

Thèse de Doctorat

pour l'obtention du grade de

Docteur en
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Spécialité

Molécules et Matière Condensée

Par

Héline KARACA

ayant pour titre

**Propriétés catalytiques et versatilité des catalyseurs à base de
cobalt lors du procédé Fischer-Tropsch**

9 Juillet 2010

Soutenance publique devant la commission d'examen composée de :

M. Pascal GRANGER , Professeur (UCCS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq)	<i>Président du jury</i>
Mme Valérie BRIOIS , Directeur de recherche CNRS (Synchrotron Soleil, Gif-sur-Yvette)	<i>Rapporteur</i>
M. Cuong PHAM-HUU , Directeur de recherche CNRS (ECPM, Strasbourg)	<i>Rapporteur</i>
M. Daniel SCHWEICH , Directeur de recherche CNRS (LGPC, Lyon)	<i>Examineur</i>
M. Maxime LACROIX , Ingénieur de recherche (TOTAL, Feluy - Belgique)	<i>Examineur</i>
Mme Anne CONSTANT-GRIBOVAL , Maître de conférences (UCCS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq)	<i>Examineur</i>
M. Pascal FONGARLAND , Maître de conférences (UCCS, EC Lille, Villeneuve d'Ascq)	<i>Examineur</i>
M. Andrei KHODAKOV , Directeur de recherche CNRS (UCCS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq)	<i>Examineur</i>

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, les intérêts du monde industriel et de la recherche fondamentale portent sur la production de nouvelles énergies et sur la recherche de ressources alternatives. En effet, les normes européennes imposent aux industries pétrolières de produire des carburants plus propres et plus efficaces sur les plans énergétique et environnemental. Durant les dernières années, on a constaté un regain d'intérêt pour la synthèse Fischer-Tropsch, considérée comme une voie prometteuse pour la production de combustibles liquides propres à partir de ressources alternatives. La synthèse Fischer-Tropsch est en effet une étape clé des procédés Gas-To-Liquid (GTL), Coal-To-Liquid (CTL) et Biomass-To-Liquid (BTL). La filière GTL par exemple est la plus mature industriellement avec plusieurs complexes déjà réalisés (Mossgas (Petro SA) en Afrique du Sud, Bintulu (Shell) en Malaisie, Oryx (Sasol) au Qatar) ou en cours de construction (Pearl (Shell) au Qatar, Escravos (SasolChevron) au Nigeria). Les carburants synthétiques produits par l'intermédiaire de la synthèse Fischer-Tropsch ont des indices de cétane élevés ainsi que de faibles teneurs en soufre et en aromatiques. Cela les rend respectueux de l'environnement et adaptés pour une utilisation dans les moteurs diesel.

La synthèse Fischer-Tropsch orientée vers la production d'hydrocarbures, se réalise sur des catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII (Co, Fe, Ni et Ru). Dans les procédés industriels, une préférence pour le cobalt est constatée, en raison de sa sélectivité en hydrocarbures lourds. Les performances catalytiques des catalyseurs Fischer-Tropsch sont fortement influencées par la méthode de préparation (structure du catalyseur), ainsi que par le protocole d'activation (conditions opératoires). De plus, il est bien connu que l'activité et la sélectivité des catalyseurs Fischer-Tropsch évoluent constamment au cours de la réaction. Ce phénomène est probablement lié à la modification de la structure des catalyseurs dans le milieu réactionnel.

Une des possibles optimisations du procédé Fischer-Tropsch concerne ces étapes d'activation du catalyseur afin de minimiser la production de méthane, de maximiser le rendement en hydrocarbures lourds tout en limitant la désactivation de la phase catalytique. Bien que de très nombreux travaux concernent la synthèse Fischer-Tropsch sur des catalyseurs à base de cobalt, l'évolution du système catalytique au cours de l'activation et lors de la réaction n'a été que très peu décrite et il reste de nombreux aspects à élucider en vue d'une optimisation future.

Le présent travail de thèse a pour objectif de démontrer à travers une méthodologie rigoureuse, la versatilité des catalyseurs à base de cobalt lors du procédé Fischer-Tropsch. Les recherches sont plus précisément orientées vers les performances catalytiques des différentes phases et espèces de cobalt (cobalt cubique, cobalt hexagonal, carbure de cobalt, aluminate, petites et grosses particules), ainsi que vers l'étude de la transformation de ces phases lors de la réaction et des différents prétraitements.

Dans une première partie, nous effectuerons une introduction bibliographique de la synthèse Fischer-Tropsch, en présentant notamment l'historique du procédé, les réactions mises en jeu et les mécanismes réactionnels, la nature des catalyseurs Fischer-Tropsch, ainsi que la distribution et le type de produits formés à l'issue de la réaction. L'étude visera ensuite plus précisément l'identification des paramètres pouvant influencer sur les performances catalytiques qu'ils soient liés aux conditions opératoires appliquées ou à la structure du catalyseur employé. Ceci nous permettra de présenter les objectifs des recherches exposées dans la suite de ce mémoire.

Nous décrirons ensuite le protocole de synthèse général des catalyseurs préparés lors de cette étude et les diverses techniques de caractérisations employées. Dans le chapitre II, nous présenterons également le pilote « lit fixe » ainsi que le protocole de test de réactivité permettant l'évaluation des performances catalytiques en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch.

Le chapitre III traitera plus spécifiquement de la préparation et de la caractérisation d'un catalyseur dit « de référence ». Dans ce cadre, notre objectif sera de synthétiser un catalyseur couramment utilisé dans l'industrie, de type $25\%Co-0.1\%Pt/Al_2O_3$, et dont l'ensemble des paramètres structuraux est identifié. L'estimation des performances catalytiques nous permettra ensuite d'optimiser le protocole initial de test catalytique en réacteur à lit fixe.

La quatrième partie de ce mémoire constituera une étude de l'influence des conditions opératoires et des paramètres structuraux des catalyseurs sur les performances catalytiques de ceux-ci en synthèse Fischer-Tropsch. La première étape de cette partie sera menée sur le catalyseur de référence permettant de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur les performances catalytiques en conditions de réaction Fischer-Tropsch. La seconde partie des travaux présentés dans ce chapitre, sera fondée sur l'étude de la réactivité de catalyseurs modèles de type $25\%Co-0.1\%Pt/Al_2O_3$, mais de structure différente par rapport au catalyseur

de référence, en vue d'identifier l'impact de certains paramètres structuraux, suivant le protocole de test catalytique de référence établi.

Enfin, le dernier chapitre permettra de combler le manque d'informations obtenues lors de l'étude réalisée à l'aide des techniques de caractérisations dites *ex-situ* et exposée dans le chapitre IV. Le chapitre V permettra d'apporter des réponses supplémentaires, suivant une étude *operando* innovante et nous illustrerons ainsi les aspects « versatiles » des phases métalliques de cobalt au cours de l'activation et de la réaction Fischer-Tropsch.

Une synthèse des résultats obtenus lors de cette étude ainsi que des perspectives pour la poursuite des travaux de recherche seront présentées en conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Table des matières

<u>Introduction</u>	7
<u>I.1. Valorisation du gaz naturel : le procédé Gas-To-Liquids (GTL)</u>	8
<u>I.2. La synthèse Fischer-Tropsch</u>	10
<u>I.2.1. Aspect thermodynamique : les réactions mises en jeu</u>	10
<u>I.2.2. Aspect cinétique : distribution des produits issus de la synthèse Fischer-Tropsch suivant le modèle Anderson-Schulz-Flory</u>	12
<u>I.2.3. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse Fischer-Tropsch</u>	15
<u>I.2.3.1. Adsorption des réactifs</u>	16
<u>I.2.3.1.1. Chimisorption et dissociation du monoxyde de carbone</u>	16
<u>I.2.3.1.2. Adsorption de l'hydrogène</u>	17
<u>I.2.3.1.3. Co-adsorption des réactifs CO et H₂</u>	17
<u>I.2.3.2. Initiation de chaîne</u>	18
<u>I.2.3.3. Propagation de chaîne</u>	18
<u>I.2.3.3.1. Le mécanisme carbure</u>	19
<u>I.2.3.3.2. Le mécanisme alkyl</u>	20
<u>I.2.3.3.3. Le mécanisme vinylique</u>	21
<u>I.2.3.3.4. Le mécanisme hydroxy-carbène</u>	22
<u>I.2.3.3.5. Le mécanisme d'insertion de CO</u>	23

<u>I.2.4. Les procédés basse température, haute température et les réacteurs associés.....</u>	<u>24</u>
<u>I.2.4.1. Le procédé basse température (LTFT)</u>	<u>24</u>
<u>I.2.4.2. Le procédé haute température (HTFT).....</u>	<u>25</u>
<u>I.3. Les paramètres influençant les performances catalytiques</u>	<u>26</u>
<u>I.3.1. Influence de la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch.....</u>	<u>26</u>
<u>I.3.1.1. Les métaux actifs pour la réaction</u>	<u>27</u>
<u>I.3.1.2. La nature du support</u>	<u>28</u>
<u>I.3.1.3. Les différents types de promoteurs.....</u>	<u>29</u>
<u>I.3.1.4. La réductibilité.....</u>	<u>31</u>
<u>I.3.2. Influence des conditions opératoires</u>	<u>32</u>
<u>I.3.2.1. Les paramètres impliqués lors de l'étape de réduction.....</u>	<u>32</u>
<u>I.3.2.1.1. Effet de la température de réduction</u>	<u>32</u>
<u>I.3.2.1.2. Influence de la composition du gaz réducteur</u>	<u>33</u>
<u>I.3.2.1.3. Effet de la pression partielle d'eau.....</u>	<u>38</u>
<u>I.3.2.2. Paramètres généraux impliqués lors de la réaction Fischer-Tropsch</u>	<u>40</u>
<u>I.3.2.3. Les phénomènes de désactivation du catalyseur</u>	<u>42</u>
<u>Conclusion.....</u>	<u>44</u>
<u>Objectifs des recherches réalisées dans le cadre de la thèse.....</u>	<u>45</u>

Introduction

De nombreuses études ^[1] ont porté sur l'hydrogénation du monoxyde de carbone depuis la découverte de la réaction par Sabatier et Senderens en 1902 ^[2] et son industrialisation suite aux travaux des deux allemands Fischer et Tropsch en 1936 ^[3-6]. La réaction repose sur la conversion du mélange gazeux $\text{CO}+\text{H}_2$, provenant d'une source naturelle de carbone, en produits hydrocarbonés (paraffines, oléfines et produits oxygénés), suscitant un intérêt aussi bien académique qu'industriel. Divers procédés ont été développés, exploitant chacun un type de source d'énergie fossile :

- Le charbon par le procédé Coal-To-Liquids (CTL)
- La biomasse par le procédé Biomass-to-Liquids (BTL)
- Le gaz naturel par le procédé Gas-To-Liquids (GTL)

Le contexte actuel demeurant propice à l'émergence de carburants alternatifs, l'intérêt manifesté pour ces procédés s'est vu accru tant pour des raisons économiques qu'environnementales. De récentes estimations montrent que les réserves de charbon et de gaz naturel sont supérieures à celles de pétrole brut. Le méthane est cependant préféré au charbon comme source primaire d'un point de vue économique du fait du coût de l'unité de génération du mélange gazeux et d'un meilleur rendement thermique.

Ainsi, notre intérêt s'est porté sur la technologie GTL et un bref état de l'art de la synthèse Fischer-Tropsch présentant ses aspects fondamentaux est exposé dans ce chapitre. Les études majeures portant sur les réactions et les mécanismes réactionnels mis en jeu, ainsi que certains des travaux ayant trait aux catalyseurs, réacteurs et procédés employés pour la synthèse Fischer-Tropsch sont présentés. Ce chapitre sera clôturé par l'étude de procédés d'activation et des performances catalytiques associées observés dans la littérature, permettant d'introduire le sujet de la thèse.

I.1. Valorisation du gaz naturel : le procédé Gas-To-Liquids (GTL)

Le gaz naturel est essentiellement composé de méthane, mais contient également des hydrocarbures légers (C_2-C_4), des composés soufrés (H_2S , mercaptans), azotés, chlorés et des métaux (mercure, plomb, arsenic). L'élimination de ces impuretés permet d'obtenir un gaz naturel répondant aux spécifications requises.

Il existe de nombreuses voies de valorisation du gaz naturel par conversion directe du méthane ^[7], bien qu'il s'agisse d'une molécule peu réactive du fait de liaisons carbone-hydrogène très stables ($E_{C-H} = 431 \text{ kJ}$) ^[8]. Ces procédés impliquent des réactions avec d'autres molécules (eau, oxygène, dioxyde de carbone, soufre, ammoniac, halogènes) menant à la formation de produits commercialisés tels que les chlorométhanés, l'éthylène, l'éthane, le méthanol, le formol...

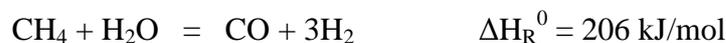
Cependant, dans l'étude présente, l'intérêt est porté sur la conversion indirecte du gaz naturel par l'intermédiaire du mélange $CO+H_2$ ^[7], faisant référence à la technologie Gas-To-Liquids (GTL). Il s'agit, comme son nom l'indique, du processus global de transformation du gaz naturel en coupes pétrolières liquides dans lequel s'intègre la synthèse Fischer-Tropsch, puisqu'elle est le vecteur de cette conversion. Les hydrocarbures ainsi obtenus sont essentiellement paraffiniques et exempts de soufre et de composés aromatiques ^[9]. Le procédé GTL demeure un procédé complexe constitué de plusieurs étapes de réaction :

- (1) Conversion du gaz naturel en gaz de synthèse,
- (2) Transformation du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides par l'intermédiaire de la synthèse de Fischer-Tropsch
- (3) Valorisation du mélange d'hydrocarbures liquides en produits finis.

Le succès du procédé industriel tient des avantages économiques et de la quantité et la qualité des produits formés à partir du gaz de synthèse.

Le choix du procédé employé pour la conversion du méthane en gaz de synthèse est fonction du rapport molaire H_2/CO souhaité. Dans le cas de la production d'hydrocarbures, le ratio préconisé est égal à 2. Les procédés les plus employés industriellement sont le vaporéformage, l'oxydation partielle ou le réformage autothermique, combinant les deux premiers procédés en vue d'ajuster le rapport à la stœchiométrie nécessaire ^[7, 10].

Le vaporéformage du méthane est un procédé endothermique, catalysé au nickel à 700-1000°C, menant à un large excès d'hydrogène. Cet excès peut trouver son utilité dans les procédés d'hydrotraitement des coupes diesels pour la réduction des composés soufrés et/ou aromatiques. Le procédé est décrit par l'équilibre :

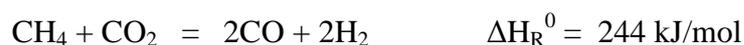


L'oxydation partielle du méthane est menée à 1400°C sous 20 à 30 atm et conduit à un rapport molaire H₂/CO égal à 2. De ce fait, ce procédé est fort intéressant dans le cas de la production d'hydrocarbures lors de la synthèse Fischer-Tropsch. De plus, sa forte exothermicité présente un avantage industriel. Le procédé répond à l'équation:



Le réformage autothermique met en jeu simultanément l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Ce procédé présente un caractère fortement exothermique. L'introduction de vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport H₂/CO à la stœchiométrie souhaitée. En contrepartie, par rapport à l'oxydation partielle, la coproduction du CO₂ tend légèrement à augmenter et le taux de conversion du méthane à diminuer du fait d'une température de réaction plus basse (1050°C au lieu de 1400°C).

A l'instar du réformage autothermique, d'autres procédés industriels ^[7, 10] peuvent être exploités en vue d'adapter la composition du gaz de synthèse tel que le réformage du méthane au CO₂ ou réformage sec, permettant d'obtenir un rapport molaire H₂/CO compris entre 1 et 3.



Le rapport H₂/CO peut aussi être ajusté en agissant sur la température de la réaction de Water-Gas-Shift et/ou l'élimination du dioxyde de carbone ^[10]:



L'étape de production du gaz de synthèse est ainsi une opération non négligeable du procédé GTL et particulièrement onéreuse, représentant 70% des investissements nécessaires à une unité de production d'hydrocarbures lourds, notamment à cause des unités de séparation d'oxygène.

Globalement, l'application de la synthèse Fischer-Tropsch consécutive à la production du gaz de synthèse dans le procédé GTL mène à la production d'hydrocarbures de C₁ à C₁₀₀

composés de chaînes paraffiniques saturées, d'oléfines et de produits oxygénés en proportions variables suivant les paramètres opératoires et le système catalytique.

Les longueurs de chaînes peuvent être ajustées autour des valeurs caractéristiques des coupes naphta et diesel et fournir des produits saturés exempts d'oxygène. Cette valorisation des effluents issus de la synthèse Fischer-Tropsch en produits finis consiste en une section de post-traitement par hydrogénation, isomérisation, craquage catalytique... En règle générale, le procédé GTL nécessite un volume d'environ 260 Nm³ de gaz pour faire 0,158 m³ de produits liquides finis.

I.2. La synthèse Fischer-Tropsch

I.2.1. Aspect thermodynamique : les réactions mises en jeu

La synthèse Fischer-Tropsch permet d'obtenir une grande diversité de produits composée de paraffines, d'oléfines et de produits oxygénés. Elle consiste en un réseau complexe de réactions en série et en parallèle déterminant parfaitement la performance globale du catalyseur. Les produits formés constituent un mélange de produits oxygénés et de multiples hydrocarbures majoritairement linéaires, dont la synthèse est illustrée par le tableau 1 ^[9].

Formation de paraffines	$(2n+1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$
	$(n+1)H_2 + 2nCO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n CO_2$
Formation d'oléfines	$2n H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n} + n H_2O$
	$n H_2 + 2nCO \rightarrow C_n H_{2n} + n CO_2$
Formation d'alcools	$2n H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+1}OH + (n-1) H_2O$
	$(n+1) H_2 + (2n-1) CO \rightarrow C_n H_{2n+1}OH + (n-1) CO_2$

Tableau 1 : Principales réactions de la synthèse Fischer-Tropsch

Bien que le mécanisme exact de la réaction Fischer-Tropsch fasse toujours l'objet de débats dans la littérature, elle est généralement considérée comme une polymérisation de monomères carbonés sur surface métallique, aboutissant à la formation d'hydrocarbures à longue chaîne. La synthèse Fischer-Tropsch a été résumée en quelques équations stœchiométriques basées sur la création de l'espèce $-(CH_2)-$ par Kölbel et al ^[11].

(1)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{-(CH}_2\text{)-} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R^0 (500\text{K}) = -165\text{kJ/mol}$
(2)	$2\text{CO} + \text{H}_2 = \text{-(CH}_2\text{)-} + \text{CO}_2$	$\Delta H_R^0 (500\text{K}) = -205\text{kJ/mol}$
(3)	$3\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{-(CH}_2\text{)-} + 2\text{CO}_2$	$\Delta H_R^0 (500\text{K}) = -245\text{kJ/mol}$
(4)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{-(CH}_2\text{)-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R^0 (500\text{K}) = -125\text{kJ/mol}$

Tableau 2 : Réactions de synthèse basées sur la formation de l'espèce $\text{-(CH}_2\text{)-}$ et enthalpies standards associées ^[11]

Les sous-produits formés (H_2O et CO_2) ainsi que les réactifs de départ (H_2 et CO) peuvent interagir et être à l'origine de réactions pour la plupart indésirables (tableau 3). En effet, ces réactions parallèles peuvent avoir des conséquences sur la sélectivité des produits en modifiant le rapport H_2/CO ou même être la cause de la désactivation du catalyseur comme dans le cas de la réaction de Boudouard. Néanmoins, ces réactions n'ont pas systématiquement lieu, d'autres facteurs pouvant entrer en considération. Par exemple, la réaction de Water Gas Shift aura principalement lieu dans le cas de catalyseurs à base de fer.

	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R(500\text{K}) = -242\text{ kJ/mol}$
Formation de méthane	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(500\text{K}) = -254\text{ kJ/mol}$
	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R(500\text{K}) = -175\text{ kJ/mol}$
Formation de coke « Réaction de Boudouard »	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(500\text{K}) = -134\text{ kJ/mol}$
« Water Gas Shift »	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(500\text{K}) = -39\text{ kJ/mol}$

Tableau 3 : Réactions indésirables pour la réaction Fischer-Tropsch

L'ensemble des réactions qui ont lieu au cours de la synthèse Fischer-Tropsch sont exothermiques et présentent une enthalpie de réaction moyenne de -150kJ/mol ^[12]. Ces conditions impliquent nécessairement un bon contrôle des transferts de chaleur afin d'éviter les points chauds qui favorisent la réaction de méthanation. Cependant, dans la gamme des températures habituellement employée pour la synthèse Fischer-Tropsch (de 180 à 400°C), c'est la formation de méthane qui est thermodynamiquement favorisée, au détriment de la

croissance de chaîne. A une température donnée, la probabilité de formation des produits suit l'ordre: $\text{CH}_4 > \text{paraffines} > \text{oléfines} > \text{produits oxygénés}$ ^[13].

Bien que la production de méthane soit majoritaire à haute température par rapport à la création de chaînes hydrocarbonées, la thermodynamique seule ne suffit pas pour décrire la distribution des produits obtenus : sur catalyseur au cobalt, l'augmentation de la température induit celle de la proportion des oléfines et des produits oxygénés alors que parallèlement le nombre de paraffines tend à diminuer.

I.2.2. Aspect cinétique : distribution des produits issus de la synthèse Fischer-Tropsch suivant le modèle Anderson-Schulz-Flory

Herington ^[9, 14] a pour la première fois traité la distribution molaire des hydrocarbures produits lors de la synthèse Fischer-Tropsch en tant que mécanisme de polymérisation en 1946. La même considération a été établie par Anderson et al. en 1951 ^[9, 14]. La distribution des hydrocarbures issus de la synthèse Fischer-Tropsch est depuis décrite par le modèle Anderson-Schulz-Flory (ASF) ^[15]. Il est basé sur le principe d'une polymérisation successive de monomères à la surface du catalyseur en supposant que les réactions de propagation et de terminaison affectent uniquement l'atome de carbone terminal de la chaîne naissante.

Soient respectivement r_p , la vitesse de propagation de la chaîne et r_t , la vitesse de terminaison de la chaîne. La probabilité de croissance de chaîne α est définie par le rapport :

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)}$$

La fraction massique w_n d'un hydrocarbure de longueur de chaîne n répond à la relation :

$$w_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$$

La figure 1 illustre la distribution massique moyenne des hydrocarbures en fonction de la probabilité de croissance α . Si α tend vers 0, la production sera de faible poids moléculaire moyen, tandis que si α tend vers 1, les hydrocarbures formés auront un haut poids moléculaire moyen. Pour produire de longues chaînes hydrocarbonées et limiter la quantité de produits légers ($\text{C}_1\text{-C}_5$), il est préférable de travailler dans les conditions et avec les catalyseurs qui favorisent les grandes valeurs d' α (supérieures à 0,9).

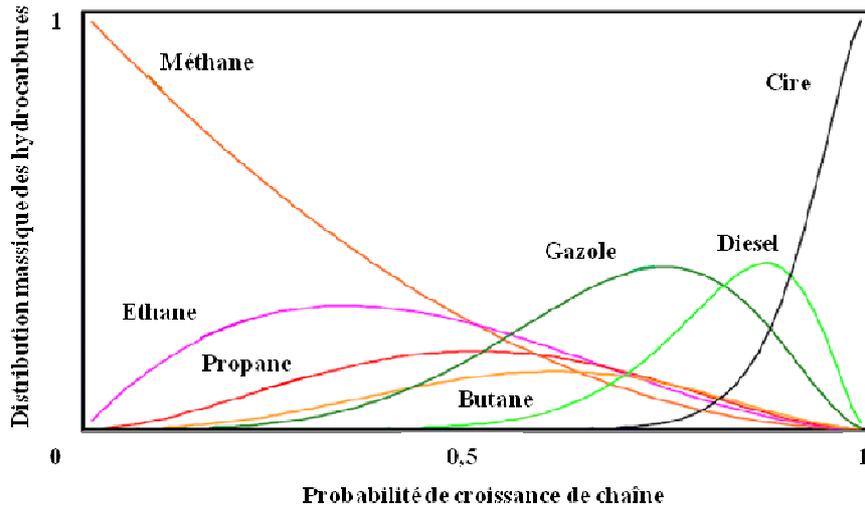


Figure 1 : Distribution en poids des coupes gaz, essence, gazole, diesel et cire en fonction de la probabilité de croissance des chaînes hydrocarbonées

L'équation d'Anderson-Schulz-Flory peut autrement s'écrire de la manière suivante :

$$\log\left(\frac{w_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right]$$

D'après cette formule, la courbe de $\log \frac{w_n}{n}$ en fonction de n devrait être une droite dont la pente est égale à $\log \alpha$. Néanmoins, la droite idéale n'a pratiquement jamais été observée dans la réalité. En effet, la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch reste très théorique et des écarts expérimentaux peuvent être observés (figure 2) [16].

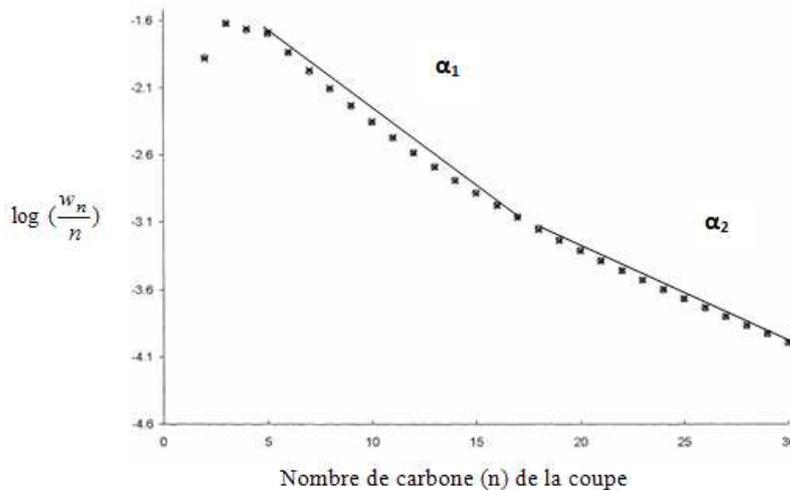


Figure 2 : Exemple de courbe ASF [16]

Ces écarts importants par rapport à la distribution ASF idéale ont été observés dans de nombreuses études. En 1967, Pichler et al. ^[17] ont pour la première fois signalé des déviations de résultats expérimentaux. Les écarts observés de la distribution des hydrocarbures linéaires en comparaison à la distribution ASF théorique sont typiquement :

- une sélectivité en méthane relativement plus élevée,
- un déficit en C₂,
- une augmentation de la probabilité de croissance de chaîne fonction de l'augmentation de la taille moléculaire,
- une diminution de manière exponentielle du rapport oléfines/paraffines suivant l'augmentation de la longueur de la chaîne.

Ainsi, dans la plupart des cas, il est même possible que la probabilité de croissance de chaîne des hydrocarbures ne puisse être décrite par un seul α , mais bien souvent par deux voire trois facteurs, comme l'illustre la figure 2.

Certains auteurs ^[9, 18] ont donc émis l'hypothèse que les écarts à la distribution ASF standard provenaient de la superposition de plusieurs distributions ASF. Koenig et al. ^[19] ont par exemple expliqué cette déviation par la présence de deux types de sites actifs, que sont Fe et Fe-K sur des catalyseurs à base de fer promus au potassium et ont donc supposé que chaque site présentait un facteur de probabilité de croissance défini.

Toutefois, cette explication ne permet pas d'interpréter la hausse du ratio paraffines/oléfines avec la longueur de chaîne.

Sur la base de nombreuses expériences, certains chercheurs ^[20, 21] ont proposé une explication plus plausible pour ces écarts et ont suggéré que le réadsorption et les réactions secondaires des oléfines avaient une grande influence sur la distribution des produits de la synthèse Fischer-Tropsch. Celles-ci auraient pour conséquence majeure d'être à l'origine d'une déviation positive des distributions des coupes C₁ à C₄ par rapport au modèle ASF. Cette observation est régulièrement constatée dans la littérature.

Iglesia et al. ^[22-24] ont eux observé cette déviation sur des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur SiO₂, Al₂O₃ ou TiO₂, fonctionnant en mode lit fixe. Ils ont attribué cette déviation à des réactions d'insertion d'oléfines. Le modèle d'incorporation que proposent ces auteurs est basé sur les résultats obtenus par le groupe de Schulz ^[25]. Selon eux, plus les oléfines formées sont longues, plus leur probabilité de réadsorption à la surface du catalyseur est élevée, favorisant ainsi les réactions secondaires. Lorsque l'oléfine se ré-adsorbe, une

nouvelle chaîne hydrocarbonée plus longue est formée. Si celle-ci se désorbe en tant que paraffine, elle quitte le pore. Si elle se désorbe en tant que nouvelle oléfine, elle peut se réadsorber et devenir encore plus longue.

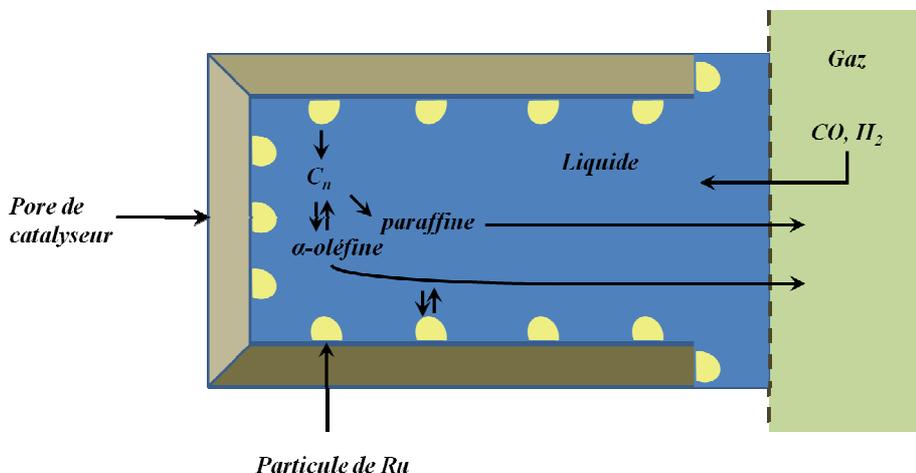


Figure 3 : Comportement d'une α -oléfine dans un pore rempli d'hydrocarbures [23]

De nombreux facteurs supplémentaires sont à prendre en compte, tels que la nature du catalyseur, les conditions opératoires, le type de réacteur employé, et peuvent expliquer les déviations observées. Puskas et al. [16] ont montré que les paramètres réactionnels influent d'une manière significative sur la valeur du facteur de probabilité de croissance de chaîne α . En général, ce facteur diminue lorsque le rapport H_2/CO ou la température augmente ou lorsqu'un diluant est ajouté dans le mélange réactionnel.

I.2.3. Les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse Fischer-Tropsch

Les mécanismes réactionnels de la synthèse Fischer-Tropsch à la surface du catalyseur sont divers et variés compte tenu de la difficulté à suivre l'évolution des espèces du début à la fin de la réaction [20,26]. Ainsi, les mécanismes réactionnels de la synthèse Fischer-Tropsch font l'objet de nombreuses études, dues à la complexité des intermédiaires mis en jeu et des produits formés lors de la réaction [27].

La réaction Fischer-Tropsch est assimilée à un processus de polymérisation avec une probabilité de croissance de chaîne α . Il existe un consensus depuis les dernières décennies, selon lequel l'espèce active intervenant dans le processus de croissance de chaîne serait le groupement carbène $=CH_2$ [28]. Les espèces oxygénées seraient quant à elles formées par insertion de CO dans les fragments adsorbés [5, 29].

Les étapes majeures du mécanisme sont ^[9, 30-31]:

- l'adsorption des réactifs CO et H₂ sur les sites métalliques,
- l'initiation de chaîne,
- la croissance de chaîne,
- la terminaison,
- la désorption des produits,
- la réadsorption et réaction secondaire des oléfines.

I.2.3.1. Adsorption des réactifs

I.2.3.1.1. Chimisorption et dissociation du monoxyde de carbone

Il existe différents modèles d'adsorption de la molécule de CO sur les sites actifs du catalyseur. Trois types d'adsorption sont retrouvés dans la littérature, présentées figure 4 ^[32-34].

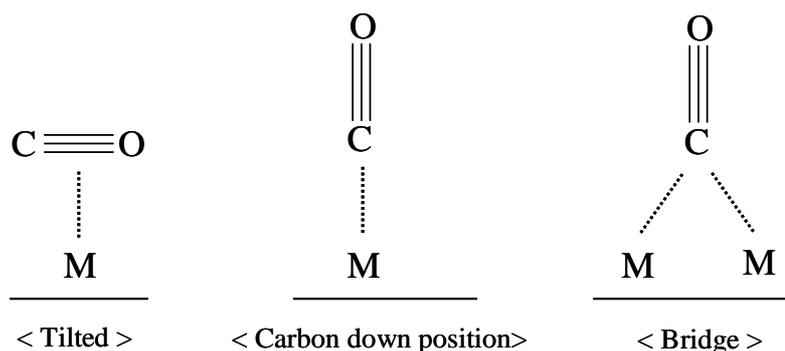


Figure 4 : Les différents modes d'adsorption de CO ^[32]

La molécule de CO peut interagir par l'intermédiaire de sa liaison moléculaire sur un atome métallique (mode « tilted »), ou de manière pontée (mode « bridge ») par interaction avec deux sites métalliques. Néanmoins, la description la plus répandue de l'adsorption de CO sur un métal de transition a été décrite par Blyholder ^[35] (mode « carbon down position »). Selon ce modèle, le monoxyde de carbone est lié suivant l'axe de la liaison moléculaire à la surface du catalyseur.

Le monoxyde de carbone peut ensuite être amené à se dissocier de manière dissociative ou associative. La tendance à la dissociation est fonction des propriétés du métal et de la température de travail (figure 5). La molécule de CO est considérée comme étant π accepteur. Ainsi, plus le métal sera chargé négativement, plus la donation d'électron du métal vers le

monoxyde de carbone sera forte, remplissant ainsi les orbitales anti-liantes et ce qui affaiblit la liaison C-O jusqu'à sa rupture^[32-34].

Dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch, les deux formes d'adsorption coexistent. Certains des métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Mo, Tc, et W) permettent d'induire une dissociation à température ambiante, tandis que d'autres (Cu, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) sont plus performants à des températures plus élevées (200 - 300°C).

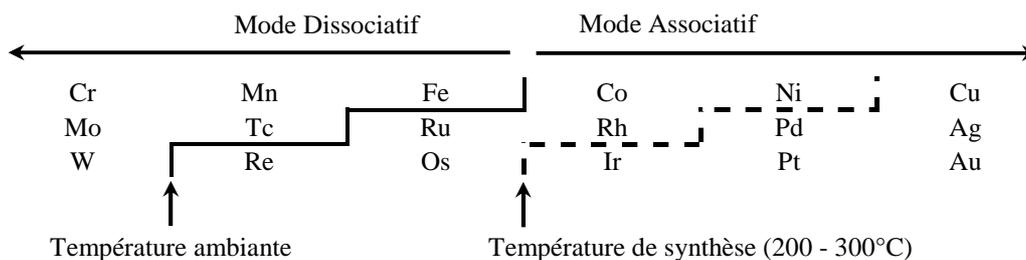


Figure 5 : Modes d'adsorption du CO selon les propriétés du métal et la température de travail^[36]

Ishihara et al.^[37, 38] déclarent que la nature du support et la taille des particules métalliques pourraient aussi influencer sur le mode d'adsorption de CO. Un support électro-donneur favoriserait la rupture de la molécule suite à l'enrichissement des particules en électrons.

I.2.3.1.2. Adsorption de l'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène est en général dissociative et exothermique^[39]. Dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch, le mécanisme dissociatif est principalement linéaire ou ponté, nécessitant un ou deux sites métalliques respectivement.

Reuel et Bartholomew^[40] ont mené une étude sur les stœchiométries d'adsorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur le cobalt. Leurs travaux ont mis en évidence que l'adsorption de l'hydrogène était influencée par la température. Plus la température est élevée (<100°C), plus l'hydrogène est adsorbé.

I.2.3.1.3. Co-adsorption des réactifs CO et H₂

L'hydrogène et le monoxyde de carbone s'adsorbent de manière compétitive sur les mêmes sites métalliques^[37-38].

La présence d'une faible quantité de CO co-adsorbé avec l'hydrogène affaiblit la liaison H-métal, rendant l'hydrogène très réactif. A l'inverse, à fort taux de recouvrement, le CO peut

engendrer une baisse de la fonction hydrogénante du métal et inhiber la chimisorption de l'hydrogène, du fait d'une restriction du nombre de sites vacants ^[41].

L'électronégativité du support peut influencer sur ces propriétés. Certaines études ^[42] ont montré que plus le support employé est électronégatif ($\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$), plus la chimisorption du monoxyde de carbone est réduite, et plus l'adsorption d' H_2 est favorisée du fait de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles pour l'hydrogène.

Au cours de la réaction, les hydrocarbures produits enrobent les grains de catalyseurs et peuvent ainsi engendrer une limitation de la diffusion des réactifs CO et H_2 vers les sites actifs.

I.2.3.2. Initiation de chaîne

Un grand nombre de composés de surface sont impliqués dans les étapes d'initiation et de propagation de chaîne, à l'origine des difficultés à décrire l'aspect cinétique de la réaction Fischer-Tropsch. Il est généralement admis ^[9, 30-31, 43] que l'initiation de chaîne débute par l'adsorption de CO, suivie de son hydrogénation formant CH, CH_2 et CH_3 , fragments de base des hydrocarbures à plus longues chaînes.

I.2.3.3. Propagation de chaîne

La réaction Fischer-Tropsch répond à une réaction de polymérisation de surface. L'étape durant laquelle les espèces CH_x s'assemblent et forment des hydrocarbures de haut poids moléculaire est l'étape clé du processus ^[44-47]. Du fait de la grande diversité des produits de réaction, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature bien que souvent controversés. Les principaux sont les suivants :

- Le mécanisme carbure
- Le mécanisme alkyl
- Le mécanisme vinylique
- Le mécanisme d'insertion de CO
- Le mécanisme énol.

I.2.3.3.1. Le mécanisme carbure

Le mécanisme carbure, présenté figure 6, est le premier mécanisme proposé par Fischer ^[48] en 1926. Il consiste en une chimisorption dissociative du CO en atomes de carbone et d'oxygène à la surface du catalyseur. Le carbone de surface obtenu serait hydrogéné pour former les espèces CH₂ qui par association formeraient à leur tour les produits de réaction ^[49].

La terminaison de chaîne peut s'effectuer de différentes manières :

- Par β-déshydrogénation, formant une oléfine
- Par α-hydrogénation, formant une paraffine
- Par dismutation, formant des oléfines et paraffines.

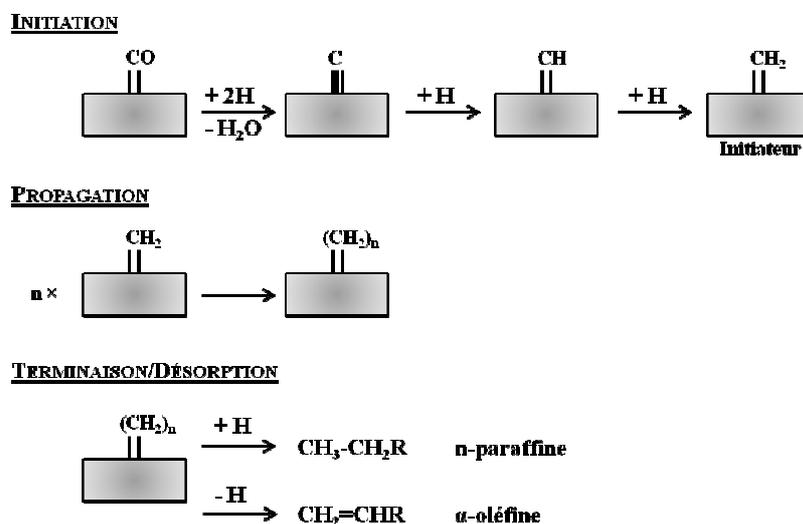


Figure 6 : Le mécanisme carbure ^[58]

Ce mécanisme peut donc expliquer la formation d'hydrocarbures linéaires durant la réaction Fischer-Tropsch. Néanmoins, il expose à quelques incompréhensions quant à la formation des autres produits de réaction et présente certaines incompatibilités par rapport aux théories avancées. En effet :

- Le mécanisme carbure ne donne pas d'explication concernant la formation d'hydrocarbures ramifiés,
- Il ne permet pas d'expliquer pourquoi la sélectivité en C₂ est plus faible que celle déduite par la distribution ASF,
- Dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch, ce mécanisme est incohérent par rapport aux données thermodynamiques pour la formation d'hydrocarbures par hydrogénation du carbone de surface ^[28, 50].

I.2.3.3.2. Le mécanisme alkyl

Le mécanisme alkyl, inspiré du mécanisme carbure, a tout d'abord été présenté par Brady et Pettit ^[51] (figure 7). D'après ce mécanisme, l'étape d'initiation donne lieu à la formation de l'espèce méthyl CH_3 . La croissance de chaîne s'effectue par insertions successives de méthylène CH_2 au niveau de la liaison métal-alkyl ^[52]. L'insertion d'un méthyle dans la chaîne offre la possibilité de former des hydrocarbures ramifiés ^[53]. Enfin la terminaison de chaîne peut se faire :

- Par hydrogénation menant à la désorption d'une chaîne aliphatique
- Par β -élimination suivie de la désorption de l' α -oléfine produite
- Par hydroxylation de l'hydrocarbure adsorbé menant à un n-alcool ^[54] (aucune donnée expérimentale n'a cependant permis de développer cette hypothèse).

Nombre de démonstrations expérimentales semblent témoigner en faveur de ce mécanisme réactionnel.

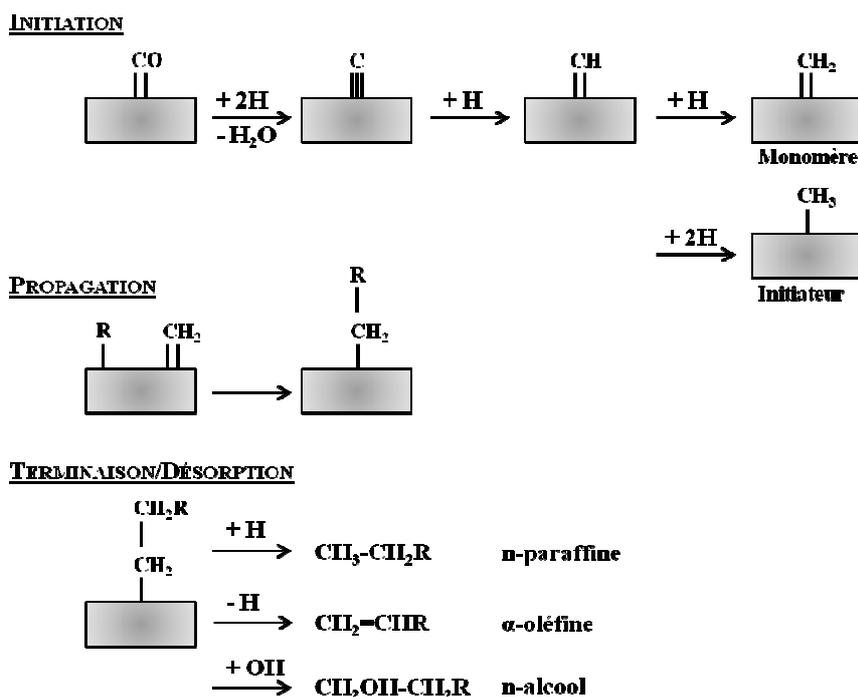
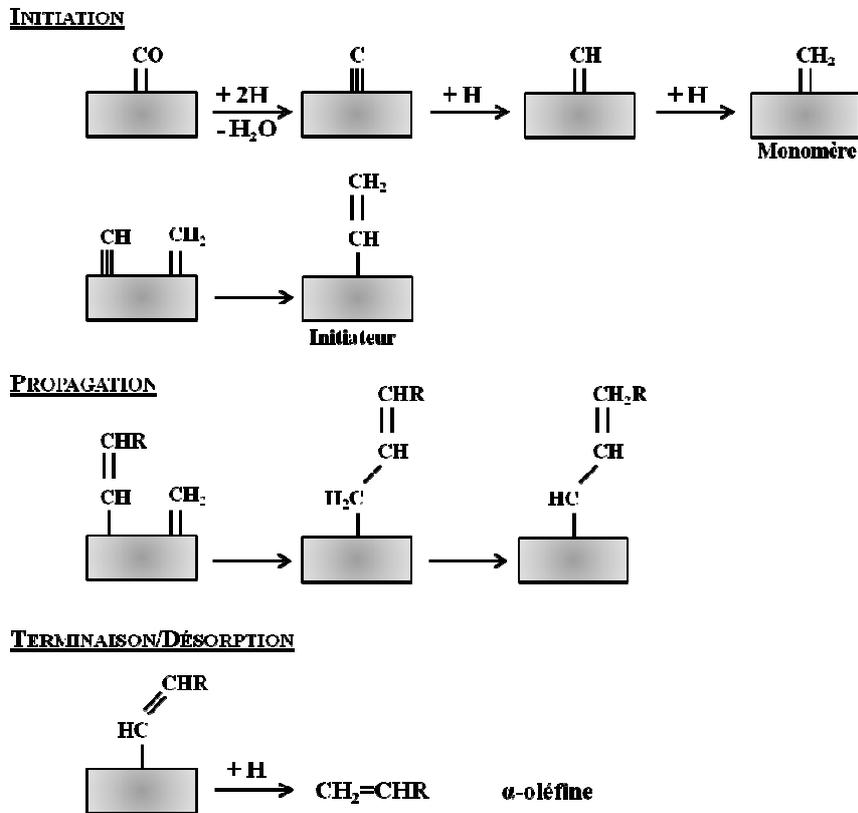


Figure 7 : Le mécanisme alkyl ^[58]

I.2.3.3.3. Le mécanisme vinylique

Le mécanisme vinylique a été proposé par Maitlis ^[55] comme mécanisme alternatif du mécanisme alkyl (figure 8). L'initiation de chaîne par couplage entre un méthylène ($=\text{CH}_2$) et un méthyne de surface ($\equiv\text{CH}$) donne lieu à la formation d'un groupement vinylique de surface ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). La croissance de chaîne s'effectue ensuite par insertion de méthylènes de surface sur ces groupements vinyliques formant une espèce de surface de type $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ qui par isomérisation donne finalement l'espèce $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$. La désorption sous forme d'oléfine requiert la présence d'hydrogène. Cependant ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la production de n-paraffines.

