

### Les carbures : des catalyseurs prometteurs pour la transformation de molécules biosourcées

**Résumé** L'acide succinique, produit par fermentation de la biomasse lignocellulosique, peut être hydrogéné en divers produits, et notamment la  $\gamma$ -butyrolactone et l'acide butyrique, deux intermédiaires importants de l'industrie chimique. Des catalyseurs à base de carbures de molybdène supportés sur dioxyde de titane ont été utilisés comme alternative aux métaux nobles. Ces matériaux ont été préparés par imprégnation suivie d'un traitement thermique de réduction-carburation sous flux gazeux. Leur activité catalytique dépend principalement du degré de carburation. Des rendements en acide butyrique allant jusqu'à 70 % ont été obtenus.

**Mots-clés** Carbures, acide succinique, biomasse, catalyseur hétérogène, hydrogénolyse.

**Abstract** Carbides: promising catalysts for the transformation of biobased molecules

Succinic acid, produced by fermentation of lignocellulosic biomass, can be hydrogenated to various products, including  $\gamma$ -butyrolactone and butyric acid, two important intermediates in the chemical industry. Catalysts based on molybdenum carbides supported on titanium oxide were used as alternative to noble metals. These materials were prepared by impregnation followed by reduction-carburization, i.e. thermal treatment under gaseous flow. Their catalytic activity depends mainly on the degree of carburization. High yields of butyric acid (up to 70%) can be obtained.

**Keywords** Carbides, succinic acid, biomass, heterogeneous catalyst, hydrogenolysis.

#### La catalyse hétérogène au service de la chimie verte

La chimie verte se concentre sur la conception de procédés plus respectueux de l'environnement qui favorisent l'utilisation de matières premières biosourcées, réduisant les besoins énergétiques et augmentant l'efficacité des matériaux. En 1998, Paul Anastas et John Warner publiaient un livre intitulé *Green Chemistry: Theory and Practice* [1] dans lequel ils posaient les bases des douze principes de la chimie verte. En 2001, ces mêmes auteurs publiaient un article soulignant le rôle de la catalyse dans la chimie verte [2]. Bien que les milieux académiques et industriels aient déjà développé des procédés conformes à certains de ces concepts, la formulation des douze principes a permis une définition claire de la chimie verte en définissant des lignes directrices pour la communauté scientifique, parmi lesquelles on note la conception de systèmes catalytiques performants. En prévenant la pollution à la source, en réduisant ou en supprimant la formation de déchets, la catalyse hétérogène représente une pierre angulaire de la chimie verte. Dans ce contexte, des matériaux catalytiques hautement sélectifs, à faible coût, stables et recyclables, sont nécessaires au développement industriel afin de réduire la consommation d'énergie tout en étant économiquement viables.

Pour qu'une technologie soit durable, les ressources naturelles doivent être utilisées à des taux qui n'épuisent pas les réserves à long terme. Dans ce contexte, il existe une demande croissante pour le développement de matières premières respectueuses de l'environnement. Parmi la biomasse végétale, la lignocellulose, principal composant des plantes ligneuses et herbacées, apparaît comme un candidat idéal. Elle est largement disponible et contient des polymères à base de sucres (cellulose, hémicellulose) qui, après dépolymérisation, peuvent donner accès à de nombreux produits chimiques. En effet, en utilisant différents types de voies (déshydratation, oxydation, hydrogénation, fermentation,

par exemple), de nombreuses molécules plateformes peuvent être produites puis converties en produits chimiques biosourcés à valeur ajoutée. Des évaluations de la technologie et du marché ont souligné l'intérêt d'une sélection de produits de plateforme, notamment l'acide succinique [3]. Alors que la plupart des procédés de synthèse chimique actuels utilisent des solvants organiques, l'utilisation de l'eau présenterait certains avantages car elle est non toxique, ininflammable et facilement disponible.

#### Pourquoi s'intéresser à l'acide succinique ?

L'hydrogénation catalytique de l'anhydride maléique d'origine fossile est la voie historique de production d'acide succinique. Celui-ci peut également être produit par la fermentation de la biomasse lignocellulosique à l'aide de bactéries (par exemple *Anaerobiospirillum succiniciproducens*). Dans les années 2010, l'acide biosuccinique a été produit commercialement par plusieurs sociétés, dont Myriant, Reverdia, Succinity et BioAmber [3-4]. Au cours des années qui ont suivi, le cours du pétrole ayant chuté, le marché des dérivés (le succinate de polybutylène par exemple) n'a pas augmenté comme prévu. En conséquence, certaines de ces sociétés ont arrêté ou suspendu leurs productions. Le développement d'un procédé efficace basé sur l'acide succinique reste néanmoins un défi à l'heure actuelle.

