

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

**N° d'ordre : 42196**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT : LI Tong**

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire : UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide)

Discipline : **MMC** (Molécules et Matière Condensée)

Si cotutelle, établissement partenaire :

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse :

KHODAKOV Andrei VIRGINIE Mirella

- Rapporteurs :

FONGARLAND Pascal DEGIN Dominique

- Examineurs :

GIRAUDON Jean-Marc

**SOUTENANCE : 14/12/2016, 10 :30, l'amphi Goubet de Ecole Centrale de Lille**

**TITRE DE LA THESE :**

Etude de catalyseurs à base de carbure de molybdène pour le reformage à sec du méthane et la synthèse Fischer-Tropsch

**RESUME :**

Différente teneur de Ni en tant que promoteur pour les catalyseurs  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été étudiés pour le reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  (RMC). Les résultats indiquent que le nickel augmente l'activité et la stabilité des catalyseurs  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour le reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$ . L'addition de nickel provoque la re-carbonisation pour le Mo d'espèces oxycarbonées à des espèces carbonées et conduit à l'augmentation rapide de l'activité lors de la réaction. Les différentes méthodes de préparation ont également une influence significative sur nickel promoteur catalyseurs  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Différents supports mais aussi différents promoteurs de catalyseurs  $\text{Mo}_2\text{C}$  ont été étudiés sur la synthèse Fischer-Tropsch (SFT). Les résultats suggèrent que l'alumine, utilisée comme support a des sites de base forte, et procure une très haute sélectivité vis-à-vis des oléfines légères. La promotion de Na, Fe et K entraîne une diminution de l'activité d'hydrogénation du CO tandis que la capacité de croissance de chaîne de carbone croît. L'augmentation de la teneur en potassium diminue les activités d'hydrogénation de CO et inhibe également les réactions de gaz à l'eau. Cependant, il est évident qu'elle augmente la sélectivité des chaînes oléfines et les propriétés de croissance des chaînes carbonées.

Enfin, RMC sous pression et SFT en présence de  $\text{CH}_4$  ou de  $\text{CO}_2$  ont été étudiées. Les résultats suggèrent que l'augmentation de la pression conduit à un fort dépôt de carbone sur RMC, le dépôt de carbone semble inévitable pour le reformage du méthane par le  $\text{CO}_2$  en condition de test. L'addition du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  dans le gaz de synthèse CO diminuer l'activité d'hydrogénation et permet d'avoir une influence notable sur la distribution des produits.

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

**N° order: 42196**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: LI Tong**

Doctoral School : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratory : UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide)

Discipline : **MMC** (Molécules et Matière Condensée)

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

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s) :

KHODAKOV Andrei VIRGINIE Mirella

- Referees :

FONGARLAND Pascal DEGIN Dominique

- Examiners :

GIRAUDON Jean-Marc

**DEFENSE : 14/12/2016, 10 :30, l'amphi Goubet de Ecole Centrale de Lille**

**TITLE OF THE THESIS :**

**Study of molybdenum carbide catalysts in dry methane reforming and Fischer-Tropsch synthesis**

**ABSTRACT :**

Different contents of Ni promoted  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts were investigated over dry methane reforming (DMR). The results indicated nickel increased the activity and stability of  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts over dry methane reforming. The addition of nickel promoted the re-carburization for the Mo from oxycarbide species to carbides species and led the rapid increase of activity during reaction. Different preparation methods also had significant influence on the nickel promoted  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

Different materials supported and different elements promoted  $\text{Mo}_2\text{C}$  catalysts were investigated over Fischer-Tropsch synthesis (FTS). The results suggested that alumina supported catalyst had stronger basic site, exhibited obvious higher light olefins selectivity. The promotion of Na, Fe and K decreased the CO hydrogenation activity while increase carbon chain growth capacity. Increasing of potassium contents decreased the activities of CO hydrogenation and also inhibited the water gas shift reaction. However, it obviously increased the olefins selectivity and carbon chain growth properties.

At last, DMR under pressure and FTS at the presence of  $\text{CH}_4$  or  $\text{CO}_2$  were investigated. The results suggested that increase of pressure led to heavily carbon deposition over DMR, the carbon deposition seemed to be inevitable for the dry methane reforming at the test condition. The addition of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in the syngas decreased CO hydrogenation activity and had significant influence on the products distribution.