

**Titre de la thèse : Développement de catalyseurs hétérogènes en présence d'un chauffage diélectrique et catalyse sous micro-ondes : Reformage d'hydrocarbures et de composés oxygénés.**

**Contexte général : situation du sujet**

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur d'énergie est un enjeu considérable à la fois économique et environnemental qui s'inscrit dans la recherche d'énergies renouvelables se substituant aux énergies d'origine fossile. Le procédé de reformage des hydrocarbures et composés oxygénés vise la production d'hydrogène par voie catalytique. Il représente une alternative au procédé de combustion couramment utilisé. Les catalyseurs mis en jeu doivent posséder une activité suffisante en reformage ainsi qu'une excellente résistance au frittage en présence de vapeur d'eau. Les métaux nobles supportés et les oxydes mixtes sont les deux familles de catalyseurs habituellement utilisés.

Depuis plusieurs années, la synthèse sous micro-ondes (MW) s'est affirmée comme étant une des technologies les plus adaptées à la préparation de matériaux céramiques, de matériaux supraconducteurs et de matériaux polymères. Si l'application des micro-ondes dans les laboratoires de recherche s'est développée dans divers secteurs, elle l'est beaucoup moins dans le domaine de la synthèse des catalyseurs et encore moins dans le domaine de la catalyse hétérogène (conduction de tests catalytiques sous micro-ondes). Plus particulièrement dans le domaine de la synthèse de matériaux (composés inorganiques, oxydes purs, mélange d'oxydes ou métaux supportés), un certain nombre de travaux ont été effectués. Les résultats obtenus montrent très clairement l'effet bénéfique et spectaculaire des micro-ondes sur les propriétés physico-chimiques des solides préparés, sur leur degré de cristallinité, sur la nature des phases, sur la morphologie, sur la taille des particules et sur la dispersion (cas des métaux supportés). En outre par rapport aux techniques de chauffage conventionnelles, en présence de micro-ondes les températures de synthèse sont sensiblement abaissées et le temps d'irradiation est extrêmement court ce qui permet une économie d'énergie.

**Description du projet de recherche:**

Le projet de recherche comporte deux volets :

1/ La synthèse des catalyseurs en présence d'un chauffage diélectrique (à pression atm. et à moyenne pression)

Le programme de recherche est axé sur la synthèse d'oxydes purs, substitués ou non et de métaux supportés, en vue d'une utilisation en reformage d'hydrocarbures et de composés oxygénés en phase vapeur. Il a pour objectif de développer des catalyseurs de reformage stables et de mettre au point une synthèse originale pour la préparation, à basse température, de catalyseurs actifs, sélectifs, résistants au frittage, et à l'empoisonnement par le dépôt de carbone.

Le chauffage diélectrique (homogénéité de température, vitesse de chauffage très rapide) permettra la préparation de nanoparticules de catalyseurs dont les caractéristiques texturales (aire spécifique, distribution des pores) ou structurales (nature des phases, ainsi que le degré de cristallinité) peuvent être modulées. En particulier, l'utilisation des micro-ondes permettra de favoriser la phase de nucléation par rapport à la phase de croissance des particules, améliorant ainsi les propriétés physicochimiques du solide obtenu par rapport aux méthodes conventionnelles pour lesquelles le contrôle de ces deux processus est particulièrement difficile.

Une étude comparative avec des catalyseurs obtenus par les méthodes de synthèses conventionnelles sera également effectuée.

2/ Catalyse sous micro-ondes

Les propriétés catalytiques (solides préparés sous irradiation micro-ondes et par des méthodes conventionnelles) en reformage des hydrocarbures et des composés oxygénés seront étudiées et reliées aux propriétés physico-chimiques.

Des mesures d'activités catalytiques complémentaires dans des conditions plus sévères seront réalisées pour évaluer la résistance des catalyseurs au frittage (en présence de vapeur d'eau) et à l'empoisonnement par les espèces carbonées. La compréhension des mécanismes d'empoisonnement permettra d'optimiser la formulation du catalyseur de manière à les réduire voire les prévenir et ainsi maintenir l'activité catalytique. La nature et la stabilité des espèces poisons seront évaluées par des méthodes thermo-programmées et des mesures spectroscopiques.

Dans le cas des métaux supportés, le support pouvant jouer un rôle important dans le processus d'empoisonnement, plusieurs supports seront choisis en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et les catalyseurs seront étudiés. Les tests catalytiques seront réalisés sous rayonnement micro-ondes et les résultats seront comparés à ceux obtenus en présence d'un chauffage conventionnel.