L'acide succinique peut être hydrogéné en produits de valeur, tels que la  $\gamma$ -butyrolactone, le 1,4-butanediol et le tétrahydrofurane (figure 1). Ces produits sont principalement utilisés comme solvants, ou comme matières premières pour la synthèse de composés pharmaceutiques ou de polymères. L'acide butyrique est essentiellement utilisé dans le secteur de l'alimentation animale et dans l'industrie chimique pour la fabrication de l'acétate-butyrates de cellulose pour les matières plastiques. Actuellement, l'acide butyrique est principalement produit par oxydation du butyraldéhyde, lui-même obtenu

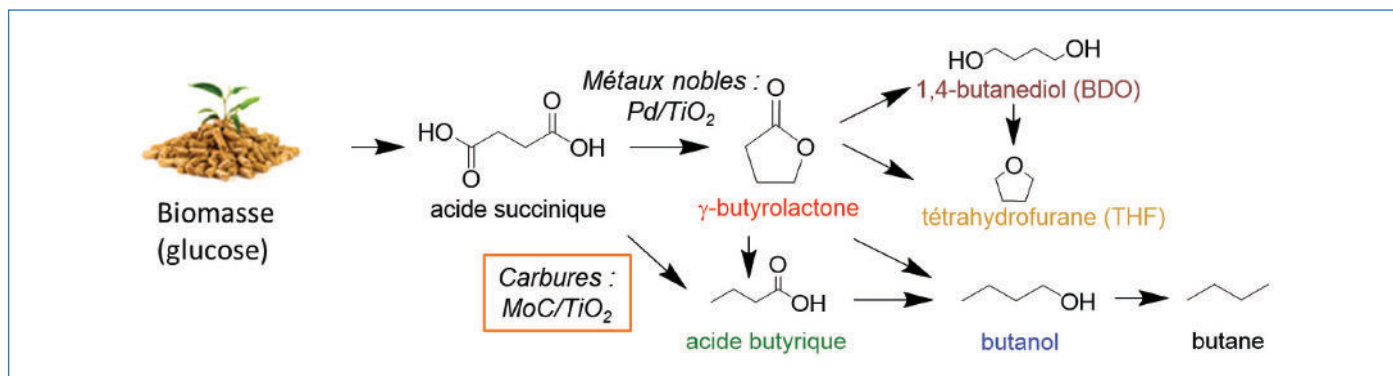


Figure 1 - Schéma réactionnel associé à l'hydrogénation de l'acide succinique.

à partir du propylène issu du pétrole brut, avec une production annuelle de 75 kt en 2020 [5]. Néanmoins, comme pour tous les dérivés du pétrole brut, des inquiétudes sont suscitées par l'augmentation des prix et la disponibilité du pétrole ainsi que le besoin croissant de produits chimiques propres. L'hydrogénation de l'acide succinique a été principalement étudiée sur des catalyseurs à base de métaux nobles ou précieux. Par exemple, les catalyseurs à base de palladium favorisent la formation de  $\gamma$ -butyrolactone [6], tandis que ceux comprenant du rhénium forment majoritairement du tétrahydrofurane [7]. L'ajout d'un promoteur oxophile facilite l'ouverture du cycle et un rendement élevé en butanediol (jusqu'à 83 %) peut être obtenu avec des catalyseurs bimétalliques tels que  $\text{ReO}_x\text{-Pd/TiO}_2$  [4]. Les conditions de réactions employées dans la littérature sont relativement sévères (température : 160-240 °C ; pression d' $\text{H}_2$  : 80-150 bars ; rapport massique acide succinique/catalyseur  $\approx$  6-10) [4, 6-7]. L'utilisation de catalyseurs à base de métaux non nobles pourrait rendre ce processus beaucoup plus rentable.

### Les carbures de molybdène comme alternative aux métaux nobles

Les catalyseurs les plus efficaces pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation contiennent généralement un métal noble (rhodium, palladium, platine, ruthénium). Cependant, les réserves en minerais sont limitées et leurs productions sont concentrées dans un nombre restreint de pays. Par exemple, 80 % du rhodium est produit en Afrique du Sud, d'où des prix fluctuants (le prix du rhodium a été multiplié par 10 de mi-2016 à mi-2020) avec des préoccupations géopolitiques. En raison de leur prix (voir *tableau*) et de leur disponibilité limitée, il serait intéressant de développer des catalyseurs à base de métaux non nobles.

Les carbures de molybdène et tungstène peuvent présenter des propriétés catalytiques similaires à celles des métaux nobles. L'introduction d'atomes de carbone dans la structure des premiers métaux de transition (molybdène, tungstène) entraîne une expansion du paramètre de maille due à une augmentation de la distance métal-métal par rapport au métal seul. L'hybridation entre les orbitales  $d$  métalliques et les orbitales  $s$  et  $p$  du carbone provoque un élargissement de la bande  $d$ . Le déplacement de son centre vers le niveau de Fermi, pour certaines structures, confère à celles-ci des propriétés électroniques proches de celles des métaux nobles [8]. Les catalyseurs à base de carbure de tungstène ou de molybdène se sont révélés être prometteurs dans la synthèse d'ammoniac, l'hydrodésulfuration du thiophène et du dibenzothiophène,

