



## **Proposition de sujet de thèse pour financement par bourse doctorale 2018-2019**

### **Comparaison des catalyseurs sulfures, carbures et oxydes en hydrodésoxygénation du guaiacol, une approche fondamentale ...**

#### **Contexte**

Le développement de biocarburants de 2<sup>ème</sup> génération visent à la valorisation de biomasse non alimentaire et notamment la biomasse lignocellulosique et ses déchets, qui constituent la majeure partie des ressources disponibles. La liquéfaction de cette biomasse par des procédés thermochimiques, conduit à des huiles qui contiennent de grosses quantités de composés phénoliques qui peuvent être ultérieurement convertis par une réaction d'hydrodésoxygénation (HDO) en composés aromatiques ou naphthéniques. L'obtention d'aromatiques étant préférée pour limiter la consommation d'H<sub>2</sub>. Ainsi, la lignine peut être transformée en liquide par hydroconversion en présence de solvant et de catalyseur à forte température et sous pression d'H<sub>2</sub>. Dans notre équipe, nous travaillons sur cette réaction avec des catalyseurs sulfures de Mo supportés. L'étude de l'effet du catalyseur lors de la conversion de charges réelles se heurte à la complexité des charges. La réaction d'HDO du guaiacol est la réaction modèle la plus adaptée mais elle doit être réalisée dans des conditions proches des charges réelles. De nombreux travaux mettent en évidence l'efficacité et la sélectivité de catalyseurs à base de métaux nobles ou carbures de métaux dans cette réaction, pourtant ces mêmes catalyseurs sont peu performants en conversion de charges réelles comme la lignine. Il apparaît donc important de clarifier l'effet de catalyseurs selon leur état (oxyde, métallique, sulfure...) dans une réaction modèle bien choisie.

#### **Objectifs de la thèse**

Dans cette thèse nous nous proposons de définir « l'état chimique » (oxyde, sulfure, carbure...) d'un même métal favorable à la réaction d'HDO et à la formation d'aromatiques sous pression en phase liquide et en phase gaz, afin d'améliorer la compréhension de l'activité catalytique et des mécanismes réactionnels qui se produisent dans chaque cas. Les supports zircone ou silice seront utilisés en raison de leur affinité avec les composés oxygénés et leur résistance en présence d'eau.

La thèse s'articulera donc autour des tâches suivantes:

- Préparation des catalyseurs supportés en cascade : oxyde de Mo supporté, sulfure de Mo obtenu par sulfuration de l'oxyde, carbure de Mo obtenue par carburation de l'oxyde
- Conversion du guaiacol en phase gaz sous pression sur différents catalyseurs oxyde, sulfures, carbures de Mo,
- Conversion du guaiacol en phase liquide dans la tétraline sur différents catalyseurs oxyde, sulfures, carbures de Mo,
- Etudes cinétiques et mécanistiques,
- Autres oxydes, sulfures et carbure de métaux,
- Evaluation des meilleurs catalyseurs en hydroconversion de la lignine.

*Début de la thèse:* Octobre 2018

*Lieu:* Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256

*Profil recherché:* Université (Master II) ou Ecole d'ingénieurs

*Spécialisation :* Catalyse/chimie physique, Bio-raffineries ou Génie des procédés

*Financement:* Bourse MESR, les candidats devront avoir obtenu d'excellents résultats pendant leur formation (Ecole, Licence, M1 et M2 avec mention, notes >10/20).

Contact: dorothée.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr (équipe ECI2D)



## Hydrodeoxygenation of guaiacol: a fundamental study to compare metal oxides, metal carbides and metal sulfides

### Context

Lignocellulosic (LC) biomass is a promising sustainable resource to produce 2<sup>nd</sup> generation bio-fuels in a near future. The liquefaction of LC biomass can be undertaken by various thermochemical processes and the liquids obtained are mainly composed of phenolic compounds which need to be deoxygenated to get aromatics and/or naphthenics compounds. Aromatics are preferred for hydrogen economy. In our group, we are performing catalytic hydroconversion of lignin mainly with metal sulfide catalysts and guaiacol is the main representative molecule of the obtained mixtures. Due to the complexity of the feeds, guaiacol hydrodeoxygenation (HDO) as a model reaction, is a good option to study the catalytic effect; however the model HDO reaction should be realized in close operating conditions with real feeds to be accurate. In the literature, metal carbides and noble metals are often showed as very efficient catalysts with high activity and selectivities; however in lignin hydroconversion, the catalytic activity of carbide and metals is not higher than sulfide and selectivity is not directed to aromatics. More investigations of the catalytic effect and the catalyst deactivation in operating conditions close to real feed are needed.

### Objectives

In this project, we propose to study the catalytic HDO of guaiacol in gas phase under pressure, to avoid solvent effect, and also in the semi-continuous batch under pressure used for lignin hydroconversion. We will investigate various supported catalyst based on the same parent oxide, for instance Mo oxide on zirconia compared to the corresponding Mo sulfide and carbide. Zirconia and silica are the supports of choice for oxygenated compounds and stability in presence of water. The kinetics, mechanisms involved as well as the reaction kinetics will be carefully investigated. Other type of metals or bimetallic catalysts can also be tested. Then, the best catalytic candidates will be tested in catalytic hydroconversion of lignin.

The workpackages will include:

- Preparation of catalysts: Mo oxides → Mo sulfide; Mo oxide → Mo carbides
- Guaiacol HDO in gas phase over Mo oxide, sulfide, carbide
- Guaiacol HDO in liquid phase (lignin semi-continuous batch) over Mo oxide, sulfide, carbide
- Kinetics and mechanisms investigation
- Other oxides, sulfides, carbides
- Real feed experiments with best candidates

*PhD beginning:* October 2018

*Location :* Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, UMR 5256

*Candidates from* University (master II) or Engineers school

*Funding:* Bourse MESR, excellent quotations are required to get the grant (Eng. School, M1 et M2).

*Contact:* dorothee.laurenti@ircelyon.univ-lyon1.fr (ECI2D Team)