Figure 8: Le mécanisme vinylique ^[58]

I.2.3.3.4. Le mécanisme hydroxy-carbène

Le mécanisme hydroxy-carbène a été proposé par Storch, Golumbic et Anderson ^[56] en 1951. Il implique la chimisorption du CO de manière non dissociative. Son hydrogénation successive mène à la formation d'un hydroxycarbène du type -CH(OH)-. Cette structure se développe par une combinaison d'étapes de condensation et d'élimination de l'eau à l'aide de groupes adjacents, dépeint figure 9. Différents chemins possibles au cours de la terminaison de chaîne peuvent mener à la formation d'aldéhydes ou d'oléfines qui, suite à une ré-hydrogénation, génèrent des alcools et des paraffines.

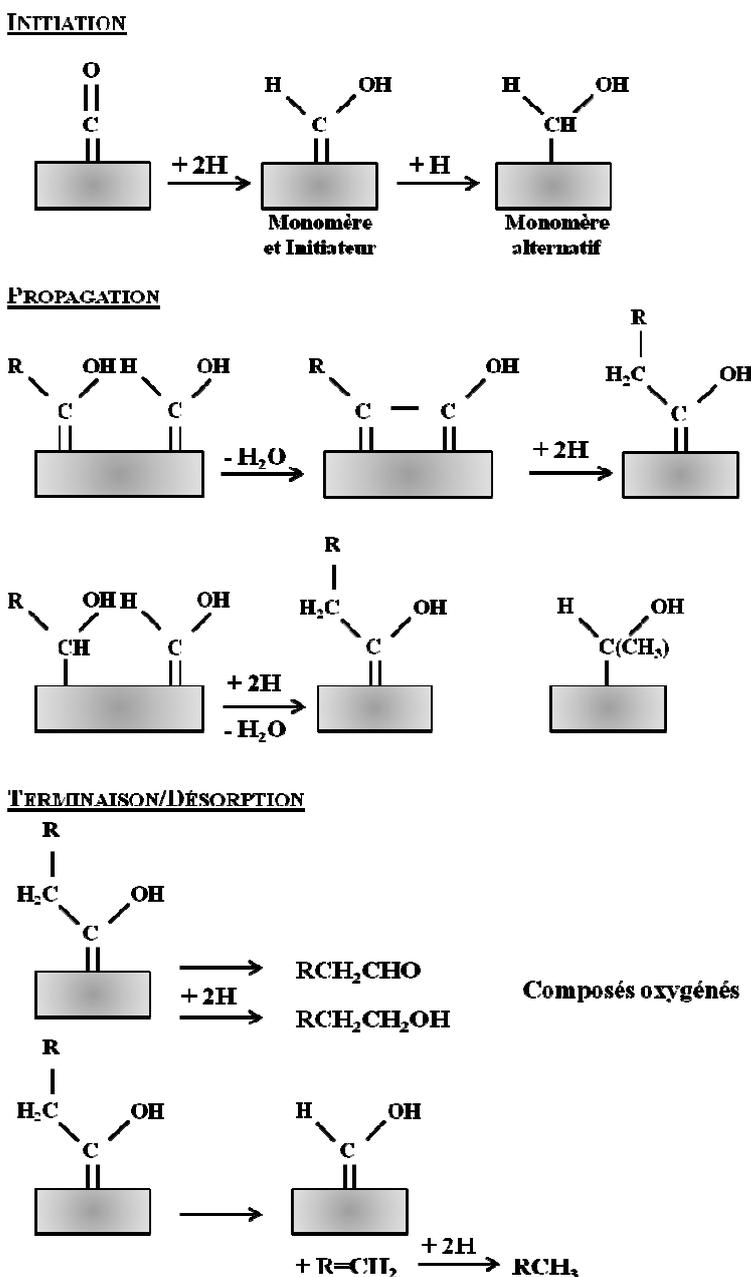
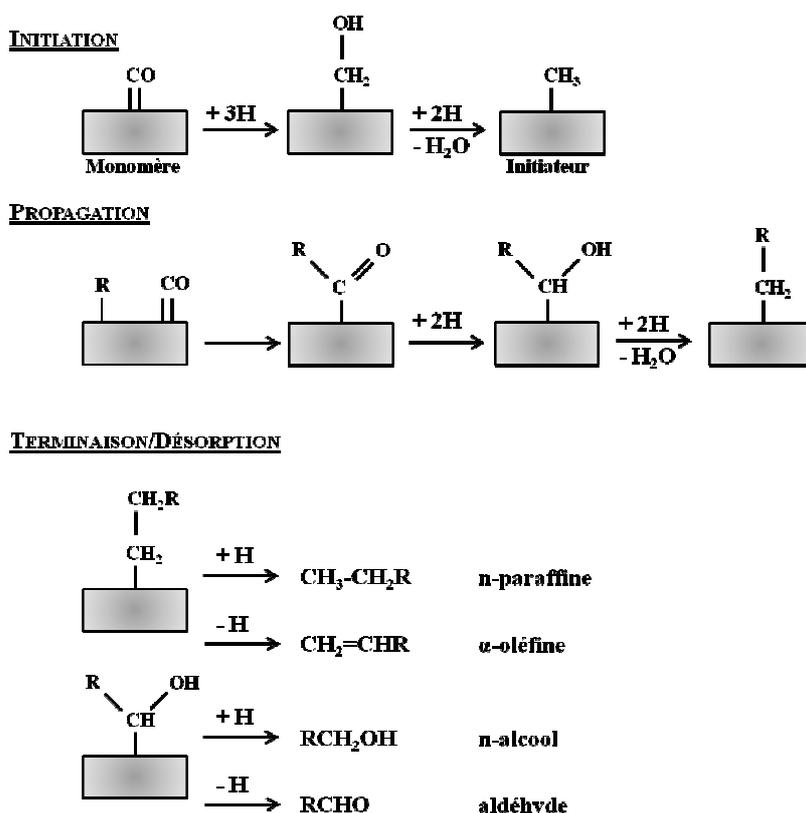


Figure 9 : Le mécanisme hydroxy-carbène ^[58]

I.2.3.3.5. Le mécanisme d'insertion de CO

Le mécanisme d'insertion de CO proposé par Pichler et Schulz ^[57] dans les années 70, exploite le mécanisme de condensation des hydroxy-carbènes (figure 10). La molécule de CO est adsorbée de manière non dissociative. L'initiation de chaîne se fait par insertion de la molécule de CO dans les liaisons hydrure métal-H formant l'espèce méthyl de surface. La propagation de chaîne obéit au même principe par insertion de CO dans les liaisons métal-alkyl. Ce mécanisme donne au cours de sa phase de terminaison des aldéhydes et des oléfines, qui par réhydrogénation sont à l'origine de la formation de composés oxygénés (alcools, aldéhydes...) et de paraffines.

Bien que ce mécanisme permette de décrire la formation d'hydrocarbures linéaires et de composés oxygénés, il ne renseigne pas sur celle des hydrocarbures ramifiés.

Figure 10: Le mécanisme d'insertion de CO ^[58]

I.2.4. Les procédés basse température, haute température et les réacteurs associés

Le procédé Fischer-Tropsch peut être réalisée à basse ou haute température [6, 59-60]. La température de travail est fonction du type de production envisagé et dépendante de la nature du catalyseur, selon qu'il soit à base de cobalt ou de fer [61-63].

Il existe cinq grandes catégories de réacteurs associés à ces deux procédés, dont quatre employés à l'échelle industrielle [64-65]. Chaque type de réacteur présente des propriétés ou des conditions de travail restreignant la gamme de produits obtenus.

I.2.4.1. Le procédé basse température (LTFT)

La réaction dans les conditions de synthèse Fischer Tropsch effectuée à partir du procédé LTFT est la plus adaptée à la production des hydrocarbures à longues chaînes et favorise la production de coupes liquides. Elle est comprise entre 220 et 250°C afin de limiter la formation de produits indésirables tels que le dioxyde de carbone ou le méthane.

Les réacteurs de type lit fixe (figure 11) sont les plus employés jusqu'en 1970. Fischer et Tropsch ont menés leurs premières expériences dans ce type de réacteur, menant à la première publication sur le procédé Fischer-Tropsch en 1926. Ce procédé a ensuite été exploité par l'Allemagne durant la Seconde Guerre Mondiale. Les premiers réacteurs industriels de ce type, implantés en Afrique du Sud par la société SASOL en 1955,

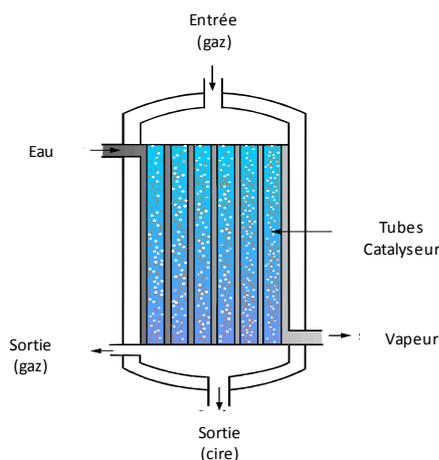


Figure 11 : Réacteur multitubulaire

mesuraient 12 m de long et étaient constitués de 2050 tubes parallèles de 5 cm de diamètre contenant le catalyseur. Du fait de la forte exothermicité de la réaction, une enceinte pressurisée où circule un fluide caloporteur entoure les tubes et aide à évacuer la chaleur produite par la réaction. Outre l'évacuation de chaleur difficile à assurer, il existe un problème de diffusion à l'intérieur du grain de catalyseur. Celui-ci devant être de préférence millimétrique, il entraîne une perte de charge importante. Ce type de réacteur présente cependant l'avantage d'un redimensionnement simplifié (facilité de passer de l'expérience en laboratoire à l'échelle industrielle).

Le procédé LTFT peut aussi être réalisé avec un réacteur de type slurry (figure 12). Le concept de ce réacteur date des années 50 durant lesquelles Kölbel et al. ont effectué un travail considérable à ce sujet jusqu'à la fin des années 70 [66, 67]. Dès le début des années 80, la société SASOL a commencé à employer ce type de technologie. Dans ce réacteur, les particules sont en suspension dans un mélange liquide d'hydrocarbures,

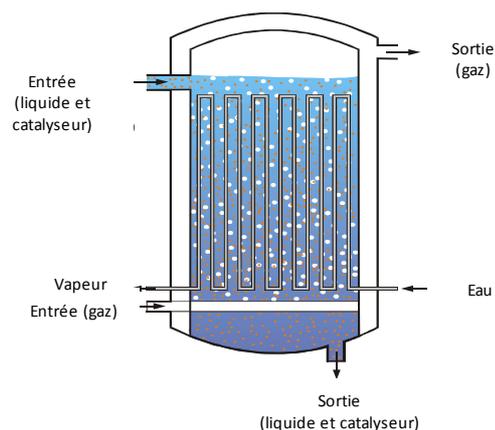


Figure 12: Réacteur slurry

assurant un meilleur contrôle thermique. Les performances catalytiques sont comparables en réacteur slurry et en lit fixe, en termes de conversion et de sélectivités [68]. Les coûts de fabrication et d'exploitation d'un réacteur slurry sont de plus inférieurs d'environ 45%. Par rapport au lit fixe, ce type de réacteur permet une perte de charge plus faible. Le réacteur slurry présente de plus comme inconvénient, une séparation délicate du catalyseur et des produits de réaction, d'autant plus difficile que les particules de catalyseur s'érodent au cours de la réaction. En 1990, un dispositif de filtration a été mis en œuvre, et dès 1993, une unité d'envergure commerciale est mise en place [68]. Cette technologie a ainsi longtemps été délaissée, mais a retrouvé un regain d'intérêt quarante ans après les travaux de Kölbel et al.

I.2.4.2. Le procédé haute température (HTFT)

La température appliquée pour le procédé haute température (HTFT) est comprise entre 250°C et 350°C. Les produits de la synthèse Fischer-Tropsch à haute température sont plus légers et contiennent un nombre plus important de molécules branchées par rapport à ceux obtenus à basse température (LTFT). Ce phénomène peut être attribué à une existence de réactions secondaires plus importantes sur la surface du catalyseur. La quantité d'oléfines formés, principalement des coupes C₃ à C₅, est relativement importante (70% au total). Les oxygénés, alcools, aldéhydes, cétones, aromatiques et acides sont les produits secondaires formés à haute température. Leur pourcentage augmente avec la température.

Comme la majorité des produits sont des hydrocarbures légers, cette méthode de synthèse est intéressante pour la production d'essence.

Il existe deux types de réacteurs dédiés à ce procédé : le réacteur à lit fluidisé (figure 13) et le réacteur à lit fluidisé circulant. Du fait de la température de travail élevée, ils nécessitent des systèmes de refroidissement performants. Le risque d'agglomération des particules en présence de liquide est à l'origine de la limite de son application à des procédés hautes températures. Les catalyseurs employés devant faire face à des

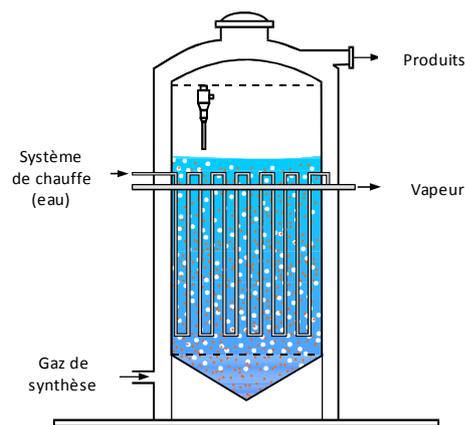


Figure 13: Réacteur à lit fluidisé

conditions de stress mécanique importantes, ils doivent être particulièrement résistants à l'attrition. Les catalyseurs à base de fer, actifs et résistants à la désactivation dans les conditions du procédé HTFT sont ceux employés dans ce type de réacteur.

Le premier réacteur à lit fluidisé employé pour la synthèse Fischer-Tropsch a été construit à Brownsville au Texas et utilisé durant une brève période au milieu des années 50 ^[69]. La première unité de SASOL, « Synthol », située à Sasolburg est un réacteur à lit fluidisé circulant. Après diverses optimisations du procédé et du catalyseur, ces réacteurs ont fonctionnés durant plusieurs années. Concernant les deux nouvelles unités de SASOL construites à Secunda environ 25 ans après, le même type de réacteur a été installé avec une capacité par réacteur triplée. De 1995 à 1999, les 16 unités situées à Secunda ont progressivement été remplacées par 8 réacteurs à lit fluidisé dont l'ensemble porte le nom de Sasol Advanced Synthol (SAS) ^[62].

I.3. Les paramètres influençant les performances catalytiques

I.3.1. Influence de la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch

Les catalyseurs Fischer-Tropsch sont typiquement constitués d'un support et d'une phase active appartenant aux métaux de transition du groupe VIII de la classification périodique. Le support employé est généralement un oxyde tel qu' Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 ou TiO_2 , devant résister à l'attrition et présenter une grande surface spécifique.

L'activité catalytique dépend nettement de l'accessibilité de la phase active en surface du catalyseur. Elle-même est fonction de plusieurs paramètres : le protocole de synthèse, la

teneur en métal, la nature du support, le type de précurseur métallique, éventuellement le choix d'un promoteur, le type et la taille des particules...

De nombreux éléments peuvent ainsi influencer la réaction d'hydrogénation du CO et de ce fait, la préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch fait l'objet d'une grande diversité de publications et brevets.

I.3.1.1. Les métaux actifs pour la réaction

La plupart des métaux du groupe VIII sont reconnus pour présenter une bonne activité pour la réaction d'hydrogénation du CO. Les catalyseurs à base de rhodium, palladium, osmium, platine ou iridium produisent principalement des composés oxygénés, en partie car la chimisorption du CO ne se fait pas de manière dissociative sur ces métaux^[70]. De nombreuses études ont mis en évidence que le fer, le cobalt, le ruthénium et le nickel permettent de procurer au catalyseur une activité suffisante pour des applications industrielles^[6, 66-67]. Dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch, les catalyseurs à base de nickel produisent suivant l'augmentation de la température des carbonyles de Ni (très toxiques) et à haute pression, préférentiellement du CH₄. Les catalyseurs à base de ruthénium sont quant à eux assez actifs en conditions de réaction Fischer-Tropsch, mais ce métal entraîne un coût particulièrement important du fait de sa faible abondance naturelle. En effet, en comparaison au prix du fer, le nickel est 250 fois plus cher, le cobalt 1000 fois plus et le ruthénium 50000 fois plus. Ainsi, seuls les catalyseurs au fer et au cobalt sont considérés comme viables techniquement et économiquement, et sont par conséquent les phases actives les plus couramment utilisées actuellement pour la synthèse Fischer-Tropsch.

La forme active du cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch est métallique, et peut être sous forme métallique ou sous forme carbure dans le cas du fer^[71]. Les catalyseurs à base de fer sont moins coûteux que leurs homologues à base de cobalt, mais demeurent moins résistants à la désactivation et difficilement régénérables. Un traitement par oxydation et réduction peut permettre aux catalyseurs au cobalt de recouvrer leurs propriétés d'origine.

Bien que les activités à faible conversion de deux métaux soient comparables, la productivité en hydrocarbures liquides à haute conversion est plus significative pour les catalyseurs à base de cobalt^[71]. L'eau générée durant la synthèse Fischer-Tropsch ralentit la vitesse de réaction dans une plus grande mesure pour les systèmes à base de fer que pour ceux au cobalt. La réaction de Water Gas Shift est plus importante dans le cas des catalyseurs au fer que dans le cas des catalyseurs au cobalt.

Les catalyseurs à base de cobalt supportés sur des oxydes sont généralement plus résistants à l'attrition ^[71]. Les produits de réaction obtenus sur le fer sont essentiellement constitués d'hydrocarbures oléfiniques et de produits oxygénés. Les catalyseurs à base de cobalt, permettent quant à eux de produire des composés majoritairement paraffiniques ^[72]. Leur emploi est limité à une gamme de température réduite, une augmentation de la température menant à une forte augmentation de la méthanation.

Les catalyseurs à base de fer semblent être plus appropriés pour la conversion de gaz de synthèse issu de la biomasse en hydrocarbures, du fait qu'ils peuvent opérer à de faibles rapports H₂/CO. De plus, ceux-ci sont moins sensibles aux poisons susceptibles d'être présents dans un gaz de synthèse issu de la biomasse (H₂S, NH₃, etc...).

L'alliage de cobalt et de fer est connu pour la réaction Fischer-Tropsch (Fe-Co/TiO₂). Le cobalt facilite la réduction de l'oxyde de fer en phase métallique. En présence de cobalt, les particules de fer sont mieux dispersées et la chimisorption du CO sur les sites actifs augmente, entraînant une meilleure activité et une augmentation de la sélectivité en C₅₊ ^[73].

I.3.1.2. La nature du support

Le choix du support pour les catalyseurs Fischer-Tropsch dépend de divers paramètres. La structure du support et l'acidité de surface ont une influence significative sur la dispersion du métal, la réductibilité, les performances catalytiques et les interactions métal-support ^[74].

L'activité des métaux non supportés se classe selon l'ordre Fe > Co > Ni > Rh > Ru ^[75].

Le fer peut être indifféremment employé sous forme massique ou supportée. Dans ce cas, le support fait essentiellement état de stabilisateur structural. Les autres métaux, étant très coûteux, ne peuvent être employés sans l'intermédiaire d'un support et présentent lorsqu'ils sont déposés des comportements très différents. Ces métaux sont dispersés sur des supports présentant une grande surface spécifique, généralement Al₂O₃, SiO₂, ou TiO₂, dans le but de minimiser la quantité employée et d'optimiser l'accessibilité de la phase active. Sur alumine, l'ordre d'activité serait Ru > Fe > Ni > Co > Rh ^[76] tandis que sur silice il s'établirait selon le classement Co > Fe > Ru > Ni > Rh ^[77].

L'influence de la nature du support a fait l'objet de nombreuses études dont celle de Bartholomew et al. ^[40]. Les systèmes traités sont de type cobalt supporté sur alumine, oxyde de titane, magnésie et carbone et présentent une teneur de 10% en cobalt. Les synthèses sont

faites par imprégnation avec une solution de nitrate de cobalt ou par précipitation à pH contrôlé. En conditions de réaction ($T=225^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$), les performances catalytiques obéissent au classement $\text{Co}/\text{TiO}_2 > \text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{SiO}_2 > \text{Co}/\text{C} > \text{Co}/\text{MgO}$.

Ces tendances sont cependant susceptibles d'être modifiées suivant la morphologie des particules métalliques, leur dispersion, leur taille, leur réductibilité. Ces paramètres sont eux-mêmes fonction des interactions avec le support et du mode de préparation.

L'intensité des interactions cobalt-support augmente suivant l'ordre $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$. L'alumine et la silice peuvent effectivement présenter des interactions avec le métal. A teneur égale en métal, les catalyseurs de type Co/SiO_2 présentent une meilleure activité que les systèmes $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[76, 78]. Dans le cas de la silice, une plus faible interaction du cobalt avec le support favorise la réductibilité des oxydes de cobalt mais contribue en contrepartie à l'agglomération des particules de cobalt durant les étapes de calcination et de réduction. Ce phénomène est à l'origine d'une faible dispersion des particules de cobalt métallique en surface conduisant à une plus faible activité.

Le cobalt supporté sur TiO_2 présente quant à lui des propriétés particulières en raison de l'existence de fortes interactions métal-support ^[79, 80]. Ces interactions mènent à de fortes dispersions, mais favorisent aussi la formation de titanates de cobalt inactifs en synthèse Fischer-Tropsch et difficilement réductibles. Le système Co/TiO_2 conduit à des activités spécifiques élevées et à une meilleure sélectivité vers la production d'hydrocarbures à longues chaînes.

Les propriétés du support (porosité et acidité) peuvent également intervenir sur les performances catalytiques, notamment en termes de sélectivités ^[81-83]. Lapszewicz et al. ^[84] attribuent une augmentation de la sélectivité en méthane à une diminution du diamètre moyen de pores. Des phénomènes de variation de temps de séjour et de limitation de diffusion dans les pores pourraient expliquer ces résultats. La contribution d'une acidité de surface à une microporosité engendre une augmentation du temps de séjour, favorise le craquage des chaînes et oriente la synthèse vers la production d'hydrocarbures légers.

I.3.1.3. Les différents types de promoteurs

L'ajout de promoteurs aux catalyseurs Fischer-Tropsch est souvent observé dans la littérature. Il est possible de promouvoir le support ou de rajouter un second métal au système

catalytique. Dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, il s'agit principalement de métaux nobles, notamment le platine, le palladium ou le rhénium [85-89].

La plupart de ces dopants n'a pas d'activité intrinsèque lors de la réaction Fischer-Tropsch, mais permet de faciliter la réduction du système et d'accroître la stabilité et l'activité du catalyseur [90-92]. En effet, une meilleure dispersion des particules permet d'augmenter l'accessibilité de la phase métallique. La présence de métaux nobles contribue également à limiter la désactivation du catalyseur en réduisant la formation de coke.

Certains promoteurs comme Zr, Ce ou Ni, peuvent aussi augmenter l'activité catalytique et favoriser la sélectivité en hydrocarbures lourds [92-95].

A l'instar des catalyseurs à base de cobalt, ceux au fer sont très sensibles à l'action de promoteurs. Les promoteurs employés sont de manière générale des métaux alcalins, tels que Li, Na ou encore K [96]. Ils ont pour effet d'augmenter l'activité catalytique. Le potassium est le promoteur le plus souvent rencontré dans la littérature. Il permet effectivement de changer la sélectivité des produits en augmentant la vitesse de la réaction de Water Gas Shift.

Les alcalino-terreux sont eux aussi employés en tant que dopants des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de fer. Ils ont pour conséquence d'augmenter la valeur du facteur de probabilité de croissance de chaîne ainsi que l'activité du catalyseur, par rapport aux catalyseurs non promus [97].

En outre, Cu améliore aussi l'activité du catalyseur et favorise la formation des oléfines [98].

La promotion par des oxydes est aussi un des procédés employé pour améliorer les performances des catalyseurs Fischer-Tropsch en termes d'activité et de sélectivités en hydrocarbures lourds.

Parmi ces promoteurs, ZrO_2 , MnO , CeO_2 et La_2O_3 sont les plus souvent reportés dans la littérature [99-104].

Dans le cas de catalyseurs à base de cobalt, l'ajout de promoteurs oxydes permettrait de :

- Modifier la porosité et la texture du catalyseur,
- Réduire la formation de composés mixtes métal-support difficilement réductibles,
- Augmenter la dispersion du cobalt et la réductibilité,
- Accroître la résistance à l'attrition et à la désactivation des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt,
- Améliorer la stabilité chimique du support.

Plusieurs études conduites sur des catalyseurs à base de cobalt et promus par des oxydes de terres-rares ont mis en évidence une meilleure activité, avec la formation d'hydrocarbures à plus longues chaînes, et de fortes sélectivités en oléfines ^[105-106]. Gheitanchi et al. ^[107] ont étudié l'effet de l'addition de CeO₂ sur les performances des catalyseurs chargés à 10% de cobalt supportés sur SiO₂ et Al₂O₃. L'ajout d'oxyde de cérium au catalyseur Co/ γ -Al₂O₃ a influencé les propriétés du système en termes de dispersion du cobalt et de réductibilité. Concernant les performances catalytiques, l'activité du catalyseur s'est vue améliorée avec une augmentation de la conversion de CO et de la sélectivité en C₅-C₁₀ et une diminution de la méthanation.

I.3.1.4. La réductibilité

La réductibilité des catalyseurs est fonction de plusieurs paramètres. La nature et la teneur en métal, le type de support, éventuellement la nature et le taux de promoteur (cf. § I.3.1.3.), la taille des cristallites, la force des interactions métal-support etc..., influent sur la vitesse et le pourcentage de réduction du catalyseur ^[108-110].

Globalement, suivant la nature du support, la réductibilité de systèmes à base de cobalt suit l'ordre suivant : Co/SiO₂ > Co/Al₂O₃ > Co/TiO₂ > Co/C > Co/MgO ^[111, 112].

Ces résultats sont reliés avec l'intensité des interactions métal-support, plus fortes dans le cas de la silice, que l'alumine ou encore l'oxyde de titane (cf. § I.3.1.1.) et mis en évidence dans la littérature.

La teneur en métal, et plus particulièrement la dispersion ont des conséquences sur le taux de réductibilité et l'activité des systèmes catalytiques. Reuel et Bartholomew ^[40] ont notamment mis en évidence une augmentation de la réductibilité de 25% fonction de la charge en cobalt de 3 à 10% pour des catalyseurs supportés sur silice. De plus, une faible dispersion du métal engendre de manière générale une réductibilité plus importante. La dispersion est d'autre part liée à la surface spécifique du support employé.

Enfin, de nombreux travaux ^[40, 108-109, 113-116] traitent de l'influence de la taille des particules. Récemment, Bezemer et al. ^[114] ont observé que l'activité catalytique était dépendante de la taille des particules. Il semblerait exister une taille de particules optimale de l'ordre de 8-10 nm.

En conclusion, tous ces paramètres sont intimement liés et influencent l'activité catalytique. Il faut donc combiner ces éléments afin d'obtenir les performances catalytiques souhaitées.

I.3.2. Influence des conditions opératoires

L'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch est une partie délicate du procédé. Elle se décompose en deux phases principales : la réduction, qui permet d'obtenir des particules métalliques actives pour la réaction à partir des oxydes de métaux, et la mise en régime du catalyseur sous mélange réactionnel. Nombre d'études ont montré que ces étapes pouvaient avoir une très grande influence sur les performances finales de l'unité en termes d'activité, de sélectivité (méthanation, hydrocarbures lourds, oléfines, alcools...) et de sécurité (évacuation de la chaleur due à l'exothermicité de la synthèse Fischer-Tropsch). Durant ces deux étapes d'activation, des modifications considérables de la structure du catalyseur sont susceptibles de se produire (figure 14) ^[117].

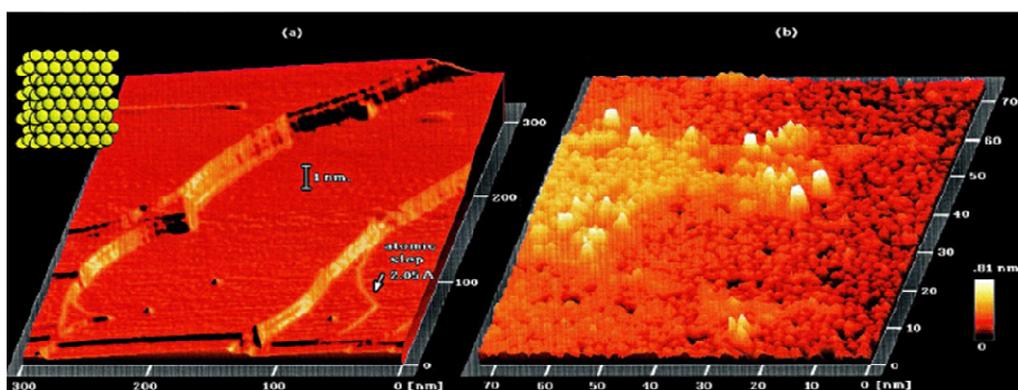


Figure 14 : Restructuration de la surface après introduction du gaz de synthèse ^[117]

I.3.2.1. Les paramètres impliqués lors de l'étape de réduction

Divers paramètres tels que la température de réduction, le temps de prétraitement, la rampe de température appliquée ou encore la nature du gaz réducteur ont été identifiés.

I.3.2.1.1. Effet de la température de réduction

La température de réduction employée pour réduire les oxydes de cobalt est généralement inférieure à 550°C. Une température plus élevée peut entraîner un frittage (plus) important des particules et générer des phases mixtes inactives en synthèse Fischer-Tropsch (aluminates de cobalt par exemple) dues à des interactions métal-support fortes. Ces phénomènes auront pour conséquences une baisse de l'activité catalytique et potentiellement une sélectivité modifiée.

Belambe et al. ^[118] ont notamment étudié l'influence des températures de réduction et de calcination sur l'activité d'un catalyseur Co-Ru/Al₂O₃. Pour cela, ils ont effectué des calcinations et réductions à des températures allant respectivement de 200°C à 400°C et de

300°C à 450°C. De cette étude, ils ont conclu que l'activité et la sélectivité sont indépendantes de la température de réduction, dans la gamme considérée. Ils confirment de plus qu'une température de réduction supérieure à 450°C entraîne une perte de sites actifs due à une diminution de la dispersion ou à la présence de composés de surface inactifs formés à de fortes températures.

Bian et al. ^[119] ont étudié l'effet de la température de réduction sur des catalyseurs de type Co/SiO₂, synthétisés à partir de différents précurseurs de cobalt (nitrate de cobalt, acétate de cobalt, mélange 1:1 d'acétate et de nitrate de cobalt). La réduction est effectuée sous H₂ à des températures allant de 300 à 700°C. Ils ont constaté par chimisorption d'H₂, que selon la nature du précurseur employé, la température de réduction adéquate est différente. Dans le cas du nitrate de cobalt, la température de réduction optimale est comprise entre 300 et 400°C (elle est de 500°C pour le mélange acétate/nitrate et de 600°C dans le cas de l'acétate). Cependant, le catalyseur synthétisé à partir du nitrate de cobalt présente la plus faible activité en synthèse Fischer-Tropsch. Ils ont d'autre part observé que la sélectivité en normales paraffines dépend faiblement de la température de réduction.

Berhmann et al. ^[120] ont constaté que la température de réduction avait des effets significatifs sur l'activité d'un catalyseur de type cobalt sur TiO₂ si elle est comprise entre 315 et 375°C. De plus, il est possible selon les auteurs de réactiver un catalyseur ayant subi un traitement de réduction à trop basse (réduction incomplète) ou trop haute température. Les auteurs proposent de réoxyder le catalyseur à l'aide d'un traitement sous air à 250°C, suivi d'une étape de réduction. Dans ces conditions, le catalyseur retrouve une activité catalytique optimale.

I.3.2.1.2. Influence de la composition du gaz réducteur

Si classiquement l'hydrogène pur ou dilué dans un gaz inerte est employé pour réduire les catalyseurs métalliques, d'autres approches sont rapportées dans la littérature telle que l'utilisation du CO, du gaz de synthèse ou encore de NH₃.

Diminution du temps de réduction par augmentation de P_{H2}

Post ^[121] traite de l'activation de catalyseurs de type Co-Zr/SiO₂ et propose d'augmenter la pression partielle en H₂ au cours de la réduction (200 < T_{red} < 350°C). En effet, les temps de traitements pour les réductions dites classiques (montée en température puis rampe sous débit d'H₂) sont généralement longs afin d'obtenir un taux de réduction maximal. Selon le brevet

de Post ^[122], il faudrait augmenter la pression partielle d'hydrogène continuellement ou par paliers de façon à ce que : $(P_{H_2})_{finale} \geq 5(P_{H_2})_{initiale}$. Le temps d'activation nécessaire diminuerait considérablement (dans l'exemple donné par Post de 90 h à 10 h), et d'obtenir, toujours selon les auteurs, des catalyseurs présentant une meilleure activité et sélectivité en C_{5+} que sous pression d'hydrogène constante. L'exemple donné par Post ^[121-122] est mené à une température de 325°C, sous une pression d'hydrogène de 50 bars, avec une vitesse volumique horaire (VVH) comprise entre 500 et 10000 NL.L⁻¹.h⁻¹. De plus la pression partielle initiale en hydrogène doit satisfaire la relation :

$$\frac{D}{10^4 (P_{H_2})_{initiale}^2 (P_{TOT})_{initiale}} > \frac{10 \times S_i}{L \times (Z + 1)}$$

Avec : D = vitesse volumique horaire (NL.L⁻¹.h⁻¹)

$(P_{H_2})_{initiale}$ = pression partielle initiale (bar)

$(P_{TOT})_{initiale}$ = pression totale initiale (bar)

S_i = surface interne du catalyseur (m²/mL)

L = taux de cobalt (mg_{Co}/mL)

Z = taux de Zr, Ti ou Cr (mg de métal pour 100g de support)

Peu de détails sont reportés sur l'obtention et la justification de cette relation empirique, elle est reportée ici à titre indicatif.

Ajout de NH₃ dans le gaz de réduction

Le procédé de Visagie ^[123] et al. inclut une étape d'activation sur un catalyseur pré-réduit à base de nitrate de cobalt contenant des oxydes de cobalt réductibles. L'hydrogène est employé en tant que gaz réducteur, afin de réduire les formes oxydes du cobalt et est recyclé en continu. L'idée maîtresse de ce brevet est de maintenir, lors de l'étape d'activation, une certaine concentration d'ammoniac provenant du précurseur de cobalt employé (nitrate de cobalt) et ce principalement lors de la réduction de CoO en Co⁰. Cette invention aurait pour but de diminuer la concentration de cobalt entraîné par la cire. Néanmoins, aucun détail n'est mentionné en ce qui concerne ce phénomène.

Lapidus et al. ^[124] proposent également un procédé d'activation par un mélange d'H₂ et de NH₃, avec un pourcentage molaire d'ammoniac compris entre 0.5 et 7%. L'utilisation de ce mélange permettrait d'augmenter la sélectivité en C_{5+} , d'augmenter la valeur du coefficient α et de réduire la production de méthane bien que NH₃ soit connu pour être un poison potentiel

pour ce type de catalyseur. Les conditions de température et de pression requises pour réduire le précurseur sont les mêmes que celles nécessitées conventionnellement pour l'activation sous H_2 (sans NH_3). Lapidus et al. ^[124] ont obtenu d'après leur brevet (voir Tableau 5) une augmentation de la sélectivité en C_{5+} (de 60 % sans NH_3 à 75-80 % avec NH_3), de α (0.8 sans NH_3 à 0.84 avec NH_3) et une tendance à la diminution de la méthanation (de 26 % sans NH_3 à 4-10 % avec NH_3). En revanche, la conversion en CO a tendance à diminuer significativement de 60 % sous H_2 pur à 24 – 45 % sous mélange H_2/NH_3 . Il reste néanmoins difficile de conclure ici car les données à isoconversion ne sont pas données.

TABLE 1

Mole % NH_3 in Reducing Gas	Optimum Temp., ° C.	CO Con- version %	Yield, gm/m ³ of Gas Feed		Selectivity, %		
			CH_4	C_{5+}	C_{4-}	C_{5+}	Alpha
0	200	60	26	78	40	60	0.8
0.5	210	45	9	76	37	76	0.84
0.75	210	49	24	70	43	57	0.85
1	210	58	21	72	42	58	0.84
2	200	42	10	72	20	80	0.84
3	210	24	4	40	25	75	0.85

Tableau 4: Effet de NH_3 dans le gaz réducteur sur les performances catalytiques ^[124]

Ajout de traces d' O_2 dans le gaz réducteur

Raje et Espinoza ^[125] affirment dans un de leur brevet, que la mise en contact du catalyseur avec quelques ppm d' O_2 lors de l'activation permettrait d'éviter de réduire les petites cristallites de cobalt métallique, considérées comme très actives en méthanation ^[114-115, 126-127].

Ajout d'hydrocarbures

Green et al. ^[128] mettent en contact le catalyseur, durant l'étape d'activation, avec un gaz contenant au minimum 40% d'hydrocarbures (approche reprise dans le brevet de Mohedas et al. ^[129]). De ce fait, ils obtiendraient une meilleure activité catalytique ainsi qu'une désactivation moindre. L'hydrocarbure employé peut être saturé ou insaturé, et doit de préférence appartenir aux coupes C_1 à C_4 (éthane, acétylène, propane, propène, butane, ou un mélange de ces hydrocarbures). Ce procédé d'activation conduirait à un mélange de cobalt métallique et de carbures de cobalt (Co_2C et /ou Co_3C). Aucune indication de caractérisation n'est mentionnée. L'utilisation d'hydrocarbures dans le gaz réducteur permettrait d'obtenir de plus petites particules de cobalt métallique que lorsque l'activation est effectuée sous

hydrogène pur. En conséquence, la surface de cobalt métallique et l'efficacité du catalyseur augmenteraient.

Prétraitement sous CO ou gaz de synthèse (CO+H₂)

Li et al. ^[130] ont comparé l'effet de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en tant que gaz réducteur sur un catalyseur de type Co-Ru/TiO₂. D'après cette étude, le traitement sous CO donne une conversion en CO et une sélectivité en C₅₊ plus faibles que par traitement sous H₂. Le comportement initial du catalyseur semble aussi être affecté par la méthode de réduction. Le catalyseur réduit sous H₂ présente une meilleure conversion initiale avec un palier de 40h. La conversion chute ensuite jusqu'au régime permanent (désactivation initiale). Dans le cas de la réduction sous CO, un unique palier à conversion plus faible est atteint rapidement. Les auteurs observent de plus une augmentation de la sélectivité en méthane explicable selon eux par la présence de carbures de cobalt.

De même, de la Pena O'Shea et al. ^[131, 132] ont étudié l'effet de la nature du gaz réducteur sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur de type Co/SiO₂. Ils ont constaté une forte amélioration de la conversion de CO lorsque le gaz réducteur employé est le gaz de synthèse (CO+H₂). En effet, selon leur étude (voir Figure 15), la conversion en CO en régime permanent est cinq fois plus importante que pour une réduction sous H₂ seul (augmentant de 25 à 90 %). La méthanation est légèrement plus importante (sélectivité en CH₄ de 24 à 32 % selon le tableau 5) mais finalement très modérée par rapport au niveau de conversion fort élevé. Très peu d'oléfines sont produites lors du test avec réduction sous gaz de synthèse. Néanmoins, il est impossible ici d'évaluer le réel impact du traitement réducteur sur la sélectivité en hydrocarbures car les tests ne sont pas réalisés à isoconversion.

Au niveau du catalyseur, Li et al. ^[130] ont reporté la présence de structures de carbone lorsque le monoxyde de carbone est employé comme gaz réducteur. Elle est due, selon les auteurs, à la réaction de disproportionation du CO sur la surface des particules de cobalt métallique. De la Pena O'Shea et al. ^[132] ont d'autre part déterminé les conséquences de ces divers procédés d'activation sur les caractéristiques morphologiques et structurales d'un catalyseur de type Co/SiO₂, par TEM, XPS et DRX. Ils ont ainsi observés une distribution hétérogène des particules de cobalt, de type cubique faces centrées (CFC) lors d'une activation sous H₂ et une distribution homogène hexagonale compacte (HCP) sous gaz de synthèse. Selon ces travaux, la phase HCP semblerait donc plus active que la phase CFC en synthèse Fischer-Tropsch.

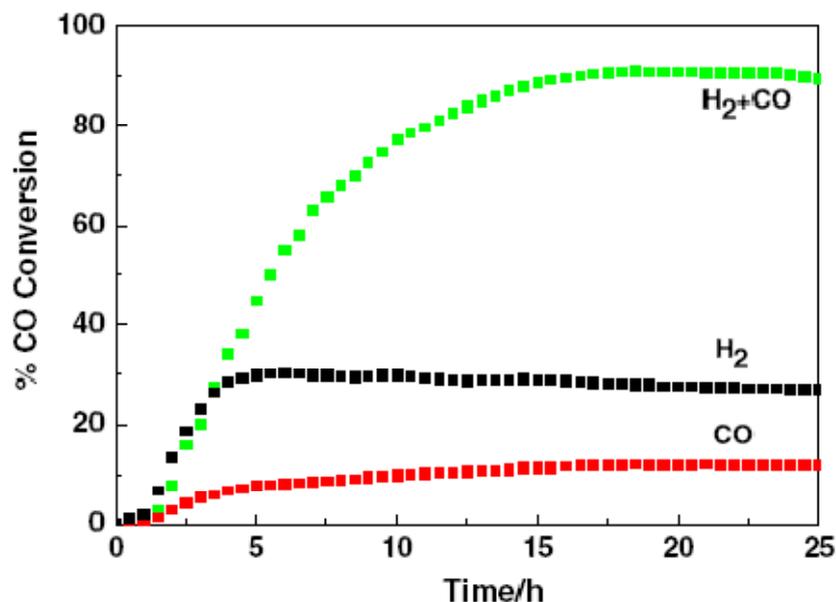


Figure 15: Influence de la nature du gaz réducteur sur la conversion de CO en fonction du temps ^[131]

Activation	% Selectivity to ^a					C ₂ -C ₄ olefinité ^b
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	
H ₂	24.5	2.8	4.8	3.6	62.9	0.57
CO	25.3	4.4	5.3	3.2	61.7	0.40
H ₂ /CO	31.8	2.2	3.6	1.2	58.4	0.02

^a Selectivity = mol CO to product/mol CO total consumed.

^b Olefinité = mol alkenes formed/mol alkanes formed.

Tableau 5: Influence du procédé d'activation sur les sélectivités des C₁ à C₅₊ ^[131]

Ducreux et al. ^[133] ont également étudié l'effet du prétraitement du catalyseur sous CO suivi de H₂ sur des catalyseurs Co/SiO₂ et Co/Al₂O₃ en chambre de réaction DRX. La réduction de CoO en Co⁰ se fait à des températures modérées (400°C) pour le catalyseur Co/SiO₂ et à plus hautes températures (500-550°C) pour le catalyseur Co/Al₂O₃. Cela conduit à la présence des deux phases CFC et HCP dans le cas de la silice et d'une phase CFC largement majoritaire dans le cas de l'alumine. Un traitement des catalyseurs sous CO à 230°C permet de former la phase carbure de cobalt Co₂C. La structure de cette phase étant proche de celle du cobalt HCP, une décomposition sous H₂ à 230°C permet d'augmenter de façon significative la fraction HCP des catalyseurs initialement réduits (figure 16).

Pour le catalyseur Co/Al₂O₃, il en résulte une augmentation significative de l'activité en réaction Fischer-Tropsch (pour un rapport H₂/CO=10) avec une conversion en CO 50% supérieure à celle du catalyseur initialement réduit (figure 17). Les sélectivités en C₁, C₂-C₄ et C₅₊ ne sont pas modifiées par ce traitement.