	Métal	Prix (€/kg)
Noble	Rhodium <sup>a</sup>	432 186
	Palladium <sup>a</sup>	61 543
	Platine <sup>a</sup>	31 320
	Ruthénium <sup>a</sup>	15 530
	Rhénium <sup>b</sup>	1 800
Non noble	Molybdène <sup>c</sup>	45
	Carbure de molybdène <sup>d</sup>	160

#### Sélection de métaux couramment utilisés en catalyse hétérogène.

Valeurs au 07/11/2022 obtenues sur :

<sup>a</sup><https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management>

<sup>b</sup><https://www.livecharts.co.uk/MarketCharts/rhenium.php>

<sup>c</sup><https://tradingeconomics.com/commodities>

<sup>d</sup><https://micronmetals.com/product/molybdenum-carbide-powder-2>

l'hydrodézazotation du carbazole, le procédé Fischer-Tropsch, la réaction de conversion du gaz à l'eau, les réactions de reformage et l'hydrogénolyse du n-butane [9-15]. Les carbures de tungstène sont utilisés pour la débromation de dérivés dibromés du naphthol [16]. Cette réaction permet la synthèse de produits utilisés pour obtenir le naproxène ou la nabumétone, connus pour leurs propriétés anti-inflammatoires. Plus récemment, ils ont été beaucoup étudiés pour la transformation de molécules biosourcées [17]. Les carbures sont aussi connus pour être très résistants (par exemple, à l'empoisonnement au soufre et au monoxyde de carbone) et présenter une grande stabilité chimique (notamment en milieu acide) [13]. Ces catalyseurs peuvent aussi générer des sélectivités en produits distincts par rapport aux autres métaux. Les carbures peuvent être utilisés seuls ou en tant que nanoparticules dispersées sur un support, ce qui permet d'augmenter le nombre de sites actifs. Nous nous sommes donc penchés sur la transformation de l'acide succinique dans l'eau avec des catalyseurs de carbure de molybdène supportés.  $\text{TiO}_2$  a été choisi comme support car il est très stable en conditions hydrothermales.

### Comment prépare-t-on un carbure ?

Différentes méthodes de préparation peuvent être employées pour la synthèse de carbures de molybdène [13-15]. Lorsqu'il est supporté sur un oxyde, un carbone organique ou un hydrocarbure gazeux doit être utilisé. Pour la première méthode, une source de carbone (urée, glucose, par exemple) et un précurseur de molybdène sont imprégnés sur le support suivi d'une décomposition thermique sous  $\text{H}_2$ . La deuxième méthode nécessite un traitement thermique de

réduction-carburation après imprégnation du support par un précurseur de molybdène. Le matériau est alors placé sous un mélange gazeux hydrocarbure/H<sub>2</sub> : l'hydrogène sert à réduire le précurseur et l'hydrocarbure sert de source de carbone. Cette dernière méthode a été largement étudiée pour la synthèse de carbures métalliques massiques (i.e. non supportés) [13-15, 18]. Les paramètres de synthèse, tels que la composition du mélange gazeux, la source de carbone, la vitesse de chauffage et la température maximale de carburation jouent un rôle crucial sur les propriétés finales des carbures. Par exemple, la nature de la source de carbone et sa concentration, ainsi que la température maximale, affectent la structure cristallographique, la teneur en carbone du matériau et la taille des cristallites. D'autre part, la vitesse de chauffage et le temps de maintien affectent la surface et la morphologie du carbure métallique formé. Bien que cruciale, aucune étude sur l'effet de ces paramètres sur la synthèse de carbures de molybdène supportés n'avait été reportée jusque-là. Ces transformations suivent généralement la réaction : précurseur de molybdène → MoO<sub>3</sub> → MoO<sub>2</sub> → Mo<sub>x</sub>C. Suivant les conditions de synthèse, d'autres intermédiaires ont aussi été reportés (par exemple, MoO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, MoO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>) [18].

Les carbures de molybdène peuvent adopter différentes structures cristallographiques (Mo<sub>2</sub>C de forme hexagonale compacte ou orthorhombique, MoC de forme hexagonale ou cubique faces centrées) [19-20] et différentes compositions. En outre, il a été montré que la structure cristalline, l'occupation des sites, le rapport Mo/C, les terminaisons de surface et les défauts structuraux peuvent fortement influencer la réactivité de ces catalyseurs. L'une des difficultés lors de leur préparation est le contrôle de la structure cristallographique et de la morphologie.

### L'influence des paramètres de réduction-carburation

Au cours de nos études [21-22], nous avons développé la préparation de carbures de molybdène supportés sur TiO<sub>2</sub> par imprégnation suivie d'une réduction-carburation (MoC/TiO<sub>2</sub>). Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) sur TiO<sub>2</sub> (type P25, mélange de phases anatase/rutile) à température ambiante. Après séchage, la poudre obtenue a été placée dans une cellule en quartz sous un flux gazeux (mélange hydrocarbure/H<sub>2</sub>). La cellule est introduite dans un four et la température augmentée à faible vitesse (1 °C min<sup>-1</sup>) jusqu'à 700 °C. L'impact de certains paramètres de l'étape de réduction-carburation a été évalué. Nous nous sommes principalement concentrés sur la nature de l'hydrocarbure utilisé dans le mélange gazeux réactif (CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et la composition du gaz (c'est-à-dire les concentrations en hydrocarbures et H<sub>2</sub>). Les diffractogrammes de rayons X (DRX) ont montré que tous les matériaux contenaient du carbure de molybdène avec une structure cristallographique cubique à faces centrées (cfc). Nous avons pu montrer que la teneur en carbone et le paramètre de maille du réseau cristallin de MoC augmentaient avec le pourcentage d'hydrocarbures (5 à 40 %) au cours de la carburation (figure 2). Ces deux paramètres étaient également plus élevés lors de l'utilisation d'éthane par rapport au méthane, car l'éthane se décompose plus facilement.

