



Université Claude Bernard  Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **5 juillet 2017**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **David LAPRUNE**

Titre de la thèse : « Application de catalyseurs encapsulés à base de nickel au reformage d'un gaz model issu de la gazéification de la biomasse »



RÉSUMÉ DE THÈSE :

L'Europe est confrontée à des défis climatiques et énergétiques et vise à accroître l'utilisation de la biomasse dans la production d'énergies renouvelables. De nombreuses difficultés technologiques persistent, par exemple, la gazéification de la biomasse produit un gaz de synthèse riche en goudrons et H_2S qui peuvent conduire à une désactivation des catalyseurs dans les réacteurs en aval. Notre objectif a été de développer des catalyseurs stables qui peuvent réformer complètement ces hydrocarbures contenus dans le gaz de synthèse. Des nanoparticules de nickel encapsulées dans des monocristaux de silicalite-1 creusée formant une cavité unique ("single-hollow") ont été étudiées. L'encapsulation a pour but de limiter le frittage des particules et le cokage dans des conditions de reformage difficiles. Le frittage de ces particules au sein de chaque monocristal a cependant été observé. La synthèse d'une nouvelle structure creusée (c'est-à-dire un monocristal de zéolites avec de multiples cavités mésoporeuses, nommé "multi-hollow") a été développée. L'exclusion en taille de composés aromatiques larges par la membrane l'échantillon a été démontré. Ce matériau a également permis d'améliorer la dispersion initiale des nanoparticules métalliques. L'activité de l'échantillon a cependant été affectée par deux facteurs principaux associés aux étapes de préparation, c'est-à-dire la formation d'une couche de silice à la surface des particules et d'un

empoisonnement au phosphore. Au cours du réformage d'un gaz de synthèse model riche en hydrocarbures, la membrane silicalite-1 n'a pu empêcher la désactivation due aux goudrons des particules de nickel encapsulées, car ceux-ci craquent aux températures typiques de reformage en composés aromatiques plus petits, susceptibles de se diffuser à travers la paroi de type MFI. La préparation de matériaux analogues à base de Rh n'a pas pu être réalisée. Des catalyseurs à base de Rh et de Ni supportés sur alumine ont ensuite été testés. Nous avons montré que le H_2S induit une chute significative de l'activité en reformage et que les catalyseurs au Rh sont les moins influencés par le cokage et l'empoisonnement au S. L'activité en reformage du méthane était proportionnelle à la surface spécifique en Rh. Une température de réaction élevée ($> 875^\circ\text{C}$) a été jugée nécessaire pour limiter la désactivation par cokage.