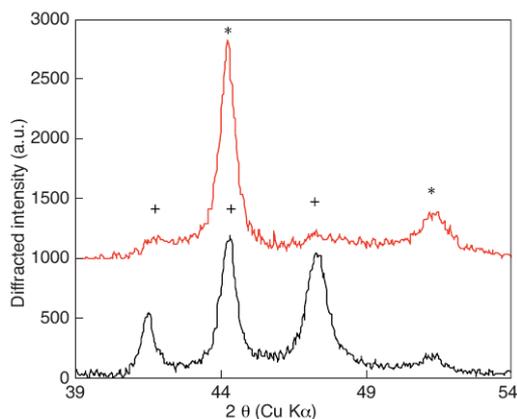


Figure 16: Spectre DRX du catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, avec soustraction du spectre du support, après réduction sous H_2 (spectre rouge) et après formation de carbures puis décomposition (spectre noir) + phase HCP * phase CFC ^[133]

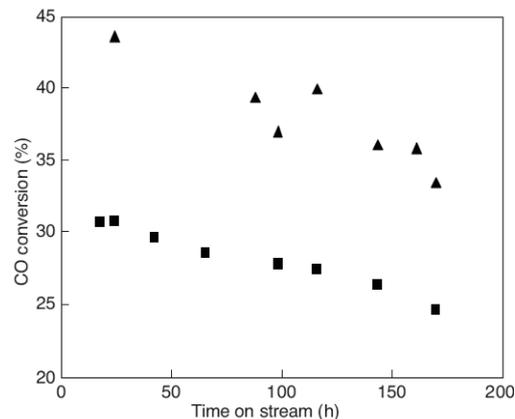


Figure 17: Activités du catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ activé par réduction (■) et par formation de carbures-décomposition (▲) ^[133]

Prétraitements réducteur et oxydant

Nombre de travaux ^[134-136] évoque l'emploi du procédé ROR consistant en une série de réduction-oxydation-réduction. Dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch, l'application de ce procédé peut servir d'activation dans le cas de catalyseurs frais ou de régénération pour des catalyseurs usés. La température est comprise entre 100 et 450°C durant les trois étapes de prétraitement. Les performances catalytiques observées lors de la réaction Fischer-Tropsch, notamment en termes de conversion de CO, peuvent se trouver augmentées de 48 à 110% suivant le catalyseur étudié, suite à l'étape d'oxydation et à la seconde étape de réduction ^[136]. Néanmoins aucune caractérisation permettant d'identifier l'impact du procédé sur la structure du catalyseur n'est mentionnée, et les conditions opératoires exactes restent imprécises.

I.3.2.1.3. Effet de la pression partielle d'eau

Lors de l'activation du catalyseur et durant la réaction en conditions de synthèse Fischer-Tropsch, de l'eau est produite et peut éventuellement représenter une proportion non négligeable de la composition du gaz en contact du catalyseur.

Le rôle de l'eau n'est pas clairement établi, avec des effets parfois contradictoires selon le type de support ou de conditions opératoires employées. La désactivation initiale observée sur les catalyseurs à base de cobalt est parfois attribuée à une réoxydation par l'eau. Pour l'étape de réduction, un certain nombre d'études suggèrent de limiter voire d'éliminer la présence d'eau. Bien que son action soit difficile à identifier, une forte concentration d'eau pourrait endommager significativement le catalyseur.

Au contraire, Singleton et al. ^[137] décrivent une méthode d'activation d'un catalyseur Co/Al₂O₃, en maintenant une pression partielle d'eau très faible et constante (inférieure à 0.1 atm). Cela permet également d'augmenter l'activité des catalyseurs à base de cobalt non promus, de manière à ce qu'elle soit équivalente à celle de catalyseurs promus.

Le procédé d'activation décrit par Berge et al. ^[138] est une activation en deux étapes sur un catalyseur Co-Pt/Al₂O₃. Les auteurs rapportent que l'activité catalytique est maximisée par contrôle de la pression partielle d'eau. Cette dernière dépend de la rampe de température appliquée et de la VVH durant l'étape d'activation. Le protocole est le suivant :

- le catalyseur est tout d'abord partiellement réduit sous hydrogène pur. Cette pré-réduction est effectuée avec une vitesse volumique horaire SV₁ et une première rampe de température HR₁.
- la seconde étape toujours menée sous hydrogène pur est caractérisée par les conditions SV₂ et HR₂, suivant les relations :

$$SV_2 \leq SV_1 \text{ et/ou } HR_2 \geq HR_1 \text{ avec } HR_2 \neq HR_1 \text{ si } SV_2 \leq SV_1,$$

$$\text{Et } SV_2 \neq SV_1 \text{ si } HR_2 = HR_1.$$

Dans la même optique, afin de maintenir une pression partielle très faible en eau et ainsi d'obtenir des performances catalytiques optimales, Oukaci et al. ^[139] proposent un procédé d'activation. Le catalyseur est réduit à l'aide d'un gaz réducteur contenant de l'hydrogène, par augmentation lente et progressive de la température, (avec une rampe de température de 0.5 à 2°C par minute), jusqu'à une température de 350°C. La température finale est maintenue durant deux heures environ.

Le gaz réducteur comprend de 1 à 100% d'hydrogène complété par de l'azote avec un débit volumique de 3L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ (aucune précision complémentaire n'est mentionnée dans le brevet). Ces conditions d'activation permettraient de maintenir une très faible pression partielle de vapeur d'eau durant le procédé.

Hu et Ansorge ^[140] décrivent un procédé d'activation réalisé par mise en contact du catalyseur avec un gaz contenant de l'hydrogène sous pression. L'invention comporte deux étapes :

- La première est effectuée sous une pression d'hydrogène de 3 bar qui est ensuite augmentée rapidement jusqu'à 25 bar,
- La seconde consiste à conserver le catalyseur en contact avec le gaz à la pression finale.

L'eau formée par la réaction d'activation doit être évacuée en partie pour que la pression partielle d'eau ne soit pas trop élevée, afin de ne pas altérer le catalyseur ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 100$ mbar). Pour pallier à ce problème, l'idée est d'employer au début du procédé un gaz réducteur composé d'hydrogène et d'un gaz inerte en grande proportion, puis d'augmenter par paliers ou de manière continue la teneur en hydrogène. La première étape s'achève, et la pression est augmentée dès que la pression d' H_2O est suffisamment faible (inférieure à 100 mbar). Cette invention serait particulièrement avantageuse dans le cadre d'une activation de type ROR. Elle peut être appliquée sur une ou deux des étapes de réduction.

Si les brevets précédents considèrent tous que la pression partielle d'eau doit être impérativement très faible (on parle de 100 mbar), Berhmann et al. ^[120] affirment au contraire qu'une pression partielle d'eau jusqu'à 1 bar n'a finalement que très peu d'influence sur le résultat de la réduction pour des catalyseurs Co/TiO_2 . L'étape de réduction doit toutefois être menée en-dessous de valeurs maximales critiques ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ bar, $T_{\text{red}} = 375$ °C) sous une pression totale comprise entre 2 et 4 bars. Il n'y aurait donc aucun avantage à travailler sous une très faible pression partielle d'eau nécessitant pour cela un procédé complexe et coûteux. D'après leur étude, les paramètres influents la pression partielle d'eau sont le taux de cobalt, la rampe de température durant l'étape de réduction, la pression totale, la pression partielle en hydrogène, et le type de réacteur. Cette procédure d'activation serait indépendante de la nature du support ainsi que du promoteur employé, et cette invention est applicable à tout catalyseur au cobalt supporté.

I.3.2.2. Paramètres généraux impliqués lors de la réaction Fischer-Tropsch

Le type de production souhaité régit le procédé à employer. De fait, les conditions expérimentales (température, pression, composition du gaz de synthèse...) et le système catalytique (nature du métal, support, promoteur...) doivent permettre d'aboutir aux objectifs en orientant les performances catalytiques.

La nature du catalyseur et les conditions opératoires sont intimement liées puisque la nature du métal utilisé impose des gammes de température et de pression (figure 18) à utiliser.

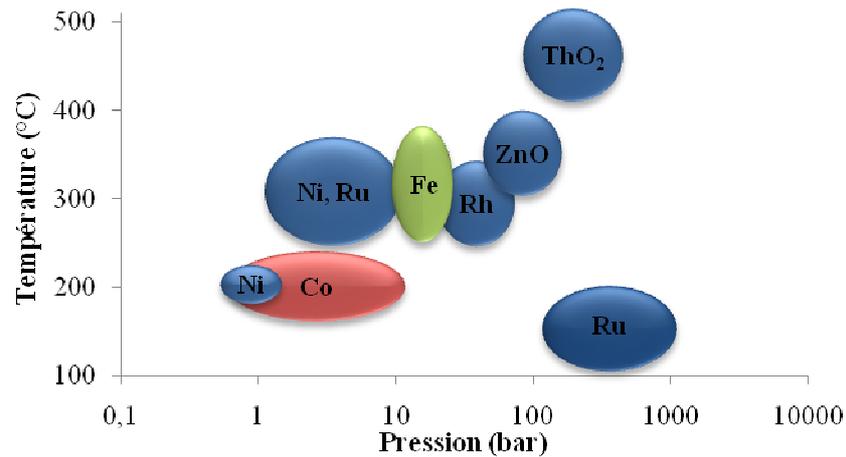


Figure 18 : Domaines d'utilisation de certains types de catalyseurs Fischer-Tropsch ^[11]

L'influence des paramètres évolue de différentes manières selon le système catalytique considéré. Le tableau 5 met en évidence les tendances observées pour des catalyseurs à base de cobalt (fond rouge) et de fer (fond vert).

Paramètres	Sélectivité en méthane	Croissance de chaîne	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
↑ Température	↗	↘	*	/
	↗	↘	*	↗
↑ Pression	*	↗	↗	/
	↘	↗	*	↘
↑ H ₂ /CO	↗	↘	↘	*
	↗	↘	↘	↗
↑ Vitesse spatiale	↗	↘	A faible conversion	
	↘	*	↗	*

Tableau 6 : Influence des paramètres opératoires sur la sélectivité des catalyseurs ^[11, 72, 141]
à base de cobalt (fond rouge) et à base de fer (fond vert)

* : relation complexe - / : non renseigné

La température de la synthèse Fischer-Tropsch varie avec la nature du catalyseur mais aussi avec le procédé d'évacuation de la chaleur produite au cours de la réaction.

La sélectivité de la synthèse Fischer-Tropsch dépend essentiellement du mécanisme de la réaction et de la cinétique. Il est préférable de travailler à basse température pour la production d'hydrocarbures lourds. Les performances catalytiques sont en effet dépendantes de la température appliquée. Une température élevée entraîne une forte sélectivité en méthane et une importante productivité en oléfines. Les réactions de craquage des chaînes hydrocarbonées s'en trouvent favorisées et le facteur de probabilité de croissance de chaîne α affecté.

De fait, le dégagement de chaleur formée lors de la réaction est également un élément dont il faut tenir compte afin d'éviter une modification importante du type de production vers des composés non souhaités tels que CH_4 ou CO_2 .

Dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, la gamme de température est généralement comprise entre 180 et 220°C, et entre 220 et 350°C dans le cas des catalyseurs au fer.

Dans le cas des catalyseurs au fer et au cobalt, la pression appliquée varie entre 2 et 50 bars, L'augmentation de la pression a pour effet de diminuer la sélectivité en méthane et de faire augmenter la croissance de chaîne. Les catalyseurs à base de cobalt sont plus sensibles à la pression que leurs homologues au fer.

La composition du gaz de synthèse influence la vitesse de réaction ainsi que le type de production. Dans le cas d'une augmentation du rapport H_2/CO , on observe une diminution de la croissance de chaîne, la terminaison de chaînes par hydrogénation étant favorisée.

Une augmentation de la vitesse spatiale ou une réduction du temps de séjour entraîne une diminution de la conversion de CO et des réactions secondaires.

L'influence des paramètres opératoires sur la longueur moyenne des chaînes, les taux d'insaturation ou de ramification laisse finalement apparaître un contrôle cinétique. C'est donc une ou plusieurs étapes cinétiquement déterminantes de la synthèse qui définissent la sélectivité.

I.3.2.3. Les phénomènes de désactivation du catalyseur

Divers mécanismes de désactivation des catalyseurs Fischer-Tropsch ont été invoqués dans la littérature :

- Empoisonnement par le soufre, le plomb, l'antimoine, le bismuth, les halogènes...^[142-143],
- Oxydation de la phase active^[144-150],

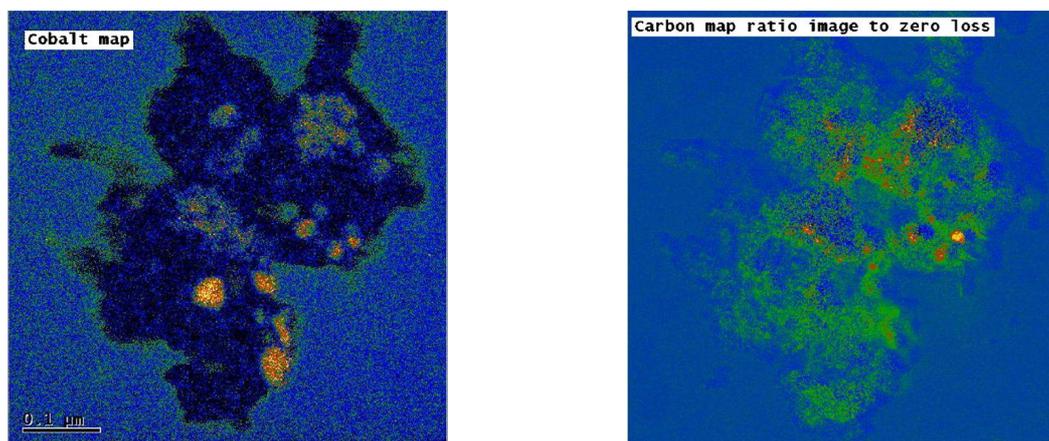
- Formation de composés mixtes métal / support ^[145, 151-152],
- Frittage de la phase métallique ^[153-154],
- Carburisation ^[83],
- Dépôt carboné à la surface du catalyseur ^[153].

Néanmoins, Les deux phénomènes les plus souvent exposés sont les désactivations :

- Par réoxydation de la phase active au contact de l'eau produite durant la synthèse Fischer-Tropsch, suivant la réaction de Water-Gas-Shift.

Différents auteurs, dont l'équipe de Niemantsvredriet ^[155] ont établi une corrélation avec la taille des particules. Des cristallites de cobalt de granulométrie supérieure à 4-5 nm ne subiraient pas de réoxydation en conditions de réaction Fischer-Tropsch contrairement à des particules de plus faible taille. De plus, les interactions support-métal sembleraient favorisées. En effet, dans le cas du cobalt, la formation de composés mixtes irréductibles de type $x\text{CoO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$, et d'aluminates de cobalt CoAl_2O_4 est constatée et de ce fait, est suggérée comme source d'une diminution de la réactivité ^[151-152].

- Par formation d'un dépôt carboné à la surface du catalyseur suivant la réaction de Boudouard, en bloquant la phase active. La présence de ce dépôt a été observée par Moodley et al ^[153] par microscopie électronique (figures 19 et 20).



Figures 19 et 20 : Cartographies EFTEM du cobalt et du carbone d'un catalyseur de type Co-Pt/Al₂O₃ après test catalytique ^[153]

Les intensités maximales (jaune orangé) correspondent aux concentrations maximales en cobalt et en carbone

De façon plus probable, la désactivation des catalyseurs Fischer-Tropsch proviendrait en définitive d'un effet cumulé des divers mécanismes cités ^[142].

Conclusion

Les procédés X-To-Liquids (X= B (Biomasse), C (Charbon) ou G (Gaz)) permettent de valoriser diverses ressources naturelles telles que le gaz naturel, le charbon ou encore la biomasse. Elles sont considérées comme ressources alternatives, présentant un intérêt économique majeur pour pallier à la diminution des ressources en pétrole ainsi que l'augmentation du prix du baril. Lors de ce travail, notre intérêt a été porté sur le procédé Gas-to-Liquids (GTL) via la synthèse Fischer-Tropsch permettant de produire des carburants « propres » à partir du gaz naturel. D'un point de vue économique et du fait des nombreux sites d'exploitation possible à travers le monde, le procédé GTL et la synthèse Fischer-Tropsch ont fait l'objet d'un regain d'intérêt au cours de ces dernières décennies. Les catalyseurs à base de cobalt sont dans ce cas particulièrement intéressants. Ils présentent des performances catalytiques en accord avec celles visées dans ce travail (forte activité, production d'hydrocarbures à longues chaînes favorisée) à l'inverse des catalyseurs au fer. Ils sont de plus moins coûteux que les catalyseurs à base de métaux nobles.

L'activation du catalyseur est la partie la plus délicate du procédé Fischer-Tropsch. Elle se décompose en deux phases principales : la réduction et la mise en régime du catalyseur. Durant ces deux étapes d'activation, des modifications considérables de la structure du catalyseur sont susceptibles de se produire. L'activation du catalyseur Fischer-Tropsch représente l'étape déterminante du procédé pour les performances catalytiques, celles-ci pouvant être fortement influencées par les conditions opératoires et/ou la structure du catalyseur (composition, nature et concentration des différentes phases, frittage, morphologie des particules...).

Un grand nombre de brevets exposant diverses méthodes de réduction est publié, en testant plusieurs facteurs, sans toutefois apporter d'explications scientifiques sur les résultats obtenus. S'il semble qu'il y ait consensus sur un impact négatif d'une forte pression partielle d'eau (évitable en employant des débits de gaz réducteur suffisamment élevés), l'emploi de gaz réducteur autre que H₂ semble parfois donner des résultats supérieurs, à l'exception notable du CO seul. L'impact de ces différents traitements sur l'activité globale des catalyseurs est relativement bien détaillé. En revanche, il est difficile de conclure sur les

modifications de sélectivités (même pour la méthanation) car les études publiées comparent leur sélectivité à des conversions en CO différentes.

Les étapes post-réduction à savoir l'introduction du gaz de synthèse et le démarrage du réacteur semblent encore moins documentés. Le nombre de paramètres pouvant influencer les performances catalytiques est également très élevé et certains d'entre eux seront étudiés.

Objectifs des recherches réalisées dans le cadre de la thèse

Les objectifs principaux de la thèse sont par conséquent d'étudier et de comprendre les différents phénomènes qui se produisent au cours de l'activation des catalyseurs et lors de la synthèse Fischer-Tropsch. Les recherches sont plus précisément orientées vers l'étude des performances catalytiques des différentes phases et espèces de cobalt (cobalt cubique, cobalt hexagonal, carbure de cobalt, aluminate, petites et grosses particules) et de la versatilité des catalyseurs dans le milieu réactionnel, ainsi que vers une diminution de la sélectivité en méthane et l'augmentation de la sélectivité en C₅₊. De fait, nous cherchons à identifier les paramètres d'activation et de test catalytique adaptés qui permettent d'obtenir un rendement optimal en hydrocarbures.

Dans ce cadre, le chapitre II de ce manuscrit est consacré à la présentation du protocole de synthèse du catalyseur de référence et à la mise en œuvre d'un pilote de tests catalytique de type lit fixe. Les diverses techniques de caractérisation *ex-situ*, *in-situ* et *operando* employées au cours de ce travail sont exposées dans ce même chapitre.

Dans cette continuité, le chapitre III est dédié à la synthèse et la caractérisation du catalyseur de référence de l'étude et à l'optimisation du protocole de test de réactivité.

L'étude a ensuite été consacrée à l'influence des paramètres d'activation sur les performances catalytiques (la sélectivité en méthane, le rendement en hydrocarbures lourds) qu'ils soient liés à la structure du catalyseur et/ou aux paramètres opératoires. Le chapitre IV a ainsi pour objectifs de :

- Déterminer l'influence des paramètres opératoires sur les performances du catalyseur de référence, en conditions de réaction Fischer-Tropsch,

- Identifier l'impact de la structure du catalyseur en se basant sur la réactivité de catalyseurs modèles.

Le chapitre V présente des résultats de caractérisation de catalyseurs obtenus par la technique DRX *operando* lors de l'activation et de la réaction Fischer-Tropsch

Références

- [¹] Fischer-Tropsch Archive: <http://www.fischer-tropsch.org/>
- [²] P. Sabatier, J.B. Senderens (1902), *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, 134, 514.
- [³] F. Fischer, H. Tropsch (1922), Patent: BRP 411216.
- [⁴] F. Fischer, H. Tropsch (1923), *Brennst. Chem.*, 4, 276.
- [⁵] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch synthesis*, Academic Press, New York, 1984.
- [⁶] M.E. Dry (2002), *Catal. Today*, 71, 227.
- [⁷] P. Chaumette (1996), *Rev. IFP*, 51(5), 711.
- [⁸] A. Solbakken (1991), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 61, 447-455.
- [⁹] G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers (1999), *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 41, 255.
- [¹⁰] A.C. Vosloo (2001), *Fuel Processing Technology*, 71, 149.
- [¹¹] M. Röper (1984), *Adv. Catal, Catal. Rev.*, 41.
- [¹²] P. Chaumette, C. Verdon, P. Boucot (1995), *Topics in Catal.*, 2, 301
- [¹³] A.A. Adesina (1996), *Appl. Catal. A*, 138, 345
- [¹⁴] J. Yang, Y. Liu, J. Chang, Y.-N. Wang, L. Bai, Y.-Y. Xu, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, B. Zhong (2003), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5066.
- [¹⁵] G. Henrici-Olivé, S. Olivé (1976), *Angew. Chem., Int. Ed. English*, 15, 136.
- [¹⁶] I. Puskas, R.S. Hurlbut (2003), *Catal. Today*, 84, 99.
- [¹⁷] H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner (1967), *Brennst. Chem.*, 48, 78.
- [¹⁸] G. A. Huff, C. N. Satterfield (1984), *J. Catal.*, 85, 370.
- [¹⁹] L. Koenig, J. Gaube (1983), *Chem. Ing. Technol.*, 55, 14.
- [²⁰] E. Iglesia, S. C. Reyes, R.J. Madon (1993), *Adv. Catal.*, 39, 221.
- [²¹] E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek (1995), *J. Catal.*, 152, 137.
- [²²] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon (1991), *J. Catal.*, 129, 238.
- [²³] R.J. Madon, S.C. Reyes, E. Iglesia (1991), *J. Phys. Chem.*, 95, 7795.
- [²⁴] R.J. Madon, E. Iglesia (1993), *J. Catal.*, 139, 576.
- [²⁵] H. Schulz, B.R. Rao, M. Elstner (1970), *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 23,651.
- [²⁶] H. Schulz, M. Claeys (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 71.
- [²⁷] M.J. van der Burgt, J. Van Klinken, S.T. Sie (1985), *Synfuels Worldwide Symposium*, Washington D.C.
- [²⁸] P.H. Emmett, (1974), *Catal. Processes Utilizing CO and H₂*, Oak Ridge National Laboratory, Lecture No. 4.
- [²⁹] M.E. Dry (1996), *Appl. Catal. A*, 138, 319.
- [³⁰] E.S. Lox, G.F. Froment (1993), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 61.
- [³¹] E.S. Lox, G.F. Froment (1993), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 71.
- [³²] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann (1993), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, 1.
- [³³] M.J. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington (1976), *J. Catal.*, 42, 10.
- [³⁴] M.J. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington (1978), *J. Catal.*, 51, 314.
- [³⁵] G. Blyholder (1964), *J. Phys. Chem.*, 68, 2772.
- [³⁶] G. Broden, T.N. Rhodin, C.F. Bruckner, R. Benbow, Z. Hurych (1976), *Surf. Sci.*, 59, 593.

- [37] T. Ishihara, K. Harada, K. Eguchi, H. Arai (1992), *J. Catal.*, 136, 161.
- [38] T. Ishihara, N. Horiuchi, T. Inoue, K. Eguchi, Y. Takita, H. Arai (1992), *J. Catal.*, 136, 232.
- [39] R. Brückner (1999), *Mécanismes réactionnels en chimie organique*, De Boeck Université.
- [40] C. Reuel, C.H. Bartholomew (1984), *J. Catal.*, 85, 78.
- [41] T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai (1992), *J. Mol. Catal.*, 72, 253.
- [42] L. Fu, C.H. Bartholomew (1985), *J. Catal.*, 92, 376.
- [43] Z.-P. Liu, P. Hu (2002), *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11568.
- [44] A.T. Bell (1981), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 23, 203.
- [45] P.M. Maitlis (1989), *Pure Appl. Chem.* 61, 1747.
- [46] M.J. Overett, R. O. Hill, M. J. R. (2000), *Coord. Chem. Rev.*, 206-207, 581.
- [47] I.M. Ciobica, G.J. Kramer, Q. Ge, M. Neurock, R.A. van Santen (2002), *J. Catal.*, 212, 136.
- [48] F. Fischer, H. Tropsch (1926), *Brennst. Chem.*, 7, 97.
- [49] F.S. Karn, J.F. Shultz, R.B. Anderson (1965), *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 4, 266.
- [50] L.C. Browning, P.H. Emmett (1952), *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1680.
- [51] R.C. Brady III, R. Pettit (1981), *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1287.
- [52] E.L. Muetterties, J. Stein (1979), *Chem. Rev.*, 79, 479.
- [53] H. Schulz, E. Erich, H. Gorre, E. van Steen (1990), *Catal. Lett.*, 7, 157.
- [54] O. Johnston, R. Joyner (1993), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 165.
- [55] P.M. Maitlis (1989), *Pure Appl. Chem.*, 61, 1747.
- [56] H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson (1951), *The Fischer-Tropsch and related syntheses*, Wiley, New York.
- [57] H. Pichler, H. Schulz (1970), *Chem. Ing. Tech.*, 42, 1162.
- [58] M. Clayes, E. van Steen (2004), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 152, 601.
- [59] T.C. Bromfield, A.C. Vosloo (2003), *Macromol. Symp.*, 193, 29.
- [60] B. Jager, P. van Berge, A.P. Steynberg (2001), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 136, 63.
- [61] A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 41.
- [62] B. Jager, R. Espinoza (1995), *Catal. Today*, 23, 17.
- [63] B. Jager (1998), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119, 25.
- [64] M.E. Dry, A.P. Steynberg (2004), *Studies Surf. Sci. Catal.*, 152, 406.
- [65] S.T. Sie, R. Krishna (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 55.
- [66] H. Kolbel, P. Ackermann, F. Engelhardt (1956), *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 9, 153.
- [67] H. Kolbel, P. Ackermann, F. Engelhardt (1956), *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 9, 303.
- [68] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 13.
- [69] M.E. Dry (2001), *J. Chem. Tech. Biotech.*, 77, 43.
- [70] G.A. Simorjai (1981), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 23, 189.
- [71] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland (2007), *Chem. Rev.*, 107, 1692.
- [72] A. Kiennemann, P. Courty (2002), *L'actualité chimique*, 5-6, 31.
- [73] D.J. Duvenhage, N.J. Coville (2002), *Appl. Catal. A*, 233, 63.
- [74] R. Snel (1987), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29, 361.
- [75] F. Fischer, H. Tropsch, P. Dilthey (1925), *Brennst. Chem.*, 6, 265.
- [76] M.A. Vannice (1975), *J. Catal.*, 37, 449.
- [77] M.A. Vannice (1976), *Catal. Rev.*, 14, 153.

- [78] M.A. Vannice (1977), *J. Catal.*, 50, 228.
- [79] S. Bessell (1993), *Appl. Catal. A*, 96, 253.
- [80] M.S. Spencer (1985), *J. Catal.*, 93, 216.
- [81] D.G. Castner, P.R. Watson (1991), *J. Phys. Chem.*, 95, 6617.
- [82] D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Mokambo, M. Blanchard (1984), *Appl. Catal.*, 9, 327.
- [83] R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligam (1949), *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 183.
- [84] J.A. Lapszewicz, H.J. Loeh, J.R. Chipperfield (1993), *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 913.
- [85] K.P. De Jong, J.H.E. Glezer, M.F.Maria Post (1987), Patent: EU 0 221 598, Shell International Research.
- [86] A. Sarkany, Z. Zsoldos, G. Stefler, J.W. Hightower, L. Gucci (1995), *J. Catal.*, 157, 179.
- [87] H. Beuter, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell (1983), Patent: US 4 413 064, Gulf Research & Development Company.
- [88] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1988), Patent: US 4 738 948, Exxon Research and Engineering Company.
- [89] T.P. Kobylinski (1988), Patent: US 4 088 671, Gulf Research & Development Company.
- [90] H. Beuther, T.P. Kobylinski, C.L. Kibby, R.B. Pannell (1986), Patent: US 4 585 798, Gulf Research & Development Company.
- [91] The British Petroleum Company (1987), Patent: SA 877162.
- [92] P. Chaumette, C. Verdon (1993), Patent : UK 2 258 414, Institut Français du Pétrole.
- [93] J.G. Miller, J.A. Rabo (1988), Patent: SA 886859, Union Carbide Corp.
- [94] G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, A. Kiennemann (2003), *Catal. Comm.*, 4, 27.
- [95] J. Li, G. Jacobs, T.K. Das, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 233, 255.
- [96] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal.*, 236, 77.
- [97] M. Luo, B.H. Davis (2003), *Appl. Catal.*, 246, 171.
- [98] E. Boellard, A.M. Van der Kraan, A.B.P. Sommen, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, J.X. Geus (1999), *Appl. Catal.*, 179, 175.
- [99] G.L. Bezemer, P.B. Radstake, U. Falke, H. Oosterbeek, H. Kuipers, A.J. van Dillen, K.P. de Jong (2006), *J. Catal.*, 237, 152.
- [100] Y. Zhang, H. Xiong, K. Liew, J. Li (2005), *J. Mol. Catal. A*, 237, 172.
- [101] Y. Zhang, S. Nagamori, S. Hinchiranan (2006), *Energy Fuels*, 20, 417.
- [102] Y. Zhang, M. Koike, R. Yang, S. Hinchiranan, T. Vitidsant, N. Tsubaki (2005), *Appl. Catal. A*, 292, 252.
- [103] N.N. Madikizela-Mnqanqeni, N. J. Coville (2004), *Appl. Catal. A*, 272, 339.
- [104] B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann (1999), *Catal. Today*, 50, 413.
- [105] B. Jager, R. Espinoza (1995), *Catal. Today*, 23, 17.
- [106] J. Zhang, J. Chen, Y. Li, Y. Sun (2002), *J. Nat. Gas Chem.*, 104, 11.
- [107] R. Gheitanchi, A.A. Khodadadi, M. Taghizadeh, Y. Mortazavi (2006), *React. Kinet. Catal. Lett.*, 88, 225.
- [108] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997), *J. Catal.*, 168, 16.
- [109] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, 206, 230.

- [110] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem.*, 105, 9805.
- [111] S.M. Zowtiak, C.H. Bartholomew (1983), *J. Catal.*, 83, 107.
- [112] C.H. Bartholomew (1990), *Catal.Lett.*, 7, 27.
- [113] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz (2003), *J. Catal.*, 220, 486.
- [114] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3956.
- [115] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, 137, 212.
- [116] M. Boudart (1995), *Chem. Rev.*, 95, 661.
- [117] J.J.C. Geerlings, J.H. Wilson, G.J. Kramer, H.P.C.E. Kuipers, A. Hoek, H.M. Huisman (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 27.
- [118] A.R. Belambe, R. Oukaci, J.G. Goodwin (1997), *J. Catal.*, 166, 8.
- [119] G.Z. Bian, T. Mochizuki, N. Fujshita, H. Nomoto, M. Yamada (2003), *Energy & Fuels*, 17, 799.
- [120] W.C. Berhmann, S.M. Davis, C.H. Mauldin (1992), Patent: 5 168 091, Exxon Research and Engineering Company.
- [121] M.F. Maria Post (1986), Patent: GB 2 161 716A, Shell Internationale Research Maatschappij.
- [122] K. Minderhoud, M.F. Maria Post (1985), Patent: GB 2 153 250A, Shell Internationale Research Maatschappij.
- [123] J. Visagie, H. Veltman (2006), Patent: WO 2006/075216 A1, Sasol Technology, Engelhard de Meern.
- [124] A. Lapidus, A. Krylova (2002), Patent: US 6 486 221 B2, ExxonMobil Research and Engineering Company.
- [125] A.P. Raje, R.L. Espinoza (2005), Patent: WO 2005/023736 A1, ConocoPhillips Company.
- [126] E. Iglesia, S. L. Soled, R.A. Fiato, G. H. Via (1994), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 81, 433.
- [127] E. Iglesia (1997), *Appl. Catal. A*, 161, 59.
- [128] M.L.H. Green, T. Xiao (2004), Patent: US 2004/0242941 A1.
- [129] S.R. Mohedas, R.L. Espinoza, A. Raje, K.L. Coy (2005), Patent: US 2005/0182145 A1, ConocoPhillips Company.
- [130] J. Li, L. Xu, R. Keogh, B.H. Davis (2000), *Catal. Lett.*, 70, 127.
- [131] V.A. de la Pena O'Shea, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro (2004), *Catal. Comm.*, 5, 635.
- [132] V.A. de la Pena O'Shea, N. Homs, J.L.G. Fierro, P. Ramirez de la Piscina (2006), *Catal. Today*, 114, 422.
- [133] O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin (2008), *Oil and Gas Science and Technology, Rev IFP*, 1.
- [134] S. Mu, D. Li, B. Hou, L. Jia, J. Chen, Y. Sun (2009), *Shiyu Huagong/Petrochemical Technology* 38, 1158.
- [135] A.L. Lapidus, A.Yu. Krylova, M.V. Tsapkina, A.B. Yerofeev, A.V. Reizin (2004), *Solid Fuel Chemistry*, 38, 32.
- [136] T.P. Kobylinski, C.L. Kibby, R.B. Pannell, E.L. Eddy, (1986), Patent: US 4 729 981, Shell Internationale Research Maatschappij.

- [137] A.H. Singleton, R. Oukaci, J.G. Goodwin (1999), Patent: EP 1 203 061 B1, Sasol Technology.
- [138] P.J. van Berge, J.L. Visagie, J. Van De Loosdrecht, T.J. Van Der Walt, J.C. Sollie, H.M. Veltman, S.Sollie Breur (2005), Patent: US 2005/0227866 A1, Sasol Technology.
- [139] R. Oukaci, A.H. Singleton (2006), Patent: 12233, Energy International Corporation.
- [140] M.C.-K. Hu, J. Ansorge (1992), Patent: 0533 228 A1, Shell Internationale Research Maatschappij.
- [141] C.D. Frohning, H. Kolbel, M. Ralek, W. Rotting, F. Schnur, H. Schulz (1982), Fischer-Tropsch Process, John Wiley and Sons, New York, 309.
- [142] M.E. Dry (2001), Stud. Surf. Sci. Catal., 136, 63.
- [143] E.T. Iyagba, T.E. Hoost, J.U. Nwalor, J.G. Goodwin (1990), J. Catal., 123, 1.
- [144] J. van de Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J.-A. Dalmon, J.W. Niemantsverdriet, S.V. Tsybulya, A.M. Saib, P.J. van Berge, J.L. Visagie (2007) , Catal. Today, 123, 293.
- [145] G. Kiss, C.E. Kliever, G.J. DeMartin, C.C. Culross, J.E. Baumgartner (2003), J. Catal., 217, 127.
- [146] D.J. Duvenhage, R.L. Espinoza, N.J. Coville (1994), Stud. Surf. Sci. Catal., 88, 351.
- [147] G. Jacobs, T.K. Das, P.M. Patterson, J. Li, L. Sanchez, B.H. Davis (2003), Appl. Catal. A, 247, 335.
- [148] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan (2000), Catal. Today, 58, 321.
- [149] A.K. Dalai, B.H. Davis (2008), Appl. Catal. A, 348, 1.
- [150] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hassen, A. Holmen (1999), Appl. Catal. A, 186, 169.
- [151] A. Tavasoli, R.M.M. Abbaslou, A.K. Dalai (2008), Appl. Catal. A, 346, 58.
- [152] G. Jacobs, P.M. Patterson. Y. Zhang, T. Das, J. Li, B. Davis (2002), Appl. Catal. A, 233, 215.
- [153] D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, M.J. Overett, A.K. Datye, J.W. Niemantsverdriet (2009), Appl. Catal. A, 354, 102.
- [154] G.Z. Bian, N. Fujishita, T. Mochizuki, W.S. Ning, M. Yamada (2003), Appl. Catal. A, 252, 251.
- [155] A.M. Saib, A. Borgna, J. van de Loosdrecht, P.J. van Berge, J.W. Niemantsverdriet (2006), Appl. Catal. A, 312, 12.

CHAPITRE II

DE LA SYNTHÈSE AU TEST **CATALYTIQUE**

Table des matières

Introduction	55
II.1. Protocole de synthèse du catalyseur Fischer-Tropsch de référence.....	57
<u>II.1.1. Etape d'imprégnation.....</u>	<u>57</u>
<u>II.1.2. Phases de maturation et de séchage</u>	<u>57</u>
<u>II.1.3. Etape de calcination</u>	<u>58</u>
<u>II.1.4. Etape de réduction</u>	<u>58</u>
II.2. Méthodes de caractérisations ex situ	59
<u>II.2.1. Caractérisation texturale du catalyseur : Surface spécifique et porosité par les méthodes B.E.T. et B.J.H.</u>	<u>59</u>
<u>II.2.2. La réduction en température programmée (TPR).....</u>	<u>60</u>
<u>II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)</u>	<u>60</u>
<u>II.2.4. Microscopie électronique.....</u>	<u>61</u>
<u>II.2.4.1. Caractérisation à l'échelle du grain de catalyseur par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse chimique (EDX)</u>	<u>61</u>
<u>II.2.4.2. Caractérisation à l'échelle de la particule de cobalt.....</u>	<u>62</u>
II.2.4.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)	62
II.2.4.2.2. STEM-EELS	63
<u>II.2.5. La spectroscopie d'absorption X (XANES / EXAFS).....</u>	<u>64</u>

II.3. Méthodes de caractérisation in situ	65
<u>II.3.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR)</u>	<u>65</u>
<u>II.3.2. DRX <i>in situ</i> par rayonnement synchrotron</u>	<u>66</u>
II.4. Pilote « lit fixe » employé pour la synthèse Fischer-Tropsch	67
<u>II.4.1. Description du montage de test catalytique</u>	<u>67</u>
<u>II.4.2. Chargement du réacteur et caractéristiques du lit catalytique</u>	<u>68</u>
<u>II.4.3. Procédure de démarrage des tests catalytiques</u>	<u>70</u>
<u>II.4.4. Dispositif d'analyse des effluents</u>	<u>71</u>
<u>II.4.5. Composés détectés</u>	<u>73</u>
<u>II.4.6. Estimation des performances catalytiques</u>	<u>73</u>
<u>II.4.6.1. Calcul de la conversion de CO.....</u>	<u>73</u>
<u>II.4.6.2. Calcul des sélectivités en hydrocarbures</u>	<u>74</u>
<u>II.4.7. Évaluation du bilan carbone</u>	<u>75</u>
II.5. Procédure de lavage et de séparation du catalyseur	75
Conclusion.....	77

Introduction

Les techniques de caractérisation actuelles permettent une description complète de la structure et de l'état électronique des solides, un catalyseur devant posséder trois propriétés fondamentales : une bonne activité, une bonne sélectivité ainsi qu'une bonne stabilité ^[1].

En premier lieu, les différentes étapes constituant le protocole de synthèse auxquelles sont associées certaines techniques de caractérisation sont présentées dans ce chapitre (figure 1).

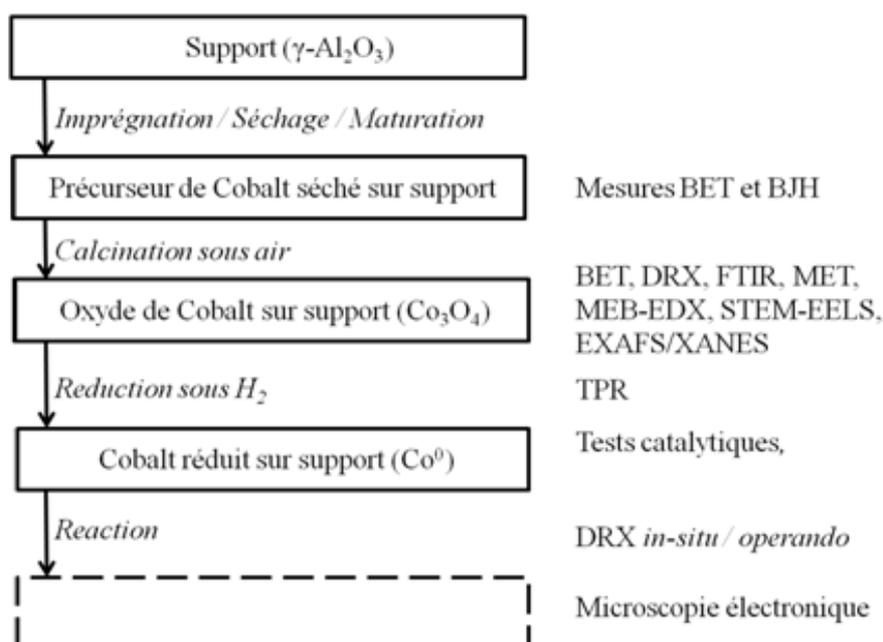


Figure 121: Étapes de la synthèse du catalyseur à la réaction catalytique et caractérisations associées

Les diverses techniques de caractérisation utilisées tout au long du cycle de vie du catalyseur doivent permettre d'affiner la méthode de synthèse et de contrôler les propriétés structurales. Ceci afin d'obtenir un catalyseur de référence approprié à l'étude de l'optimisation de l'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. Ainsi chaque technique a pour objectif de donner une information sur la structure et l'état du système catalytique (tableau 1).

Objectif	Techniques de caractérisation
Composition chimique du catalyseur	Analyses élémentaires
Texture	Méthodes B.E.T. et B.J.H., MEB-EDX
Taille des particules	DRX, MET
Réductibilité	TPR, IR
Nature des phases	DRX, IR, STEM-EELS
Répartition des phases actives	XANES / EXAFS, DRX (<i>in situ</i> / <i>operando</i>)
Nombre de sites actifs	FTIR

Tableau 1: Objectifs des techniques de caractérisation employées au cours de ce travail

Enfin, ces diverses caractérisations ont pour but d'établir une corrélation avec les performances catalytiques et d'accroître la compréhension du système catalytique durant les différentes étapes du procédé notamment lors de l'activation. Une partie de ce chapitre est donc consacrée au descriptif du protocole de test catalytique et aux méthodes d'analyse des effluents produits. Les performances catalytiques représentent également un moyen de caractérisation du catalyseur.

II.1. Protocole de synthèse du catalyseur Fischer-Tropsch de référence

Les catalyseurs de l'étude sont synthétisés selon une ou deux étapes d'imprégnation / séchage / calcination en fonction des teneurs souhaitées en cobalt et en platine. Le protocole de synthèse du catalyseur de référence est ici détaillé, et peut voir varier certaines étapes selon les paramètres des catalyseurs modèles étudiés (chapitres suivants).

II.1.1. Etape d'imprégnation

L'imprégnation du support est une étape majeure du protocole de synthèse, puisque les premières interactions entre le support et le métal ont lieu lors de cette étape. Le support utilisé est l'alumine- γ Puralox SCCA-5/170, dont les caractéristiques texturales sont présentées tableau 2.

Surface spécifique (m ² /g)	165
Volume poreux total (cm ³ /g)	0.477
Diamètre moyen de pores (nm)	8.3

Tableau 2: Propriétés texturales de l'alumine- γ Puralox SCCA-5/170

La méthode d'imprégnation employée est une co-imprégnation par humidité naissante, c'est-à-dire jusqu'à saturation des pores, conformément à de nombreux travaux présentés dans la littérature ^[2-4]. Pour ce support, les volumes de reprise à l'eau considérés et déterminés expérimentalement sont les suivants :

Première imprégnation	0.601 mL/g
Seconde imprégnation	0.709 mL/g

Tableau 3: Volumes de reprise à l'eau pour la première et la seconde imprégnations

La solution aqueuse comportant les précurseurs de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de platine $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ et contenue dans une burette, est versée par goutte-à-goutte sur le support aluminique sous agitation.

II.1.2. Phases de maturation et de séchage

La phase de maturation, préliminaire au séchage, consiste à laisser reposer le catalyseur imprégné durant 4 heures environ dans un cristallisateur, à température ambiante. Le séchage, ayant pour but d'éliminer l'eau des pores du support, est ensuite réalisé sous débit d'air dans

un réacteur tubulaire en Pyrex de type lit fixe, sur un lot de 10 grammes. Les conditions de séchage sont reportées tableau 4.

Pour un lot de 10 g	
Débit d'air (mL/min)	170
Rampe de température (°C/min)	1
Température de palier (°C)	100
Durée du palier (en h)	12

Tableau 4: Conditions de séchage

II.1.3. Etape de calcination

Le prétraitement oxydant (ici sous air) vise à décomposer le précurseur de cobalt afin d'obtenir le cobalt sous forme oxyde et permet d'éliminer les éventuelles impuretés présentes. Le protocole de calcination est fonction de plusieurs paramètres : le débit d'air, la rampe de température, la température et la durée de palier. Les conditions de calcination employées pour 10 grammes de catalyseur sont présentées tableau 5. De même que pour l'étape de séchage, la calcination est menée dans un réacteur tubulaire en Pyrex.