**Contact : Equipe ATARI :** [akim.kaddouri@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:akim.kaddouri@ircelyon.univ-lyon1.fr) – Tél: +33 4 72 44 84 76  
[thierry.caillot@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:thierry.caillot@ircelyon.univ-lyon1.fr) – Tel: +33 4 72 44 58 58

**Profil recherché :** Candidat avec master ou ingénieur ayant de bonnes connaissances en catalyse et physico-chimie.



Thesis title: Development of heterogeneous catalysts using dielectric heating and catalysis under microwaves: Reforming of hydrocarbons and oxygenated compounds.

### General context: situation of the subject

The use of hydrogen as an energy carrier is both a significant economical and environmental stake which lies in the search for renewable energies for the substitution of the energies of fossil origin. The process of reforming of hydrocarbons and oxygenated compounds aims at the production of hydrogen by catalytic way. It represents an alternative to the usually used process of combustion. The involved catalysts have to possess a sufficient activity in reforming as well as an excellent resistance against sintering in the presence of steam. Supported noble metals and mixed oxides are both families of usually used catalysts.

For several years, the synthesis under microwaves (MW) turned out to be one of the technologies the most adapted to the preparation of ceramic, superconductive and polymers materials. If the application of the microwaves in research laboratories developed in different sectors, it was less developed in the field of catalysts synthesis and much less in the field of heterogeneous catalysis (catalytic tests under microwaves). More particularly in the field of materials synthesis (inorganic compounds, pure oxides, mixed oxides or supported metals), number of works was performed. The obtained results showed very clearly the beneficial and spectacular effect of the microwaves on the physicochemical properties of the prepared solids, on their degree of crystallinity, on the nature of the phases, on morphology, on particles size and on dispersion (for supported metals). Besides with regard to conventional heating, in the presence of microwaves the temperatures of synthesis are appreciably lowered and the time of irradiation is extremely short which allows an economy of energy.

### Description of the research project:

The research project contains two wings:

#### 1/ Catalysts synthesis in the presence of dielectric heating (at atmospheric and medium pressures)

The program of research is centered on the synthesis of pure, unsubstituted and substituted metal oxides and supported metals based catalysts, with the aim of their use for reforming of hydrocarbons and oxygenated compounds in vapor phase. The objective is to develop stable catalysts for reforming and the settling of an original method for the preparation of active and selective catalysts having both low propensity to sintering and poisoning by carbon species deposition.

Dielectric heating (absence of temperature gradient, high speed of heating) will allow the preparation of nanoparticles of catalysts of which textural (specific surface area, geometry and pores distribution) or structural characteristics (nature of phases, as well as the degree of crystallinity) can be modulated. In particular, the use of microwaves will allow favoring the nucleation particles stage with regard to the growth stage, so improving the physicochemical properties of the solid obtained compared to conventional methods for which the control of these two processes is particularly difficult.

A comparative study with catalysts obtained by conventional methods will be made.

#### 2/Catalysis under microwaves

The catalytic properties (solids prepared under microwaves irradiation and by conventional methods) for reforming of hydrocarbons and oxygenated compounds will be studied and connected with the physicochemical properties.

Additional catalytic activities measurements in drastic conditions will be performed in order to estimate both the resistance of catalysts to sintering (in the presence of steam) and to poisoning by carbon species. The understanding of the mechanisms of poisoning will allow optimizing the catalyst formulation so as to reduce catalyst sintering and carbon deposition or even to prevent them and so to maintain the catalytic activity. The nature and the stability of poisons species will be estimated by thermo-programmed methods and spectroscopy analyses.

In the case of supported metals, the support can play an important role in the process of poisoning. Several supports will be chosen according to their physicochemical properties and the catalysts will be studied.

Catalytic tests will be performed under microwaves irradiation and the results will be compared with those obtained in the presence of conventional heating.

**Contact : ATARI Team:** [akim.kaddouri@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:akim.kaddouri@ircelyon.univ-lyon1.fr) – Tel : +33 4 72 44 84 76  
[thierry.caillot@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:thierry.caillot@ircelyon.univ-lyon1.fr) – Tel : +33 4 72 44 58 58

**Profile of the candidate:** Master degree or engineer having good knowledge in heterogeneous catalysis and physical chemistry.



Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

