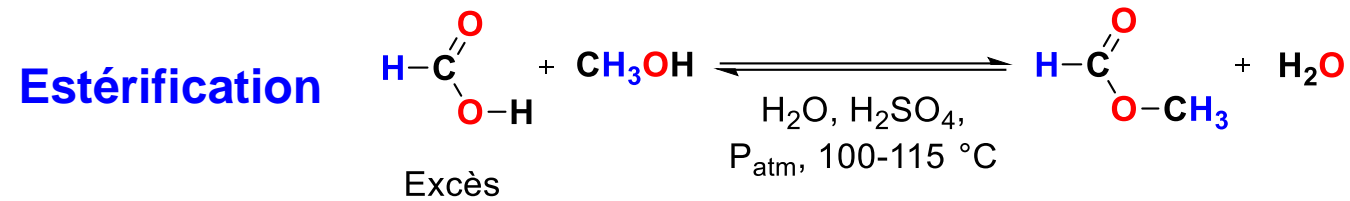
96 % conversion
96 % rendement

De l'acide formique au méthane

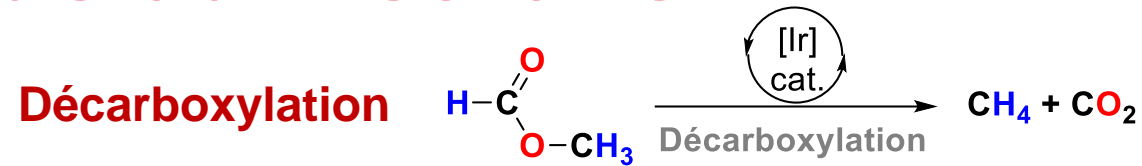
La distillation du méthanol dans l'eau acide permet la séparation du produit et du catalyseur à l'iridium et résout les pertes d'acide formique lors de l'estérification