Pour un lot de 10 g	
Débit d'air (mL/min)	170
Rampe de température (°C/min)	1
Température de palier (°C)	300
Durée du palier (en h)	10

Tableau 5: Conditions appliquées lors de l'étape de calcination

II.1.4. Etape de réduction

La phase active du cobalt correspondant à la phase métallique Co^0 est obtenue suite à un prétraitement réducteur. Cette étape réalisée dans le réacteur en inox dédié aux tests catalytiques, est menée sous H_2 selon deux paliers : le premier à 100 °C durant une heure et le second permettant la finalisation de la réduction du catalyseur à 350 °C durant 10 heures. La rampe de température appliquée est de 3 °C/min et le débit d' H_2 pour 1 gramme de catalyseur est de 140 NmL/min.

II.2. Méthodes de caractérisations ex situ

II.2.1. Caractérisation texturale du catalyseur : Surface spécifique et porosité par les méthodes B.E.T. et B.J.H.

La texture d'un catalyseur est définie par sa surface spécifique et sa porosité. Celle-ci est caractérisée par le volume poreux et le diamètre moyen de pores. Ces caractéristiques sont déduites de l'étude des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K (figure 2).

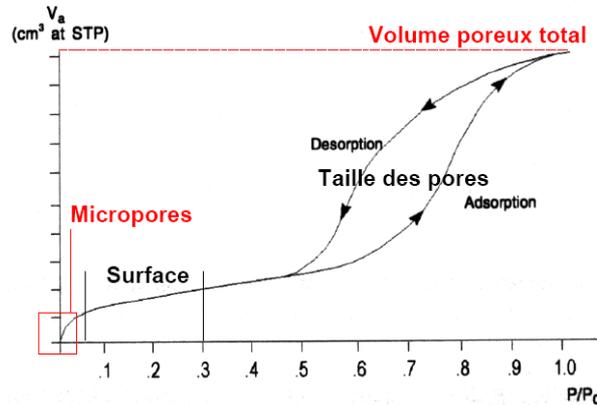


Figure 2 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote

La surface spécifique est la surface développée par les faces externes et les parois poreuses. Il existe plusieurs modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett, et Teller ^[5]) est devenue une référence. Ce modèle repose sur trois hypothèses :

- L'enthalpie d'adsorption des molécules des couches externes est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz utilisé
- Il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- A la pression de vapeur saturante P_0 , le nombre de couches tend vers l'infini.

L'équation B.E.T. n'est valable que dans l'intervalle de pression relative 0.05 - 0.3 car à des pressions relatives inférieures, les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux hautes pressions relatives, les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat deviennent de plus en plus importantes.

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de la taille des pores est la méthode Barrett, Joyner et Halenda ^[6], couramment appelée méthode B.J.H. Elle suppose qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- La texture poreuse est constituée de mésopores indépendants et de géométrie définie
- L'adsorption moléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane
- La surface de l'adsorbat déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact est nul.

L'appareil employé pour ces caractérisations est un Micromeritics ASAP 2010.

II.2.2. La réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet de déterminer le nombre d'espèces réductibles présentes à la surface du catalyseur et la température à laquelle la réduction de chacune de ces espèces s'effectue. Cette technique vise à établir une relation entre la quantité de gaz réducteur consommée par le catalyseur et la température permettant ainsi d'accéder au profil de réduction du catalyseur en fonction de la température.

Les caractérisations sont généralement réalisées de la température ambiante à 1000°C avec une rampe de 5°C/min et par mise sous flux d'un mélange 5% H₂/Ar ou autre gaz inerte. La quantité d'échantillon introduite est de l'ordre de 0.1 g. L'appareil permettant ces analyses est un Micromeritics Autochem II.

II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux permettant d'accéder à l'arrangement des atomes dans la structure cristalline. De manière générale, elle sert à identifier les différentes phases du solide et permet d'estimer la taille moyenne des cristallites Co₃O₄ (supposées sphériques) selon l'équation de Scherrer^[7]. Le pic de diffraction considéré pour l'étude correspond au plan hkl (511) situé à 2θ = 59.5°.

$$d_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{b \times \cos(\theta)}$$

Avec d_{hkl} : Taille moyenne dans la direction hkl en Å

K : Constante (~1)

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

La taille de ces cristallites permet de plus d'accéder à la taille des particules métalliques Co⁰ répondant à la relation $d(\text{Co}^0) = 0.75 d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ ^[8-9], en supposant l'absence de frittage durant la réduction.

Les caractérisations sont réalisées à température ambiante pour un angle « 2θ » compris entre 10° et 80° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 20 secondes par point, par un diffractomètre Brüker D8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0.154$ nm).

II.2.4. Microscopie électronique

II.2.4.1. Caractérisation à l'échelle du grain de catalyseur par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse chimique (EDX)

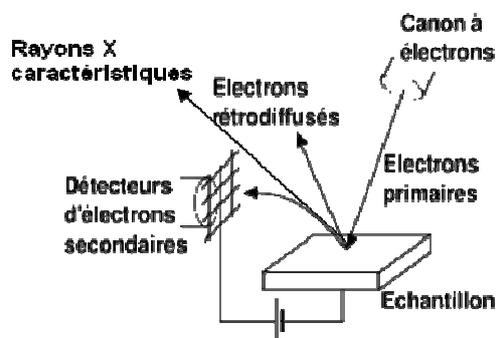
Il existe deux types de microscopes électroniques à balayage. Dans le premier cas, la colonne du microscope est maintenue sous ultra-vide, d'une part pour éviter l'oxydation de la source et d'autre part pour éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air. Dans le second cas, on parle d'instruments "environnementaux" dans lesquels la pression est de quelques millibars.

Les caractérisations des catalyseurs de l'étude ont été menées sur ces deux types d'appareils.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage ^[10] repose sur l'émission de signaux par un échantillon balayé par un faisceau d'électrons (figure 3).

La formation des images est faite par des interactions électron-matière. Celles considérées pour l'étude sont les suivantes:

- les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible,
- les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents,
- les photons X, donnant accès à l'analyse et permettant d'identifier et de quantifier les éléments chimiques.



Electrons secondaires :

- Image de haute résolution HADF (contraste fonction du relief)

Electrons rétrodiffusés :

- Image topographique (contraste fonction du relief) ou
- Image de composition (contraste fonction du numéro atomique)

Microanalyse X :

- Composition atomique de l'échantillon

Figure 3: Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse X

Le principe de la microanalyse électronique (EDX) consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre.

Une cartographie X permet alors d'observer la répartition d'un élément chimique à la surface de l'échantillon. Une acquisition est réalisée point par point selon une matrice et on reporte sous forme de niveaux de couleurs, attribuées à chaque élément, l'intensité du pic mesuré pendant un temps donné. On obtient ainsi une cartographie de la répartition des éléments, très représentative dans le cas d'échantillons fortement hétérogènes.

Pour une meilleure caractérisation, les échantillons peuvent être inclus dans une résine dont la surface est ensuite polie.

Les catalyseurs de l'étude n'étant pas conducteurs, une métallisation (par l'or ou le carbone) permet de s'affranchir des effets d'accumulation de charges (grains fortement lumineux) dus à l'interaction électron-matière (figure 4). De manière à ne pas limiter la résolution des images et affecter la microanalyse, la couche déposée doit rester mince (environ 10nm).

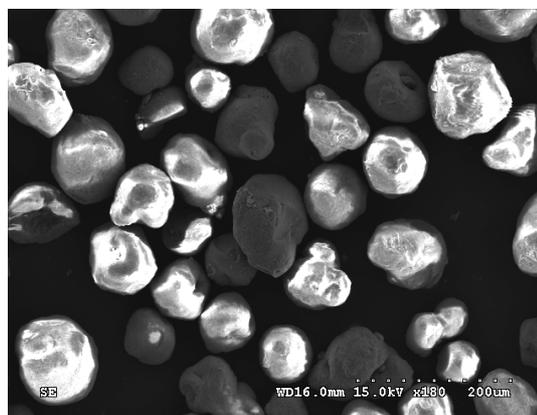


Figure 4: Effets de charges

II.2.4.2. Caractérisation à l'échelle de la particule de cobalt

II.2.4.2.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet de caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. Elle permet de déterminer la morphologie et la distribution en taille des particules.

Une fois le catalyseur finement broyé, quelques milligrammes sont dispersés par mise en suspension dans de l'éthanol. La grille est alors plongée à plusieurs reprises dans le mélange afin que les particules en suspension se déposent sur la membrane carbone. La grille est ensuite séchée avant son introduction dans la colonne du microscope.

Un autre mode de préparation des échantillons consiste à enrober le catalyseur sous vide dans une résine acrylique. Après durcissement de la résine, une surface d'analyse de 0.1 à 0.5 mm² est fraisée dans l'échantillon à l'aide d'une fraise diamantée. Des coupes d'une épaisseur d'environ 150 nm sont effectuées à l'ultramicrotome à température ambiante à l'aide d'un couteau de diamant. Les coupes sont posées sur une grille porte-échantillon puis insérées dans le microscope. La microanalyse EDXS (cartographies) a aussi été couplée à cette technique. Ces caractérisations ont été effectuées par le Département Analyse – Analyse Moléculaire du CReF (Total Petrochemicals Research Feluy - Belgique) à l'aide d'un microscope de marque JEOL (modèle JEOL 2000 FX//II) couplé au module STEM. La caméra servant à acquérir les images est une caméra CCD OLYMPUS KEENVIEW et le logiciel d'acquisition employé est de type ANALYSIS iTEM. Le détecteur EDXS utilisé est un détecteur à dispersion d'énergie de type OXFORD INCAx-Sight couplé au pulse processeur INCAs-Stream.

II.2.4.2.2. STEM-EELS

La technique STEM-EELS (*Scanning Transmission Electron Microscopy/Electron Energy Loss Spectroscopy*) est une méthode couplant la microscopie électronique à transmission à une technique de spectroscopie électronique donnant des informations sur les propriétés chimiques et structurales des solides étudiés (figure 5). Cette méthode permet de faire une véritable cartographie chimique d'un catalyseur en déterminant la nature et la valence des différents éléments le composant, ainsi que les éventuelles interactions entre ces éléments.

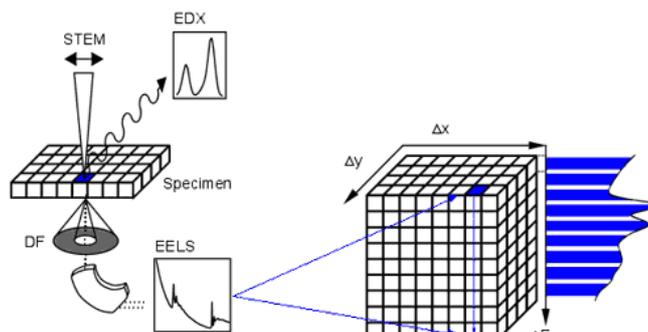


Figure 5: Schéma descriptif de la technique STEM-EELS

En pratique, les spectres de perte d'énergie ainsi que les images filtrées de ces énergies peuvent être enregistrés simultanément. Généralement, les spectres obtenus sont présentés par le tracé direct de l'intensité des électrons en fonction de la valeur de perte d'énergie.

On distingue alors deux régions de pertes d'énergie : la région de faible perte d'énergie (figure 6.a) et la région de perte d'énergie de cœur (figure 6.b). La première région contient les *pics de perte nulle d'énergie* ou *perte élastique* concernant les électrons non dispersés, ou dispersés avec une faible perte d'énergie. Ces pics sont généralement larges, de faible résolution, mais le temps d'acquisition des spectres est court, un balayage rapide est donc possible. La seconde région, également appelée *structure fine*, comporte des pics d'intensité beaucoup plus faible mais permet une meilleure résolution des spectres ainsi qu'une meilleure séparation des pics. Une intégration de ces pics est donc possible menant à une quantification des espèces. Un temps d'acquisition plus long est alors nécessaire.

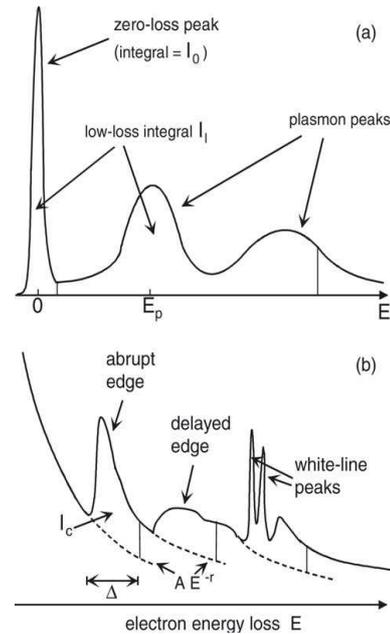


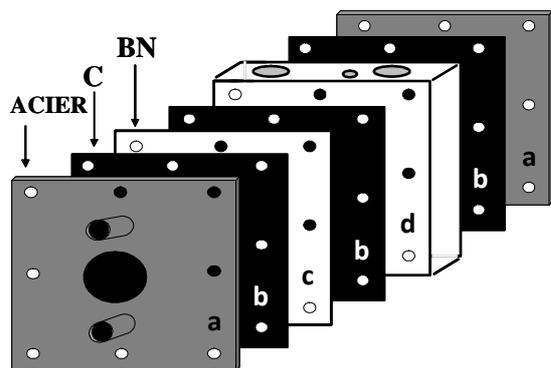
Figure 6 : Schéma de spectre de perte d'énergie ^[11]
(a) en région de faible perte d'énergie et (b) en région de perte d'énergie de cœur.

Les expériences STEM/EELS ont été effectuées au Laboratoire de Physique du Solide à Orsay à l'aide d'un microscope STEM 100 keV (VG HB 501) équipé d'un spectromètre Gatan 666 générant un spectre EELS avec une résolution de 0,5 eV pour un temps d'acquisition de moins de 1 seconde par pixel. Les analyses ont été effectuées au seuil $L_{2,3}$ de l'aluminium à 70eV et au seuil $L_{2,3}$ du cobalt à 779 eV. Néanmoins, la valeur du seuil $M_{4,5}$ du cobalt (60 eV), proche de celle de l'aluminium (70 eV) a posé quelques problèmes de chevauchement, rendant difficile la séparation des raies.

II.2.5. La spectroscopie d'absorption X (XANES / EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse de la structure locale d'un élément dans un échantillon. Elle comporte deux régions: le XANES permettant d'identifier l'état d'oxydation, le type de coordination et la nature des voisins de l'élément considéré et l'EXAFS permettant de déterminer la nature, le nombre et la distance de ses voisins. La spectroscopie d'absorption X nécessite l'utilisation d'un synchrotron, fournissant un faisceau très énergétique et stable. Les expériences ont été réalisées sur la ligne DUBBLE à l'ESRF (Grenoble, France). L'anneau de stockage fonctionne avec une énergie de 6.03 GeV et un courant moyen de 200 mA. La cellule employée pour les caractérisations est celle

présentée figure 7 ^[12]. Elle consiste en un assemblage de plusieurs pièces de nitrure de bore et d'acier dont la cohésion est assurée par des feuilles de carbone.



Parois en acier (E=2 mm) (a)

- Assurent une bonne rigidité de la cellule
- Percées au centre pour laisser passer le faisceau synchrotron (10x30 mm)

Feuilles de carbone (E=1 mm) (b)

Assurent un contact homogène et une herméticité entre les parois en acier et les plaques de nitrure de bore

Plaque de nitrure de bore (E= 2 mm) (c)

Percée au centre pour laisser passer le faisceau synchrotron (10x30 mm)

Plaque de nitrure de bore (E= 10 mm) (d)

Contient l'échantillon dilué dans du nitrure de bore, sous forme de pastille

Figure 7: Cellule expérimentale employée pour les caractérisations par spectroscopie d'absorption X ^[12]

Le temps d'acquisition d'un spectre XANES / EXAFS (7400 – 8700 eV) est d'environ 30 à 40 min. Les données sont traitées à l'aide du logiciel IFEFIT. Après correction du bruit de fond, les spectres XANES sont normalisés. Suite à la soustraction de l'absorption atomique du cobalt, le signal EXAFS extrait est transformé de l'espace k vers l'espace r par transformée de Fourier afin d'obtenir une fonction de distribution radiale (RDF). Le spectre EXAFS pour l'une des sphères de coordination est isolé par une transformée de Fourier inverse de la RDF sur une région déterminée avant d'être modélisé par l'équation EXAFS. Les affinements se font en utilisant le principe de transfert de paramètres électroniques (phase et amplitude) d'un composé modèle semblable au composé étudié. Pour ce travail, les espèces Co_3O_4 , CoO et aluminate de cobalt sont utilisés comme composés de référence pour la simulation des différentes liaisons Co-Co, Co-O et Co-Al.

II.3. Méthodes de caractérisation in situ

II.3.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ou FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le catalyseur est pressé sous 200 bars pour former une pastille. L'échantillon présente une surface de 2 cm² et comporte environ 15 mg de catalyseur. Une fois la pastille formée et disposée sur le porte-échantillon, le support est positionné au centre de la cellule cylindrique. La fraction vide de la cellule est comblée par des fenêtres de KBr.

Après un prétraitement thermique sous hydrogène à une température comprise entre 300 et 400°C durant une nuit, la cellule est ramenée à température ambiante. Un flux continu d'H₂ est diffusé à travers la cellule et des pulses d'un mélange CO/He sont simultanément appliqués. Le CO résiduel est suivi par FTIR en phase gaz à l'aide d'une cellule en transmission (figure 8). Les spectres gaz sont enregistrés par un spectromètre Nicolet 480 équipé d'un détecteur MCT et les espèces formées à la surface du catalyseur sont identifiées à l'aide d'un spectromètre Nicolet 460 Protégé. Les acquisitions sont effectuées en mode rapidscan avec une accumulation de 32-64 balayages/spectre et une résolution spectrale de 4cm⁻¹.

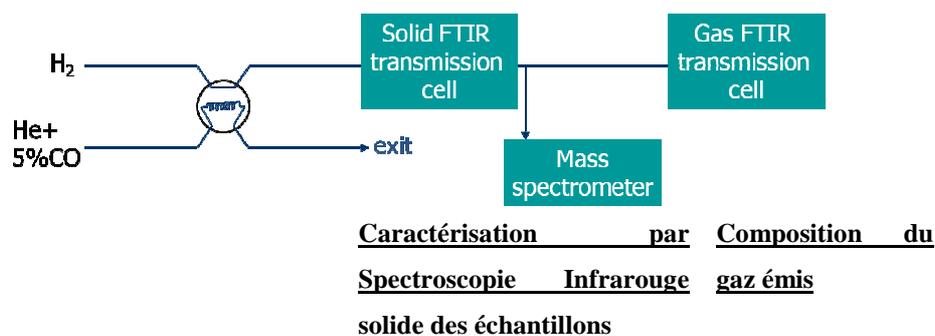


Figure 8: Principe du fonctionnement employé pour les caractérisations FTIR^[13]

II.3.2. DRX *in situ* par rayonnement synchrotron

Les caractérisations DRX *in-situ* et *operando* par rayonnement synchrotron ont été menées sur la ligne BM01B (Swiss-Norwegian Beamlines) à l'ESRF (Grenoble). La longueur d'onde (λ) du faisceau est de 0.5 Å.

Ce milli-réacteur présentant un diamètre interne d'1 mm et une épaisseur de parois égale à 20 μ m, est chauffé par une buse d'air chaud de gamme Cyberstar. La température de l'échantillon est contrôlée par un régulateur PID (figure 9).

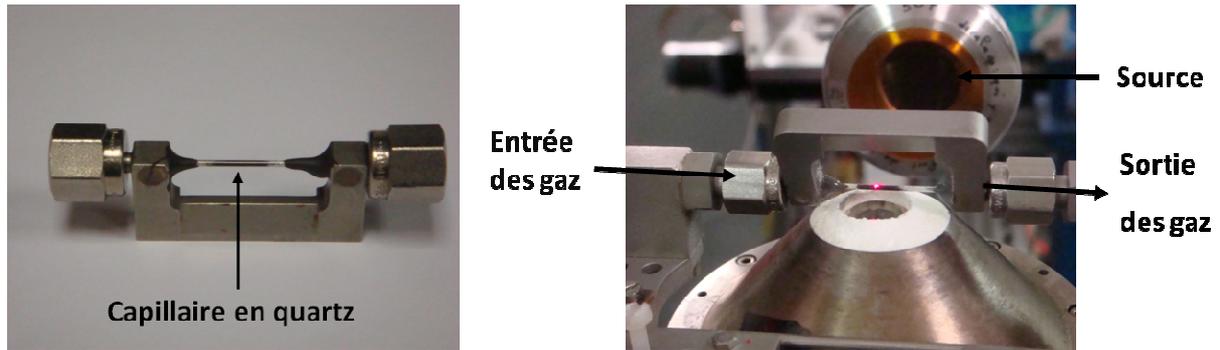


Figure 9: Appareillage pour les caractérisations DRX *in situ* par rayonnement synchrotron

Cette ligne dispose par ailleurs d'un système de mise en œuvre de gaz qui permet de réaliser des expériences sous pression de 20 bars. Malgré une limitation concernant la GHSV (due à la faible masse de catalyseur (environ 10 mg) et à la gamme trop élevée de débit des régulateurs de débit massique), les conditions opératoires sont proches de celles des tests catalytiques réalisés à l'échelle du laboratoire. En effet, les critères classiques de génie chimique (dans leur version simplifiée) sont quasiment vérifiés pour s'assurer de l'écoulement piston de ce réacteur ^[14] :

- Le rapport d_t/d_p (rapport du diamètre de tube sur le diamètre de catalyseur) est de 12.5 (critère : $d_t/d_p > 15$)
- Le rapport H_{lit}/d_p (rapport de la hauteur de lit sur le diamètre de catalyseur) est de 125 (critère : $H_{lit}/d_p > 50$)

Ce procédé de caractérisation permet d'accéder à la structure du catalyseur lors du prétraitement réducteur (H_2 pur, $T=350$ °C, pression atmosphérique), de la mise en régime et du test catalytique en conditions réelles de synthèse Fischer-Tropsch ($P=20$ bars, $T=220$ °C, $H_2/CO=2$) ou d'étudier l'impact de divers autres traitements et paramètres. Les produits de réaction sont analysés par micro-GC.

II.4. Pilote « lit fixe » employé pour la synthèse Fischer-Tropsch

II.4.1. Description du montage de test catalytique

Le dispositif comporte un lit fixe (OD=3/4", ID=0,516", longueur 22 cm) alimenté en CO et H_2 . Des régulateurs de débit massique « Brooks » de type 5850TR, commandés par un boîtier de contrôle Brooks 0154 assurent la régulation des flux de gaz au niveau du pilote. Ces

débitmètres sont vérifiés régulièrement afin de s'assurer de la valeur exacte du débit du gaz de synthèse lors des tests.

Les effluents issus du lit fixe sont ensuite séparés à l'aide de deux condenseurs : le premier chauffé à 150 °C permet de collecter la fraction d'hydrocarbures lourds appelée « cire », tandis que le second maintenu à une température de 10 °C par circulation dans la double enveloppe du réservoir d'eau réfrigérée par un polystat Fischer Bioblock, permet de condenser l'eau de réaction et la fraction légère des produits organiques (appelée fraction « diesel »). L'effluent gazeux non condensé est dépressurisé à la pression ambiante puis dirigé vers une vanne 10 voies de marque Valco permettant l'injection en ligne d'un échantillon (~ 0.9 ml) vers un chromatographe à gaz (chromatographe Varian 3800). L'effluent gazeux peut également être dirigé vers un débitmètre volumétrique (AMD 2000 d'Agilent) pour la mesure du flux molaire total sortant (figure 10).

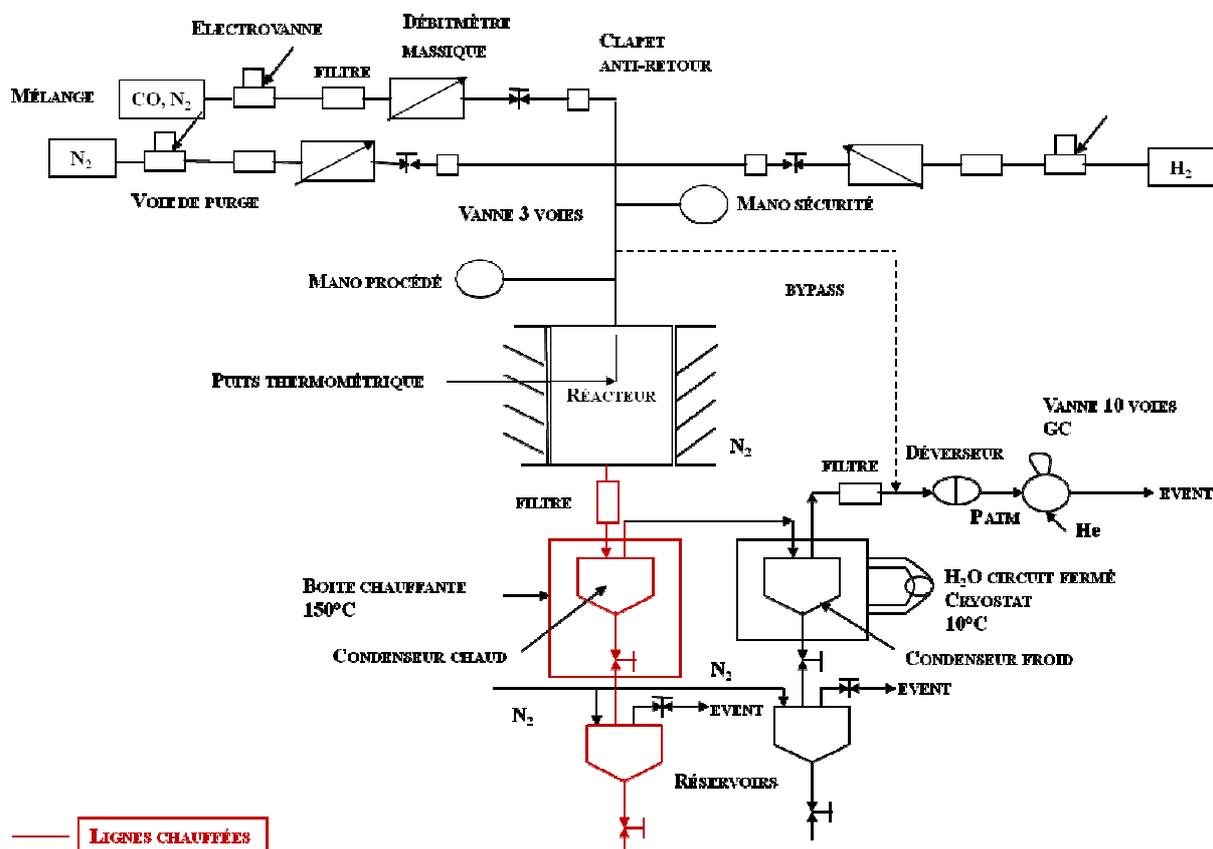


Figure 10: Représentation schématique du montage de test catalytique

II.4.2. Chargement du réacteur et caractéristiques du lit catalytique

La quantité de catalyseur employée égale à 1 g est diluée cinq fois en volume dans du carbure de silicium SiC d'une granulométrie de l'ordre de 75 µm, celle du catalyseur étant de 92 µm. Ce choix a été fait afin de minimiser les risques d'emballement thermique dans le lit de

diamètre centimétrique. Le risque de ségrégation entre le carbure de silicium et le catalyseur ^[15] est modéré d'après des essais de dilution réalisés en maquette froide.

La présence de SiC en grande proportion permet de favoriser l'isothermicité radiale du lit catalytique tout en conservant une perte de charge acceptable (moins de 5 % soit 1 bar pour 20 bars de pression totale) en raison de la conductivité thermique largement supérieure de ce matériau ($\lambda_{\text{SiC}} = 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le critère de Mears permet d'évaluer si le gradient thermique radial est significatif dans le lit fixe s'il est inférieur à 0.4 ^[14].

$$(1 - \varepsilon)r_p |\Delta H_R| \frac{T_A d_t^2}{4\lambda_{er}^{\text{sf}} T_p^2} \left(1 + \frac{8\lambda_{er}^{\text{sf}}}{U d_t} \right) < 0,4$$

Nous trouvons une valeur de 0.36 pour une conversion de 60 % et un débit entrant de CO de 60 NmL.min⁻¹ avec des valeurs des paramètres du critère inspirées de la simulation d'un lit fixe pour la synthèse Fischer-Tropsch ^[16] (avec $r_p = 0.6 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}_{\text{cat}}$; $\varepsilon = 0.4$; $\Delta H_R = -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $T_A = 14400 \text{ K}$; $d_t = 0.0125 \text{ m}$; $U = 400 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$; $\lambda_{er}^{\text{sf}} = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ce résultat conforte que le gradient radial de température devrait être limité pour les conditions typiques opératoires en l'absence de possibilité de mesurer directement la température dans le lit. De plus, l'isothermicité axiale du lit catalytique a été contrôlée pour différentes conditions de température de consigne avec un gradient inférieur à 2 °C dans la zone catalytique.

Afin de visualiser le chargement du réacteur, une maquette froide représentative du réacteur en conditions de test catalytique est conçue. Le remplissage du réacteur avant et après tassement (figures 11 et 12), présente l'évolution du système et montre que les différents lits se tassent légèrement.



Figures 11 et 12: Remplissage avant et après tassement

Des modifications permettant d'éviter tout déplacement du lit catalytique ont donc été réalisées. Trois lits de SiC de granulométrie décroissante ($500 \rightarrow 250 \rightarrow 75 \mu\text{m}$) situés en amont et un lit de SiC de $75 \mu\text{m}$ placé en aval du lit catalytique permettent à la fois de s'assurer de l'écoulement piston de la charge réactionnelle sur l'ensemble du réacteur tout en limitant la perte de charge.

Lors du premier test catalytique, il a été confirmé que la perte de charge était faible et inférieure à 0.18 bar pour la gamme de débits employée ($20\text{-}200 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz de synthèse).

Enfin, comme évoqué initialement dans le paragraphe II.3.2 sur le milli-lit fixe de l'étude *operando*, les critères simplifiés pour s'assurer de l'écoulement piston sont très largement vérifiés.

II.4.3. Procédure de démarrage des tests catalytiques

Un protocole de démarrage intégrant la phase de réduction et l'introduction du syngas a été choisi pour les premiers tests sur le catalyseur de référence. Il est constitué des étapes suivantes (figure 13) :

➤ Réduction

- Mise sous flux d' H_2 à température ambiante ($\text{H}_2 = 140 \text{ NmL}/\text{min}$)
- Montée en température sous flux d' H_2 pur de température ambiante à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe de $3^\circ\text{C}/\text{min}$
- Palier à 100°C durant 1 heure

- Augmentation de la température jusqu'à 350°C avec une rampe de 3°C/min
- Palier à 350°C durant 10 heures
- Diminution de la température à la température ambiante toujours sous flux de H₂

➤ Mise en régime

- Mise sous pression de gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO=2, jusqu'à 20 bars et à température ambiante (GHSV = 14000 NL.h⁻¹/g_{cata})
- Augmentation de la température jusqu'à 150°C
- Palier d'une heure à 150°C
- Augmentation de la température jusqu'à 180°C
- Maintien à 180°C durant 12 heures
- Augmentation progressive (tous les 10°C) de la température jusqu'à 220°C

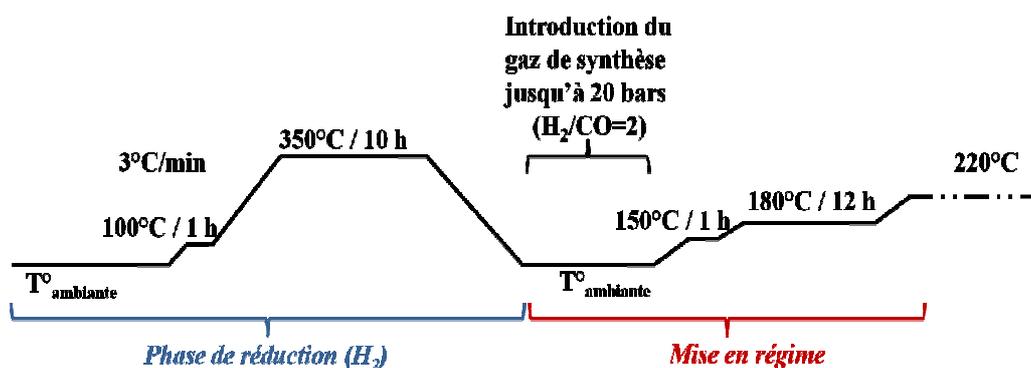


Figure 13: Schématisation du procédé employé pour le premier test catalytique

La dernière montée en température sous gaz de synthèse est effectuée de manière progressive afin de contrôler l'éventuel emballement de la réaction, dû à l'exothermicité de la synthèse Fischer-Tropsch ($\Delta H_R = -165 \text{ kJ.mol}^{-1}$). A titre d'exemple, nous avons dû limiter la rampe finale de température à 0.05 °C/min pour ne pas emballer le réacteur (cf. chapitre III).

II.4.4. Dispositif d'analyse des effluents

Les réactifs et produits de la synthèse Fischer-Tropsch (effluent gazeux non condensables, coupe diesel et cire) sont analysés par chromatographie. La composition des effluents gazeux est déterminée en ligne à pression atmosphérique via la boucle d'injection 10 voies vers un chromatographe Varian GC 3800. Une colonne concentrique (CTR I d'Alltech) contenant deux garnissages (tamis moléculaire et polymère perméable) permet de quantifier simultanément les espèces suivantes avec un détecteur TCD : N₂ (étalon interne), CO résiduel,

H₂ résiduel, CH₄ produit et CO₂ produit. Les flux d'hydrocarbures légers sont analysés avec un détecteur FID en bout de ligne d'une colonne capillaire de type CP-Poraplot Q. Cette colonne nous permet de détecter les paraffines (C₁-C₁₀) et oléfines (C₂-C₉). Les paramètres d'opération du GC sont donnés tableau 6.

Colonnes	FID : CP-Poraplot Q TCD : CTR-I
Température injecteur	200°C
Température détecteur	FID : 300°C TCD : 165°C (filament : 150°C)
Gaz vecteur	Hélium
Programmation en température	

Tableau 6: Conditions opératoires de l'analyse chromatographique des effluents gazeux

Afin d'injecter les coupes diesel et cire en CPG, les échantillons (30–50 mg) du prélèvement sont dissous dans 5 ml de CS₂ (Fluka 99.9%). Le flacon est alors chauffé légèrement avec de l'eau tiède ou agité dans un bain ultrason afin d'assurer une dissolution optimale de l'échantillon. Cette dilution sert à éviter la saturation des pics du chromatogramme et permet d'avoir une solution injectable dans la GC. Un microlitre de la solution est injecté dans un GC-FID (Varian 3800) couplé à une colonne capillaire CP-simdist Ultimetel. Cette colonne permet de détecter les hydrocarbures contenant jusqu'à 80 carbones. Les paramètres d'opération du GC sont donnés tableau 7.

Colonne	FID : colonne capillaire CP-simdist Ultimetel 10 m × 0.53 mm ID
Température injecteur	
Température détecteur(FID)	400°C
Gaz vecteur	Hélium
Programmation en température	

Tableau 7: Paramètres opératoires de l'analyse chromatographique des effluents organiques

II.4.5. Composés détectés

Lors de la réaction Fischer-Tropsch, avec un catalyseur à base de cobalt supporté sur alumine, la formation des espèces chimiques suivantes toutes phases confondues est observée :

- paraffines (C₁-C₈₀),
- α-oléfines (C₂-C₂₀), β-oléfines *cis* (C₄-C₂₀), β-oléfines *trans* (C₄-C₈)
- alcools primaires linéaires (C₁-C₃₀), alcools primaires branchés (C₄-C₁₂), alcools secondaires linéaires (C₃-C₆),
- cétones (C₃-C₁₅) et aldéhydes (C₂-C₁₂).

II.4.6. Estimation des performances catalytiques

Les performances catalytiques sont déterminées selon la conversion de CO et la sélectivité des composés formés lors du test en conditions de réaction Fischer-Tropsch.

II.4.6.1. Calcul de la conversion de CO

La conversion est basée sur le débit de CO transformée lors de la réaction.

L'étalonnage préliminaire effectué à partir d'une bouteille étalon contenant du CO, du N₂, du CO₂ et du CH₄ permet d'accéder aux facteurs de réponse (R_i) de chacun de ces composés par le rapport suivant :

$$R_i = \frac{\text{mol.\%}_i}{A_i}$$

- Avec
- mol.%_i, le pourcentage molaire du composé i contenu dans la bouteille étalon
 - A_i, l'aire du pic détecté par le TCD du composé i

L'étalon interne employé, inerte lors de la réaction Fischer-Tropsch, est l'azote. Ainsi, les débits molaires sortants de CO (F_{CO}^S) et de CH₄ (F_{CH₄}^S) sont déterminés selon l'équation considérant le débit molaire entrant de N₂ (F_{N₂}^E) ainsi que les facteurs de réponse (R_i) et les aires (A_i) des pics du monoxyde de carbone, du méthane et de l'azote lors de l'étalonnage:

$$F_i^S = \frac{R_i}{R_{N_2}} \times \frac{A_i}{A_{N_2}} \times F_{N_2}^E \quad (\text{mol.h}^{-1}) \quad (i = \text{CO ou CH}_4)$$

Lors de la réaction, l'analyse gaz en sortie du réacteur met en évidence la proportion de CO non convertie, tandis que la quantité de l'étalon interne reste inchangée. De ce fait, la conversion de CO peut être calculée suivant la relation suivante :

$$\chi_{\text{CO}} = \left(1 - \frac{F_{\text{S}_{\text{CO}}}}{F_{\text{E}_{\text{CO}}}}\right) \times 100 \quad (\%)$$

II.4.6.2. Calcul des sélectivités en hydrocarbures

Les paraffines et α -oléfines sont les principaux produits détectés par le détecteur à ionisation de flamme (FID) en phase gaz. La sélectivité en méthane peut être déterminée selon la relation :

$$S_{\text{CH}_4} = \left(\frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{S}}}{F_{\text{CO}}^{\text{E}} - F_{\text{CO}}^{\text{S}}}\right) \times 100 \quad (\%)$$

La réponse chromatographique des hydrocarbures détectés par FID est reliée à la quantité de carbone ($n_{\text{C},i}$) contenue dans la molécule. On peut alors calculer le flux molaire de l'espèce i en se basant sur le flux molaire de méthane mesuré par TCD.

$$F_i^{\text{S}} = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{S}}}{n_{\text{C},i}} \times \frac{A_i}{A_{\text{CH}_4}} \quad (\text{mol.h}^{-1})$$

La quantification des espèces des coupes diesel et cire est similaire à la méthode utilisée en phase gazeuse supposant que la réponse chromatographique est directement corrélée à la masse de carbone alors que les autres atomes n'ont aucun effet sur l'amplitude de détection. Le flux molaire de l'espèce i est déduit selon la relation :

$$F_i^{\text{S}} = \frac{w_{\text{C},i} \times m_{\text{C,effluent}}}{12n_{\text{C},i}} \quad (\text{mol.h}^{-1})$$

avec - $w_{\text{C},i} = \frac{A_i}{\sum_i A_i}$, la fraction massique en carbone contenu dans l'espèce i

- $m_{\text{C,effluent}}$ (cire ou diesel), le flux massique de carbone total prélevé ($\text{g}_{\text{C}}.\text{h}^{-1}$)

La sélectivité S_i d'un hydrocarbure i est déduite suivant la même relation permettant de déterminer la sélectivité en méthane. La sélectivité observée pour chaque produit permet de déterminer la sélectivité des différentes coupes d'hydrocarbures. Typiquement, les sélectivités

en CH₄, en C₂₋₄ et en C₅₊ sont considérées. Selon le modèle Anderson-Schulz-Flory (ASF), le coefficient de propagation de chaîne α est déterminé à partir de la pente de la droite

$$\ln\left(\frac{w_i}{n_{C,i}}\right) = f(n_{C,i}) \text{ avec } w_i, \text{ la fraction massique de l'espèce } i. \text{ Notons que le coefficient } \alpha \text{ est}$$

traduit comme étant le rapport des vitesses de propagation et de terminaison de chaînes d'hydrocarbures. En toute rigueur, il n'est donc calculable qu'en réacteur continu parfaitement agité. Nous ferons tout de même l'approximation de l'appliquer sur nos résultats obtenus en lit fixe intégral.

II.4.7. Évaluation du bilan carbone

Le calcul du bilan carbone consiste à comparer la somme des débits entrant et sortant de carbone. Il permet par exemple de détecter des anomalies analytiques ou un dépôt de carbone sur le catalyseur. Ceux-ci sont calculés à partir de la composition et du débit massique de chaque effluent (gaz non condensables, diesel, cire et molécules carbonées de la phase aqueuse). Pour un prélèvement i , le bilan carbone (Δ_C) se calcule en soustrayant le débit massique de carbone de chaque effluent au taux de consommation moyen du CO (R_{CO}) entre le prélèvement $i-1$ et i .

$$\Delta_C = 12R_{CO} - [m_{C,CO_2} + m_{C,CH_4} + m_{C,gaz} + m_{C,diesel} + m_{C,cire} + m_{C,eau}] \quad (\text{gC}\cdot\text{h}^{-1})$$

II.5. Procédure de lavage et de séparation du catalyseur

Une des difficultés de ce travail est de parvenir à caractériser le catalyseur après test. Pour permettre d'effectuer un plus grand nombre de caractérisations, il faut procéder, dans un premier temps, au lavage du lit catalytique afin d'éliminer toute présence des hydrocarbures produits durant la réaction. Le procédé Soxhlet est la méthode de lavage employée (figure 14).

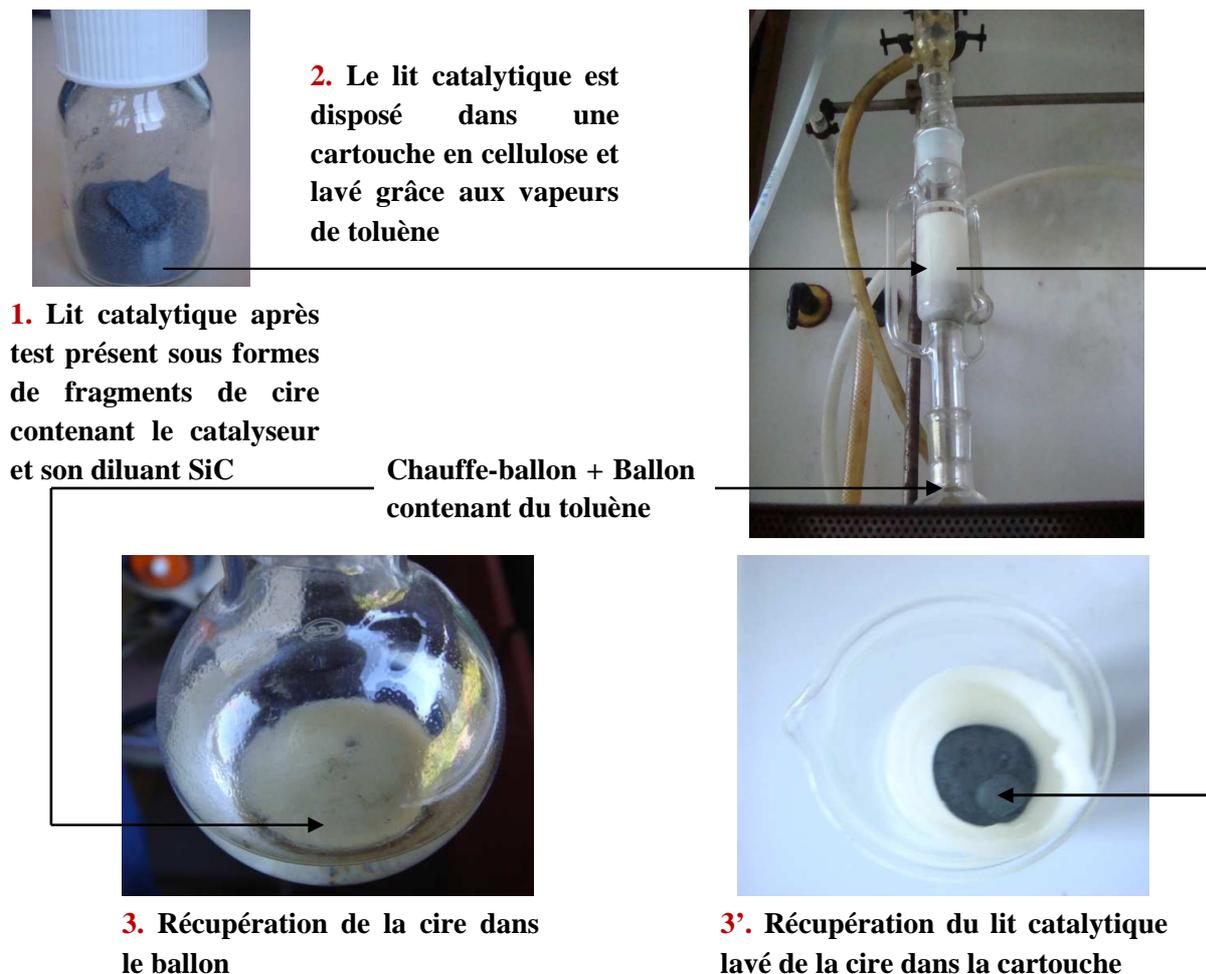


Figure 22: Protocole Soxhlet

La cartouche est alors disposée dans une étuve à 90°C durant 48h permettant ainsi l'évaporation du toluène. Le mélange catalyseur/SiC se présente ainsi sous forme de poudre (figure 15).