Les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) des catalyseurs ont montré la présence de petites particules de MoC avec un diamètre moyen dans la plage 2,5-3,3 nm (figure 3).

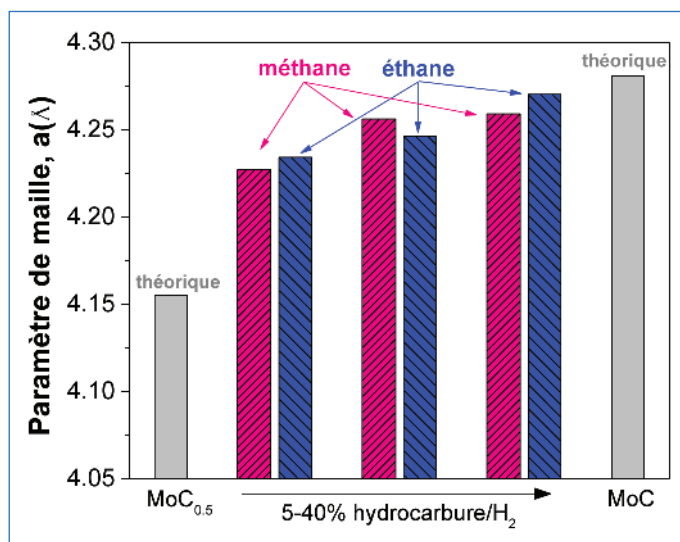


Figure 2 - Effet de la nature (méthane, éthane) et concentration de l'hydrocarbure dans le flux gazeux (de 5 à 40 % v/v hydrocarbure/H<sub>2</sub>) sur le paramètre de maille de MoC [22].

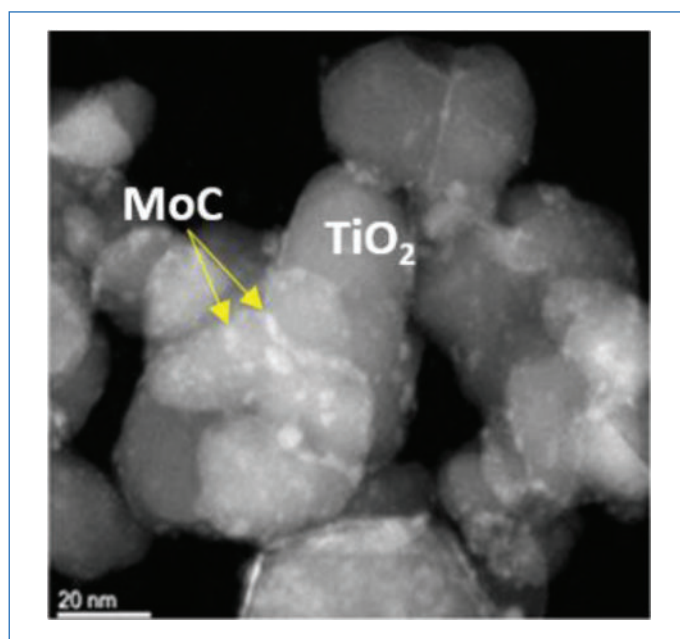


Figure 3 - Image obtenue par microscopie électronique en transmission d'un catalyseur MoC/TiO<sub>2</sub> [21].

Des analyses par spectrométrie Raman ont été effectuées afin d'évaluer la présence de nanodomains graphitiques caractérisés par les bandes G et D. Ces bandes ont été observées pour les catalyseurs synthétisés avec des taux élevés en hydrocarbures (≥ 20 %) indiquant la présence de graphite désordonné à la surface des catalyseurs. L'excès de carbone se dépose à la surface du carbure de molybdène lors de la synthèse, l'éthane commençant à se décomposer à partir de 590 °C. Cependant, les spectres Raman des catalyseurs synthétisés avec un flux gazeux composé d'un faible pourcentage en hydrocarbure (≤ 10 %) ne contenaient pas les bandes typiques du graphite désordonné. Ainsi, pour ces derniers catalyseurs, tous les atomes de carbone sont introduits dans la structure du carbure de molybdène.

