

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42191**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Gaillard Marine**

Ecole doctorale : ED SMRE – Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement  
Laboratoire : UCCS-CNRS UMR8181– Unité de Catalyse et de Chimie du Solide  
Discipline : Molécules et Matière Condensée  
Si cotutelle, établissement partenaire : -

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : M. Andrei Khodakov, Mme. Mirella Virginie
- Rapporteurs : Mme Florence Epron, M. Xavier Carrier
- Examineurs : Mme Claire Courson

**SOUTENANCE : 09/12/2016, 14h30 ET Ecole Centrale de Lille, Amphi BODA**

**TITRE DE LA THESE :**

Reformage à sec du méthane à l'aide de catalyseurs à base de molybdène : vers la valorisation catalytique du biogaz.

**RESUME :**

Dans le contexte énergétique actuel, de nouvelles filières de production d'énergies renouvelables sont encouragées. En Europe, la méthanisation est une alternative très utilisée car elle produit du biogaz composé de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>. Le reformage de ce biogaz pourrait conduire à la consommation des deux plus importants gaz à effet de serre, pour la production de syngaz (H<sub>2</sub>, CO) utilisé en synthèse Fischer-Tropsch, et édifiant une technologie « waste-to-liquids ». Un des principaux verrous de cette réaction est la présence de soufre comme impureté dans le biogaz, qui empoisonnent les catalyseurs utilisés.

Ainsi, une série de catalyseurs à base de molybdène a été synthétisée et testée en reformage à sec du méthane. L'influence de plusieurs paramètres a été testée, tels que (i) la charge en molybdène (ii) l'influence de promoteurs (Ni, Co, CeO<sub>2</sub>, MgO) ou (iii) l'utilisation de différents supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Carbone, SiO<sub>2</sub>, MgO). Les catalyseurs ont été analysés au moyen de différentes caractérisations physico-chimiques afin de mettre en évidence des relations structure/activité, d'identifier les causes de désactivation possibles et de conclure sur la formulation la plus stable en présence d'H<sub>2</sub>S lors des tests catalytiques.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order: 42191**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Gaillard Marine**

Doctoral School: ED SMRE

Laboratory: UCCS-CNRS UMR8181

Discipline: Molecules and Condensed Matter

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution: -

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s): Mr. Andrei Khodakov, Mrs. Mirella Virginie
- Referees: Mrs. Florence Epron, Mr. Xavier Carrier
- Examiners: Mrs. Claire Courson

**DEFENSE : 09/12/2016, 14h30 ET Ecole Centrale de Lille, Amphi BODA**

**TITLE OF THE THESIS :**

Methane dry reforming via molybdenum-based catalysts: towards the catalytic valorization of biogas.

**ABSTRACT :**

In the worldwide current energy situation, new pathways for renewable energy production are developed. In Europe, methanisation is an alternate way widely implemented since it produces biogas that contains CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The reforming of this biogas could lead to the consumption of the two main greenhouse gases for the production of syngas (H<sub>2</sub>, CO), which could be industrially attractive for the Fischer-Tropsch process, eventually setting up a promising waste-to-liquids technology. Yet, the main hurdle regarding this reaction is the presence of sulfur in the biogas which poisons the catalysts.

Thus, a set of molybdenum-based catalysts has been synthesized and tested for the dry reforming of methane. The influence of several parameters has been evaluated, such as (i) molybdenum loading, (ii) the addition of promoters (Ni, Co, CeO<sub>2</sub> and MgO) or (iii) the use of different supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Carbone, SiO<sub>2</sub>, MgO). The catalysts have been analyzed *via* several characterization techniques to establish structure/activity relationships, identify the main deactivation phenomena and conclude on the most stable and active composition in presence of H<sub>2</sub>S during the catalytic runs.