Catalyseur



Figure 15: Mélange catalyseur/SiC récupéré après lavage par la méthode Soxhlet

Une fois le lit catalytique lavé, il faut séparer le catalyseur du diluant (SiC) employé lors du test catalytique. L'utilisation des propriétés magnétiques du catalyseur a été envisagée. Cependant, le risque d'un prélèvement sélectif, dans le cas où le catalyseur ne serait pas totalement réduit est fortement probable. En considérant cette possibilité, le catalyseur après test sera préférentiellement caractérisé selon les méthodes accessibles sans lavage et séparation préalables.

Conclusion

Ce chapitre présente les différentes étapes constituant le protocole de synthèse du catalyseur et regroupe les procédures théoriques et pratiques des différentes techniques expérimentales employées tout au long de ce travail.

La caractérisation physico-chimique après (*ex-situ*) ou durant (*in-situ*) le test catalytique reste difficile dans le cas de la réaction Fischer-Tropsch du fait des conditions opératoires (température, pression, dilution dans le SiC, présence d'hydrocarbures solides...) et de la nature du catalyseur. On peut distinguer les difficultés suivantes :

- Le taux de dilution du catalyseur dans le SiC limite la quantité de cobalt analysable par volume de lit catalytique (les mesures par DRX par exemple donne des résultats très bruités)
- La séparation du catalyseur et du SiC est rendue complexe car leurs granulométries sont trop proches (pas de séparation possible par tamisage). Il avait également été tenté sans succès probant une séparation utilisant le magnétisme des particules de cobalt métalliques.
- Le catalyseur peut se réoxyder rapidement en cas d'exposition à l'air. Une passivation de surface peut permettre le transport de l'échantillon et son analyse à condition que cette méthode soit maîtrisée et reproductible.
- La présence d'hydrocarbures solides (cires) peut biaiser les résultats obtenus par les techniques de caractérisation de surface. Il est possible de « laver » le catalyseur par extraction Soxhlet au solvant avec les limites évoquées précédemment concernant l'exposition à l'air. Pour limiter ce problème, il faudrait réaliser l'extraction sous atmosphère inerte et pouvoir conditionner l'échantillon de catalyseur sans mise à l'air jusqu'à l'introduction dans l'appareil analytique. Cette approche n'a pas été retenue en raison des difficultés techniques et de l'absence de garantie de non-exposition à l'air.

Cet ensemble de contraintes nous a donc limités dans les techniques de caractérisations *ex-situ* des catalyseurs étudiés, exposées dans ce chapitre. Il a également motivé le développement de caractérisations *in-situ* et *operando* c'est-à-dire en conditions proches de la réaction. Notre objectif majeur est de déterminer les conditions opératoires et les paramètres de la structure

catalytique susceptibles d'influer sur l'activation, la méthanation et la désactivation du catalyseur Fischer-Tropsch. Cette étude a donc été menée à l'aide des divers procédés de caractérisation évoqués dans ce chapitre, afin d'obtenir des informations sur l'influence des paramètres intervenant à chacune des étapes sur la structure et les performances catalytiques.

Afin de contrôler les paramètres de la structure du catalyseur de l'étude et de maîtriser toutes les étapes du protocole de test de réactivité, l'optimisation du protocole de synthèse d'un catalyseur de référence et la détermination des conditions opératoires appropriées à ce solide a fait l'objet de la première partie des travaux réalisés. Le chapitre III expose cette étude préliminaire.

Références

- ^[1] C. Marcilly (1984), *Revue de l'IFP*, 39, 189.
- ^[2] A. Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland (2007), *Chem. Rev.*, 107, 1692.
- ^[3] S. Storsæter, B. Tøtdal, J.C. Walmsley, B.S. Tanem, A. Holmen (2005), *J. Catal.*, 236, 139.
- ^[4] J. van de Loosdrecht, M. van der Haar, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Gees (1997), *Appl. Catal. A*, 150, 365.
- ^[5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller (1938), *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
- ^[6] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda (1951), *J. Am. Chem. Soc.* 73 373.
- ^[7] E.W. Nuffield (1966), *X-Ray Diffraction Methods*, John Willey and Sons.
- ^[8] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen (1995), *J. Catal.*, 156, 85.
- ^[9] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto (2000), *Appl. Catal. A*, 202, 121.
- ^[10] J.P. Eberhaue (1989), *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Dunod..
- ^[11] R.F. Egerton, M. Malac (2005), *J. Electron Spectroscopy and Rel. Phenomena*, 143, 43.
- ^[12] J.-S. Girardon, A.Y. Khodakov, M. Capron, S. Cristol, C. Dujardin, F. Dhainaut, S. Nikitenko, F. Meneau, W. Bras, E. Payen (2005), *J. Synchrotron Radiat.*, 12, 680.
- ^[13] C. Dujardin, S. Pietrzyk, A.Y. Khodakov (2007), *Transient kinetics, operando FTIR spectroscopy and modelling for characterization of elementary steps of Fischer-Tropsch synthesis*, Poster, Europacat VIII.
- ^[14] D. Schweich (2003), *Génie de la réaction chimique*, Editions Tech&Doc.
- ^[15] G. Mary, F. Luck, J. Chaouki (2009), *Int. J. Chem. React. Eng.*, 7, review R2.
- ^[16] R. Philippe, M. Lacroix, L. Dreibine, C. Pham-Huu, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich (2009), *Catal. Today*, 147S, S305.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION **DU CATALYSEUR DE REFERENCE**

Table des matières

<u>Introduction</u>	83
<u>III.1. Caractérisations des divers catalyseurs synthétisés</u>	85
<u>III.1.1. Granulométrie</u>	85
<u>III.1.2. Texture des catalyseurs synthétisés</u>	85
<u>III.1.2.1. Évolution texturale au cours de la préparation par les méthodes B.E.T. et B.J.H.</u>	85
<u>III.1.2.2. Répartition du cobalt déterminée par MEB-EDX</u>	87
<u>III.1.2.2.1. Détermination de l'homogénéité à l'aide de cartographies X</u>	88
<u>III.1.2.2.2. Analyses qualitative et quantitative par EDX</u>	89
<u>III.1.2.2.3. Homogénéité de la répartition du cobalt sur un grain de catalyseur</u>	90
<u>III.1.2.2.4. Caractérisation sur lame polie</u>	91
<u>III.1.2.2.5. Gradient de concentration en cobalt</u>	93
<u>III.1.2.2.6. Conclusion sur l'homogénéité</u>	93
<u>III.1.3. Dispersion du cobalt dans les catalyseurs oxydés</u>	94
<u>III.1.3.1. Détermination de la taille des particules par diffraction des rayons X</u>	94
<u>III.1.3.2. Détermination de la distribution en taille des particules du catalyseur de référence par MET et STEM/EDXS</u>	95
<u>III.1.3.3. Étude de la structure catalytique par STEM/EELS</u>	98

III.2. Réductibilité et optimisation du procédé de réduction du catalyseur de référence 99

III.2.1. Profils de réduction et classification des catalyseurs synthétisés..... 99

III.2.2. Composition des échantillons..... 100

III.2.3. Etude de la réduction par spectroscopie infrarouge (FTIR) 101

III.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge gaz 101

III.2.3.2. Spectroscopie Infrarouge solide 102

III.3. Résultats en conditions de réaction Fischer-Tropsch..... 105

III.3.1. Résultats en régime permanent 105

III.3.2. Reproductibilité des résultats 107

III.3.3. Optimisation du protocole de démarrage du test catalytique..... 108

III.3.3.1. Intérêt des étapes à 150 et 180°C 108

III.3.3.2. Impact de la rampe de température de 200 à 220°C..... 109

Conclusion..... 110

Introduction

L'objectif de cette partie est de synthétiser et de caractériser un catalyseur servant de référence à l'étude de l'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. L'idée maîtresse est de connaître et de contrôler l'ensemble des paramètres structuraux de ce catalyseur.

De cette manière, il nous sera possible d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires sur les performances de ce catalyseur de référence en synthèse Fischer-Tropsch en les faisant varier un à un. Nous pourrions de même déterminer l'influence de certains paramètres structuraux par la synthèse et l'étude de la réactivité d'autres catalyseurs présentant chacun un paramètre particulier, distinct du catalyseur de référence et permettant d'établir une comparaison.

L'activité catalytique en synthèse Fischer-Tropsch est fonction du nombre de sites superficiels de cobalt. De fait, une densité de sites métalliques du cobalt élevée entraîne généralement de meilleures performances catalytiques. Dans cette optique, le catalyseur de référence sera promu au platine afin d'augmenter ses propriétés réductrices et d'accroître la densité des sites actifs métalliques ^[1-4]. En effet, les catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine et promus avec des métaux nobles (Pt, Re, Ru...) sont ceux des plus performants pour la synthèse Fischer-Tropsch. Les catalyseurs industriels employés pour le procédé basse température en réacteurs slurry et de type lit fixe se présentent généralement sous forme de grains ou de billes, dont la taille peut varier de 50 μm à plusieurs millimètres.

Notons de plus qu'à l'instar de nombreux catalyseurs industriels typiquement utilisés ^[4-6], les teneurs en cobalt et en platine souhaitées pour ce catalyseur de référence sont de 25% et 0.1% respectivement.

En vue de synthétiser ce catalyseur de référence dans les meilleures conditions et de contrôler un maximum de paramètres texturaux et structuraux (porosité, répartition de la phase métallique, taille de particules...), divers catalyseur aux taux variables en cobalt et en platine ont été synthétisés (tableau 1) selon le protocole présenté chapitre II - § II.1. Notons que pour

les fortes teneurs en cobalt ($\geq 20\%$), la synthèse des catalyseurs a nécessité une imprégnation en deux étapes.

Teneur théorique en cobalt (%)	Teneur théorique en platine (%)
10	0.05
12.5	0.05
15	0.1
20 (2×10)	0.1 (2×0.05)
25 (2×12.5)	0.1 (2×0.05)

Tableau 1: Gamme des catalyseurs synthétisés

Les caractérisations de ces catalyseurs (tableau 2) nous permettront ensuite de conclure quant à la nature du catalyseur le plus adapté à notre étude et d'évaluer les performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch qui nous serviront de référence.

Objectif	Techniques de caractérisation
Texture	Méthodes B.E.T. et B.J.H., MEB-EDX
Taille des particules	DRX, MET
Réductibilité	TPR, IR
Nature des phases	DRX, IR, STEM-EELS
Taux d'aluminate	XANES / EXAFS

Tableau 2: Techniques de caractérisation et paramètres structuraux associés

III.1. Caractérisations des divers catalyseurs synthétisés

Les catalyseurs Co-Pt supportés sur alumine de cette étude sont caractérisés en vue de répondre aux critères requis par la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur de type lit fixe. Les diverses méthodes de caractérisation employées permettent de déterminer leur texture (surface spécifique et porosité), la répartition de la phase métallique, la distribution et la taille des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

III.1.1. Granulométrie

Une étude de la répartition de la taille des grains des catalyseurs a été effectuée par granulométrie laser. Pour cette caractérisation, les catalyseurs et le support aluminique (Puralox SCCA-5/170) sont tamisés à $50\ \mu\text{m}$. La figure 1 compare la distribution en taille des grains du catalyseur le plus chargé en cobalt (25% de cobalt) à celle de l'alumine. Une légère déviation de la répartition de la taille des grains du catalyseur ($92\ \mu\text{m}$) par rapport à celle du support ($89\ \mu\text{m}$) est observée. Après imprégnation, les grains de catalyseurs présentent donc une taille sensiblement plus importante.

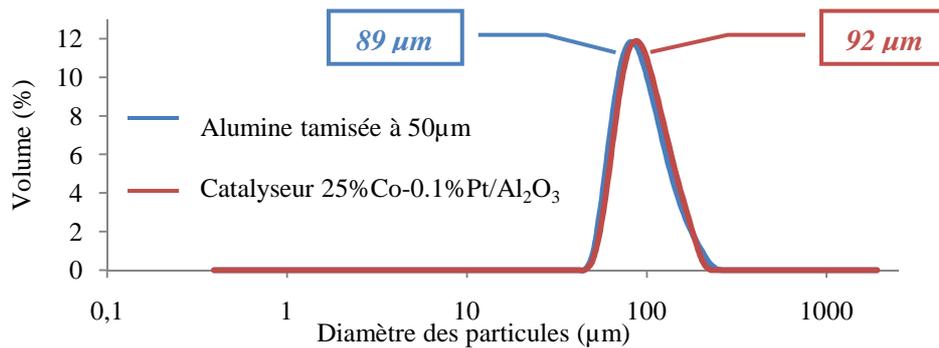


Figure 1: Comparaison des répartitions de la taille des grains de catalyseur et du support

III.1.2. Texture des catalyseurs synthétisés

III.1.2.1. Évolution texturale au cours de la préparation par les méthodes B.E.T. et B.J.H.

L'alumine- γ Puralox SCCA-5/170 présente une surface spécifique de $165\ \text{m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0.477\ \text{cm}^3/\text{g}$ et un diamètre moyen de pores de $83\ \text{\AA}$.

Afin de déterminer l'influence des différents traitements sur la surface spécifique et la porosité des catalyseurs au cours de la synthèse, une étude par méthode B.E.T. et B.J.H. est menée après chaque étape du protocole de synthèse. L'évolution de ces trois caractéristiques est décrite par les figures 2, 3 et 4.

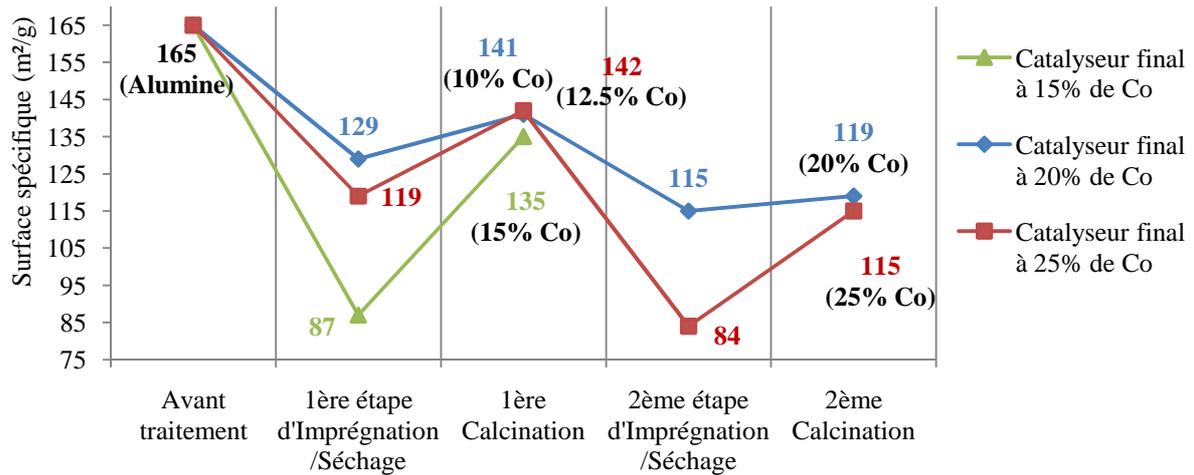


Figure 2: Evolution de la surface spécifique des catalyseurs de l'étude au cours de la synthèse

Plus le taux de cobalt est important, plus la surface spécifique diminue suite à l'imprégnation. En effet, celle-ci passe de 165 m²/g à 129 m²/g après l'imprégnation à 10% de Co, à 119 m²/g dans le cas de l'imprégnation à 12.5% de Co et à 87 m²/g dans le cas de l'imprégnation à 15% de Co. Cependant, l'étape de calcination permet de récupérer une partie de la surface spécifique et d'obtenir des valeurs similaires. Les catalyseurs à 10% et 12.5% de cobalt subissent une seconde imprégnation afin d'obtenir les teneurs en cobalt désirées de 20 et 25%. Les mêmes observations sont constatées lors de la seconde imprégnation, notamment dans le cas du catalyseur le plus chargé en cobalt (25% de cobalt).

Globalement, la surface spécifique diminue lorsque le taux de cobalt augmente avec des valeurs de 141, 142, 135, 119 et 115 m²/g pour les imprégnations de 10%, 12.5%, 15%, 20% et 25% en cobalt respectivement.

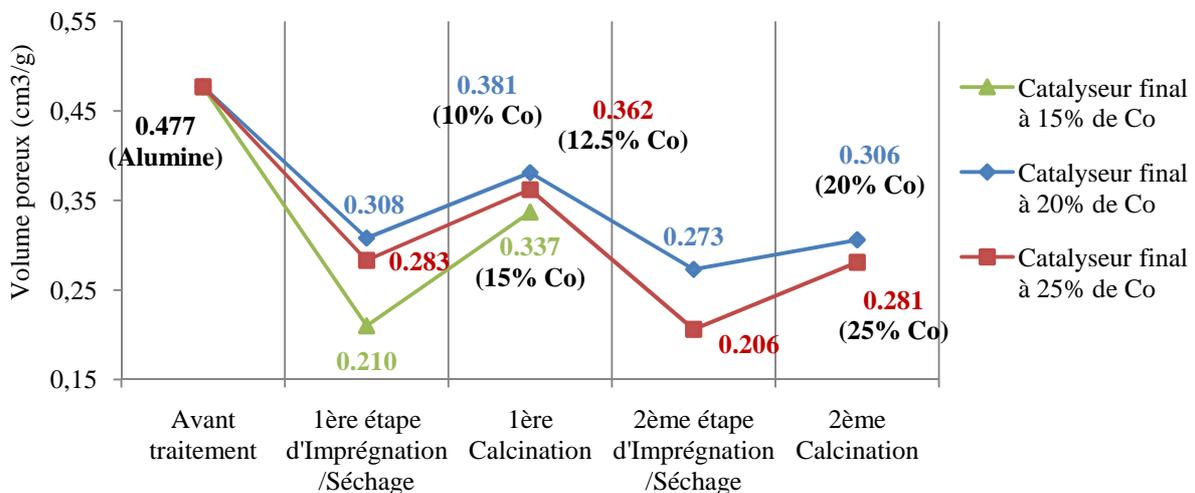


Figure 3: Evolution du volume poreux des catalyseurs de l'étude lors des différentes étapes de synthèse

Le volume poreux suit les mêmes tendances que la surface spécifique au cours de la synthèse des catalyseurs. En effet, plus le catalyseur est chargé, plus le volume poreux diminue. Cependant, les catalyseurs synthétisés présentent tous un volume poreux final approprié à la synthèse Fischer-Tropsch, avec un minimum de $0,281 \text{ cm}^3/\text{g}$ dans le cas du catalyseur à 25% de cobalt, et un maximum de $0,381 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le catalyseur à 10% de Co.

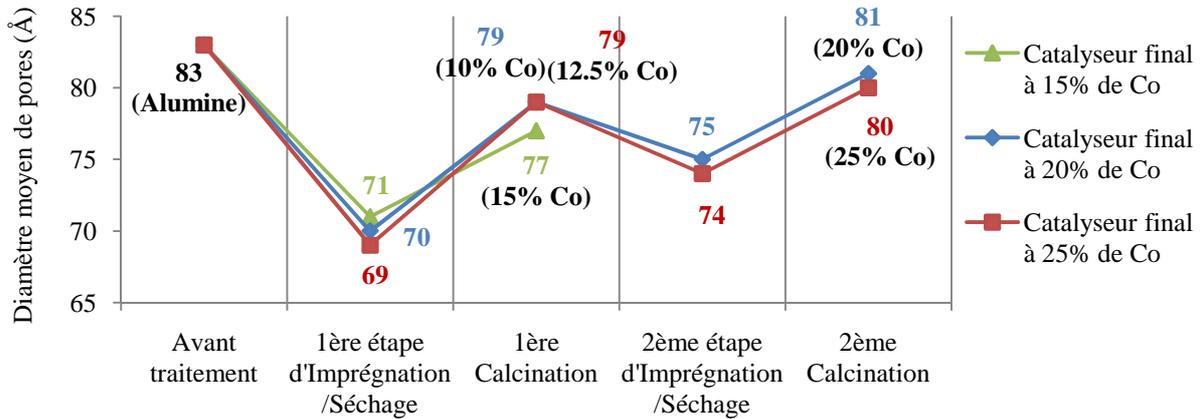


Figure 4: Evolution du diamètre moyen de pores des catalyseurs de l'étude au cours de la synthèse

L'évolution du diamètre moyen de pores, second paramètre nous informant sur la porosité des catalyseurs, ne montre pas de variation conséquente au cours de la synthèse.

De manière générale, la surface spécifique et le volume poreux diminuent tout au long de la procédure tandis que le diamètre moyen de pores reste constant. On constate que plus le taux de cobalt est important, plus la surface spécifique et le volume poreux diminuent. Cependant, les catalyseurs synthétisés restent adaptés à notre étude, présentant dans le cas le plus extrême (catalyseur à 25% de Co et 0.1% de Pt), une surface spécifique de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.281 \text{ cm}^3/\text{g}$.

III.1.2.2. Répartition du cobalt déterminée par MEB-EDX

La répartition en taille des grains de catalyseurs a été qualitativement évaluée suivant une analyse par microscopie électronique à balayage. La répartition des particules étant hétérogène (allant de quelques dizaines de microns à 250 microns), un tamisage préliminaire à l'étude est nécessaire (figure 5).

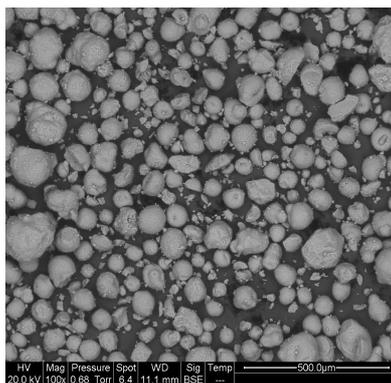


Figure 5: Micrographie MEB du catalyseur 25%Co-0,1%Pt sur alumine Puralox

III.1.2.2.1. Détermination de l'homogénéité à l'aide de cartographies X

Ces travaux visent à caractériser la répartition du cobalt sur les grains du catalyseur de référence, en se basant sur des caractérisations morphologique et chimique obtenues par MEB-EDX.

Dans le cas présent, une cartographie représentant uniquement la répartition du cobalt est effectuée pour chacun des catalyseurs synthétisés (figure 6 (a) à (e)).

De manière générale, les cartographies présentées permettent d'avoir un premier aperçu de l'homogénéité des catalyseurs.

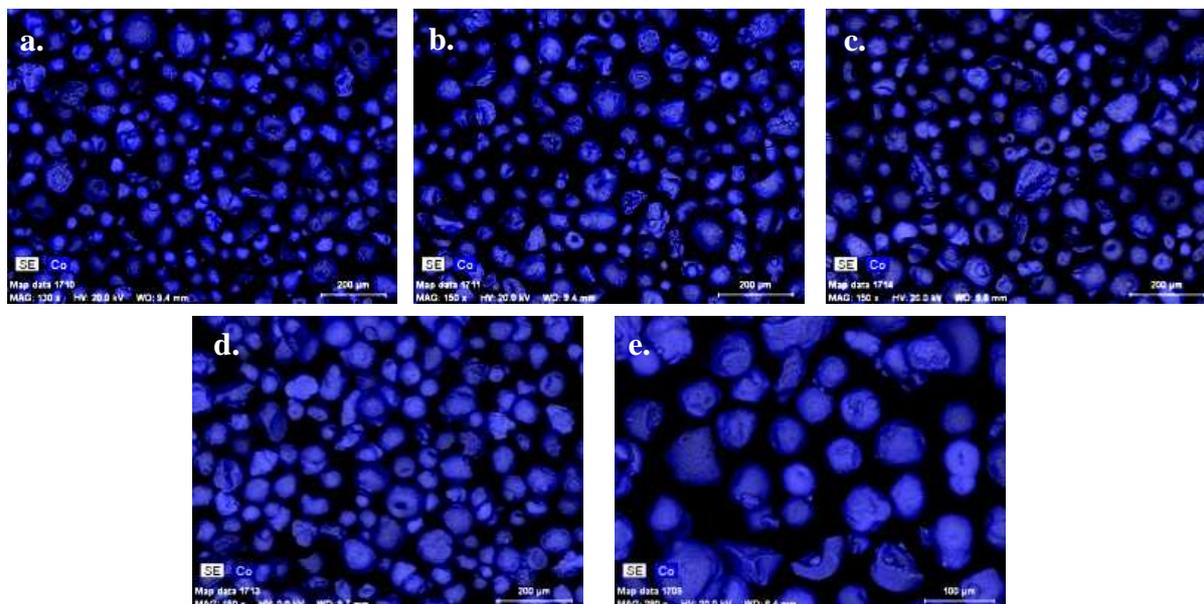


Figure 6: Etude de l'homogénéité de la répartition du cobalt en fonction de la teneur en cobalt (10% (a.), 12,5% (b.), 15% (c.), 20% (d.) et 25% (e))

La validation de ces résultats est faite par analyse chimique EDX.

III.1.2.2.2. Analyses qualitative et quantitative par EDX

La microanalyse permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet. L'exemple du catalyseur contenant 25% de cobalt est présenté (figure 7 et tableau 3).

Les analyses par EDX de chaque catalyseur permettent de confirmer une homogénéité globale de la répartition du cobalt à la surface des grains. On observe néanmoins quelques disparités entre les différents grains. Notons cependant que la réponse de l'appareil peut varier en fonction de la morphologie, de la taille, de la forme, et de l'environnement des particules.

Les variations de composition sont donc sensibles d'une particule à l'autre, c'est pourquoi une analyse individuelle des particules est nécessaire pour décrire plus finement la nature de l'échantillon.

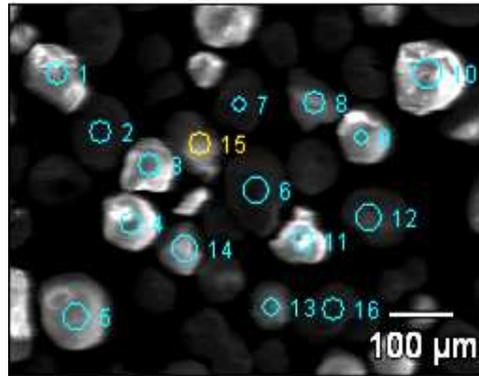


Figure 7: Micrographe du catalyseur 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

Objet	Pourcentage de cobalt (%)	Objet	Pourcentage de cobalt (%)	Objet	Pourcentage de cobalt (%)	Objet	Pourcentage de cobalt (%)
Objet 1	25.4	Objet 5	20.4	Objet 9	15.7	Objet 13	22.2
Objet 2	16.1	Objet 6	20.9	Objet 10	15.1	Objet 14	18
Objet 3	14	Objet 7	32.6	Objet 11	23.4	Objet 15	17
Objet 4	15.2	Objet 8	24.4	Objet 12	19.7	Objet 16	24.8

Tableau 3: Résultats correspondants à la figure 7, obtenus par analyse chimique EDX

III.1.2.2.3. Homogénéité de la répartition du cobalt sur un grain de catalyseur

Ces analyses individuelles ont été réalisées sur les catalyseurs contenant 12.5% et 25% de cobalt.

Dans le cas du catalyseur chargé à 12.5% de cobalt, deux pointages (points 1 et 2) et une zone du grain de catalyseur (zone 3) ont été analysés (figures 8 et 9). Le tableau 4 présente les résultats obtenus pour chacune de ces analyses.

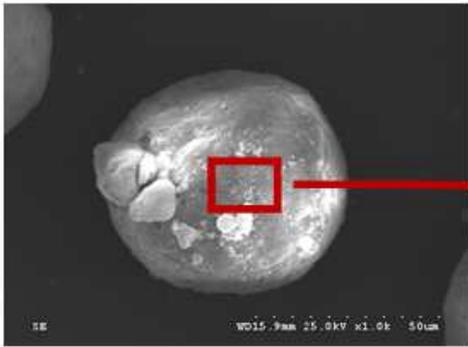


Figure 8: Micrographe d'un grain de catalyseur

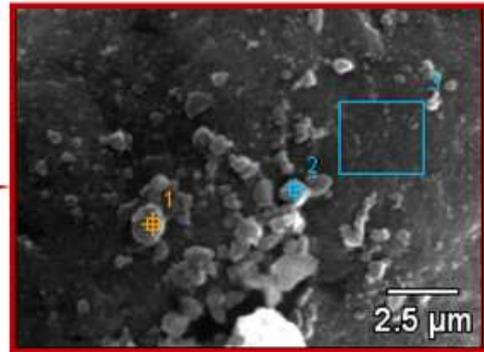


Figure 9: Grossissement de la figure 8

Point ou zone	Pourcentage de cobalt (%)
Point 1	13.9
Point 2	11.7
Zone 3	13.5

Tableau 4 : Teneur en cobalt sur un grain de catalyseur à 12.5% de Co

Deux zones du catalyseur contenant 25% de cobalt ont été analysées (figure 10 et tableau 5).

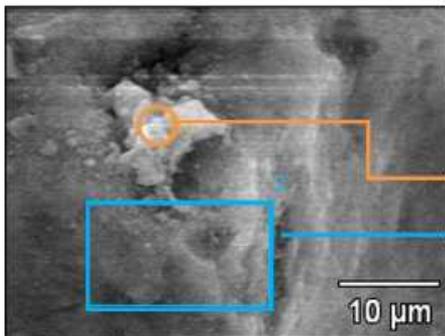


Figure 10 : Micrographe d'un grain de catalyseur chargé à 25% de Co

Zone	Pourcentage de cobalt (%)
Zone 1	23.8
Zone 2	22.3

Tableau 5: Teneur en cobalt sur un grain de catalyseur chargé à 25% de Co

Dans les deux cas, la répartition du cobalt sur un grain de catalyseur est homogène.

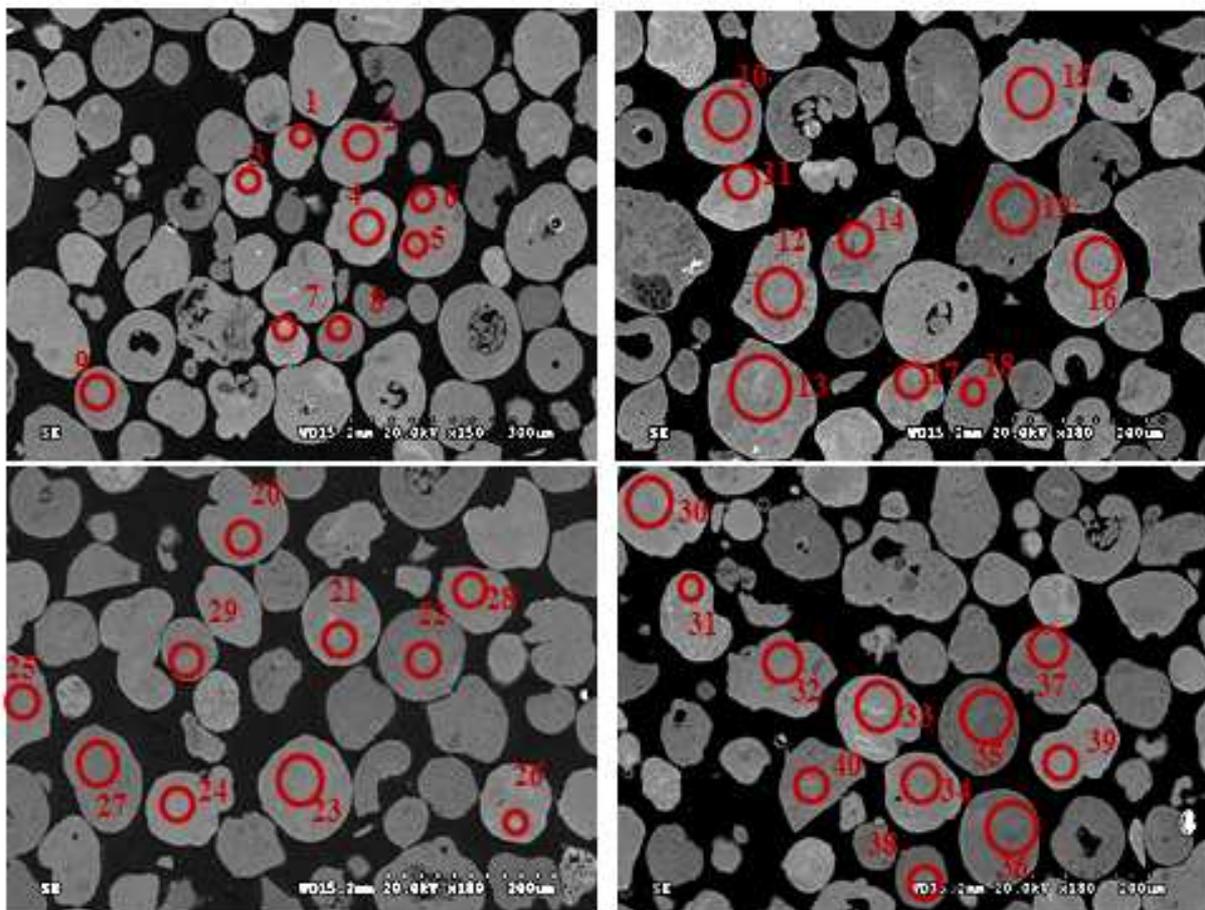
Afin de compléter cette étude, une caractérisation sur lame polie a été effectuée afin de parvenir à s'affranchir des problèmes dus à la morphologie, la taille, la forme, et l'environnement des particules analysées.

III.1.2.2.4. Caractérisation sur lame polie

L'échantillon est inclus dans une résine dont la surface est ensuite polie. L'échantillon n'étant pas conducteur, une métallisation (par l'or ou le carbone) est nécessaire. De manière à ne pas limiter la résolution des images et affecter la microanalyse, la couche déposée doit rester mince (environ 10nm).

L'analyse chimique par EDX correspondante, a été menée en ne tenant compte que du cobalt et de l'aluminium. Une déconvolution des pics correspondant au cobalt et à l'aluminium sous leurs formes oxydes, Co_3O_4 et Al_2O_3 respectivement a été effectuée.

Les résultats correspondant aux micrographes obtenus (figures 11 à 14) sont exposés tableau 6.



Figures 11, 12, 13 et 14: Micrographes obtenus à partir de la lame polie métallisée

Objet	Pourcentage de cobalt (%)						
Objet 1	24.7	Objet 11	25.2	Objet 21	23.9	Objet 31	27.9
Objet 2	23.4	Objet 12	25.3	Objet 22	21.7	Objet 32	24.9
Objet 3	27.4	Objet 13	23.9	Objet 23	23.5	Objet 33	25.3
Objet 4	26.4	Objet 14	22	Objet 24	28.6	Objet 34	22.7
Objet 5	21.5	Objet 15	24.6	Objet 25	21.8	Objet 35	20.7
Objet 6	21.9	Objet 16	25.4	Objet 26	23.2	Objet 36	16.7
Objet 7	28.5	Objet 17	24.8	Objet 27	18.3	Objet 37	18.6
Objet 8	20.6	Objet 18	20.6	Objet 28	24.2	Objet 38	16.7
Objet 9	24.3	Objet 19	23.9	Objet 29	22.1	Objet 39	25.8
Objet 10	23.6	Objet 20	24	Objet 30	26.5	Objet 40	17.7

Tableau 6: Caractérisations par analyse EDX sur lame polie du catalyseur à 25% de Co

L’histogramme (figure 15) représentant la répartition du cobalt sur les grains de catalyseur analysés met en évidence une homogénéité intergranulaire du cobalt. En effet, le taux moyen est centré sur 25%, avec une majorité de grains (49.6%) présentant de 23 à 27% de cobalt.

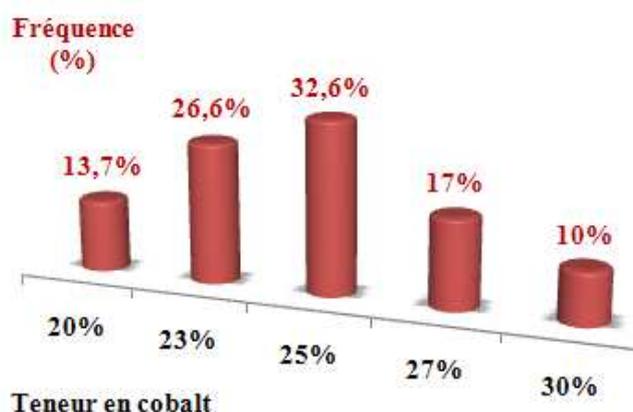
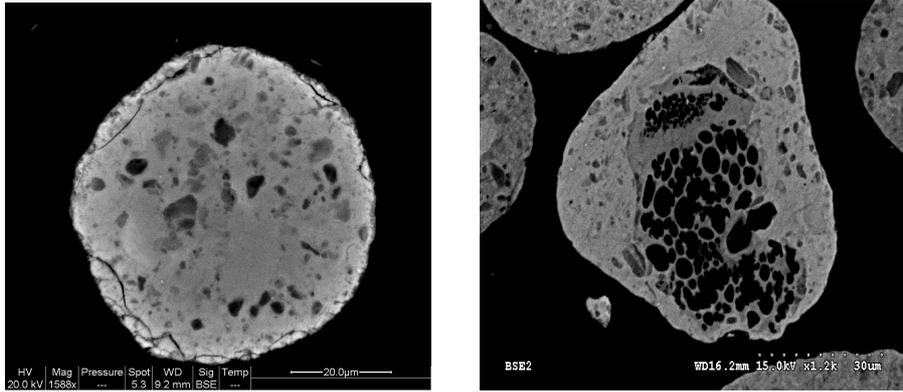


Figure 15: Répartition du cobalt sur les grains de catalyseur 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

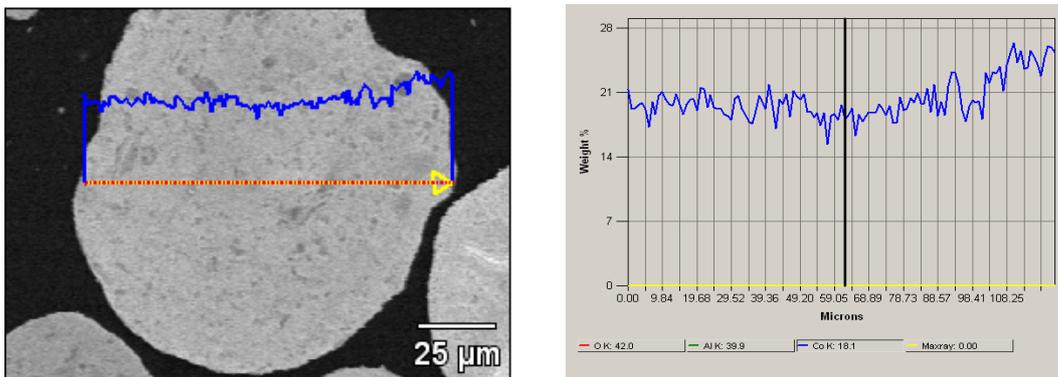
Les quelques écarts observés par rapport au taux moyen peuvent s’expliquer par les défauts de porosité (macropores et/ou cavités) de certains grains (figures 16 et 17). En effet, les grains d’alumine présentent des pores de taille différente, induisant de légères variations de la répartition du cobalt à l’intérieur de ceux-ci.



Figures 16 et 17: Défauts de porosité de certains grains du catalyseur 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

III.1.2.2.5. Gradient de concentration en cobalt

L'homogénéité intergranulaire mise en évidence, il convient de caractériser par un gradient de concentration, la répartition en cobalt de la surface au cœur d'un grain. Une analyse quantitative point par point est effectuée. Ce profil permet de déterminer la variation de concentration du cobalt de l'échantillon le long de l'axe choisi et montre que la répartition du cobalt est homogène de la surface au cœur du grain (figures 18 et 19).



Figures 18 et 19: Gradient de concentration sur un grain de catalyseur 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

III.1.2.2.6. Conclusion sur l'homogénéité

Dans le cas du catalyseur contenant 25% de cobalt, l'homogénéité de la répartition intergranulaire et intragranulaire a été démontrée tout au long de la procédure. L'ensemble de ces résultats ont été reportés dans la littérature par notre équipe ^[7].

Les analyses qualitative et quantitative par fluorescence X ont permis de donner les teneurs précises en cobalt (22%) et en platine (0.11%). Les teneurs en cobalt observées par MEB-EDX sont donc en accord avec ces résultats.

Ce catalyseur comparable aux catalyseurs industriels usuels est donc parfaitement adapté à l'étude de l'activation du catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch. Correspondant aux critères fixés initialement (25% de cobalt et 0.1% de platine), il pourra donc être considéré comme notre catalyseur de référence.

III.1.3. Dispersion du cobalt dans les catalyseurs oxydés

III.1.3.1. Détermination de la taille des particules par diffraction des rayons X

Un autre paramètre important pour le catalyseur de référence est la taille des particules Co_3O_4 . Cette analyse est réalisée par diffraction des rayons X. Les données obtenues pour chaque catalyseur (figures 20 et 21) montrent que les pics de diffraction s'affinent avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Cette évolution signifie que les tailles des particules révélées sont plus grandes.

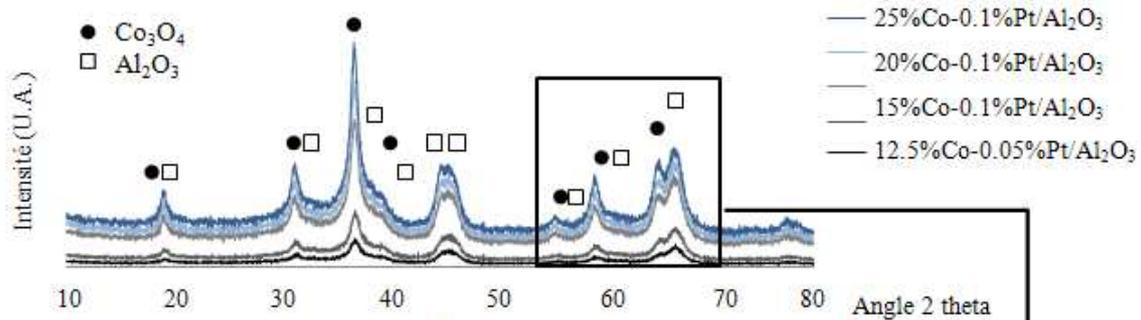


Figure 20: Diffractogrammes des catalyseurs oxydés

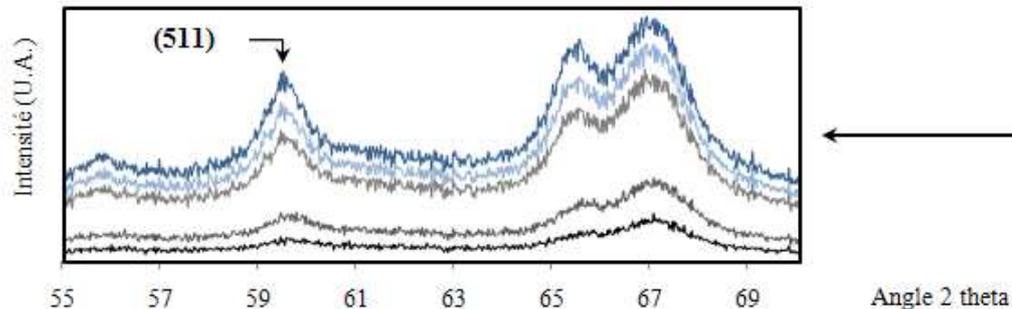


Figure 21: Diffractogrammes des catalyseurs synthétisés entre 55° et 70°

En effet, dans le cas des catalyseurs 10% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3 et 12.5% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3 , les pics sont plus larges, indiquant la présence de plus petites particules que pour les autres catalyseurs. Ces observations sont corrélées avec les résultats obtenus selon l'équation de Scherrer (tableau 7) en tenant compte du pic de diffraction correspondant au plan hkl (511) situé à $2\theta = 59.5^\circ$ [8-9]. Les tailles des particules Co_3O_4 pour les catalyseurs 10% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3 et 12.5% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3 sont de l'ordre de 8-9 nm. Lorsque les charges en

cobalt (15%, 20% et 25%) et en platine (0.1%) augmentent, les tailles des cristallites Co_3O_4 augmentent pour atteindre des valeurs semblables de 9.9 à 11.4 nm.

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)
25% Co-0.1% Pt/ Al_2O_3	11.4
20% Co-0.1% Pt/ Al_2O_3	11.2
15% Co-0.1% Pt/ Al_2O_3	9.9
12.5% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3	8.7
10% Co-0.05% Pt/ Al_2O_3	8.2

Tableau 7: Tailles des particules Co_3O_4 de chaque catalyseur, déterminées selon l'équation de Scherrer ($\pm 10\%$)

De nombreux travaux ^[10-13] traitent de l'influence de la taille des particules. L'activité catalytique est dépendante de la réductibilité du catalyseur. Il a été montré que les particules de type Co_3O_4 présentant une taille supérieure à 6-8 nm environ, sont plus facilement réductibles ^[11]. Une taille moyenne de cristallites de 11.4 nm de notre catalyseur de référence chargé à 25% de cobalt restent donc adaptées à la synthèse Fischer-Tropsch.