Fait intéressant : les différentes caractérisations ont montré que les proportions de phases anatase et rutile variaient en fonction des conditions de préparation des catalyseurs. Bien que la phase anatase du support puisse se transformer en



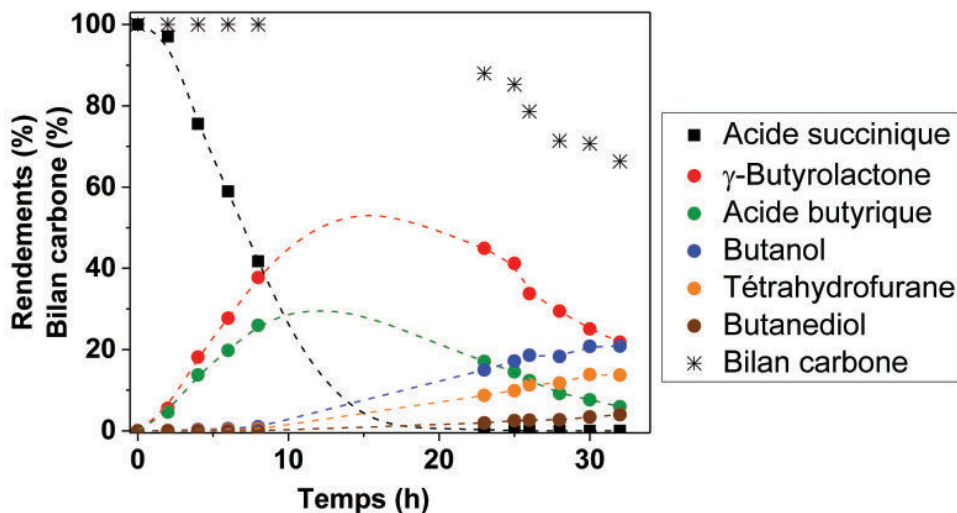


Figure 4 - Hydrogénolyse de l'acide succinique sur MoC/TiO<sub>2</sub> en réacteur fermé : évolution de la concentration de l'acide succinique, des rendements en produits et du bilan carbone en fonction du temps. Solution aqueuse d'acide succinique (0,12 M, 100 mL), 0,6 g de catalyseur, 240 °C, 150 bars d'H<sub>2</sub> [21].

rutile dès 500 °C, elle est stabilisée en présence de molybdène et de carbone libre. Par conséquent, seuls les catalyseurs présentant un excès de carbone ont conservé le pourcentage initial d'anatase, les autres ont subi une modification du support.

Les analyses par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) permettent d'identifier et de quantifier les différents états chimiques d'un élément, comme le molybdène, en surface. Elles ont montré la présence simultanée de molybdène à l'état métallique (correspondant au carbure de molybdène) et oxyde (Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>). En raison de leur pyrophoricité, les carbures sont généralement passivés (traitement sous un flux d'O<sub>2</sub> très dilué, ≈ 1 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) à la fin de la synthèse pour faciliter leur manipulation. L'analyse d'un échantillon non passivé (avec transfert direct dans la chambre XPS) montre la présence quasi exclusive de MoC. Nous avons ainsi pu montrer que le traitement de passivation se traduit par la formation d'une fine couche d'oxyde à la surface. Nous supposons que l'oxygène s'adsorbe sur des atomes de Mo et des lacunes qui ne sont pas occupées par les atomes de carbone.

Pour étudier l'effet de la température de carburation, d'autres échantillons ont été préparés soit à 600 soit à 800 °C. Cependant, un traitement à 600 °C ne permettait pas d'obtenir des carburations complètes. Quant à ceux synthétisés à 800 °C, le support était fortement altéré en raison de la réduction de TiO<sub>2</sub>. Ces échantillons n'ont donc pas été retenus pour la suite de l'étude.

### MoC/TiO<sub>2</sub>, un nouveau catalyseur pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique

Les performances catalytiques des catalyseurs MoC/TiO<sub>2</sub> ont été évaluées pour l'hydrogénation de l'acide succinique en solution aqueuse (0,12 mol L<sup>-1</sup>). Les réactions ont été réalisées dans un autoclave fermé de 300 mL à 240 °C, 150 bars d'H<sub>2</sub>, et sous agitation et avec un rapport massique (acide succinique/catalyseur) égal à 2,5. Les produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse, en prélevant périodiquement des échantillons liquides pendant deux jours. En présence du catalyseur, l'acide succinique a été

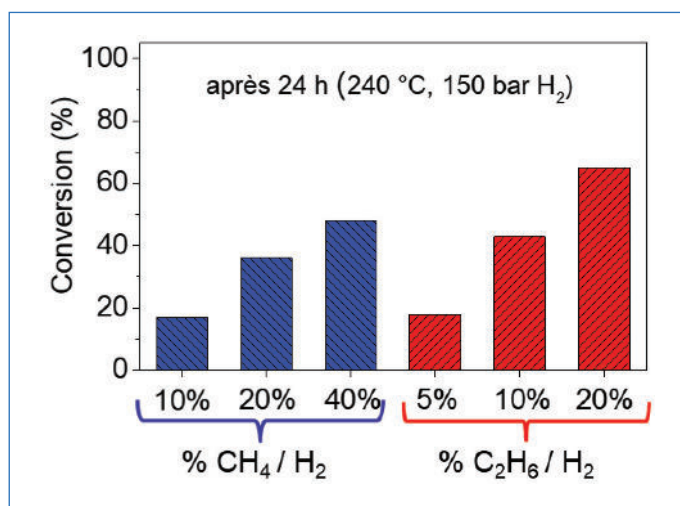


Figure 5 - Conversions observées lors de la transformation de l'acide succinique pour des catalyseurs synthétisés avec différents flux gazeux (de 5 à 40 % v/v hydrocarbure/H<sub>2</sub>).

progressivement converti avec le temps et une conversion complète a été obtenue après 22 h (voir figure 4).