De l'acide formique au méthane

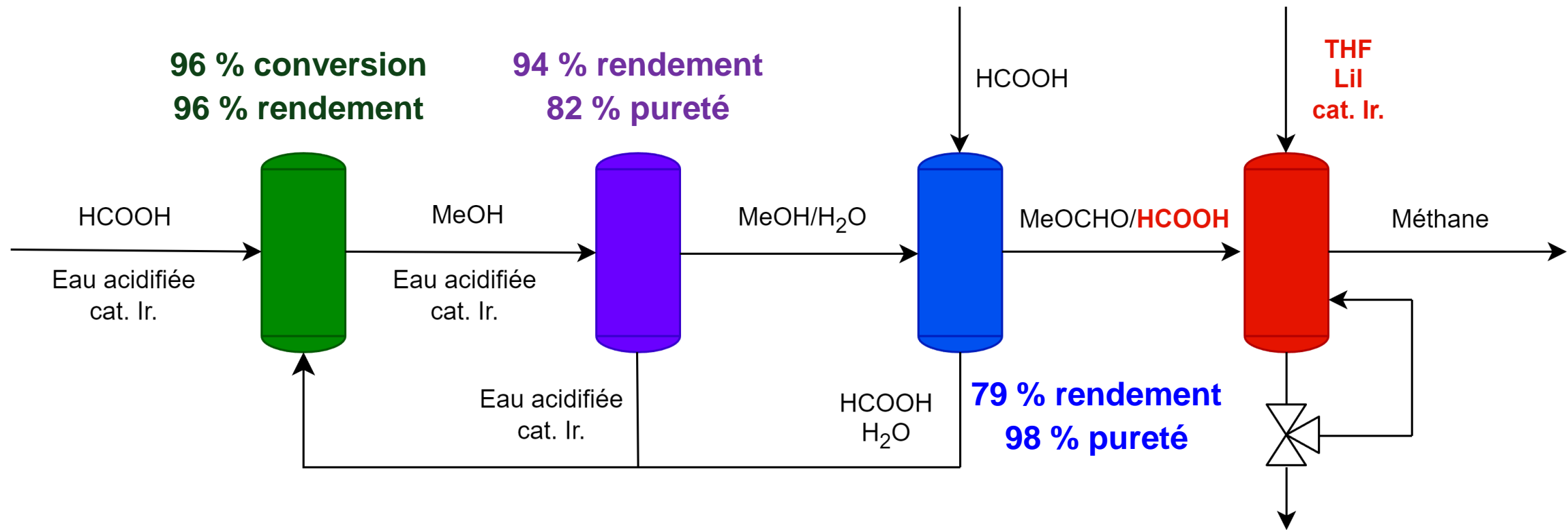


De l'acide formique au méthane

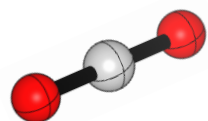


Bilan global de 65 %

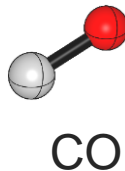
100 % conversion
93 % rendement



Une autre molécule: le CO



Électroréduction
de CO₂

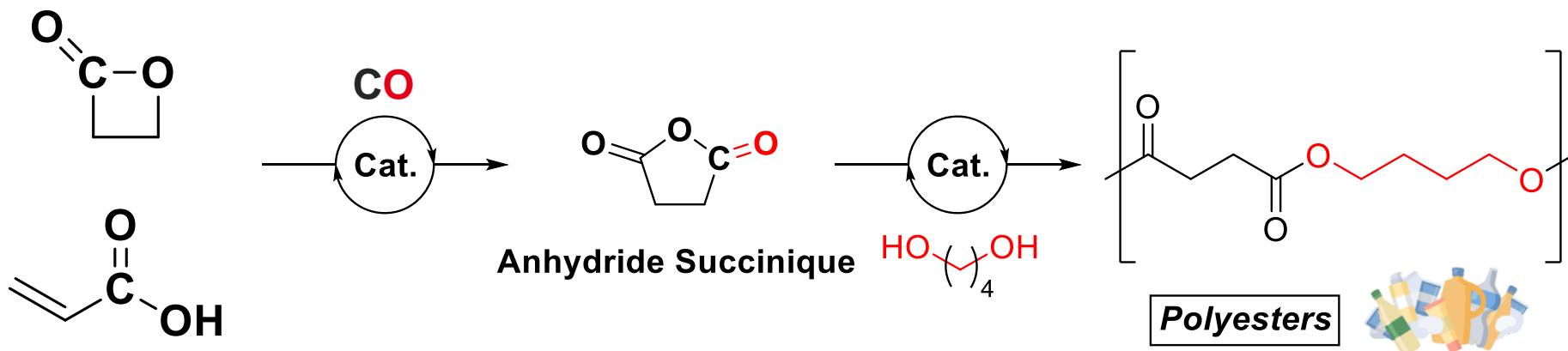


CO

Recyclage
d'effluents
industriels