III.1.3.2. Détermination de la distribution en taille des particules du catalyseur de référence par MET et STEM/EDXS

Les analyses par microscopie électronique en transmission permettent de caractériser la morphologie et la taille des particules de cobalt.

Les caractérisations en champ clair mettent en évidence la présence d'agglomérats des particules de cobalt sur le catalyseur de référence (figure 22) et montrent que les particules ne sont pas parfaitement dispersées (figure 23).

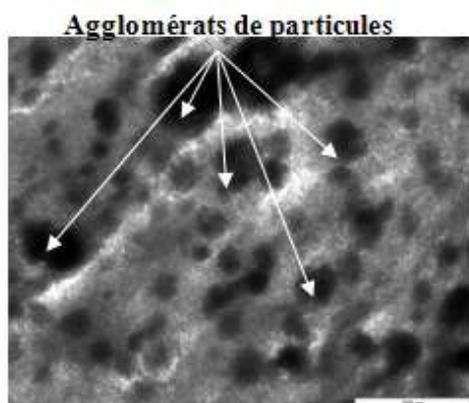


Figure 22: Mise en évidence des agglomérats de particules Co_3O_4 observés
(Grossissement TEM : 10.000 x – Coupe 130 nm)

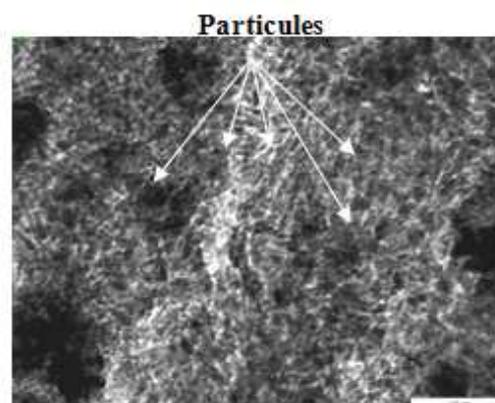


Figure 23: Dispersion des particules de cobalt oxyde du catalyseur de référence
(Grossissement TEM : 40.000 x – Coupe 130 nm)

Des analyses complémentaires par STEM couplé à un détecteur EDXS ont été réalisées en vue d'essayer de caractériser et de mieux visualiser ces différentes particules. Sur les cartographies résultantes, l'intensité est proportionnelle à la concentration de chaque élément détectée dans le catalyseur. A partir de ces résultats, une analyse semi-quantitative a été effectuée et visualisée sous la forme d'une cartographie en concentration (exprimée sous la forme oxyde et normalisée).

Sur les cartographies semi-quantitatives, les concentrations en aluminium (et en cobalt) augmentent du rouge (bleu) au jaune.

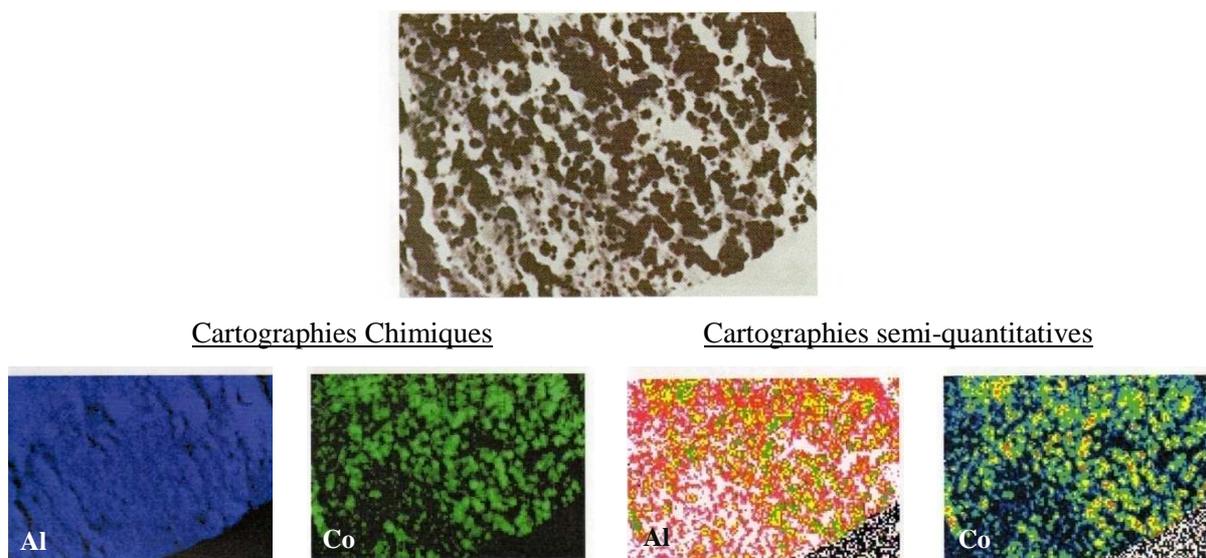


Figure 24: Cartographies chimique et semi-quantitative du catalyseur conventionnel permettant de visualiser les agglomérats de particules de cobalt (Grossissement STEM : 20.000 x)

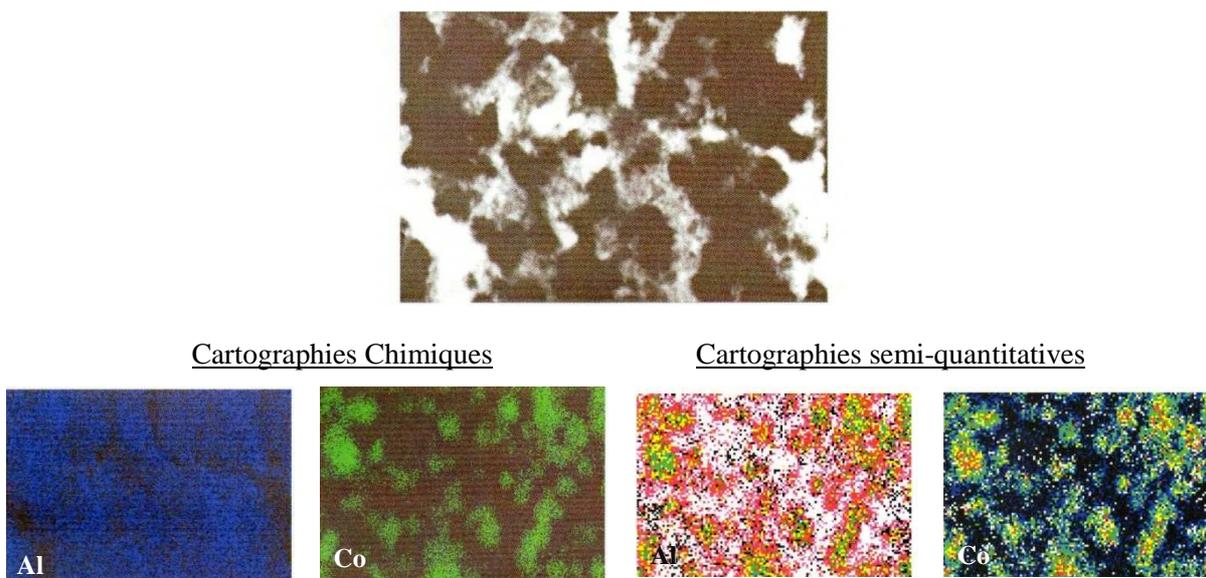


Figure 25: Cartographies chimique et semi-quantitative du catalyseur conventionnel permettant de visualiser les particules de cobalt entre les agglomérats (Grossissement STEM 100.000 x)

Ces analyses confirment que les agglomérats (figure 24) sont constitués d'oxyde de cobalt, le reste étant la matrice Al_2O_3 . A plus fort grossissement (figure 25), cette analyse met en évidence la présence des particules de cobalt de petite taille par rapport aux agglomérats.

La taille des agglomérats varie de 57 nm à 316 nm, avec une majorité comprise aux alentours de 100 à 150 nm (figure 26).

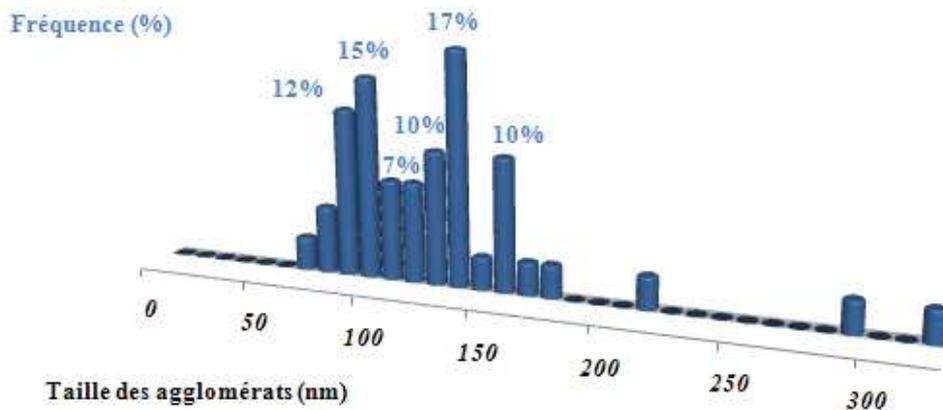


Figure 26: Distribution en taille des agglomérats de particules oxydes

Une évaluation de la distribution de la taille des particules a été réalisée sur 115 particules (figure 27). Elles mesurent entre 3 nm et 18 nm, la moyenne étant de 8 nm. Il y a un écart avec la mesure obtenue par DRX (11.4 nm) (tableau 2) pouvant résulter des différences de méthodologie entre les deux techniques.

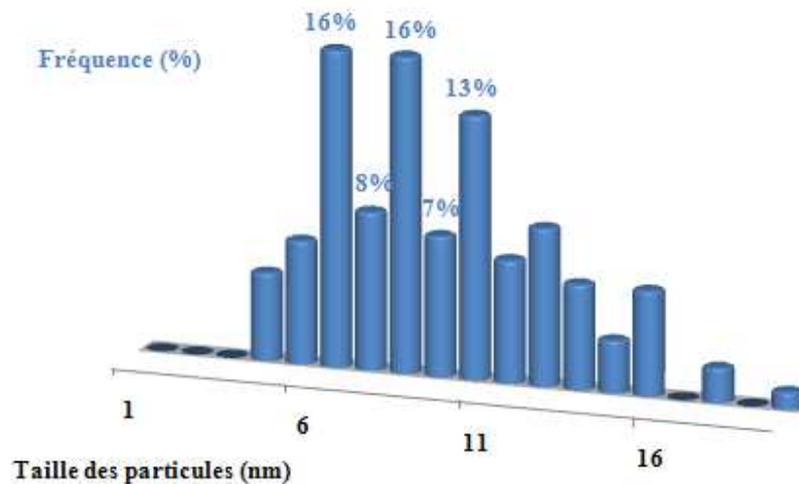


Figure 27: Distribution en taille des particules Co_3O_4

III.1.3.3. Étude de la structure catalytique par STEM/EELS

Les expériences STEM/EELS ont été effectuées sur le catalyseur calciné. Après broyage, le catalyseur a été dilué dans de l'éthanol et la solution résultante a été passée au bain à ultrasons. Quelques gouttes de cette solution sont ensuite déposées à l'aide d'une pipette sur une membrane supportée par une grille de cuivre (figure 28).

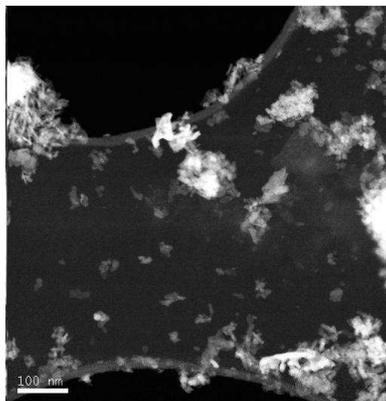


Figure 28: Catalyseur broyé supporté sur membrane

Les figures 29.a. à 29.e. présentent les spectres image obtenus. La morphologie des cristallites de cobalt Co_3O_4 s'apparentent à des aiguilles de quelques nanomètres. Nous observons une corrélation entre le spectre image de l'oxygène (d) et ceux de l'aluminium (b) et du cobalt (c), indiquant qu'ils existent sous forme Al_2O_3 et Co_3O_4 respectivement. L'apparition d'un prépic d'oxygène (e) indiquerait la présence de cobalt sous forme oxydée Co^{3+} . En effet, nous verrons par la suite que pour l'oxyde de cobalt CoO (Co^{2+}), ce prépic n'existe pas (figure 30).

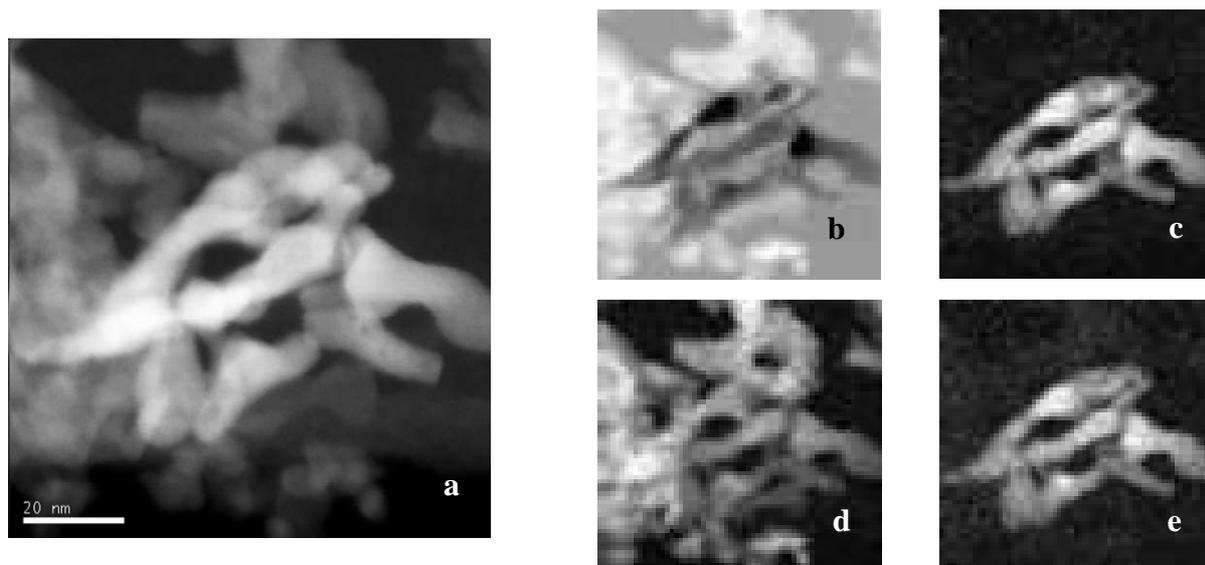


Figure 29 : Spectres images a) HAADF et EELS b) de l'aluminium, c) du cobalt, d) de l'oxygène et e) du prépic de l'oxygène pour le catalyseur $\text{Co-Pt/Al}_2\text{O}_3$ calciné

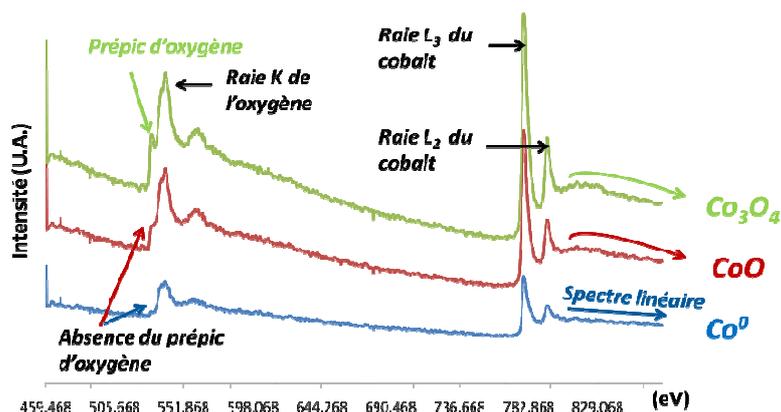


Figure 30: Spectres EELS caractéristiques des espèces Co^0 , CoO et Co_3O_4

III.2. Réductibilité et optimisation du procédé de réduction du catalyseur de référence

L'utilisation de catalyseur à base de cobalt en synthèse Fischer-Tropsch nécessite la présence de cobalt sous forme métallique Co^0 . L'étape de réduction successive à la synthèse du catalyseur doit donc être définie (température, rampe...) pour obtenir cette phase active et ce, en tenant compte des propriétés réductrices du catalyseur.

III.2.1. Profils de réduction et classification des catalyseurs synthétisés

Le catalyseur de référence a été synthétisé en plusieurs lots de 10 g afin de répondre à la quantité nécessaire pour la durée de l'étude (100 g). Chaque lot a été caractérisé selon les techniques exposées dans le § III.1. afin d'obtenir un lot final totalement homogène.

En vue de déterminer la réductibilité du catalyseur, un échantillon de chaque lot a été analysé par TPR. Les résultats mettent en évidence que ces lots peuvent être classés selon deux groupes en fonction des profils de réduction observés (figure 31). Dans les deux cas, le pic à 225°C semble être dédoublé. Après un suivi par spectrométrie de masse, la première composante est attribuée à une décomposition partielle du précurseur de cobalt^[14] (nitrate de cobalt) et à la présence de nitrates lors de la calcination à 300°C. La deuxième composante quant à elle, correspond à la réduction des particules Co_3O_4 en CoO . La bande large observée vers 400°C est caractéristique de la réduction de CoO en Co^0 ^[15-19]. Aucune phase aluminatée n'a été détectée vers 800°C et n'est donc présente sur le catalyseur après calcination.

Selon l'intensité du pic attribué à la présence de nitrate de cobalt, le lot testé est classé dans le premier ou le second groupe. La réactivité en conditions de synthèse Fischer-Tropsch permettra par la suite de vérifier l'homogénéité de ces deux groupes.

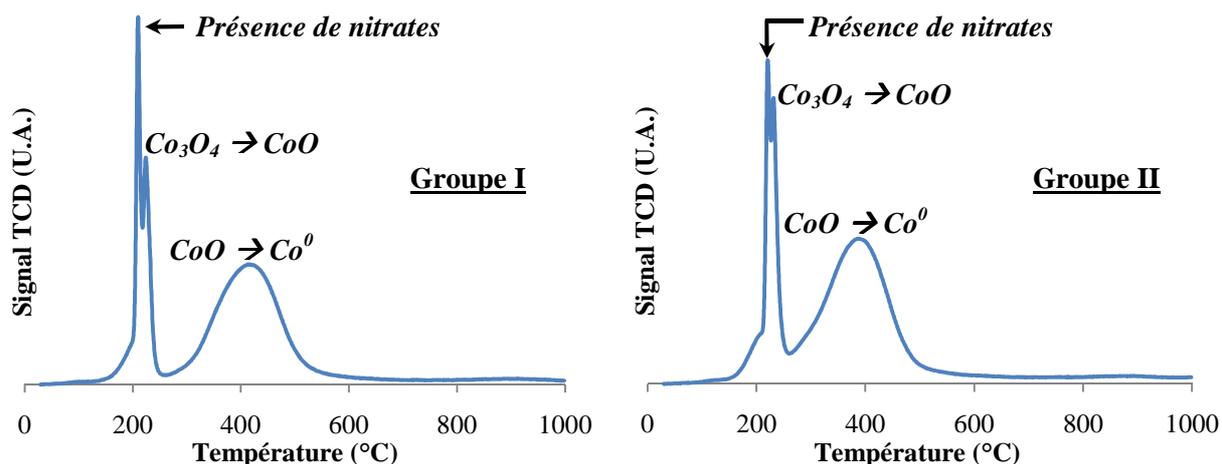


Figure 31: Classification des lots de catalyseurs en fonction des profils TPR

III.2.2. Composition des échantillons

Des caractérisations complémentaires par spectroscopie EXAFS et XANES confirment l'absence de phase aluminate de cobalt, observée par TPR.

Les modules de la transformée de Fourier (EXAFS) et les spectres XANES caractéristiques de ces deux catalyseurs indiquent que la phase Co_3O_4 y est majoritaire (figures 32 et 33). L'analyse quantitative par combinaison linéaire des spectres XANES des composés de référence Co_3O_4 et aluminate de cobalt permet de plus d'estimer la fraction de la phase Co_3O_4 à 100% et indique donc l'absence de phase aluminate. L'exactitude de la simulation effectuée suivant la procédure de modélisation par combinaison linéaire est évaluée par la valeur réduite du χ^2 (0.0002365) et traduit une analyse de qualité.

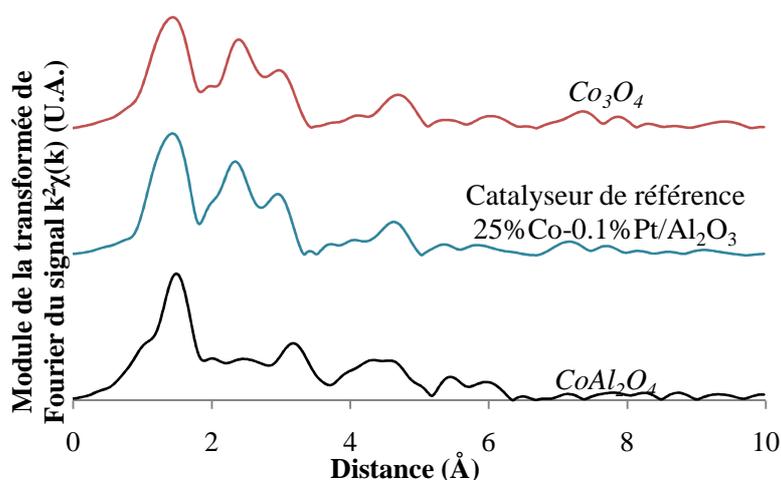


Figure 32: Modules de la transformée de Fourier du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt, du catalyseur de référence et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

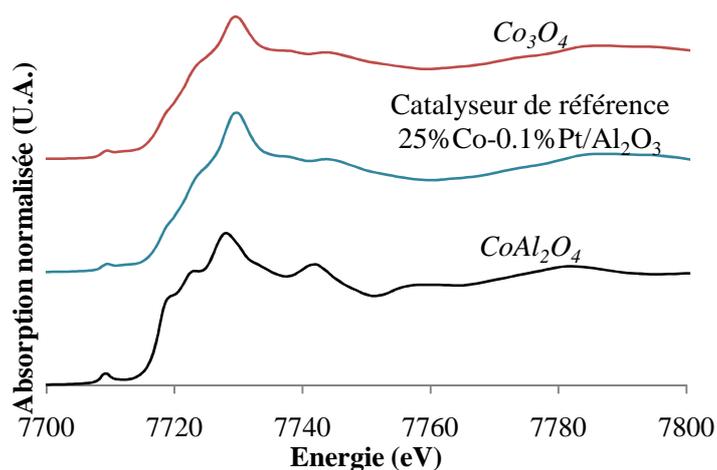


Figure 33: Spectres XANES du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt, du catalyseur de référence et des composés de référence (Co_3O_4 et $CoAl_2O_4$)

III.2.3. Etude de la réduction par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Cette partie de l'étude consiste à déterminer les propriétés réductrices du catalyseur de référence dans les conditions de réduction employées suivant le protocole de test catalytique (sous H_2 , $T=350^\circ C$ pendant 10h) (cf. chapitre II § II.4.3.). Un lot de catalyseur de référence de chaque groupe de la classification obtenue par TPR a été caractérisé par spectroscopie infrarouge afin d'identifier d'éventuelles différences.

III.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge gaz

Deux procédés de réduction sous hydrogène, à $300^\circ C$ et $400^\circ C$, ont été appliqués et les produits gazeux analysés par Spectroscopie Infrarouge. Ces deux protocoles permettent de distinguer les mêmes espèces : H_2O , ainsi que deux classes de produits, les espèces carbonées CO_2 , CO et CH_4 d'une part, et les espèces azotées N_2O , NO et NH_3 (figure 34) d'autre part.

Dans le cas des produits carbonés, la désorption de CO_2 (pics à 2348 et 667 cm^{-1}) est rapidement constatée. Le CO_2 est alors réduit en CO (2143 cm^{-1}) vers $250^\circ C$ puis en CH_4 (pics à 3016 et 1306 cm^{-1}) à partir de $380^\circ C$.

Concernant les produits azotés, le N_2O (pic à 2223 cm^{-1}) est réduit en NO (bande à 1900 cm^{-1}) à $250^\circ C$ puis en NH_3 (pics à 966 et 930 cm^{-1}) vers $400^\circ C$. La présence de ces produits confirme les caractérisations obtenues par TPR mettant en évidence la décomposition partielle du précurseur de cobalt à des températures légèrement supérieures dans ce cas présent ($250^\circ C$).

Ces caractérisations par spectroscopie infrarouge ont cependant mis en évidence l'homogénéité des deux groupes, les lots testés exposant les mêmes caractéristiques.

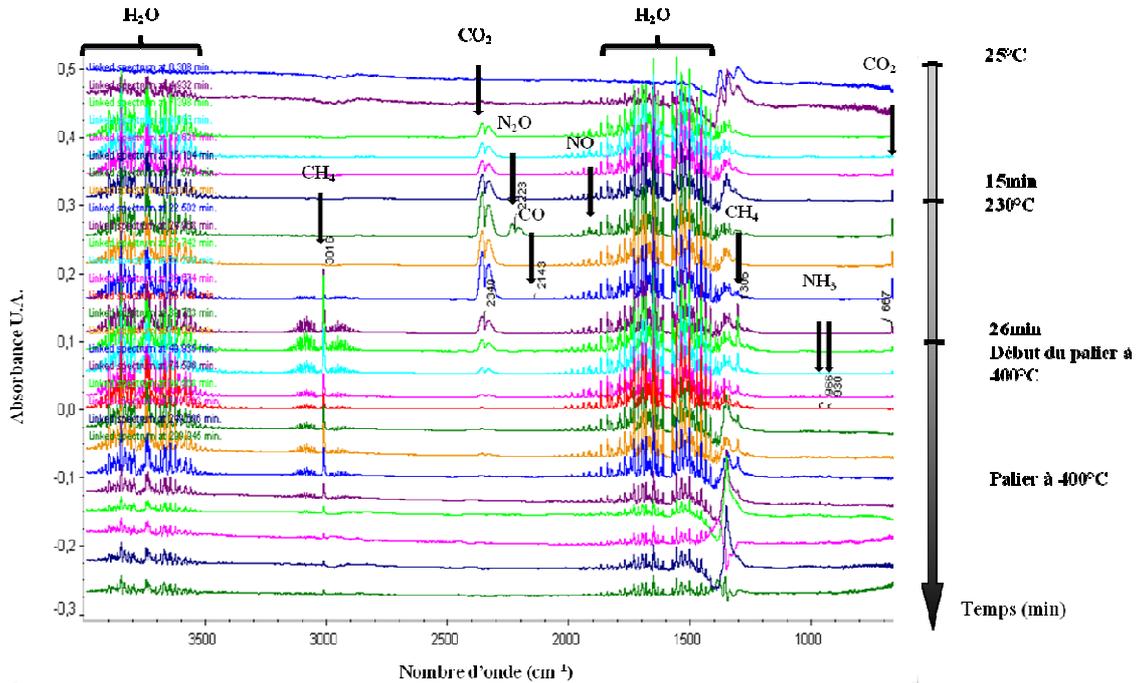


Figure 34: Evolution des différentes espèces en fonction du temps (exemple de la réduction à 400°C)

III.2.3.2. Spectroscopie Infrarouge solide

Après l'étape de réduction, la cellule est ramenée à température ambiante et des pulses de CO sont appliquées afin de déterminer la présence de sites métalliques (figure 35). Une série de spectres est enregistrée permettant de visualiser l'évolution du système au cours du temps et de détecter les sites du cobalt métallique à la surface du catalyseur (figure 36) aussi bien dans le cas d'une réduction à 300°C que 400°C.

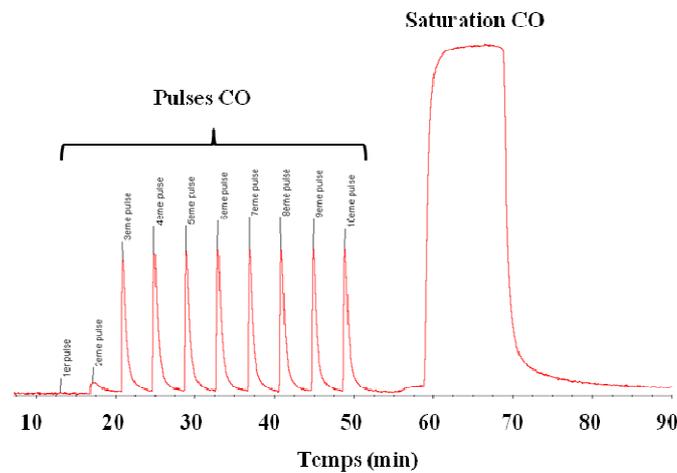


Figure 35: Séquence de pulses de CO et saturation suivie par IR (Aire des pics CO)

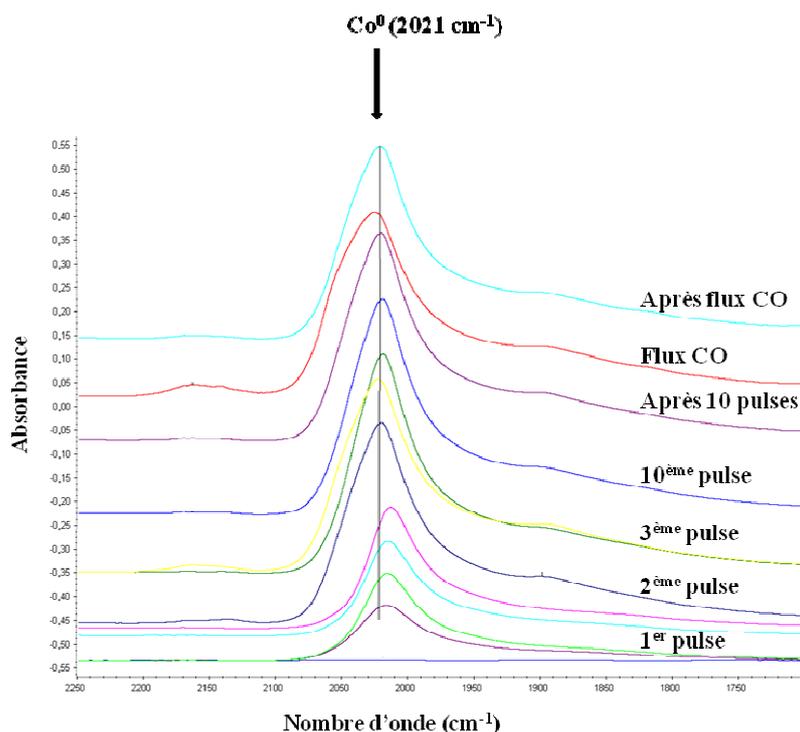


Figure 36: Série de spectres en fonction du temps

Les conditions opératoires standards de réduction (sous H_2 à $350^\circ C$) appliquées lors du test catalytique sont donc appropriées, menant à la réduction du cobalt oxyde Co_3O_4 en cobalt métallique Co^0 [20-21]. Le pic à $2000-2021\text{ cm}^{-1}$ (figure 36) est caractéristique du monoxyde de carbone adsorbé sur les sites du cobalt métallique. La position du pic varie en fonction du taux de recouvrement à cause des interactions dipôle-dipôle entre les molécules de CO. Le catalyseur réduit présente donc des sites métalliques de cobalt caractérisés par spectroscopie FTIR et adsorption du monoxyde de carbone.

III.2.3.3. Etude par STEM/EELS

Le catalyseur de référence calciné, a été réduit dans les conditions standards de réduction (sous H_2 à $350^\circ C$ durant 10h), puis passivé sous air à température ambiante, dans le but de parvenir à mesurer la dispersion et la taille des particules de cobalt métallique. Les expériences STEM/EELS montrent que le catalyseur passivé se compose de particules de cobalt sphériques (figure 37).

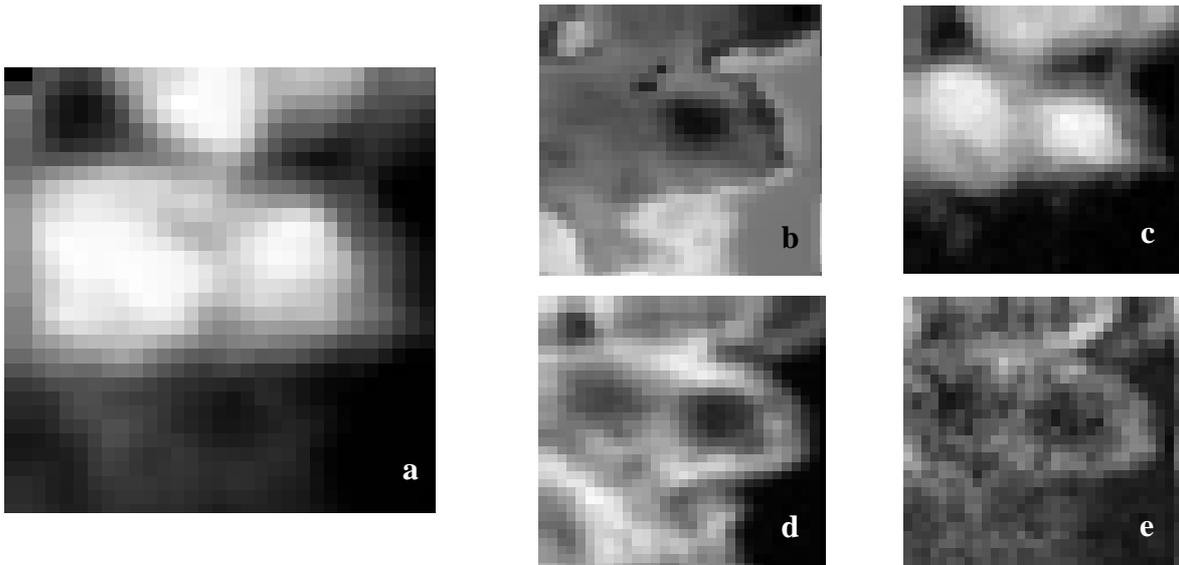


Figure 37: Spectres images a) HAADF (High Angle Annular Dark Field) et EELS b) de l'aluminium, c) du cobalt, d) de l'oxygène et e) du prépic de l'oxygène pour le catalyseur Co-Pt/Al₂O₃ passivé

On observe la présence du prépic d'oxygène (figures 37-e et 38). Néanmoins, la corrélation entre les spectres images de l'oxygène et du cobalt est moins nette que dans le cas du catalyseur calciné. En effet, il semblerait que l'oxygène soit présent en périphérie des grains, alors qu'il est quasiment inexistant au cœur (fig. 37-d). Cela confirme la passivation du catalyseur, le cobalt étant sous forme réduite au cœur des grains et sous forme oxydée en surface.

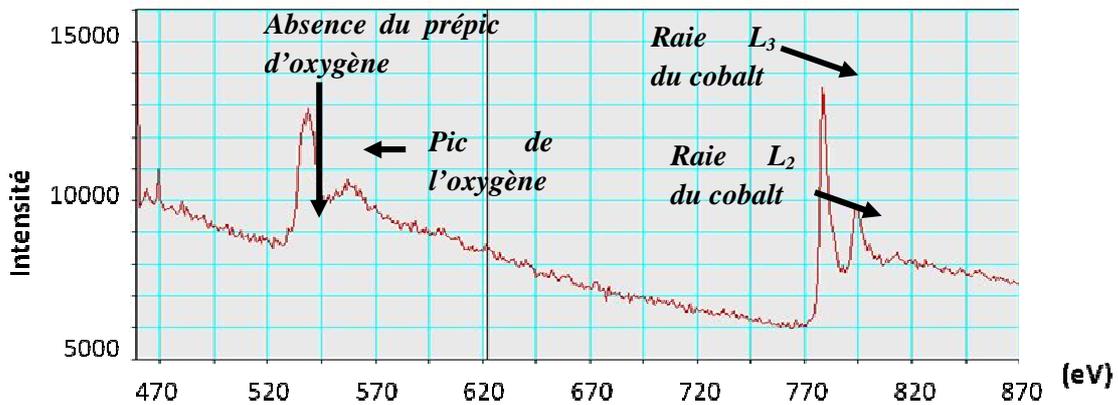


Figure 38: Spectre de l'échantillon et caractéristique de l'espèce métallique Co⁰

Suite à l'ensemble des caractérisations en termes de texture, structure et réductibilité, le catalyseur 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ est jugé en adéquation avec la synthèse Fischer-Tropsch et ses performances seront étudiées dans la suite de chapitre.

III.3. Résultats en conditions de réaction Fischer-Tropsch

La synthèse du catalyseur de référence de l'étude de composition 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ étant validée, l'étude consiste à déterminer ses performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch. En parallèle, la validation de la reproductibilité du test et l'optimisation du protocole de démarrage seront réalisées.

III.3.1. Résultats en régime permanent

La figure 39 présente l'évolution de la conversion de CO au cours de la réaction. L'activité décline et au-delà de 100 heures de test, la conversion en CO semble constante jusqu'à 35% après 200 heures de fonctionnement.

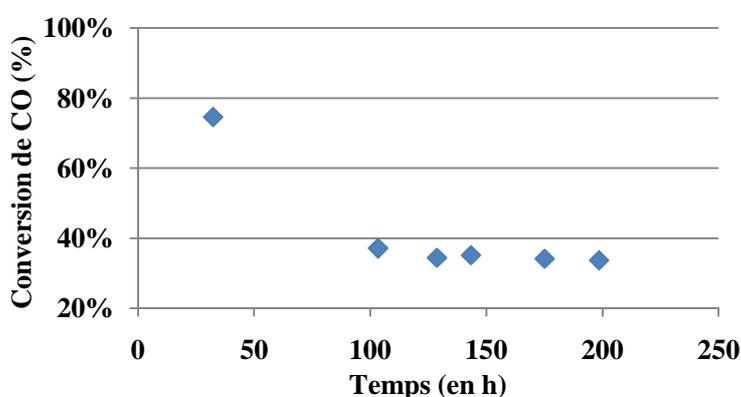


Figure 39: Evolution de la conversion de CO en fonction du temps
(P=20bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=14000NL.h⁻¹/g_{cata})

La méthanation (figure 40) suit la même évolution et on atteint une sélectivité molaire constante de 8.7% au bout de 200 heures.

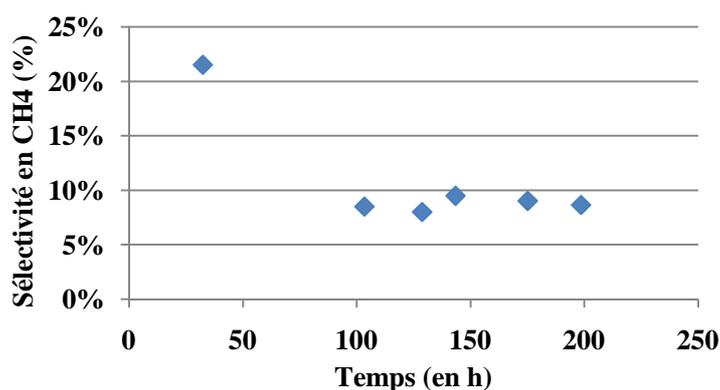
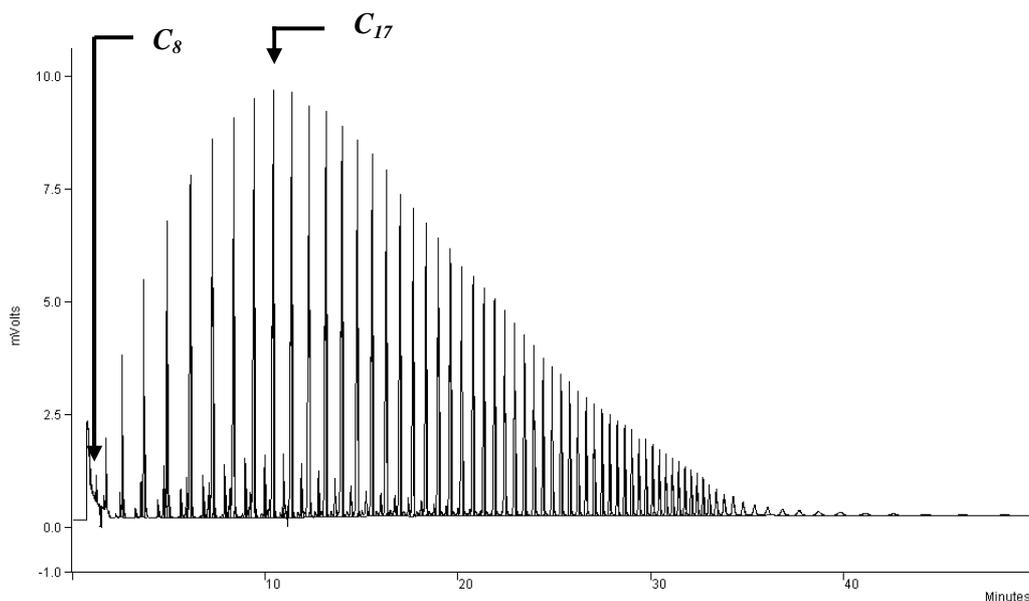
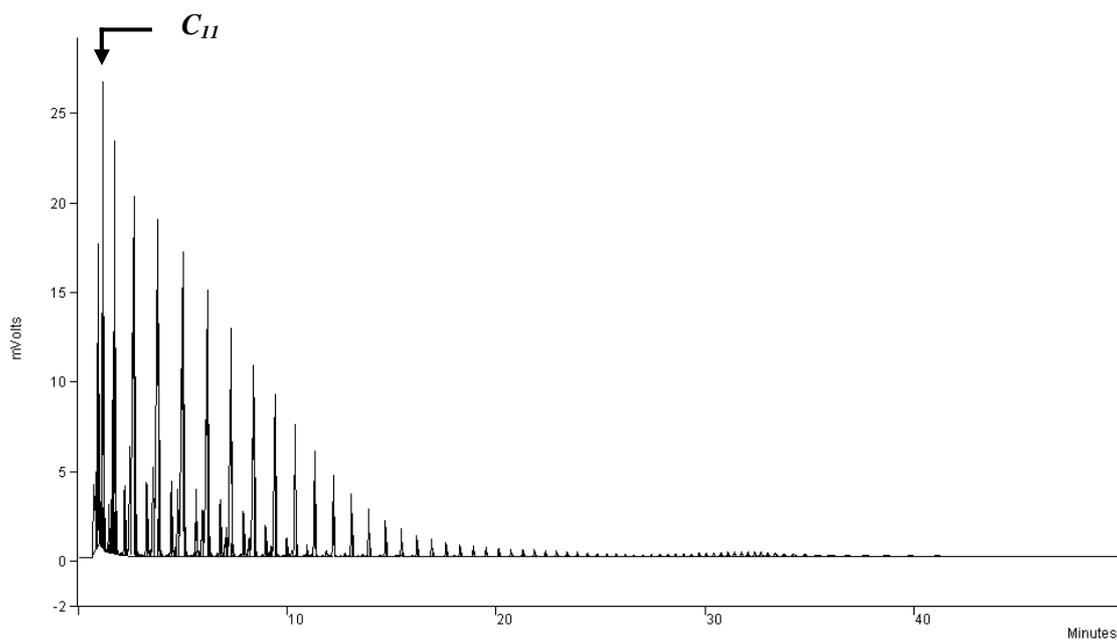


Figure 40: Evolution de la sélectivité en CH₄ au cours du temps
(P=20bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=14000NL.h⁻¹/g_{cata})

Les analyses chromatographiques des fractions « cires » et « diesel » donnent la distribution en paraffines et α -oléfines des différentes coupes (figures 41 et 42).

**Figure 41: Chromatogramme de la fraction « cires »****Figure 42: Chromatogramme de la fraction « diesel »**

L'exploitation de ces chromatogrammes et la pesée des effluents permettent de déterminer les débits totaux de chaque phase et la composition massique globale des paraffines et alpha-oléfines. Les diagrammes de sélectivité en paraffines et alpha-oléfines (figures 43 et 44) montrent une répartition proche de la distribution d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) ^[22].