Dès le début de la réaction, la  $\gamma$ -butyrolactone et l'acide butyrique sont formés en parallèle. Ensuite, les deux intermédiaires disparaissent au profit du butanol, du tétrahydrofurane et du 1,4-butanediol. Le bilan carbone en phase liquide baisse après 18 h, notamment en raison de la formation de butane en phase gazeuse. Le chemin réactionnel proposé en figure 1 a pu être établi.

Tous les catalyseurs se sont révélés actifs pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique. L'activité augmente avec le pourcentage d'hydrocarbures dans le mélange gazeux utilisé lors de leur réduction-carburation. De plus, les catalyseurs synthétisés avec l'éthane présentaient des conversions supérieures à ceux synthétisés avec le méthane (figure 5). Pour tous les catalyseurs la  $\gamma$ -butyrolactone et l'acide butyrique sont les produits majoritaires. Nous avons pu montrer un lien direct entre le degré de carburation et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs les plus carburés, c'est-à-dire de stœchiométrie proche de MoC, étant les plus actifs.

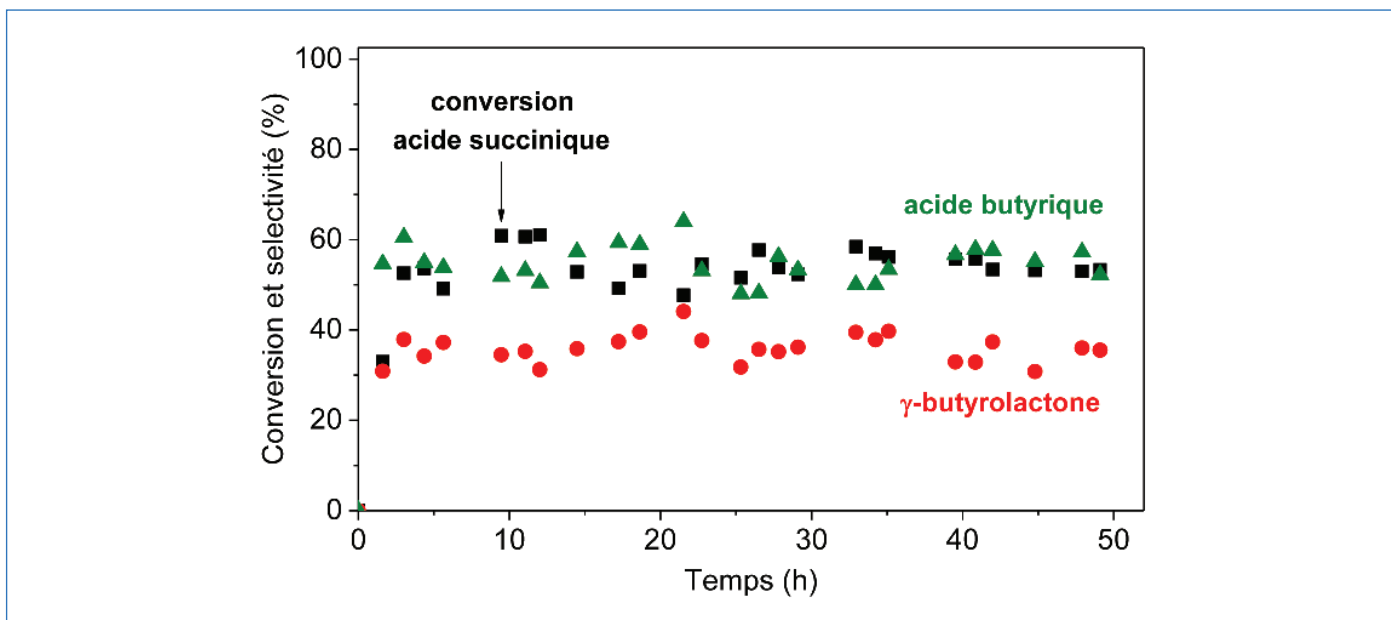


Figure 6 - Conversion de l'acide succinique sur un catalyseur MoC/TiO<sub>2</sub> dans un réacteur à lit fixe [22].