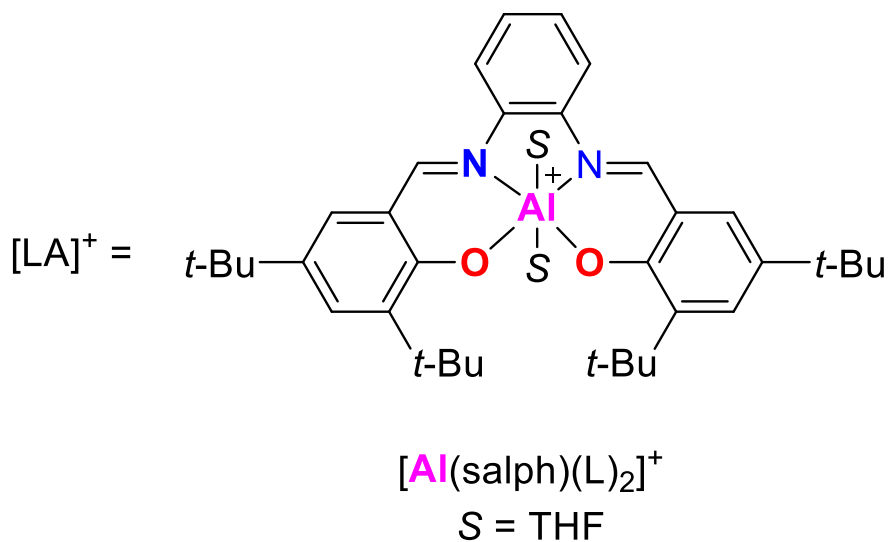
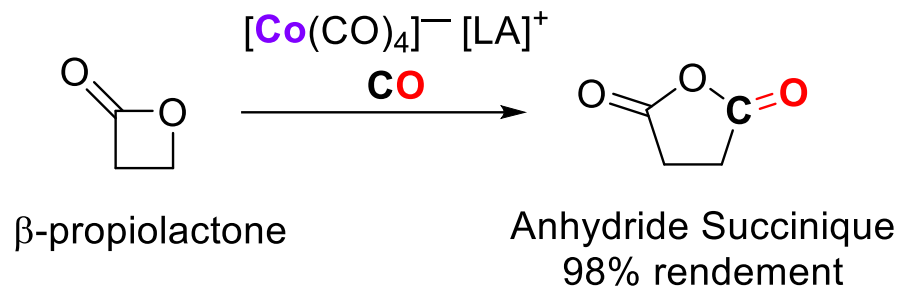


- Cible : un monomère utilisable pour la synthèse de polyesters, synthétisable par carbonylation



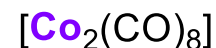
Un système catalytique simplifié

Coates et al., 2004



- Comment simplifier ce système?

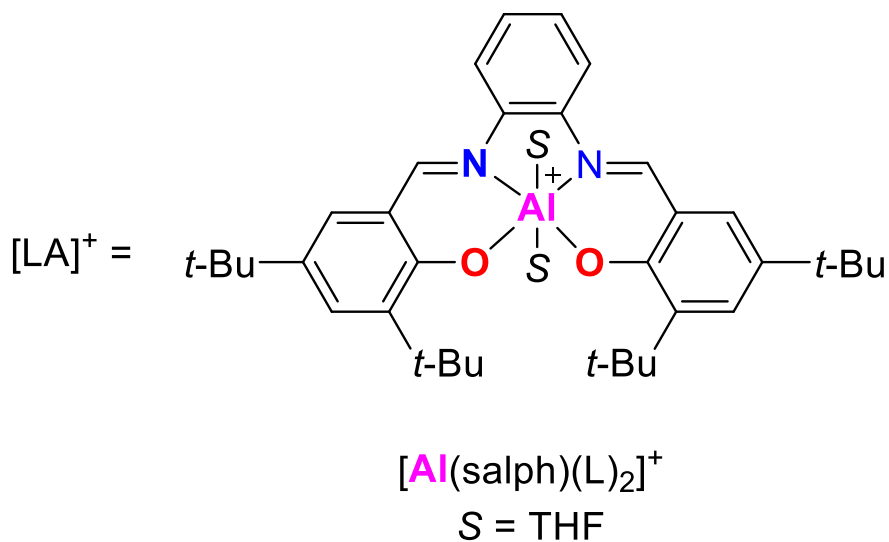
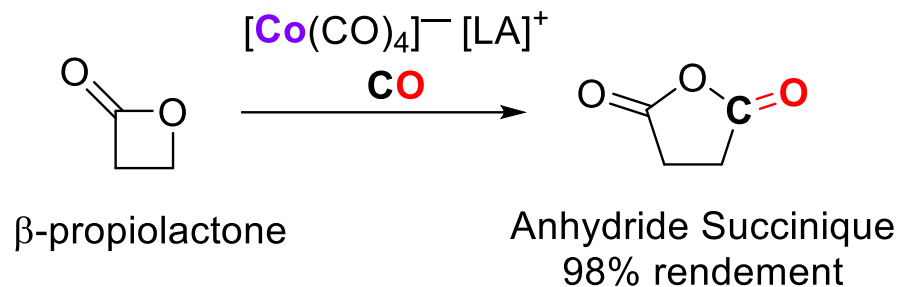
Nos Travaux



