



## Catalyseurs biosourcés graphéniques riches en fer pour la production d'hydrogène par reformage du biogaz

<b>Directeur de thèse</b>	Ange NZIHOU
<b>Co-Encadrante de thèse</b>	Maria GONZALEZ MARTINEZ
<b>Laboratoire</b>	Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302 Doctorat spécialité Génie des Procédés et de l'Environnement

### Description du sujet

Le reformage du biogaz est un procédé industriellement bien établi conduisant à un gaz de synthèse riche en hydrogène qui pourrait jouer un rôle crucial dans la transition énergétique et environnementale actuelle. Cependant, ce procédé requiert des températures élevées (800 à 1000°C) et l'utilisation d'un catalyseur commercial généralement à base de métaux nobles ou rares présentant une toxicité et un impact environnemental élevés. Les catalyseurs biosourcés, à base de biochar produit par pyrolyse de bioressources riches en métaux catalytiques, ont montré des résultats prometteurs dans les réactions de thermoconversion à basse température, telles que la Water Gas Shift (180 à 250°C) et la réduction des NO<sub>x</sub> (< 500°C) [1]. Néanmoins, leur utilisation à plus haute température entraîne une décomposition de la matrice carbonée et donc une destruction du catalyseur.

Le fer, avec une toxicité faible et une grande disponibilité globale, présente une activité catalytique dans le reformage du méthane. De plus, il peut favoriser la formation de structures carbonées graphéniques hautement ordonnées et thermiquement stables par graphitisation de la biomasse [2]. Les propriétés de conduction thermique et électronique des structures graphéniques (sp<sup>2</sup>) sont bien supérieures à celles du biochar amorphe (principalement sp<sup>3</sup>), entraînant une meilleure réactivité chimique [3].

Cette thèse vise à produire, caractériser et tester des catalyseurs biosourcés à haute stabilité thermique à partir de bioressources naturellement chargées en métaux non toxiques (fer) pour remplacer les catalyseurs commerciaux à base de métaux nobles ou toxiques actuellement utilisés dans le reformage du biogaz pour la production d'hydrogène.

Des bioressources naturellement riches en fer seront sélectionnées (plantes de phytoremédiation, biodéchets riches en fer) pour produire des catalyseurs biosourcés par pyrogazéification. La stabilisation de la matrice carbonée sera réalisée par graphitisation pour assurer la stabilité thermique du catalyseur en reformage. Le rôle des métaux inhérents à la bioressource sera crucial dans le processus de graphitisation afin d'obtenir les propriétés du catalyseur biosourcé ciblées pour la production d'H<sub>2</sub> par reformage du biogaz. Ces matériaux seront testés dans de reformage à sec (DRM, sous CO<sub>2</sub>) et le bi-reformage du biogaz (BRM, sous H<sub>2</sub>O) afin d'étudier en détail les mécanismes réactionnels et l'impact des impuretés du biogaz dans l'utilisation des catalyseurs biosourcés. Ces catalyseurs seront caractérisés avant et après utilisation en termes de chimie de surface et de structure physique, de l'échelle macro à l'échelle nanométrique. Ainsi, une approche de modélisation thermodynamique et cinétique multi-échelle sera adoptée pour relier les résultats expérimentaux à la caractérisation fine du catalyseur biosourcé et à la compréhension du rôle de ce catalyseur sur les mécanismes réactionnels. Enfin, la stratégie de réutilisation du catalyseur biosourcé sera définie en privilégiant les voies de régénération naturelle et en analysant la possibilité de récupérer le CO et le CO<sub>2</sub> produits lors de l'utilisation du catalyseur biosourcé dans une démarche d'économie circulaire.

[1] Graul T., et al, *ChemCatChem* 2024; [2] Ghogia A.C., et al., *ChemSusChem* 2023

**Profil recherché** : Le/La candidat(e) recherché(e) doit être titulaire d'un diplôme d'ingénieur (Bac+5) ou Master, avec de préférence une spécialisation en génie des procédés, matériaux, biomasse ou une expérience en lien avec la thermoconversion de la biomasse ou la bioraffinerie. Il/elle devra faire preuve de curiosité et rigueur scientifique, persévérance, prise de recul, un sens de l'écoute et du travail en équipe. Un bon niveau d'anglais oral/écrit et une bonne aptitude à la rédaction et à présenter des résultats en français/anglais seront un atout.