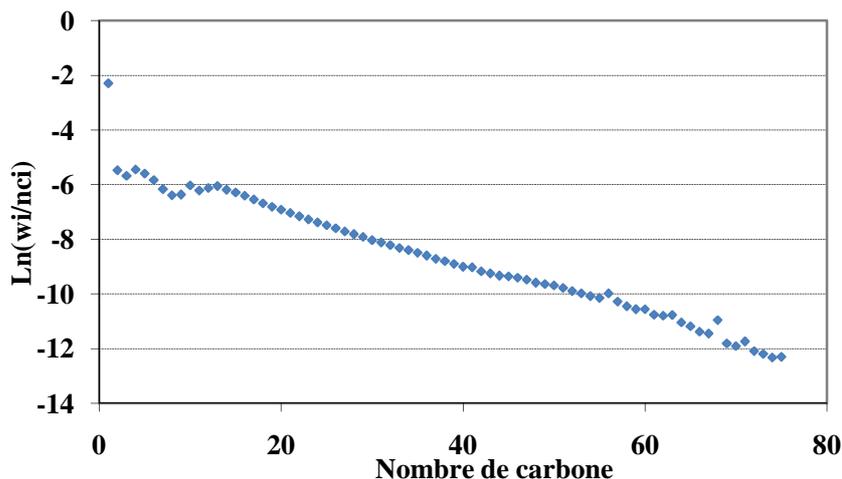


Figure 43: Répartition des paraffines en fonction du nombre de carbone

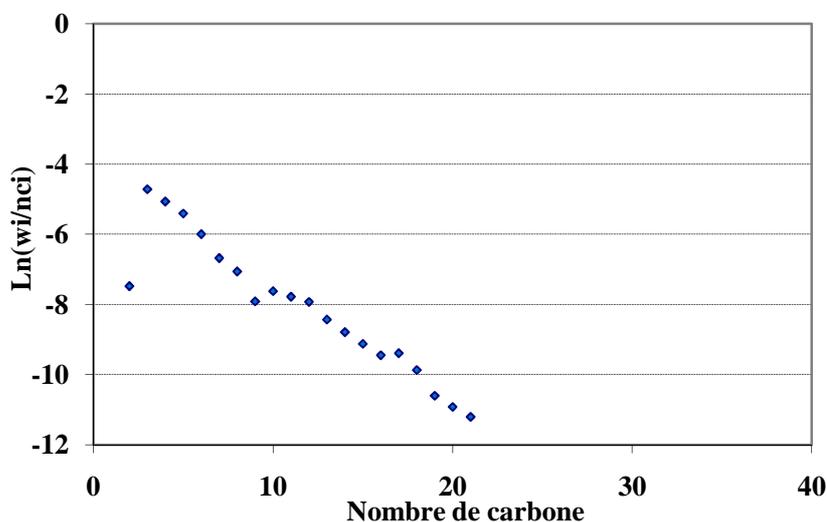


Figure 44: Répartition des alpha-oléfines en fonction du nombre de carbone

Le coefficient α a été évalué à 0.91, à partir de la pente de la droite $\ln(w_i/n_{Ci}) = f(n_{Ci})$ de la figure 43 (avec w_i , la fraction massique de i et n_{Ci} , le nombre de carbones de $i > 10$). Le catalyseur de référence est donc très sélectif en hydrocarbures lourds. De plus, le débit de production en C_{5+} ($0.67 \text{g} \cdot \text{h}^{-1} / \text{g}_{\text{catalyseur}}$) est comparable aux valeurs publiées ^[23-26].

III.3.2. Reproductibilité des résultats

Afin de vérifier la reproductibilité du test catalytique et de valider les différents lots de catalyseur de référence, trois expériences ont été menées. La comparaison est établie par rapport au test préliminaire (Run 1) réalisé à partir d'un lot du groupe I (cf. § III.1.5.). Le run 2 a de même été mené sur un lot du groupe I, tandis que les run 3 et 4 ont été effectués sur deux lots du groupe II. Les résultats obtenus sont reportés tableau 8.

Test catalytique	Catalyseur	X_{CO} (%)	S_{CH_4} (%)	Productivités (g/h/g _{cata})	
				en CH ₄	en C ₅₊
Run 1	Groupe I	34	7.6	0,08	0.67
Run 2	Groupe I	29	10.1	0.11	0.65
Run 3	Groupe II	33	9.5	0,08	0.69
Run 4	Groupe II	33	7.5	0,08	0.67

Tableau 8: Comparaison des conversions de CO et sélectivités en CH₄ obtenues pour les tests de reproductibilité

En régime permanent, les runs 1, 2, 3 et 4 présentent des résultats comparables à l'incertitude expérimentale près, la conversion de CO étant comprise entre 29 et 33 % et la méthanation entre 7.5 et 10.1 %. Ces différents tests permettent de conclure que le test catalytique est reproductible et que les lots de catalyseur sont comparables en termes de performances catalytiques indépendamment de leur classification par TPR.

III.3.3. Optimisation du protocole de démarrage du test catalytique

III.3.3.1. Intérêt des étapes à 150 et 180°C

Les tests catalytiques réalisés avec le catalyseur de référence ont permis d'optimiser le protocole de démarrage (cf. Chapitre II). Après validation de la reproductibilité, l'influence des paliers précédents la température cible a été étudiée. Le protocole appliqué (figure 45) consiste à remplacer ces deux étapes par un palier unique à 200°C, température à partir de laquelle la réaction devient particulièrement sensible aux conditions opératoires. La montée de 200 à 220°C est établie manuellement et de manière progressive.

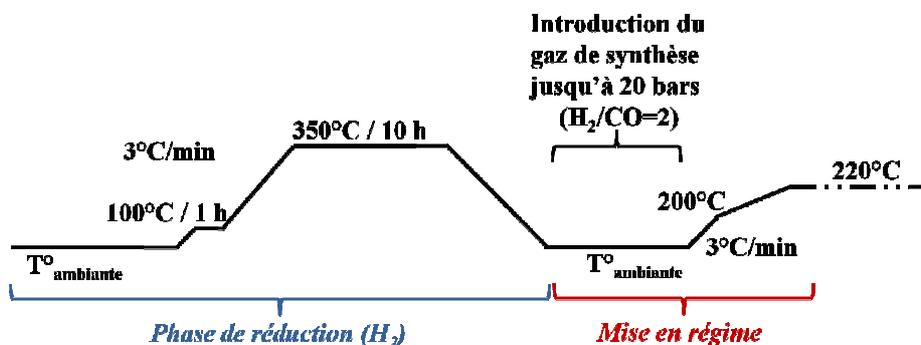


Figure 45: Protocole optimisé par suppression des étapes à 150 et 180°C (par rapport au protocole initial présenté figure 13 du chapitre II §II.4.3.)

En régime permanent, une légère amélioration de la conversion de CO avec une valeur moyenne de 39% est mise en évidence, tandis que la sélectivité molaire en méthane reste raisonnable avec une moyenne de 8%.

III.3.3.2. Impact de la rampe de température de 200 à 220°C

L'optimisation réalisée jusqu'à présent permet de réduire considérablement la durée du test catalytique, les deux paliers à 150 et 180°C étant inutiles à l'échelle du pilote lit fixe. Cependant, il reste à contrôler la montée en température de 200 à 220°C. Une rampe de température lente, de 0.05°C/min est appliquée (figure 46), permettant de maîtriser de façon automatisée cette étape critique du protocole tout en s'affranchissant des risques d'emballement thermique.

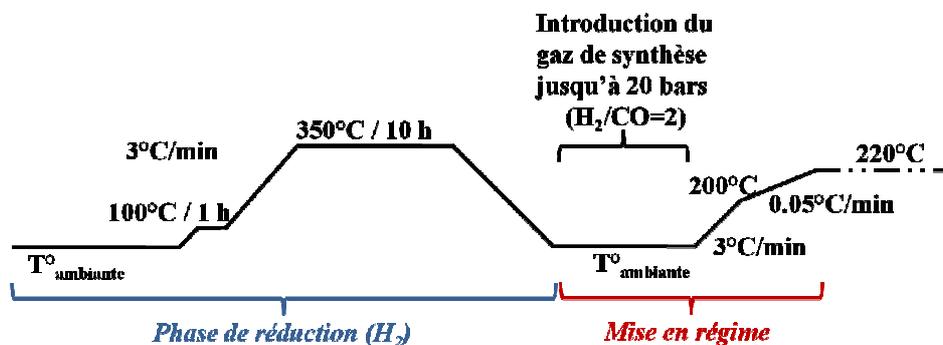


Figure 46: Protocole optimisé et étude de l'impact de la rampe de température

La conversion moyenne de CO observée est de 39% et la sélectivité molaire moyenne en CH_4 de 7.9%. Ainsi, le protocole ici élaboré et optimisé tient lieu de référence pour les tests à venir.

Conclusion

Le travail expérimental a consisté à une optimisation de la synthèse du catalyseur de référence jusqu'au protocole de test catalytique.

La caractérisation par diverses méthodes physico-chimiques et la validation du protocole de préparation du catalyseur ont permis d'aboutir à une composition optimale (25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃) et une synthèse contrôlée de celui-ci.

Ainsi, le catalyseur de référence de notre étude est un catalyseur conventionnel, correspondant à un catalyseur typiquement employé industriellement et dont les caractéristiques générales sont répertoriées tableau 9.

Teneur en cobalt	25 %
Teneur en platine	0.1 %
Granulométrie	92 μm
Surface spécifique	115 m ² /g
Diamètre moyen de pores	8 nm
Volume poreux	0.281 cm ³ /g
Taille des particules Co ₃ O ₄	11.4 nm

Tableau 9: Caractéristiques physico-chimiques du catalyseur de référence

Parallèlement à l'élaboration de la synthèse du catalyseur, l'étude de l'étape de réduction a été menée, permettant de définir les conditions de prétraitement les plus appropriées. La réduction du Co₃O₄ en CoO et en Co⁰ métallique est observée pour une température de 350°C.

Enfin, les premiers tests catalytiques ont eu pour but de valider la reproductibilité des résultats en termes de performances catalytiques et d'optimiser le protocole initialement employé, permettant entre autres un gain de temps et un contrôle de l'étape la plus délicate du protocole.

Les conditions sont donc réunies pour mener à bien l'étude de l'activation du catalyseur Fischer-Tropsch à base de cobalt en lit fixe, puisque les différentes étapes situées en amont de la réaction en conditions de synthèse Fischer-Tropsch sont maîtrisées.

Références

- [¹] G. Jacobs, J.A. Chaney, P.M. Patterson, T.K. Das, J.C. Maillot, B.H. Davis (2004), *J. Synchrotron Radiation*, 11, 414.
- [²] G. Jacobs, Y. Ji, B.H. Davis, D. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall (2007), *Appl. Catal. A*, 333, 177.
- [³] L. Guzzi, D. Bazin, I. Kovacs, L. Borko, Z. Schay, J. Lynch, P. Parent, C. Lafon, G. Stefler, Z. Koppány, I. Sajo (2002), *Top. Catal.*, 20, 129.
- [⁴] J. van de Loosdrecht, S. Barradas, E.A. Caricato, N.G. Ngwenya, P.S. Nkwanyana, M.A.S. Rawat, B.H. Sigwebela, P.J. van Berge, J.L. Visagie (2003), *Topics in Catal.*, 26, 121.
- [⁵] P.J. van Berge, S. Barradas, J. van de Loosdrecht, J.L. Visagie (2001), *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 117, 138.
- [⁶] R.L. Espinoza, J.L. Visagie, P.J. van Berge, F.H. Bolder (1998), Patent: US 5 733 839.
- [⁷] H. Karaca, P. Fongarland, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, K. Hortmann, S. Van Donk (2009), *C. R. Chimie*, 12, 668.
- [⁸] E.W. Nuffield (1966), *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley and Sons.
- [⁹] Y. Wang, C.M. Yang, W. Schmidt, B. Spliethoff, E. Bill, F. Schüth (2005), *Adv. Mater.*, 17, 53.
- [¹⁰] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz (2003), *J. Catal.*, 220, 486.
- [¹¹] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3956.
- [¹²] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, 137, 212.
- [¹³] M. Boudart (1995), *Chem. Rev.*, 95, 661.
- [¹⁴] R. Bechara, D. Balloy, J.-Y. Dauphin, J. Grimblot (1999), *Chem.Mater.*, 11, 1703.
- [¹⁵] Ø. Borg, E.A. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter, A. Holmen (2007), *Top. Catal.*, 45, 39.
- [¹⁶] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997), *J.Catal.*, 168, 16.
- [¹⁷] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann (1998), *Catal. Today*, 39, 329.
- [¹⁸] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem. B*, 105, 9805.
- [¹⁹] D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1990), *J. Phys. Chem.*, 94, 819.
- [²⁰] O. Ducreux (1999), Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [²¹] D. Song, J. Li, Q. Cai (2007), *J. Phys. Chem. C*, 111, 18970.
- [²²] G. Henrici-Olivé, S. Olivé (1976), *Angew. Chem.*, 15, 136.
- [²³] R. Oukaci, A.H. Singleton, J.G. Goodwin (1999), *Appl. Catal.*, 186, 129.
- [²⁴] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, J.L. Visagie (2001), Patent: WO 01/39882 A1, Sasol.
- [²⁵] S. Storsæter, Ø. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen (2005), *J. Catal.* 231, 405.
- [²⁶] Ø. Borg, S. Erib, E.A. Blekkan, S. Storsaeter, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen (2007), *J. Catal.*, 248, 89.

CHAPITRE IV

IDENTIFICATION DES PARAMETRES **INFLUENCANT LES PERFORMANCES** **CATALYTIQUES**

Table des matières

<u>Introduction</u>	115
<u>IV.1. Influence des conditions opératoires de test catalytique</u>	117
<u>IV.1.1. Impact de l’emballage thermique sur les performances catalytiques</u>	117
<u>IV.1.1.1. Protocole de test catalytique appliqué</u>	117
<u>IV.1.1.2. Détermination des performances catalytiques</u>	118
<u>IV.1.1.3. Caractérisations texturales du catalyseur de référence après traitement thermique sous gaz de synthèse</u>	119
<u>IV.1.1.3.1. Morphologie après simulation d’un emballage thermique à 260°C</u> ... 120	
<u>IV.1.1.3.2. Morphologie après exposition sous flux réactionnel à 340°C</u> 121	
<u>IV.1.1.4. Caractérisations structurales</u>	122
<u>IV.1.1.5. Discussion</u>	124
<u>IV.1.2. Influence de la composition du gaz entrant</u>	125
<u>IV.1.2.1. Impact du rapport H₂/CO</u>	127
<u>IV.1.2.1.1. Protocole de test catalytique appliqué</u>	127
<u>IV.1.2.1.2. Performances catalytiques en milieu réactionnel</u>	127
<u>IV.1.2.2. Effet d’un traitement sous CO pur suivi d’une exposition sous H₂ pur</u>	128
<u>IV.1.2.2.1. Protocole de test catalytique appliqué</u>	128
<u>IV.1.2.2.2. Performances catalytiques en milieu réactionnel</u>	129
<u>IV.1.2.3. Discussion</u>	130
<u>IV.1.3. Conclusion</u>	130

<u>IV.2. Influence de la nature des phases</u>	131
<u>IV.2.1. Influence de la quantité résiduelle de nitrates après calcination</u>	131
<u>IV.2.1.1. Protocole de synthèse du catalyseur modèle exempt d'espèces NO₃⁻ après calcination</u>	132
<u>IV.2.1.2. Comparaison des performances catalytiques</u>	132
<u>IV.2.2. Etude de l'influence de la présence de composés mixtes métal / support dans la structure catalytique</u>	133
<u>IV.2.2.1. Etude préliminaire portant sur un catalyseur modèle calciné à 500°C</u>	134
<u>IV.2.2.1.1. Synthèse et caractérisation du catalyseur de l'étude</u>	134
<u>IV.2.2.1.2. Performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch</u> .	137
<u>IV.2.2.1.3. Discussion</u>	137
<u>IV.2.2.2. Performances de catalyseurs modèles comportant une fraction aluminate de cobalt</u>	138
<u>IV.2.2.2.1. Synthèse des différents catalyseurs</u>	138
<u>IV.2.2.2.2. Détermination des performances catalytiques</u>	142
<u>IV.2.2.2.3. Discussion</u>	143
<u>IV.2.3. Etude de l'impact de la taille des particules</u>	145
<u>IV.2.3.1. Synthèse et caractérisation d'un catalyseur modèle présentant une faible taille de particules</u>	147
<u>IV.2.3.2. Détermination des performances catalytiques</u>	151
<u>IV.2.3.3. Discussion</u>	151
<u>IV.2.4. Conclusion</u>	152
<u>Conclusion</u>	154

Introduction

Les performances des catalyseurs Fischer-Tropsch dépendent du protocole d'activation.

L'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch est composée de deux étapes essentielles et pour le moins délicates du procédé :

- Le prétraitement réducteur, qui permet d'obtenir les phases métalliques actives pour la synthèse Fischer-Tropsch,
- La mise en régime du catalyseur avec introduction du gaz de synthèse.

De plus, le catalyseur peut se désactiver au cours de la réaction.

De nombreux travaux ont mis en évidence l'influence de l'activation et de la désactivation tant sur les performances catalytiques en termes d'activité et de sélectivités que sur la structure du catalyseur susceptible de subir des modifications considérables.

De fait, l'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de parvenir à identifier l'impact des paramètres d'activation et de réaction sur les performances catalytiques (la sélectivité en méthane, le rendement en hydrocarbures lourds...) qu'ils soient liés aux paramètres opératoires et/ou à la structure du catalyseur. La procédure employée est présentée figure 1.

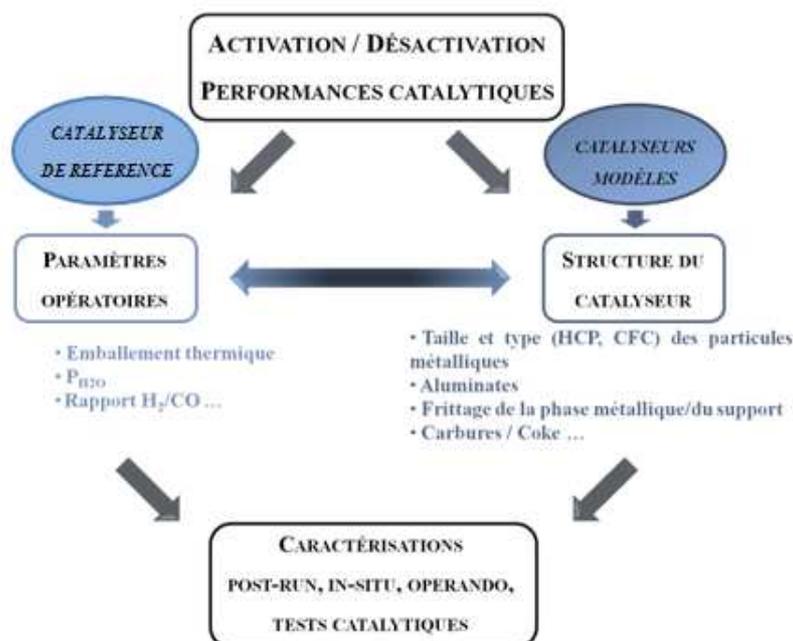


Figure 1: Présentation des grands axes de l'étude et méthodologie employée

Elle est constituée de deux grands axes :

- Une étude menée sur le catalyseur de référence permettant de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur les performances catalytiques en conditions de réaction Fischer-Tropsch,
- Une étude de la réactivité de catalyseurs modèles de composition variable, en vue d'identifier l'impact de paramètres structuraux, suivant le protocole de test catalytique de référence établi (cf. chapitre III - § III.3.5.2.).

Le premier axe d'étude vise plus précisément l'identification de :

- L'effet de la température selon une simulation d'emballement thermique,
- L'influence de la composition du gaz de synthèse (rapport molaire H₂/CO variable).

La seconde partie des travaux porte quant à elle sur l'impact de la nature des phases et se base sur des catalyseurs modèles présentant:

- Une décomposition totale du précurseur de cobalt à l'inverse du catalyseur de référence (cf. chapitre III - § III.2.1.),
- Des composés mixtes métal/support de type aluminates de cobalt,
- Une faible taille de particules par rapport au catalyseur de référence.

Nous verrons qu'en parallèle ces travaux impliquent l'étude de l'effet de la pression partielle d'eau (qui augmente avec la conversion de CO à haute température), du frittage de la phase métallique et du support (notamment favorisé à haute température), du type de particules de cobalt métallique (HCP et CFC) et de la formation de carbures de cobalt Co₂C (lors de traitement avec une forte proportion de CO dans le milieu réactionnel) (cf. chapitre V).

L'intégralité de ces travaux est réalisée suivant des tests catalytiques en réacteur lit fixe et des caractérisations *ex situ* (TPR, DRX, Microscopie Electronique...) avant et après test.

IV.1. Influence des conditions opératoires de test catalytique

L'étude présentée dans ce paragraphe traite de l'influence des paramètres opératoires sur les performances du catalyseur de référence lors de l'activation et en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

La mise en régime est une étape particulièrement complexe du protocole de test catalytique, essentiellement du fait des risques d'emballement thermique liés à la forte exothermicité de la réaction. La montée en température est le principal facteur mis en cause. Ainsi la première partie de ces travaux a pour objectif d'étudier l'effet de la température suivant un emballement thermique contrôlé.

Par ailleurs, l'influence du rapport molaire H_2/CO fait l'objet de la seconde partie de cette étude. L'idée est essentiellement de déterminer l'impact de la présence du CO en milieu réactionnel sur la structure des catalyseurs et leurs performances catalytiques.

IV.1.1. Impact de l'emballement thermique sur les performances catalytiques

Lors d'un des premiers essais de test catalytique, une forte et rapide augmentation de la température jusqu'à 260°C a été constatée durant la mise en régime. Les performances catalytiques s'en sont trouvées affectées avec notamment une augmentation irréversible de la méthanation d'environ 40%. Afin de déterminer l'origine de cette désactivation deux tests ont été réalisés à haute température (260°C et 340°C), afin de simuler l'emballement du réacteur.

IV.1.1.1. Protocole de test catalytique appliqué

Les conditions standards du test de référence sont tout d'abord appliquées jusqu'à l'atteinte du régime permanent. Suite à cela, le catalyseur est exposé durant 72 heures à une température de 260°C pour le premier test ou 340°C pour le second. La température est ensuite ramenée à 220°C et le débit d'entrée ajusté pour être à isoconversion. Le protocole de test appliqué après réduction est schématisé figure 2, avec une durée totale d'environ 300 à 350 heures.

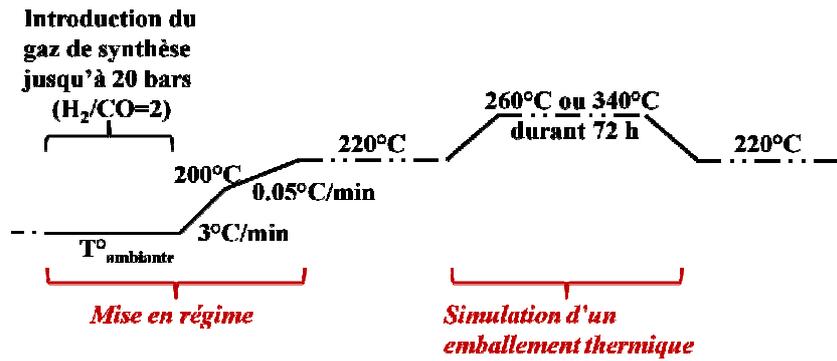


Figure 2: Protocole du test catalytique avec emballement thermique contrôlé

IV.1.1.2. Détermination des performances catalytiques

Les données catalytiques sont présentées tableau 1. Dans le cas du premier test, la conversion de CO en régime permanent à 220°C est de 39% et la sélectivité molaire en méthane de 7.5%. Lors du traitement thermique à 260°C sous mélange réactionnel, ces valeurs augmentent à 93% pour la conversion de CO et à 17.6% pour la sélectivité en méthane.

Le retour à 220°C met en évidence une forte désactivation du catalyseur, le débit entrant de gaz de synthèse devant être réduit de moitié pour atteindre une conversion de 22% de CO.

Lors du test catalytique avec traitement thermique à 340°C , ces mêmes phénomènes ont été observés et amplifiés du fait des conditions réactionnelles plus sévères appliquées.

Dans les conditions standards, en régime permanent, les performances catalytiques en termes de conversion de CO moyenne et de sélectivité molaire en méthane sont de 40% et de 8% respectivement.

Durant le palier à 340°C , la conversion de CO augmente jusqu'à atteindre 100% puis diminue de manière continue jusqu'à 91%. La sélectivité en CH_4 augmente quant à elle jusqu'à 57%. De plus, une forte activité pour la réaction de Water Gas Shift est observée avec une sélectivité en CO_2 de l'ordre de 20 à 25%.

Au point retour (220°C), l'activité WGS ne s'est pas maintenue, mais le catalyseur se trouve fortement désactivé (d'un facteur 4 environ).

En conclusion, plus la température appliquée est élevée, plus le catalyseur perd en performances. Ces résultats reportés tableau 1, traduisent de manière générale une désactivation manifeste et une forte augmentation de la méthanation, après traitement thermique sous flux réactionnel.

Test catalytique	Protocole	T°C	GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{cata})	X _{COmoy} (%)	S _{CH₄} (%)	Productivités (g/h/g _{cata})		Commentaires
						CH ₄	C ₅₊	
Test de référence	Conditions standards	220	14000	39 (±3%)	7.9 (±2%)	0.08	0.7	(cf. chapitre III)
Simulation d'un emballage thermique à 260°C	Conditions standards	220	14000	39 (±3%)	7.5 (±2%)	0.079	0.69	Reproductibilité des résultats par rapport au test de référence
	Traitement thermique	260		93 (±5%)	17.6 (±3%)	0.449	0.08	
	Retour à 220°C	220	7000	15 (±1%)	8.8 (±1%)	0.09	0.054	Désactivation importante et Augmentation de la méthanation
	Retour à isoconversion			29 (±1.6%)	12.2 (±0.5%)	0.053	0.211	
Simulation d'un emballage thermique à 340°C	Conditions standards	220	14000	40 (±4%)	8 (±1%)	0.09	0.7	Reproductibilité des résultats par rapport au test de référence
	Traitement thermique	340		100 à 91 (±3%)	57 (±3%)	1.56	0.05	
	Retour à 220°C	220	3500	11 (±1%)	29 (±3%)	0.06	0.29	Désactivation importante Augmentation de la méthanation
	Retour à isoconversion			47 (±0.5%)	19 (±0.3%)	0.06	0.27	

Tableau 1: Bilan des tests catalytiques portant sur l'effet d'un emballage thermique contrôlé

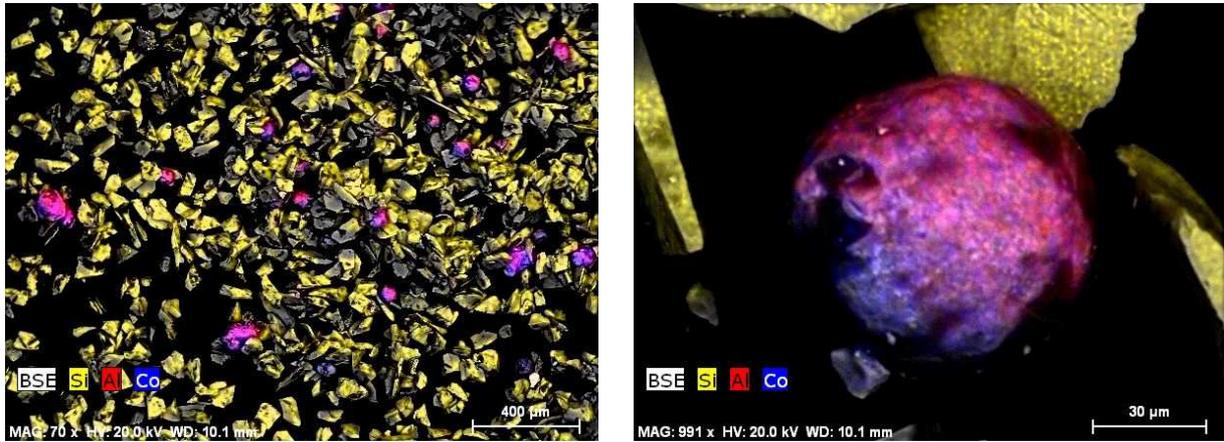
IV.1.1.3. Caractérisations texturales du catalyseur de référence après traitement thermique sous gaz de synthèse

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage permettent d'observer l'impact des conditions sévères de température sur la morphologie du catalyseur.

Afin d'établir cette corrélation et de permettre la comparaison, les caractéristiques texturales du catalyseur de référence sont présentées (figure 3 et 4). Après test dans les conditions standards (P= 20 bars, T= 220°C, H₂/CO= 2, GHSV= 14000 NL.h⁻¹/g_{cata}), nous rappelons que le catalyseur est dilué dans du SiC (75 μm) et que cet ensemble est enrobé par la cire produite lors de la réaction.

Les micrographes suivants présentent une vue générale du lit catalytique avec dispersion des grains de catalyseur dans le diluant (SiC) (figure 3) ainsi que l'aspect d'un grain de catalyseur (figure 4) mettant en évidence une répartition du cobalt homogène sur les grains. De manière

générale, aucune modification de la structure des grains du catalyseur de référence n'est observée dans les conditions standards de test.



Figures 3 et 4: Lit catalytique et structure d'un grain après test dans les conditions standards

IV.1.1.3.1. Morphologie après simulation d'un emballage thermique à 260°C

L'étude effectuée sur le catalyseur ayant subi un traitement thermique à 260°C sous flux de gaz de synthèse présente quelques particularités.

Le micrographe du lit catalytique (figure 5) met en évidence une hétérogénéité intergranulaire apparente due à la présence d'agglomérats de cobalt non supportés.

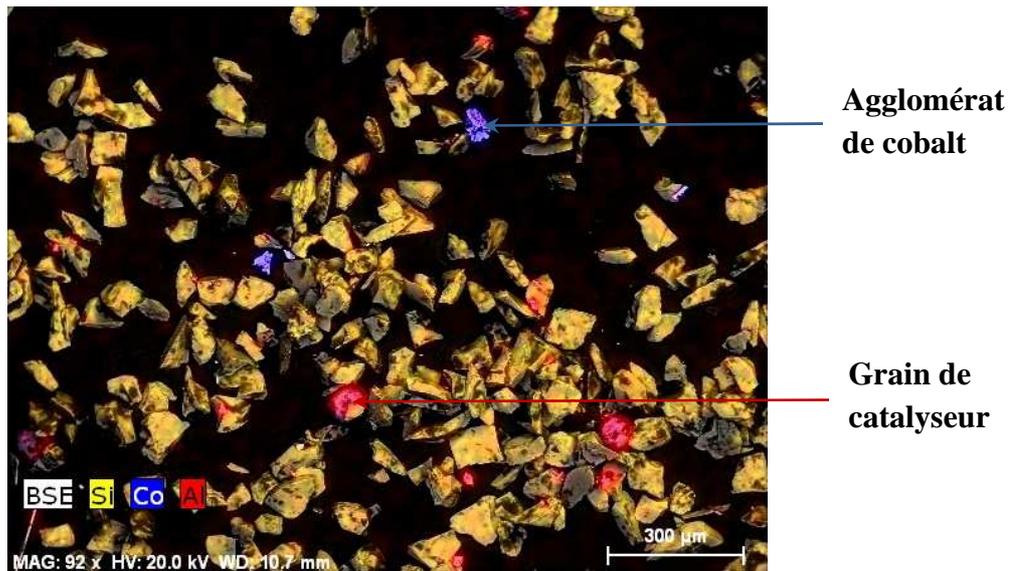
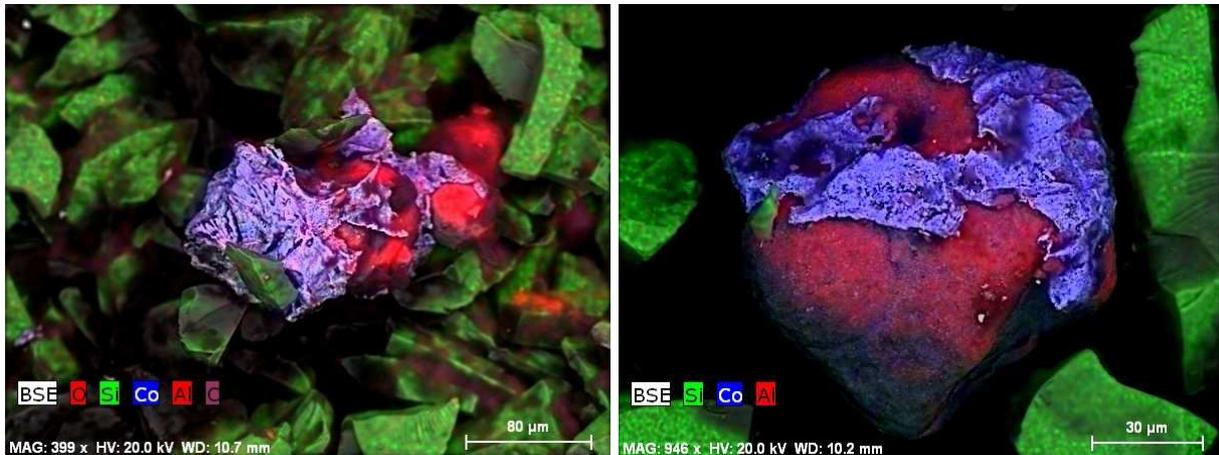


Figure 5: Hétérogénéité intergranulaire apparente du lit catalytique après simulation d'un emballage thermique à 260°C

A l'échelle du grain de catalyseur, le cobalt semble « se détacher » de l'alumine (figures 6 et 7), permettant d'expliquer la présence d'agglomérats de cobalt dans le lit catalytique.



Figures 6 et 7: Grains de catalyseur après traitement thermique à 260°C sous flux réactionnel

IV.1.1.3.2. Morphologie après exposition sous flux réactionnel à 340°C

Le traitement thermique à 340°C sous flux réactionnel présente des conséquences accrues sur la morphologie du catalyseur de référence.

Les clichés de microscopie réalisés après test mettent en évidence une dégradation importante du lit catalytique avec des grains brisés (figure 8) et la présence d'agglomérats (figures 9 et 10) allant jusqu'à 500µm, traduisant un frittage du support.

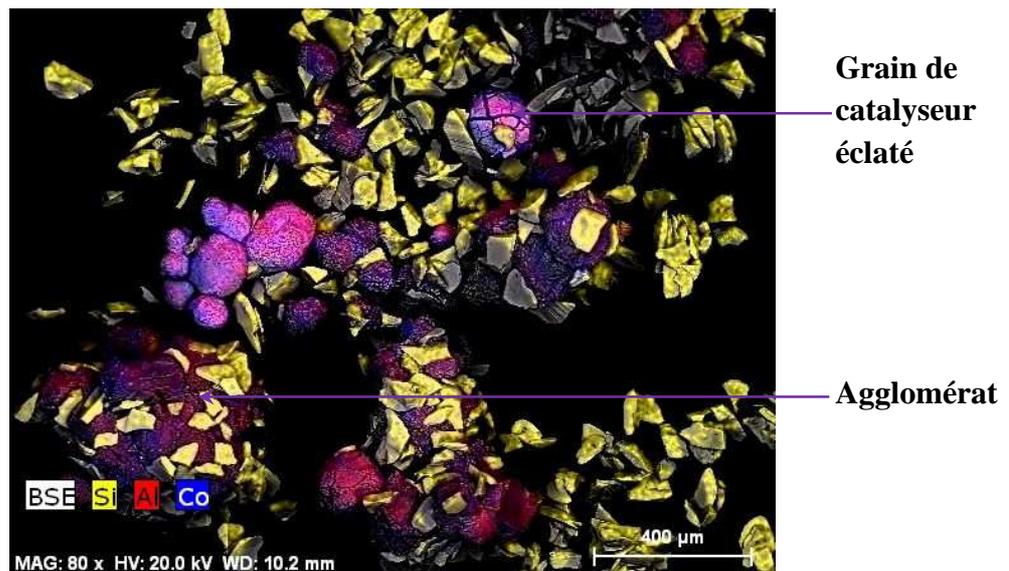
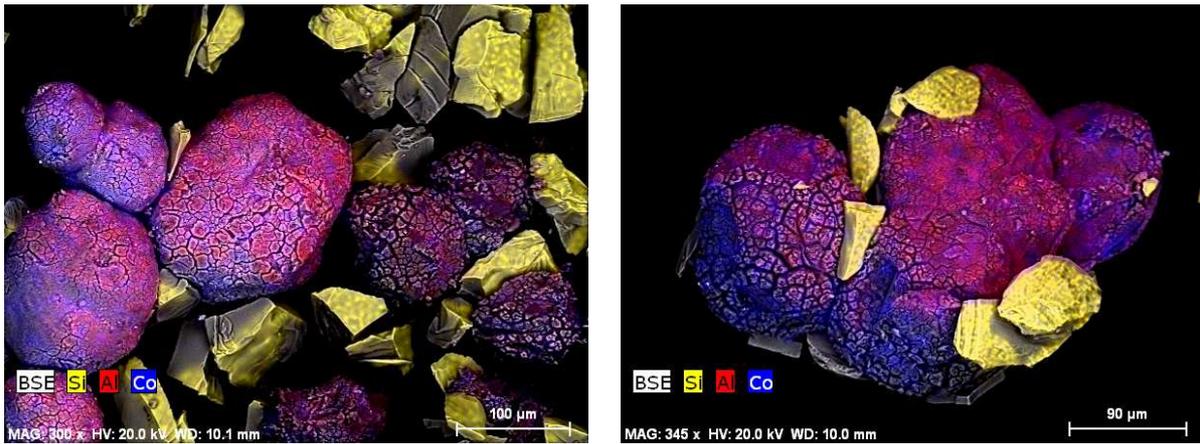


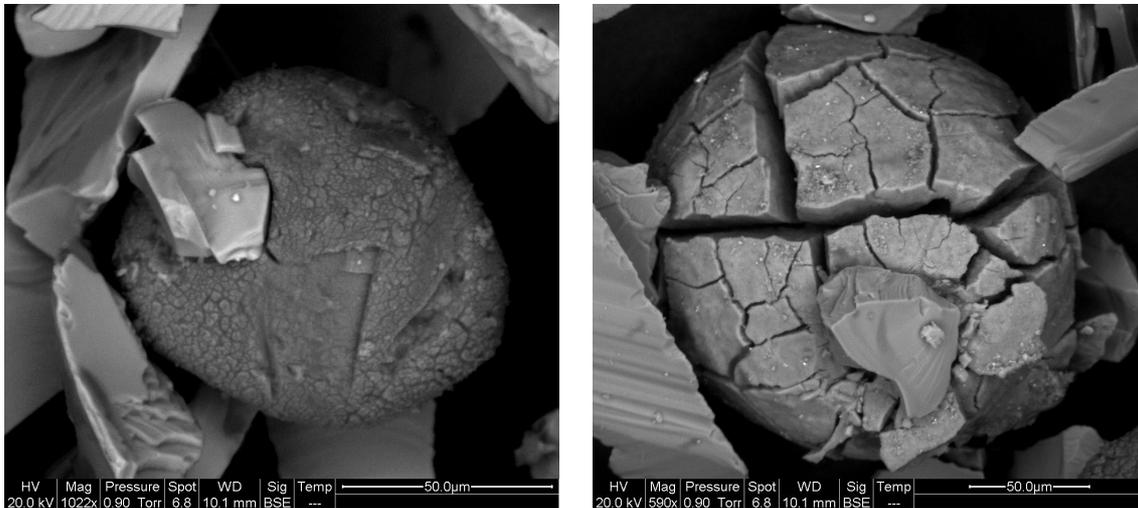
Figure 8: Hétérogénéité apparente du lit catalytique après simulation d'un emballage thermique à 340°C



Figures 9 et 10: Aspect des grains de catalyseur et formation d'agglomérats après test avec exposition sous gaz de synthèse à 340°C

Les micrographes suivants (figures 11 et 12) permettent d'observer l'impact de la simulation d'un emballage thermique à 340°C sur la morphologie du catalyseur de référence, à l'échelle du grain.

La surface des grains présente des fêlures plus ou moins importantes allant jusqu'à l'éclatement de certains d'entre eux (figure 12).



Figures 11 et 12: Grains de catalyseur après test avec simulation d'un emballage thermique à 340°C

IV.1.1.4. Caractérisations structurales

En vue de permettre la comparaison d'un point de vue structural, une des diverses zones cartographiées par STEM-EELS du catalyseur de référence après test dans les conditions standards de synthèse Fischer-Tropsch est présentée (figures 13.a. à f.). Ces caractérisations

n'exposant pas de correspondance entre les spectres images du cobalt (d.), de l'oxygène (e.) et du prépic de l'oxygène (f.) caractéristique de l'espèce Co_3O_4 , nous pouvons en conclure que les particules de cobalt observées sont sous forme métallique et que l'échantillon se trouve donc essentiellement sous forme réduite après test. En effet, la figure 13.c. met en évidence la présence d'hydrocarbures solides (cire) enrobant l'échantillon, devant ainsi le préserver de toute atmosphère oxydante susceptible de modifier les caractéristiques structurales du catalyseur. Néanmoins, du fait du délai entre le test catalytique et la caractérisation par microscopie, nous souhaitons rester prudents à ce sujet.

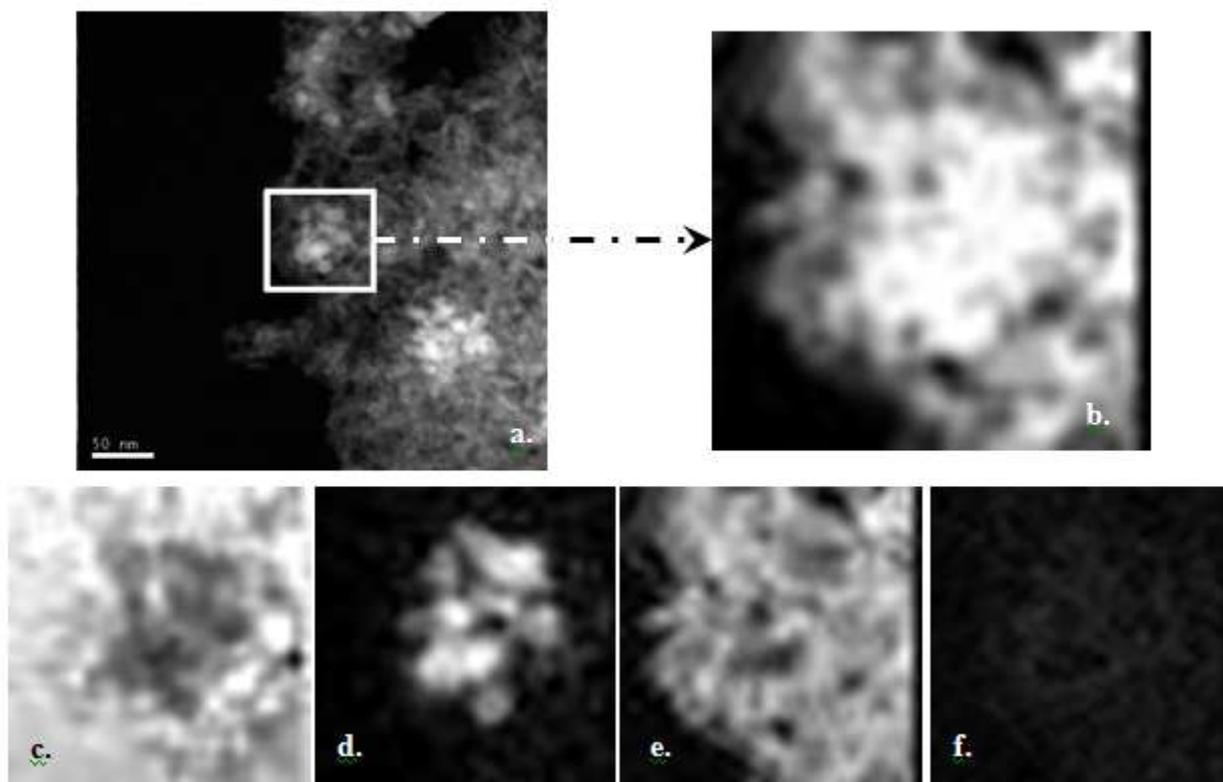


Figure 13: Cliché général (a) et spectres images correspondants à la zone d'étude HAADF (b) et EELS du carbone (c), du cobalt (d), de l'oxygène (e) et du prépic de l'oxygène (f) du catalyseur de référence après test catalytique dans les conditions standards

Dans le cas du catalyseur ayant subi un traitement thermique à 340°C , les figures 14 (c. à f.) présentent les spectres image correspondants à la zone d'étude (figure 14.b.) représentative de l'échantillon.

Qualitativement, les particules de cobalt sembleraient sensiblement plus importantes en taille qu'avant test (figure 14.b.). Ces observations sont en accord avec l'agglomération de la phase métallique constatée par MEB (figures 6 et 7). Nous ne présentons pas ici de données

quantitatives sur l'augmentation de la taille de particules, car l'analyse quantitative nécessitera l'évaluation d'un nombre plus grand des particules (>300).

Par ailleurs, une corrélation entre les spectres images du cobalt (d), de l'oxygène (e) et du prépic de l'oxygène (f.) est constatée sur le pourtour des particules. De ce fait, les clichés mettraient en évidence une réoxydation de surface des cristallites de cobalt métallique.