- Précurseur de **cobalt** commercial

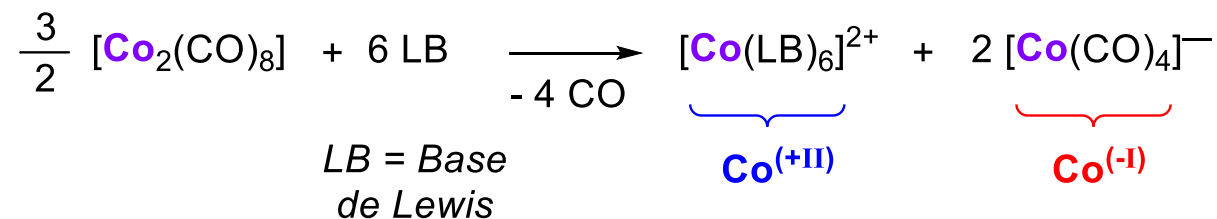
Un système catalytique simplifié

Coates et al., 2004



- Comment simplifier ce système?

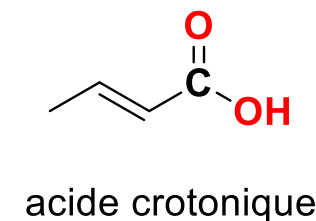
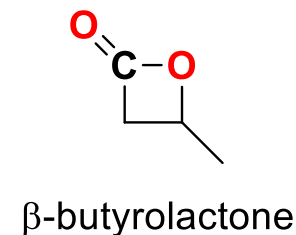
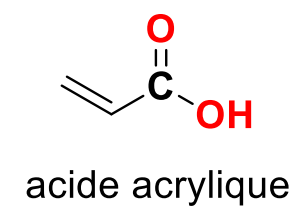
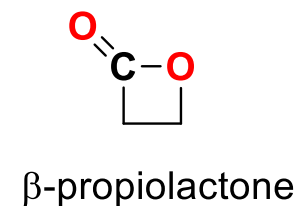
Nos Travaux



Précurseur de **cobalt** commercial

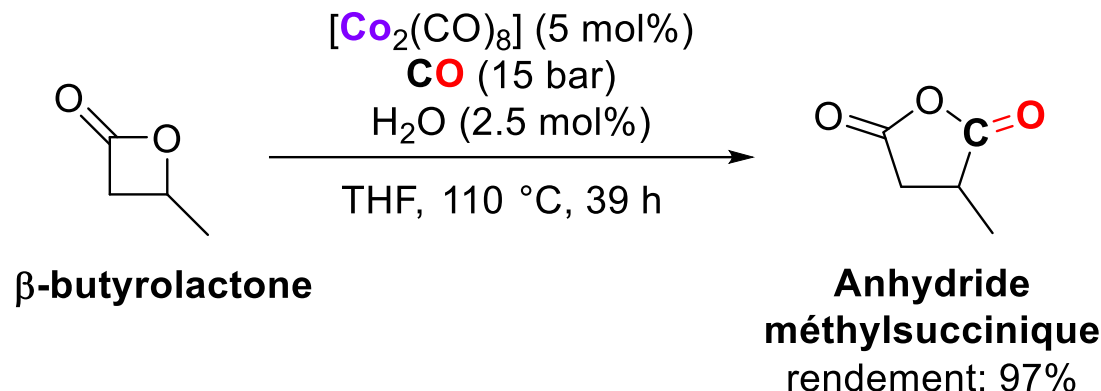
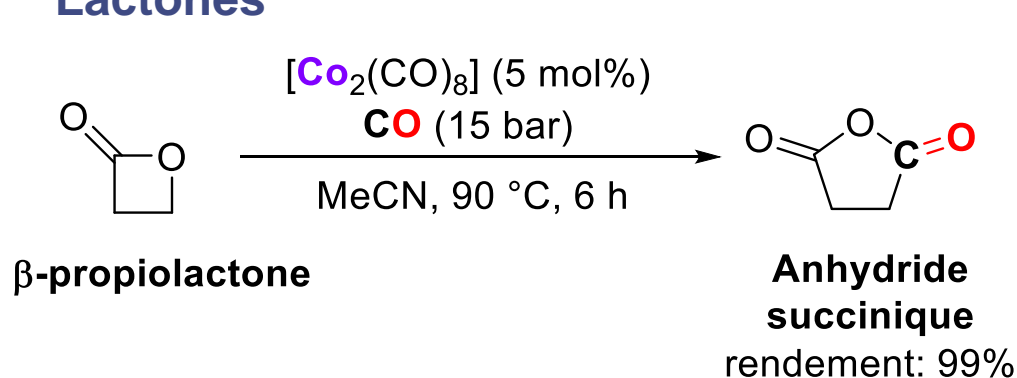
Est-ce que le $\text{Co}^{(+II)}$ peut servir d'acide de Lewis?