<b>Candidatures</b> CV + lettre de motivation avant le 26/4	Maria GONZALEZ MARTINEZ maria.gonzalez-martinez@mines-albi.fr
----------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------



## Biosourced graphenic iron-based catalysts for hydrogen production through biogas reforming

<b>PhD director</b>	Ange NZIHOU
<b>Supervisor</b>	Maria GONZALEZ MARTINEZ
<b>Laboratory</b>	Centre RAPSODEE, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302 Doctorat spécialité Génie des Procédés et de l'Environnement

### Research project description:

Biogas reforming is an industrially well-established process leading to a hydrogen-rich syngas which may play a significant role in the current energetic and environmental transition. However, this process requires high temperatures (800-1000°C) and the use of a commercial catalyst typically based on noble or rare metals with a high toxicity and high environmental impact. Biosourced catalysts, based on biochar produced from the pyrolysis of bioresources rich in catalytic metals, have shown promising results in low-temperature thermochemical conversion reactions, such as Water Gas Shift (180-250°C) and NOx abatement (< 500°C) [1]. However, their use at higher temperature leads to the decomposition of the carbon matrix and thus the destruction of the biosourced catalyst.

Iron, which has a lower toxicity, higher availability, and is widespread worldwide, was shown to be catalytically active in methane reforming. It can also efficiently promote the formation of highly ordered and thermally stable graphene-like carbon structures through biomass graphitization. The thermal and electron conductive properties of graphene-like carbon structures (sp<sup>2</sup>) is much higher than those of amorphous biochar (mainly sp<sup>3</sup>), which results in better chemical reactivity [2].

In this PhD project, we aim at producing, characterizing, and testing biosourced catalysts with a high thermal stability from bioresources naturally loaded in non-toxic metals (iron) to replace commercial catalysts based on noble or toxic metals currently used in biogas reforming for hydrogen production.

Bioresources naturally rich on iron will be selected (phytoremediation plants, iron-rich biowaste) to produce biosourced catalysts at lab-scale by pyrogasification. The stabilization of the carbonaceous matrix will be carried out through graphitization to ensure catalyst stability under the reforming conditions. The role of the inherent metals of the bioresource will be crucial in graphitization process to obtain the targeted biosourced catalyst properties for biogas reforming. These materials will be tested in dry reforming (DRM, under CO<sub>2</sub>) and bi-reforming (BRM, under H<sub>2</sub>O) of biogas for a detailed study of the reaction mechanisms and the impact of biogas impurities when using biosourced catalysts. This analysis will be complemented by the detailed characterization of fresh and spent catalysts in terms of surface chemistry and physical structure, from the macroscale to the nanoscale. As a result, a multi-scale thermodynamic and kinetic modelling approach will be adopted to link the experimental results to the biosourced catalyst fine characterization and to the comprehension of the role of the catalyst on the reaction mechanisms. Finally, the reuse strategy of the biosourced catalyst will be defined by favoring natural regeneration pathways and by analyzing the possibility of integrating CO and CO<sub>2</sub> in a chemical loop around the use of the biosourced catalyst in a circular economy approach.

[1] Graul T., et al, *ChemCatChem* 2024; [2] Ghogia A.C., et al., *ChemSusChem* 2023

Expected profile: The candidate should hold a Master Degree in Chemical Engineering, Process, Environmental, or Materials Engineering, preferably specialized in renewable energy, biomass thermochemical conversion and/or biorefinery. He/she will have to demonstrate curiosity and scientific rigor, perseverance, hindsight, a sense of listening and teamwork. A good skill in oral/writing English and French would be much appreciated.

<b>Applications</b> CV + cover letter before April, 26 <sup>th</sup>	Maria GONZALEZ MARTINEZ maria.gonzalez-martinez@mines-albi.fr
-------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------