

Université
de Liège



UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Faculté des Sciences Appliquées
Department of Chemical Engineering
Nanomaterials, Catalysis and Electrochemistry

Reforming of toluene formed during the gasification of biomass with alumina based catalysts prepared by aqueous sol-gel processes

Dissertation présentée par
Vincent CLAUDE
le mardi 14 Février 2017
en vue de l'obtention du grade de Docteur en
Sciences de l'Ingénieur

Composition du jury :

Benoît Heinrichs, Professeur à l'Université de Liège, Président

Stéphanie Lambert, Chercheur qualifié FRS-FNRS, Chargé de cours adjoint à l'Université de Liège,
Promotrice

Dominique Toye, Professeur à l'Université de Liège

Grégoire Léonard, Chargé de cours à l'Université de Liège

Jean-Paul Pirard, Professeur Émérite à l'Université de Liège

Claire Courson, Maître de Conférences à l'Université de Strasbourg

Sébastien Testu, Enseignant-Chercheur à l'Université de Lorraine

Christian Meyers, Consulting Engineer chez Carbon-Hydrogen-Minerals sprl

Résumé

La gazéification de biomasse en bio-syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) s'accompagne généralement de formation de goudrons (toluène, naphthalène) qui peuvent causer des problèmes techniques en aval du réacteur. Le reformage de ces goudrons via un catalyseur primaire (à l'intérieur du réacteur) ou secondaire (en sortie du réacteur) apparaît actuellement comme la méthode la plus intéressante d'un point de vue pratique et économique.

L'utilisation de catalyseurs constitués de nanoparticules métalliques supportées sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est une association efficace pour le reformage catalytique de goudrons. Une méthode de synthèse de support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par voie sol-gel aqueuse est mise au point durant ce projet. Dans l'optique de synthétiser des catalyseurs composés de nanoparticules métalliques finement dispersées, des supports en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont modifiés avec un précurseur de silice fonctionnalisé : l'EDAS (3-(2-aminoéthylamino)propyltriméthoxysilane). L'addition d'EDAS modifie les propriétés texturales du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Des échantillons préparés avec d'autres types de précurseurs de silice (non-fonctionnalisés ou fonctionnalisés avec d'autres chaînes que celle présente dans l'EDAS) mettent en évidence le fait que la réactivité du précurseur de silice influence la cristallinité du support. La présence d'une chaîne fonctionnalisée modifie quant à elle la forme des cristallites d'alumine, menant ainsi à une distribution de taille de mésopores plus étroite et centrée à 4 nm et une plus grande surface spécifique du support.

Afin de déterminer quel type de catalyseurs synthétiser (primaires ou secondaires), le reformage catalytique de 8000 ppmv de toluène en conditions primaires ($T = 750\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$) est effectué avec des supports constitués de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou d'olivine, dopés avec 2 % Ni ou 10 % Fe. L'olivine, catalyseur primaire de référence, présente de meilleurs résultats pour le reformage du toluène. Dans le cas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, le faible dopage en Ni conduit à la formation d'un spinelle NiAl_2O_4 difficile à réduire, et le dopage avec Fe favorise la transition de phase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les travaux suivants sont donc axés sur le développement de catalyseurs de type 10 % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ testés en conditions secondaires.

La réduction de catalyseurs constitués d'une unique phase de NiAl_2O_4 ne s'initie qu'à partir de $T = 680\text{ }^\circ\text{C}$ lors de mesures en température programmée sous H_2 (TPR). Cependant, ceux-ci sont réduits lors du reformage catalytique de 24.000 ppmv de toluène à $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$. Il est démontré que dans ces conditions, le toluène est un meilleur agent réducteur que H_2 ou CO , et que la réduction des espèces NiAl_2O_4 par le toluène permet de convertir celui-ci en syngas tout en prévenant la formation de coke. Lors de la présence de NiO réduit à plus basse température ($T \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$), le catalyseur ne tire pas avantage du phénomène de réduction spécial des oxydes métalliques par le toluène, ce qui entraîne ainsi la désactivation rapide du catalyseur par cokage.

L'ajout d'un surfactant (acide stéarique) lors de la préparation par voie sol-gel aqueuse s'avère efficace afin de modifier la morphologie (mésopores, macropores) de catalyseurs Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Malgré une activité catalytique nettement plus élevée, attribuée à une meilleure diffusion des réactifs, l'échantillon montre des tendances beaucoup plus importantes à se désactiver par cokage. On émet l'hypothèse que cette faiblesse est due à une combinaison de plusieurs faits: déséquilibre entre la réaction de cracking du toluène et les réactions de dissociation-migration des espèces HO^* et O^* + meilleure réductibilité empêchant de tirer avantage du phénomène de réduction spécial par le toluène + présence de larges pores ne restreignant pas la croissance de carbone filamentaire.