- Application:

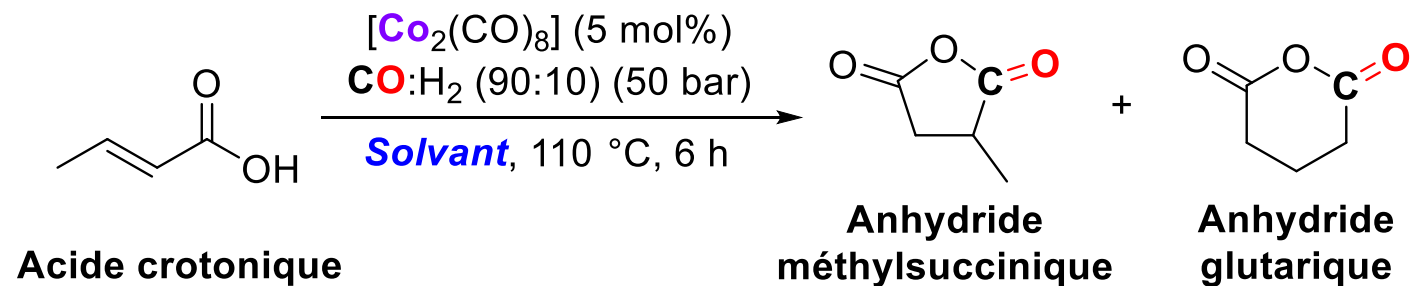
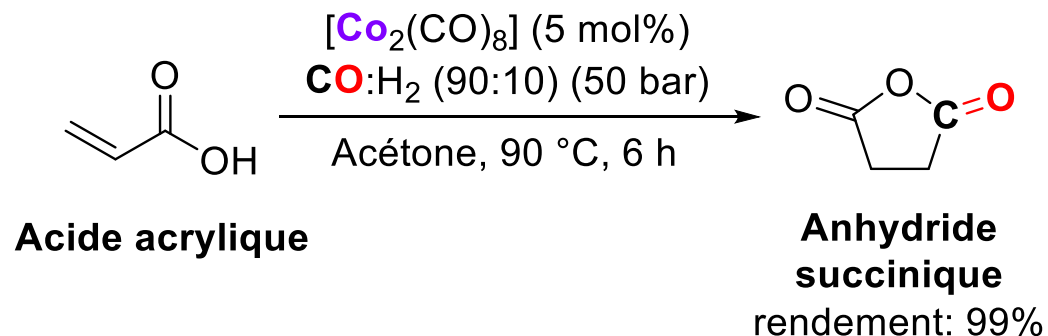


Carbonylations avec $[\text{Co}(\text{LB})_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Lactones



Acide acrylique et dérivés



	Anhydride méthylsuccinique	Anhydride glutarique
MeCN	53 %	25 %
Acetone	22 %	56 %
THF	65 %	13 %