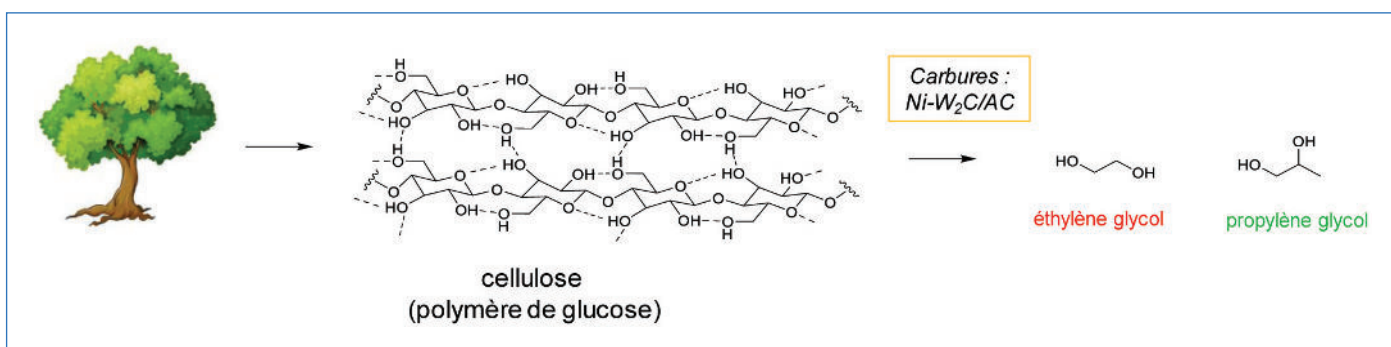


Figure 7 - Transformation du bois en éthylène et propylène glycols avec des catalyseurs Ni-W<sub>2</sub>C/AC.

Une série de catalyseurs a aussi été synthétisée en modifiant le débit gazeux de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> lors de la préparation. La teneur en carbone a augmenté avec le flux gazeux, ce qui a généré un déplacement de la sélectivité vers l'acide butyrique. Par conséquent, le degré de carburation et la présence de carbone libre ont une forte influence sur l'activité et la sélectivité.

### Importance de l'acide butyrique

L'acide butyrique est formé par hydrogénation/déshydratation successives de l'acide succinique, sans désorption de l'aldéhyde intermédiaire. Cette catalyse bifonctionnelle est possible grâce à la coprésence sur les carbures de molybdène de sites métalliques, qui favorisent les réactions d'hydrogénation, et de sites acides de Brønsted, qui promeuvent les réactions de déshydratation. Nous avons montré pour la première fois que l'acide butyrique peut être formé en quantité significative directement à partir de l'acide succinique. Des rendements allant jusqu'à 70 % ont été obtenus, alors que la littérature ne rapportait la formation que de quantités négligeables d'acide butyrique (< 3 %). Il convient de noter que depuis que nous avons mené cette étude (2019), un rendement élevé en acide butyrique (78 %) a été reporté avec des catalyseurs au palladium supportés sur hydroxyapatite, avec cependant une réaction menée en solvant organique, le dioxane (à 200 °C, sous 80 bars d'H<sub>2</sub> et

avec un rapport massique acide succinique/catalyseur = 1) [23].

### Qu'en est-il de la stabilité de ces carbures ?

Nous avons tout d'abord voulu recycler le catalyseur en filtrant la solution puis en réutilisant le catalyseur. Cependant, une forte désactivation due à une oxydation partielle des catalyseurs a été mise en évidence. Elle ne se produit pas pendant la réaction mais pendant la phase de récupération (c'est-à-dire la filtration). Pour pallier ce problème, un test de stabilité a ensuite été effectué dans un réacteur à lit fixe afin d'examiner la conversion et les sélectivités sur une longue période sans exposition à l'air du catalyseur. Les résultats obtenus et présentés sur la *figure 6* montrent que la conversion et les rendements en acide butyrique et  $\gamma$ -butyrolactone restent constants dans le temps (50 h).

### Extension de l'étude à d'autres carbures métalliques

Lors d'une étude plus récente [24], des catalyseurs contenant du carbure de tungstène et du nickel supportés sur charbon actif ont été utilisés pour valoriser un biopolymère constituant le bois, la cellulose (*figure 7*). La présence simultanée d'acides de Lewis et de sites métalliques, dus à la présence de tungstène et nickel, favorise cette réaction [25].

Nous avons de nouveau montré l'importance du mode de synthèse et des conditions de préparation du catalyseur. Ainsi, le catalyseur préparé en imprégnant simultanément les précurseurs de nickel (5 % en poids) et de tungstène (30 % en poids) sur un support carboné, suivi d'une carburation à 700 °C sous H<sub>2</sub>, s'est révélé être le plus efficace pour l'hydrogénolyse de cellulose. Des rendements de 70 % en glycols ont été obtenus en traitant la cellulose à 250 °C durant 1 h sous 60 bars d'H<sub>2</sub>. Des catalyseurs ont aussi été préparés par imprégnation successive qui consiste à imprégner et carburer d'abord le précurseur de tungstène, puis à imprégner et réduire le précurseur de nickel. Cette méthode de préparation a donné des catalyseurs moins efficaces, mais surtout moins stables dans les conditions de réaction, suggérant que l'intimité des sites actifs associés aux phases W<sub>2</sub>C et Ni est primordiale pour une bonne efficacité du catalyseur.