Un large screening de catalyseurs 10 % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopés avec des métaux (Cu, Mn, Fe, Mo ou Mn) ou des oxydes (CaO , K_2O , MgO ou CeO_2) est effectué. Les échantillons contenant les éléments Mn, Mo, Ca ou K s'avèrent les plus intéressants de par leur activité catalytique et leur résistance au cokage. Pour une même quantité massique ajoutée, les échantillons constitués d'associations de dopants (Co+Mo, Mn+Mo, Ca+K ou Ce+K) affichent de meilleures performances catalytiques que ceux effectués avec un seul dopant.

Les résultats obtenus avec les meilleurs catalyseurs lors de tests catalytiques de longue durée (30 h) ou en présence de H_2S sont prometteurs. Ceci porte à croire que ces catalyseurs pourraient convenir à une application industrielle.

Summary

The gasification of biomass into bio-syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) usually goes along with the formation of tars (toluene, naphthalene) which can cause technical problems at the outlet of the reactor. The reforming of these tars via primary catalysts (inside the reactor) or secondary catalysts (outside the reactor) currently appears as the most interesting way from practical and economical point of views.

The use of catalysts made of metallic nanoparticles deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is an efficient combination for tar reforming applications. During this project, an aqueous sol-gel method for the synthesis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports is developed. In the aim of developing catalysts with metallic nanoparticles finely dispersed, supports of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are modified with a functionalized silicon precursor (3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane, EDAS). The addition of EDAS modifies the properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Samples prepared with other silicon precursors (non-functionalized or functionalized with other chains than the ones of EDAS) highlight that the reactivity of the precursor influences the crystallinity of the support. The presence of a functionalized chain modifies the shape of the crystallites, which leads to a narrower pore size distribution centered on 4 nm and to a higher specific surface area of the support.

In order to orientate the project towards the development of either primary or secondary catalysts, catalytic tests are performed with 8000 ppmv of toluene under primary conditions ($T = 750\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$) with either $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or olivine supports, doped with either 2 wt. % Ni or 10 wt. % Fe. The olivine, known as primary catalyst of reference, shows better performances. In the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the low loading of Ni leads to the formation of a spinel of NiAl_2O_4 which shows low reducibility, and the doping with Fe favors the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transition of the support. Therefore, the next studies focus on the development of 10 wt. % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts tested in secondary conditions.

The reduction of catalysts entirely composed of NiAl_2O_4 only starts at $T = 680\text{ }^\circ\text{C}$ during H_2 -TPR measurements. However, these samples are reduced during the catalytic reforming of 24.000 ppmv of toluene at $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$. It is demonstrated that under these conditions, toluene is a better reducing agent than H_2 or CO , and that the reduction of NiAl_2O_4 oxide with toluene enables its conversion with a very little formation of coke. For bulk NiO , reduced at low temperatures ($T \sim 450\text{ }^\circ\text{C}$), the catalyst does not take advantage of the anti-coking effect brought by the phenomenon of special reduction by toluene, which leads to a quick deactivation of the catalyst by formation of carbon deposit.

The addition of a surfactant (stearic acid) during the aqueous sol-gel synthesis efficiently modifies the morphology (mesopores, macropores) of Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Despite a much higher catalytic activity, attributed to a better diffusion of the gaseous reagents, the sample shows a much higher sensibility towards deactivation by coking. It is hypothesized that this weakness is the consequence of the combination of several facts: loss of balance between the reaction rates of toluene cracking and the rates of dissociation-migration of the HO^* and O^* species + better reducibility of the catalyst, which avoids the phenomenon of special reduction by toluene + presence of large pores, which do not prevent the growth of filamentous carbon.

A vast screening of catalysts composed of 10 % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and doped with metals (Cu, Mn, Fe, Mo or Mn) or oxides (CaO , K_2O , MgO or CeO_2) is performed. The samples doped with Mn, Mo, Ca ou K show the most interesting catalytic activities and resistances against coking. It is to notice that, for an identical amount, the samples doped with two different elements (Co+Mo, Mn+Mo, Ca+K or Ce+K) show better catalytic performances compared to those doped with only one type of dopant.

The tests of the best catalysts in long-term conditions (30 h) or in presence of H_2S are promising. Hence, these catalysts might be adequate for industrial applications.