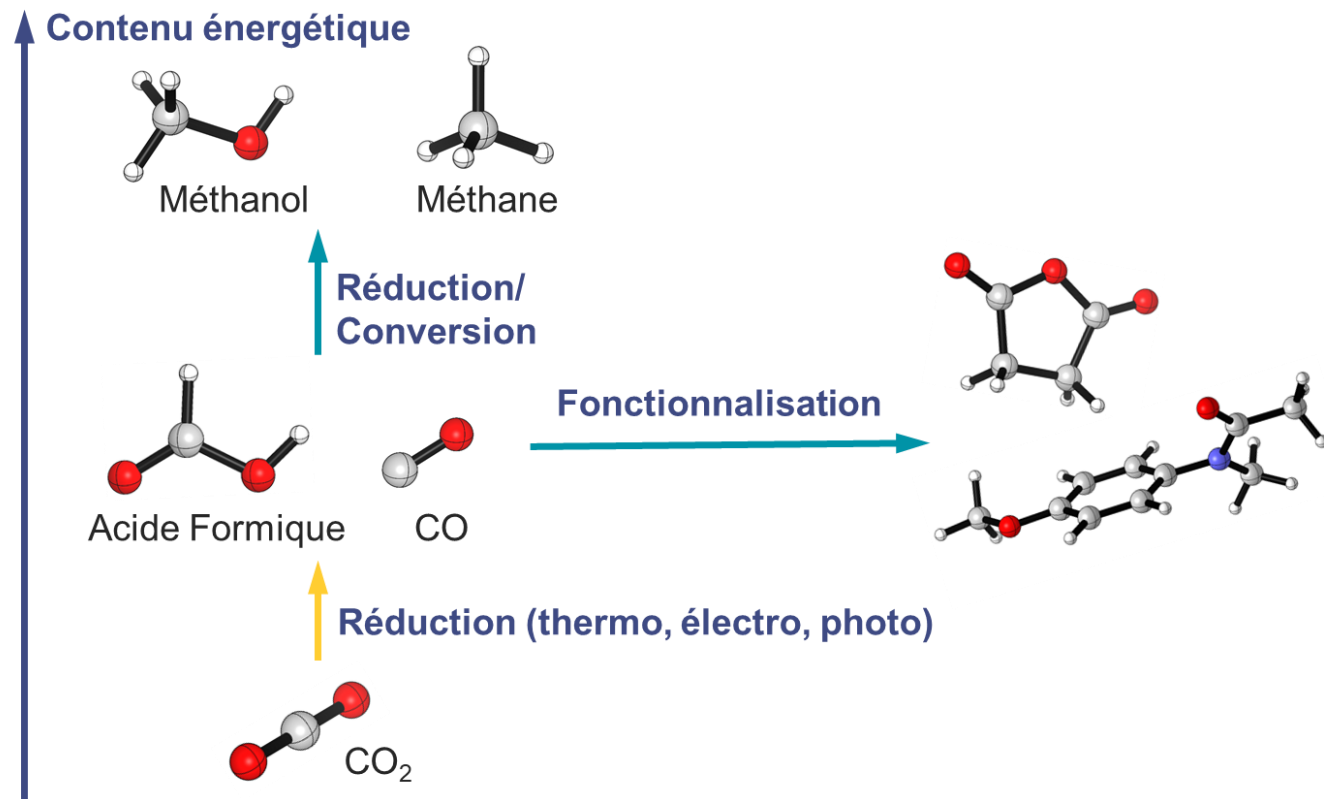
- Solvants base de Lewis simples
- Système modulable en fonction du substrat

[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!



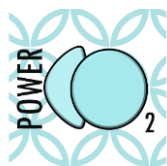
ADEME



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



European Research Council
Established by the European Commission



Carbon4PUR



PALLADIUM RECOVERY FOR CO₂ VALORISATION



Service public de l'assainissement francilien



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



COLLÈGE
DE FRANCE
—1530—

Current group members

Dr. M. Triacca

Dr. A. Singh

A. Tournon

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