### Points marquants de cette étude

Pour la première fois, les effets de la composition du mélange gazeux, de la source de carbone et de la température maximale de carburation sur les propriétés de carbures de molybdène supportés sur oxyde ont été étudiés. Le criblage des meilleures conditions de préparation pour l'utilisation de catalyseurs au carbure de molybdène pour l'hydrogénolyse de l'acide succinique a montré que l'activité catalytique était corrélée au paramètre de maille de MoC et donc au degré de carburation. La production de  $\gamma$ -butyrolactone et d'acide butyrique à partir de ressources renouvelables suscite un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique et de l'industrie. Nos résultats montrent que les carbures sont des catalyseurs prometteurs pour leur production avec des rendements allant jusqu'à 60 % pour la  $\gamma$ -butyrolactone et 70 % pour l'acide butyrique, suivant le catalyseur employé. L'extension à d'autres substrats de catalyseurs carbures constitue un axe majeur de nos futures recherches.

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [2] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, Catalysis as a foundational pillar of green chemistry, *Appl. Catal. A*, **2001**, 221, p. 3-13.
- [3] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US department of energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539-554.
- [4] B.K. Ly *et al.*, Effect of addition mode of Re in bimetallic Pd-Re/TiO<sub>2</sub> catalysts upon the selective aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol, *Top. Catal.*, **2012**, 55, p. 466-473.
- [5] Market Research Report, CH 3662, *Butyric Acid Market*, **2015**.
- [6] B. Tapin *et al.*, Study of monometallic Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of succinic acid in aqueous phase, *ACS Catal.*, **2013**, 3, p. 2327-35.
- [7] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao, C. Liang, Aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to  $\gamma$ -butyrolactone and tetrahydrofuran over Pd/C, Re/C, and Pd-Re/C catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, p. 9638-45.
- [8] Q. Gao, W. Zhang, Z. Shi, L. Yang, Y. Tang, Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, **2019**, 31, 1802880.

- [9] A. Hynaux *et al.*, Kinetic study of the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbide supported on a carbon black composite: existence of two types of active sites, *Catal. Today*, **2007**, 119, p. 3-6.
- [10] A. Frennet *et al.*, Bulk tungsten carbide as catalyst in hydrocarbon reactions: association of selectivity differences with surface composition as compared to the selectivity of Pt series metals, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, p. 927-939.
- [11] J. Patt, D.J. Moon, C. Phillips, L.T. Thompson, Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift, *Catal. Letters*, **2000**, 65, p. 193-195.
- [12] G.M. Dolce, P.E. Savage, L.T. Thompson, Hydrotreatment activities of supported molybdenum nitrides and carbides, *Energy Fuels*, **1997**, 11, p. 668-675.
- [13] J.G. Chen, Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization, and reactivities, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 1477-98.
- [14] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic, **1996**.
- [15] J.S.J. Hargreaves, A.R. McFarlane, S. Laassiri, *Alternative Catalytic Materials: Carbides, Nitrides, Phosphides and Amorphous Boron Alloys*, Catalysis Series, Royal Society of Chemistry, **2018**.
- [16] J. Roland, Procédé de débromation de dérivés dibromés du naphtol, Brevet européen 92402327.8, Rhône-Poulenc Chimie, **1992**.
- [17] J. Pang *et al.*, Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: a review, *Appl. Catal. B*, **2019**, 254, p. 510-522.
- [18] T. Mo, J. Xu, Y. Yang, Y. Li, Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation, *Catal. Today*, **2016**, 261, p. 101-115.
- [19] J.W. Han, L.W. Li, D.S. Sholl, Density functional theory study of H and CO adsorption on alkali-promoted Mo<sub>2</sub>C surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 6870-76.
- [20] J.R. dos Santos Politi, F. Vines, J.A. Rodriguez, F. Illas, Atomic and electronic structure of molybdenum carbide phases: bulk and low Miller-index surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, p. 12617-625.
- [21] M. Abou Hamdan, S. Loidant, M. Jahjah, C. Pinel, N. Perret, TiO<sub>2</sub>-supported molybdenum carbide: an active catalyst for the aqueous phase hydrogenation of succinic acid, *Appl. Catal. A*, **2019**, 571, p. 71-81.
- [22] M. Abou Hamdan *et al.*, Influence of reduction carburization parameters on the performance of supported molybdenum carbide catalysts in succinic acid hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, p. 12964-976.
- [23] S.D. Le, S. Nishimura, Highly selective synthesis of 1,4-butanediol via hydrogenation of succinic acid with supported Cu-Pd alloy nanoparticles, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, p. 18483-492.
- [24] F. Goc, Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, **2022**.
- [25] M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang, Selectivity control for cellulose to diols: dancing on eggs, *ACS Catal.*, **2017**, 7, p. 1939-54.

**Noémie PERRET\***, chargée de recherche CNRS, **Franck RATABOUL**, chargé de recherche CNRS, **Stéphane LORIDANT**, directeur de recherche CNRS, et **Catherine PINEL**, directrice de recherche CNRS, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), CNRS-Université de Lyon.



N. Perret

**Noémie PERRET a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2021.**

\* noemie.perret@ircelyon.univ-lyon1.fr