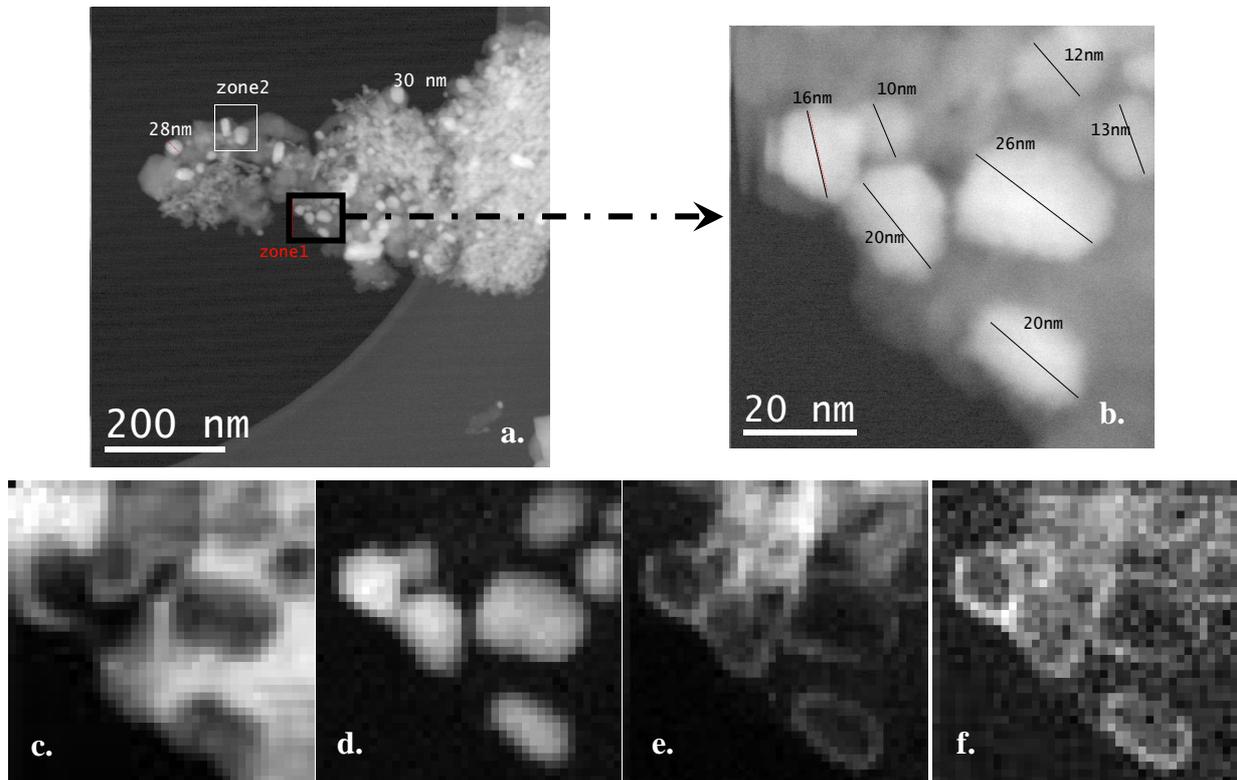


Figure 14: Cliché général (a) et spectres images correspondants à la zone d'étude HAADF (b) et EELS du carbone (c), du cobalt (d), de l'oxygène (e) et du prépic de l'oxygène (f) du catalyseur de référence après test catalytique avec traitement thermique sous gaz de synthèse à 340°C

IV.1.1.5. Discussion

L'étude de l'impact de l'emballement thermique a mis en évidence une forte désactivation ainsi que des modifications texturales et structurales importantes du catalyseur. Nous avons effectivement constaté les phénomènes suivants:

- Baisse de la conversion de CO et augmentation de la méthanation (tests catalytiques),
- Frittage du support : présence d'agglomérats dans le lit catalytique (MEB),
- Frittage de la phase active :
 - Détection d'agglomérats de cobalt non supportés et migration de la phase métallique à la surface des grains (MEB)

- Augmentation de la taille des particules supposée (STEM-EELS),
 - Réoxydation de surface des particules métalliques probable (STEM-EELS).

Or, nous avons observé que la structure des grains du catalyseur de référence n'était pas altérée après test dans les conditions standards à 220°C (figure 3).

De fait, le prétraitement réducteur sous H₂ commun à tous les tests catalytiques réalisés, étant effectué à 350°C, permet d'établir une comparaison. Cette température est en effet proche de celle du traitement thermique à 340°C exposé ici.

La nature du gaz entrant, et plus particulièrement la proportion de CO conjugué avec les conséquences thermiques aurait un impact sur les performances catalytiques, la structure et la texture du catalyseur.

Lors de l'exposition sous gaz de synthèse à haute température, le catalyseur de référence présente une très nette augmentation de la conversion de CO, induisant une augmentation de la pression partielle d'eau dans le lit catalytique. Comme de nombreux travaux ^[1-10] exposés dans la littérature le suggèrent, nous supposons que la présence d'eau et la température élevée sont à l'origine de la réoxydation de surface des particules supposée. Néanmoins, la forte pression partielle d'eau peut engendrer la désactivation du catalyseur suivant trois types de phénomènes menant à la diminution du nombre de sites actifs: le frittage ^[11-13], la formation d'aluminate de cobalt ^[11-13] (espèces inactives en synthèse Fischer-Tropsch), et la réoxydation ^[1-10, 12, 14-17]. Ce type de phénomènes survient dans une plus ou moins grande proportion essentiellement fonction de la quantité d'eau ^[2] et de la nature du catalyseur ^[18] (nature du support, type de promoteur, taille des particules etc...).

En vue de dissocier les conséquences de la température, de la présence de CO et de la pression partielle d'eau en milieu réactionnel, sur le catalyseur de référence et ses performances en conditions de synthèse Fischer-Tropsch, nous envisageons une étude paramétrique qui consistera à :

- Faire varier le rapport H₂/CO à 220°C.
- Réaliser un test catalytique avec ajout d'eau (cf. chapitre V).

IV.1.2. Influence de la composition du gaz entrant

La valeur du rapport molaire H₂/CO fait l'objet de certains travaux exposés dans la littérature ^[19-22]. Il est connu que ce ratio pourrait varier de manière radiale dans le lit catalytique mais

également à l'intérieur des pores du catalyseur, remplis par les hydrocarbures liquides produits lors de la réaction ^[21]. Ceci suggère que les catalyseurs industriels travaillent selon une large gamme de rapports molaires H₂/CO.

Les études réalisées sur des catalyseurs de type Co/SiO₂ ^[19] et Co/ Al₂O₃ ^[20] observées dans la littérature montrent de manière générale que la sélectivité en C₅₊ augmente avec la diminution du rapport H₂/CO. En particulier, la réduction de la teneur en hydrogène dans le débit entrant entraîne une diminution de la sélectivité en CH₄ et une augmentation de la sélectivité en C₅₊. La sélectivité accrue en hydrocarbures lourds pour les rapports H₂/CO faibles (H₂/CO < 1.5) est communément acceptée ^[23-24], mais est en réalité due à une sélectivité réduite en CH₄.

En effet, plus le ratio H₂/CO est important, plus les performances catalytiques observées, en termes de conversion de CO augmentent ^[19-20, 22]. Néanmoins, cette amélioration est accompagnée d'une désactivation du catalyseur ^[19, 22] et d'une orientation des sélectivités en faveur des hydrocarbures légers. Il a été observé que la désactivation augmente avec le rapport H₂/CO et la conversion de CO. Cette désactivation est généralement attribuée aux effets de l'eau ^[19] (notamment à l'origine de la formation de composés mixtes cobalt/support ^[22], à l'oxydation des particules ^[19] ...), mais peut être due à d'autres phénomènes survenant dans des conditions réactionnelles standards (frittage de la phase métallique ^[25-28], formation de coke ^[29-30], carburisation ^[31-33] ...).

Néanmoins, la désactivation observée peut dans certains cas être réversible. Ainsi, divers travaux traitent de la régénération du catalyseur en vue de recouvrer le système d'origine et les performances catalytiques initiales.

Par exemple, même à fort taux d'hydrogène (H₂/CO = 9), dans le cas de catalyseurs de type Co/Al₂O₃ et Co/TiO₂, il a été constaté par DRX *in situ*, l'apparition d'espèces carbure de cobalt en milieu réactionnel ^[34-35]. La formation de la phase Co₂C serait essentiellement due à la présence de CO. En effet, plus cette teneur est importante, plus ces espèces sont omniprésentes. Il a été montré que suite à la formation de ces espèces par traitement thermique sous CO pur, les catalyseurs ne présentent plus d'activité catalytique notable en synthèse Fischer-Tropsch ^[31-35]. Il a également été montré que la carburisation des catalyseurs Fischer-Tropsch est un phénomène réversible, et que l'activité catalytique des catalyseurs carburisés peut être restaurée par un traitement sous hydrogène.

Le ratio H_2/CO et par voie de conséquence, la proportion de CO en milieu réactionnel semble donc influencer sur les performances catalytiques. Dans le cas présent, nous cherchons à déterminer l'impact d'un prétraitement avec un faible rapport H_2/CO (deux tests catalytiques : (1) $H_2/CO = 1$ et (2) sous CO pur) sur le système de référence et ses performances catalytiques. L'effet d'un traitement thermique sous hydrogène suite à des conditions réactionnelles sévères (prétraitement sous CO pur) sera ensuite étudié.

IV.1.2.1. Impact du rapport H_2/CO

IV.1.2.1.1. Protocole de test catalytique appliqué

Lors de ce test de réactivité, un prétraitement à isodébit est réalisé avec un rapport H_2/CO égal à 1. Après plusieurs jours en régime permanent, le rapport molaire est réajusté à 2 (figure 15).

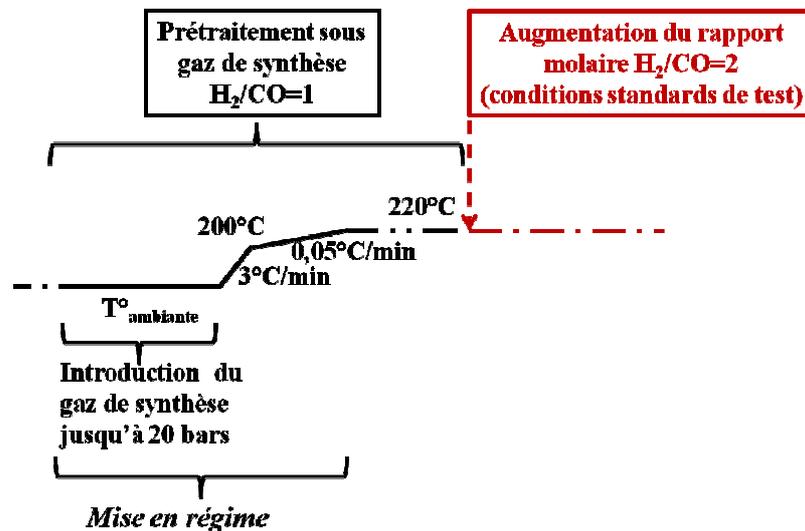


Figure 15: Protocole de test catalytique avec prétraitement sous gaz de synthèse ($H_2/CO=1$)

IV.1.2.1.2. Performances catalytiques en milieu réactionnel

Les performances catalytiques observées sont présentées et comparées à celles obtenues dans les conditions de test catalytique de référence avec un rapport de 2 (tableau 2). L'exposition du catalyseur sous gaz de synthèse avec un rapport $H_2/CO=1$ conduit à une faible désactivation. L'augmentation du rapport H_2/CO de 1 à 2 est à l'origine de l'augmentation de la conversion de CO de 22% à 33% et influe sur la distribution des effluents, favorisant la productivité de diesel par rapport à celle de la cire, en comparaison au test de référence.

	GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{cata})	H ₂ /CO	X _{COmoy} (%)	S _{CH₄} (%)	Productivités (g/h/g _{cata})	
					CH ₄	C ₅₊
Test de référence (conditions standards)		2	39 (±3%)	7.9 (±2%)	0.08	0.7
Test avec rapport molaire H ₂ /CO variable	14000	1	22 (±3%)	5 (±2%)	0.03	0.41
		2	33 (±0.4%)	8 (±0.2%)	0.08	0.5

Tableau 2: Comparaison des performances catalytiques du catalyseur de référence dans les conditions standards de test et pour un rapport H₂/CO variable

IV.1.2.2. Effet d'un traitement sous CO pur suivi d'une exposition sous H₂ pur

IV.1.2.2.1. Protocole de test catalytique appliqué

Ce test catalytique est tout d'abord mené dans les conditions standards de test catalytique (rapport molaire entrant H₂/CO de 2, GHSV de 14000 NL.h⁻¹/g_{cata}, T°C de 220°C et pression totale de 20 bars).

Suite à cela, le catalyseur est soumis à un environnement comportant uniquement du CO durant 24h, puis réexposé sous gaz de synthèse.

Un traitement sous H₂ pur est alors appliqué durant 24h et le catalyseur est de nouveau exposé sous flux réactionnel en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Le mode opératoire employé est schématisé figure 16.

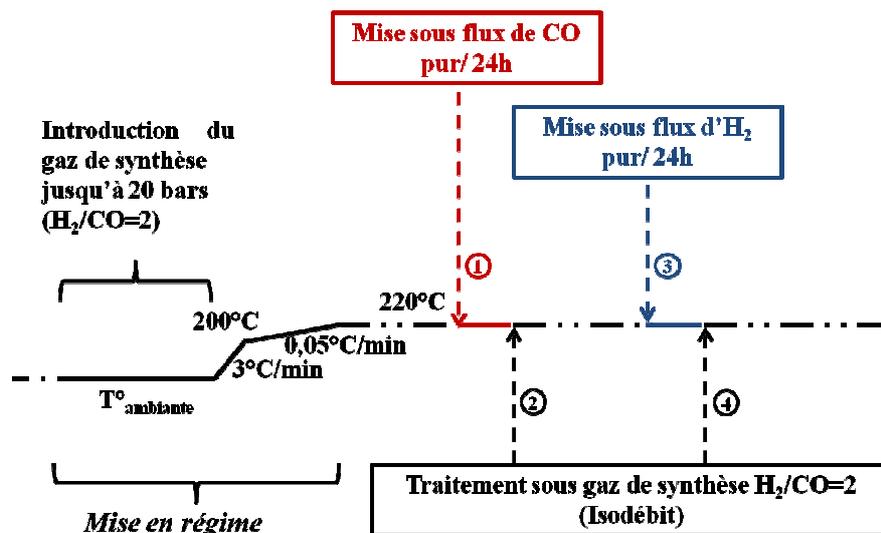


Figure 16: Protocole de test catalytique appliqué

IV.1.2.2.2. Performances catalytiques en milieu réactionnel

Les performances catalytiques en conditions standards de synthèse Fischer-Tropsch sont identiques à celles obtenues lors du test de référence (tableau 3), permettant de valider la reproductibilité du test.

Suite au traitement sous CO pur et lors de la remise sous gaz de synthèse, la conversion en CO observée est nulle, et les performances catalytiques, notamment la sélectivité en C₅₊ s'en trouvent par conséquent fortement affectées (aucune production d'hydrocarbures) (tableau 3). Le catalyseur est donc totalement désactivé.

Après le traitement à 220°C sous H₂ pur de 24h et dès que le catalyseur est de nouveau exposé sous flux réactionnel, nous observons un début d'augmentation de la température, significatif d'une réactivation du catalyseur. Nous avons agi en conséquence sur les paramètres de chauffe du four pour éviter un emballement thermique et maintenir la température interne du lit catalytique à 220°C. Le catalyseur présente alors de meilleures performances catalytiques en comparaison à celles du test de référence (tableau 3). La conversion moyenne de CO observée est alors de 62.5% tandis que la sélectivité molaire en CH₄ est similaire avant et après les divers traitements, avec une moyenne de 8.6%. Cependant, la productivité en méthane est deux fois plus importante, avec 0.157 g/h/g_{cata} contre 0.08 g/h/g_{cata} pour le test de référence.

	GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{cata})	H ₂ /CO	X _{COmoy} (%)	S _{CH₄} (%)	Productivités (en g/h/g _{cata})		Commentaires
					CH ₄	C ₅₊	
Test de référence		2:1	39 (±3%)	7.9 (±2%)	0.08	0.7	-
		2:1	40 (±1%)	8 (±3%)	0.09	0.7	Reproductibilité des résultats
Test avec rapport H ₂ /CO variable	14000	CO pur	-	-	-	-	Désactivation totale du catalyseur
		2:1	0	0	0	0	
		H ₂ pur	-	-	-	-	Régénération du catalyseur et augmentation des performances catalytiques
		2:1	62.5 (±0.9%)	8.6 (±0.2%)	0.157	1.03	

Tableau 3: Performances catalytiques du catalyseur après traitement sous H₂ pur et comparaison avec le test de référence

IV.1.2.3. Discussion

L'étude de l'influence du rapport H_2/CO et plus spécifiquement celle de l'effet de la présence du monoxyde de carbone en milieu réactionnel a mis en évidence une baisse d'activité (cas du prétraitement avec $H_2/CO = 1$) voire même une désactivation totale (cas du prétraitement sous CO pur) du système catalytique de référence.

D'après les travaux exposés dans la littérature ^[31-35], ce phénomène pourrait être expliqué par la transformation quasi complète du cobalt métallique en carbures de cobalt, engendrée par la mise en contact du catalyseur sous flux de CO pur.

Notamment, les travaux de Ducreux et al. ^[34-35] sur l'effet de prétraitements sous CO pur puis H_2 pur sur des catalyseurs de type Co/Al_2O_3 en chambre de réaction DRX, ont mis en évidence la présence des deux phases de cobalt métallique HCP et CFC. Ils observent majoritairement la phase CFC après l'étape de réduction, tandis que suite aux traitements consécutifs sous CO pur puis H_2 pur, le phénomène est inversé en faveur de la phase HCP. Ils constatent de même une augmentation des performances catalytiques, suggérant que la phase hexagonale est plus active que la phase cubique en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Bien que nous restons limités par les méthodes d'analyse, ces travaux sont en accord avec notre étude et nous laisse donc supposer qu'il y aurait une restructuration de la phase active du catalyseur de référence au cours du procédé appliqué.

IV.1.3. Conclusion

Nous avons étudiés dans ce paragraphe, l'influence de certains des paramètres majeurs de la mise en régime du procédé Fischer-Tropsch sur le catalyseur de référence 25%Co-0.1%Pt/ Al_2O_3 . Nous avons cherché à déterminer :

- L'effet de la température, par simulation d'emballement thermique contrôlé,
- L'influence du rapport molaire H_2/CO , et plus particulièrement celle de la proportion de CO en milieu réactionnel.

Dans les deux cas, une baisse de l'activité catalytique est observée. En réalité, cette étude nous a finalement amenés à penser qu'une modification structurale du catalyseur de référence est à l'origine de cette désactivation totale ou partielle, puisque cette dernière est probablement liée à la formation de différentes espèces inactives en synthèse Fischer-Tropsch, telles que la phase aluminate de cobalt, les espèces de cobalt oxyde (par une

réoxydation de surface), le coke, la phase carbure de cobalt (formée en présence de CO) ou encore au frittage du cobalt que nous avons pu observer par MEB. Ceci nous a conduits à étudier l'influence de la nature des phases sur les performances catalytiques.

IV.2. Influence de la nature des phases

En vue d'identifier l'influence de la nature des phases observées ou supposées lors de nos travaux sur les performances catalytiques, divers catalyseurs modèles ont été synthétisés afin de répondre aux trois axes d'étude suivants:

- L'impact du type de décomposition du précurseur de cobalt,
- L'influence de la présence de composés mixtes cobalt/support,
- L'effet de la taille des particules du cobalt métallique.

IV.2.1. Influence de la quantité résiduelle de nitrates après calcination

L'étude préliminaire par TPR (cf. chapitre III - § III.2.1.) sur la réductibilité du catalyseur de référence avait mis en évidence un dédoublement du pic de réduction situé à 225°C (figure 17). La première composante a été attribuée à la présence d'espèces résiduelles de type NO_3^- , résultant d'une décomposition partielle du précurseur de cobalt lors de la calcination à 300°C, confirmée par suivi de composés azotés par spectrométrie de masse ^[36]. L'éventuelle influence de la nature de la décomposition du nitrate de cobalt (totale ou partielle) sur les performances catalytiques a donc été étudiée à partir d'un catalyseur modèle.

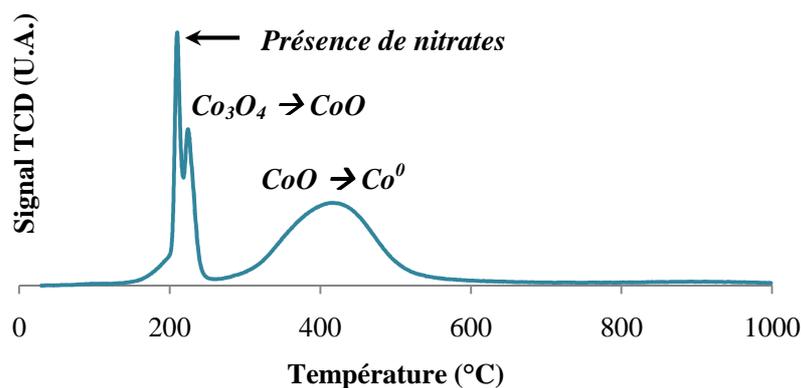


Figure 17: Profil de réduction du catalyseur de référence
(Conditions des analyses TPR: de T° ambiante à 1000°C, 5°C/min)

IV.2.1.1. Protocole de synthèse du catalyseur modèle exempt d'espèces NO_3^- après calcination

Le catalyseur modèle de composition 25% Co-0.1% Pt/ Al_2O_3 employé pour ce test a été synthétisé suivant le même protocole en deux étapes d'imprégnation/séchage/maturation et calcination que celui utilisé pour le catalyseur de référence. La seule différence réside dans l'étape de calcination. En vue de parvenir à la décomposition totale du précurseur de cobalt, le palier à 300°C est de 20 heures au lieu de 10 heures (figure 18).

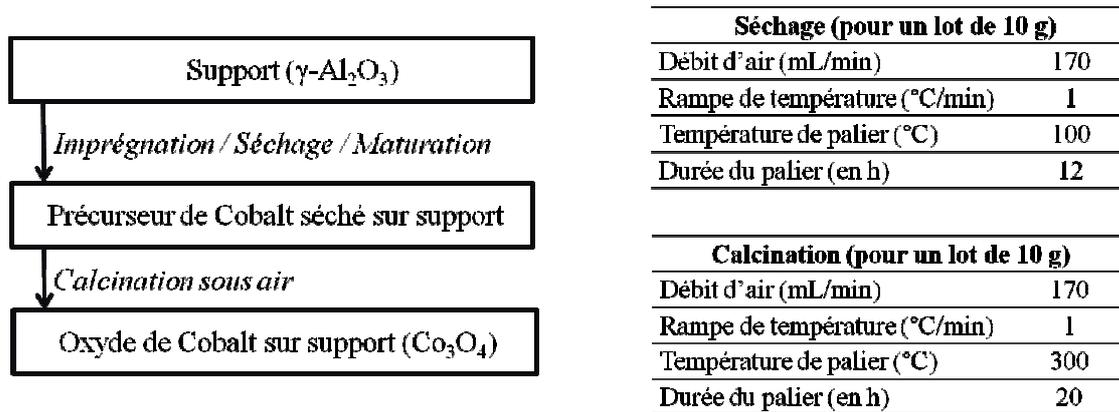


Figure 18: Conditions opératoires et protocole de synthèse du catalyseur modèle 25% Co-0.1% Pt/ Al_2O_3

IV.2.1.2. Comparaison des performances catalytiques

Le test de ce catalyseur modèle en conditions de synthèse Fischer-Tropsch met en évidence des performances catalytiques identiques à celles du catalyseur de référence (tableau 4). Le paramètre étudié ici n'a en définitive aucune conséquence sur l'activité catalytique, l'espèce observée par TPR à 220°C due à une décomposition partielle du précurseur de cobalt et à la présence de nitrates disparaissant lors du prétraitement réducteur.

	$X_{\text{CO moy}}$ (%)	S_{CH_4} (%)	Productivités (g/h/g _{cata})	
			en CH_4	en C_{5+}
Catalyseur de référence	39 (±3%)	7.9 (±2%)	0.08	0.7
Catalyseur exempt d'espèces NO_3^-	40 (±0.9%)	8 (±1%)	0.09	0.69

Tableau 4: Comparaison des performances catalytiques en régime permanent

IV.2.2. Etude de l'influence de la présence de composés mixtes métal / support dans la structure catalytique

L'axe d'étude traité ici porte sur les conséquences de la présence de composés mixtes formés entre le cobalt et le support aluminique dans la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch. Ces composés sont évoqués dans de nombreux travaux ^[4, 37-44] comme étant inactifs en conditions de réaction Fischer-Tropsch, et par conséquent à l'origine d'une diminution de la réductibilité et de la désactivation du catalyseur.

Dans le cas d'un traitement thermique sous air à température élevée (> 350 ° C), il est en effet possible d'observer un phénomène de diffusion des ions de cobalt à l'intérieur du support, menant à la formation de composés mixtes cobalt/support, réductibles uniquement sous des conditions extrêmes (T°C >800°C sous H₂) ^[46].

Il est reconnu que l'espèce Co₃O₄ et la γ -alumine ont des structures cristallines semblables, contribuant à faciliter la migration du cobalt dans le support au cours de ces traitements oxydants ^[47]. Les rayons ioniques de Co³⁺ (0.063 nm) et d'Al³⁺ (0.054 nm) étant assez similaires, il est aussi possible au cours d'une calcination à haute température, que les ions Co³⁺ de l'espèce Co₃O₄ soient progressivement remplacés par des ions Al³⁺ issus du support aluminique, produisant de fait des composés pouvant inclure les structures CoAl₂O₄ ou Co₂Al₂O₄ ^[48].

Van Berge et al. ^[46] ont montré suivant des calculs thermodynamiques que le cobalt de cœur ne peut être sujet à une oxydation (en CoO ou Co₃O₄) en conditions standards de synthèse Fischer-Tropsch, tandis que la formation de composés mixtes avec le support tels que des aluminates de cobalt est favorisée durant la réaction. Néanmoins, ce phénomène n'a pas lieu dans une mesure significative car la formation d'aluminate de cobalt est limitée cinétiquement. Ces travaux sont confirmés par une étude de Bolt ^[49], qui a montré dans le cas de catalyseurs de type Co/Al₂O₃, qu'un traitement hydrothermal relativement sévère (vapeur d'eau à une température pouvant aller de 500 à 800°C), est requis pour la formation d'aluminate de cobalt.

Divers auteurs ^[4, 37-39] ont d'autre part fait valoir qu'une forte pression partielle d'eau augmente la formation d'aluminate sur des catalyseurs à base de cobalt aussi bien en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch que dans des conditions impliquant un ajout d'eau selon un rapport molaire H₂/H₂O imposé expérimentalement.

La désactivation observée est, pour la plupart des travaux mentionnés, attribuée à la formation d'aluminate tel qu'il est proposé que les espèces irréductibles cobalt/support sont formées à partir de la phase active de cobalt métallique et par conséquent au détriment de celle-ci.

Jacobs et al. ^[4] ont montré par spectroscopie XANES qu'à haute conversion, des niveaux élevés d'eau sont produits et ont entraîné une désactivation irréversible de catalyseurs Co-Pt/Al₂O₃ en synthèse Fischer-Tropsch, probablement due à la présence d'espèces de type aluminate de cobalt formées par des clusters de cobalt de petite taille. Hilmen et al. ^[40] ont également attribué la désactivation observée de catalyseurs de type Co/Al₂O₃ promus au rhénium, à la formation d'une phase aluminate de cobalt. Ces auteurs ont montré par des caractérisations XPS et TPR, qu'à 250°C et pour un rapport P_{H2O}/P_{H2} = 10, la formation d'aluminate de cobalt est favorisée ^[40].

Du fait que les résultats bibliographiques restent sujets à controverse, et afin de déterminer le rôle exact de ces oxydes mixtes et leur impact sur les performances catalytiques, plusieurs catalyseurs modèles comportant un taux variable de ce type de composés ont été synthétisés. Chacun de ces catalyseurs a été caractérisé par TPR, DRX et spectroscopie EXAFS / XANES, puis testé en conditions de réaction Fischer-Tropsch. La relation entre la structure et les performances catalytiques permettra d'apporter des informations sur la baisse d'activité évoquée dans la littérature.

IV.2.2.1. Etude préliminaire portant sur un catalyseur modèle calciné à 500°C

IV.2.2.1.1. Synthèse et caractérisation du catalyseur de l'étude

Le catalyseur de cette étude de composition 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ a été synthétisé selon le protocole de référence en deux étapes d'imprégnation/séchage/maturation et calcination. Les deux étapes de calcination sont cependant réalisées à une température plus élevée (500°C au lieu de 300°C), en vue de favoriser la formation d'aluminates de cobalt.

Le profil de réduction établi par TPR de ce catalyseur est comparé à celui du catalyseur de référence (figure 19). Les pics caractéristiques de réduction de Co₃O₄ en CoO et de CoO en Co⁰ se situent aux alentours de 225°C et 420°C respectivement dans le cas du catalyseur de référence. Concernant le catalyseur calciné à plus forte température (500°C), le profil de réduction présente quelques différences par rapport à celui du catalyseur de référence, avec un

élargissement et un shift des pics vers des températures plus élevées (de 30°C environ). Néanmoins, aucune phase aluminatée de cobalt n'est clairement détectée.

Qualitativement, les modules de la transformée de Fourier (EXAFS) et les spectres XANES caractéristiques de ces deux catalyseurs sont en accord avec ces résultats, indiquant que la phase Co_3O_4 y est majoritaire (figures 20 et 21). L'analyse quantitative par combinaison linéaire des spectres XANES des composés de référence Co_3O_4 et aluminatée de cobalt permet de plus d'estimer la fraction de la phase Co_3O_4 à 100% aussi bien dans le cas du catalyseur de référence que dans le cas du catalyseur calciné à 500°C (tableau 5). L'exactitude de la simulation effectuée suivant la procédure de modélisation par combinaison linéaire est évaluée par la valeur réduite du χ^2 et traduit une analyse de qualité (tableau 5).

Les données DRX (figure 22) montrent quant à elles que les tailles de particules Co_3O_4 sont identiques.

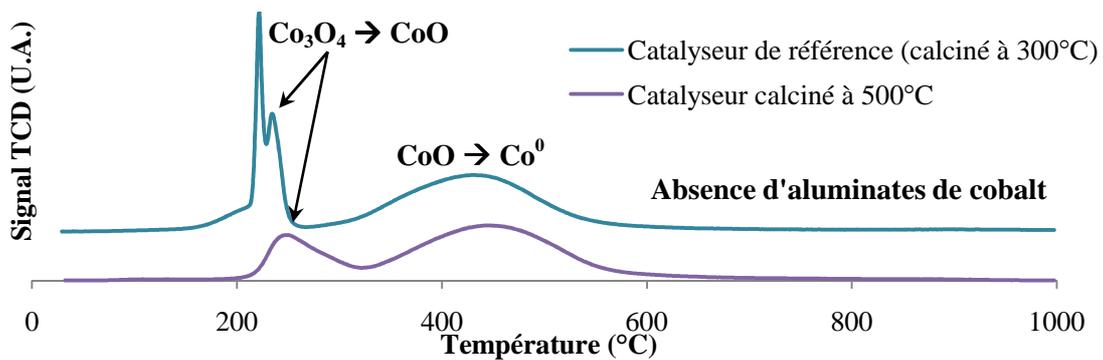


Figure 19: Profils de réduction établis par TPR du catalyseur de référence et du catalyseur calciné à 500°C (Conditions des analyses TPR: de T° ambiante à 1000°C, 5°C/min)

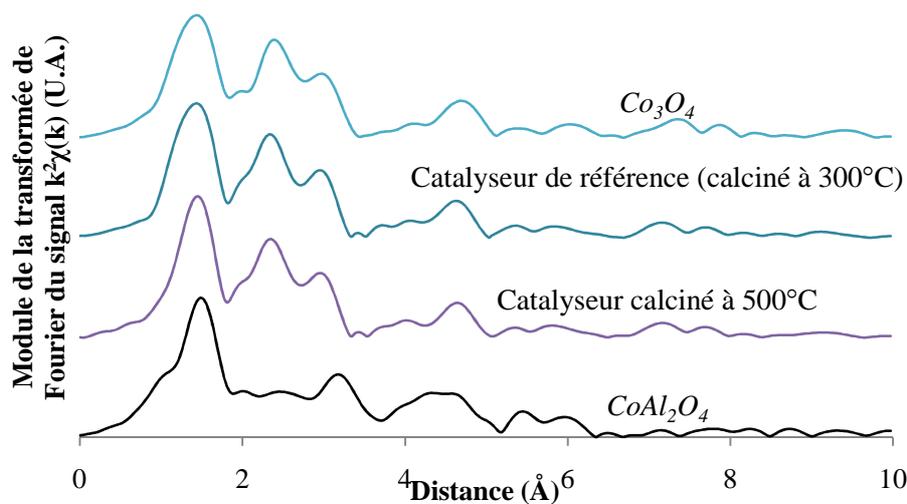


Figure 20: Modules de la transformée de Fourier des catalyseurs après calcination et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

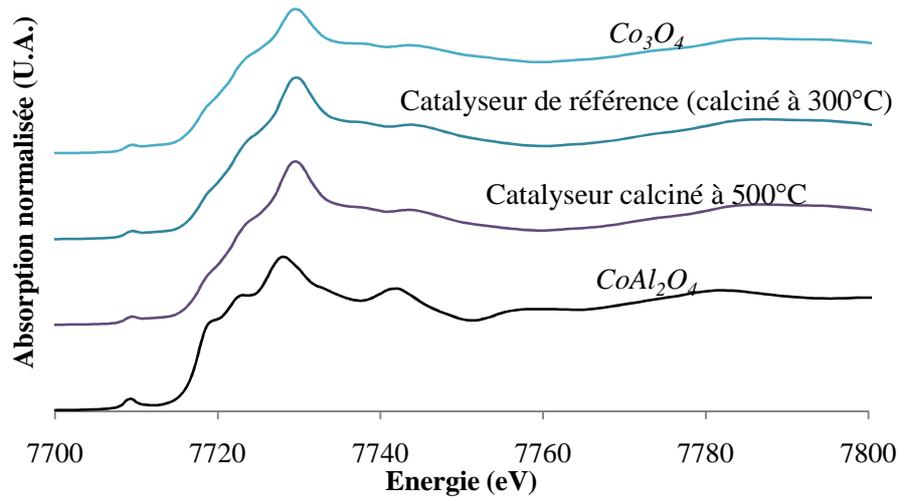


Figure 21: Seuils d'absorption (XANES) des catalyseurs calcinés et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

Catalyseur	Composition des échantillons		
	Co_3O_4 (%)	CoAl_2O_4 (%)	Valeur réduite du χ^2
Catalyseur de référence	100	0	0.0002365
Catalyseur calciné à 500°C	100	0	0.0002807

Tableau 5: Compositions des catalyseurs modèles oxydes déterminées suivant une analyse par combinaison linéaire des spectres XANES correspondants

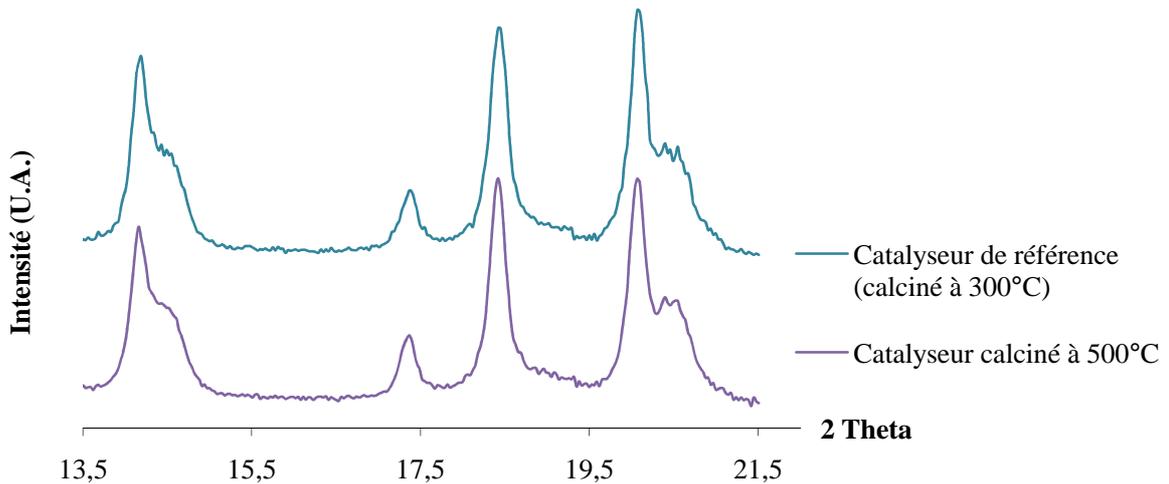


Figure 22: Comparaison des structures du catalyseur de référence et du catalyseur calciné à 500°C après calcination déterminées par DRX

Selon ces diverses caractérisations *ex-situ*, il ne semblerait donc pas y avoir de modifications structurelles conséquentes suite à une calcination à 500°C. La seule différence observée provient des profils TPR, supposée engendrer une réduction plus difficile du fait des

températures de réduction des phases oxydes Co_3O_4 et CoO sensiblement plus élevées. L'évaluation des performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch du catalyseur modèle calciné à 500°C devrait permettre de conclure quant à l'influence de ces constatations.

IV.2.2.1.2. Performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch

Le test catalytique à isodébit associé a mis en évidence des performances catalytiques plus faibles que le catalyseur de référence, avec une conversion moyenne de CO de 30% et une augmentation de la sélectivité molaire en CH_4 à 10% (tableau 6).

Un test catalytique réalisé à isoconversion nécessitant une diminution de la GHSV de 25% par rapport à celle du test de référence, a permis de compléter cette étude. Le catalyseur modèle expose dans ces conditions réactionnelles, des performances catalytiques en termes de conversion et de sélectivité en méthane similaires à celles observées pour le test de référence. La productivité en C_{5+} reste néanmoins plus faible avec $0.57 \text{ g/h/g}_{\text{catalyseur}}$ contre $0.7 \text{ g/h/g}_{\text{catalyseur}}$ pour le catalyseur de référence (tableau 6).

	GHSV ($\text{NL.h}^{-1}/\text{g}_{\text{cata}}$)	$X_{\text{CO moy}}$ (%)	S_{CH_4} (%)	Productivités ($\text{g/h/g}_{\text{cata}}$)	
				en CH_4	en C_{5+}
Catalyseur de référence (calciné à 300°C)	14000	39 ($\pm 3\%$)	7.9 ($\pm 2\%$)	0.08	0.7
Catalyseur modèle calciné à 500°C	14000	30 ($\pm 1.8\%$)	10 ($\pm 0.7\%$)	0.09	0.41
	10500	41 ($\pm 1\%$)	8% ($\pm 0.2\%$)	0.077	0.57

Tableau 6: Performances catalytiques du catalyseur calciné à 500°C et comparaison à isodébit et isoconversion avec le test de référence

IV.2.2.1.3. Discussion

Le traitement oxydant à 500°C semble avoir un impact sur les performances du catalyseur. L'hypothèse de la présence d'aluminates n'étant pas concluante, il est supposé qu'une interaction plus forte avec le support est à l'origine de la migration des ions Al^{3+} dans la forme oxyde Co_3O_4 [48, 50], donnant lieu à une espèce de type $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Al}^{3+}_x\text{O}_4$, non détectable par les méthodes de caractérisation uniquement de type *ex-situ* employées.

Les conditions de calcination appliquées ne favorisent pas la formation d'aluminates de cobalt massiques sur le type de catalyseur Fischer-Tropsch étudié (25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃). De fait, afin d'approfondir cette étude et de définir si les aluminates ont une conséquence spécifique sur les performances catalytiques une nouvelle série de synthèses aux conditions thermiques plus sévères a été réalisée.

IV.2.2.2. Performances de catalyseurs modèles comportant une fraction aluminate de cobalt

IV.2.2.2.1. Synthèse des différents catalyseurs

Les synthèses présentes ont pour objectif de former des catalyseurs présentant à la fois des phases cobalt métallique et aluminate de cobalt. Trois catalyseurs de composition 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ ont été synthétisés, toujours suivant le protocole de synthèse du catalyseur de référence en deux étapes d'imprégnation/séchage/maturation et calcination.

Lors des premières synthèses de catalyseurs, les calcinations ont été réalisées à des températures de 650°C et 800°C.

Or, le profil de réduction du catalyseur ayant subi un prétraitement oxydant à 800°C met en évidence une phase aluminate de cobalt exclusive (figure 23).

Le second procédé de synthèse a été établi à partir de cette constatation. Il a consisté à calciner le précurseur à 800°C lors de la première étape de calcination, permettant ainsi de former une première phase aluminate de cobalt, puis à 300°C lors de la seconde étape de sorte à obtenir la phase Co₃O₄. Ce catalyseur est en résumé supposé présenter 50% de l'espèce Co₃O₄ et 50% d'une phase aluminate de cobalt.

Les caractérisations par TPR montrent dans le cas de ces catalyseurs modèles, des différences majeures par rapport au catalyseur de référence, avec la présence d'aluminates de cobalt visibles vers 800°C et dans certains cas un élargissement et un shift des pics de réduction de Co₃O₄ en CoO et CoO en Co⁰ (figure 23). Ces caractéristiques structurelles présument une réductibilité plus difficile.

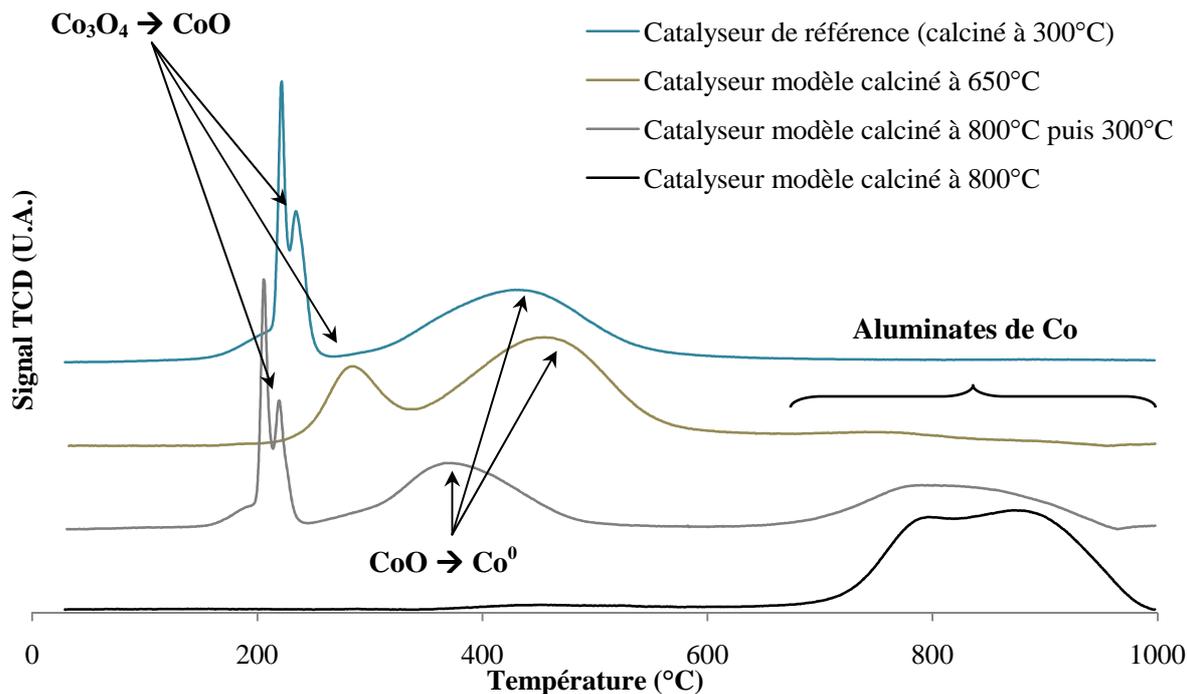


Figure 23: Profils de réduction des différents catalyseurs de l'étude
(Conditions des analyses TPR: de T° ambiante à 1000°C, 5°C/min)

Les modules de la transformée de Fourier EXAFS et les spectres XANES des catalyseurs calcinés à haute température présentent des similitudes avec ceux des deux composés de référence Co_3O_4 et CoAl_2O_4 , indiquant la présence simultanée de ces différentes phases de cobalt (figures 24 et 25). Ces résultats sont en accord avec les modifications structurales observées par TPR.

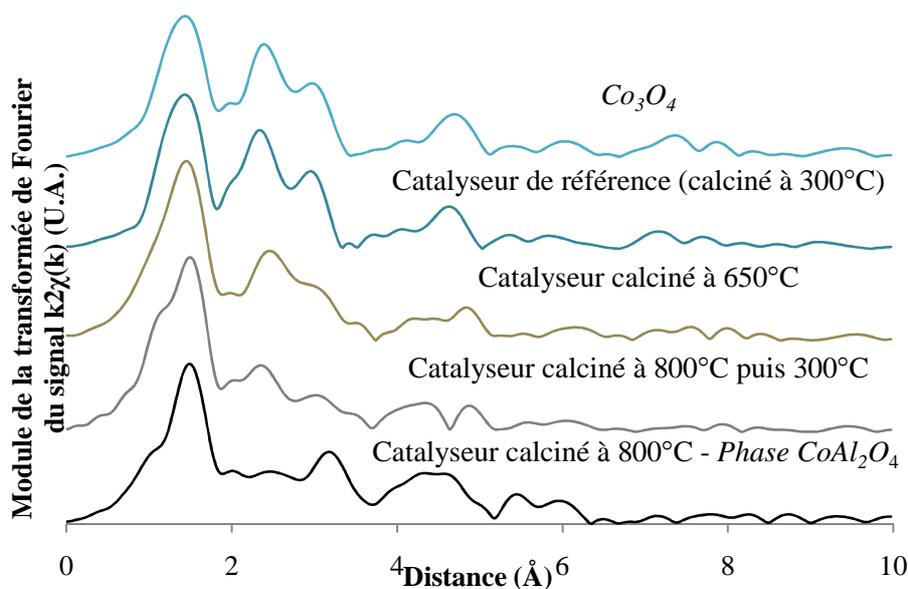


Figure 24: Modules de la transformée de Fourier des catalyseurs modèles supposés présenter une fraction aluminates et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

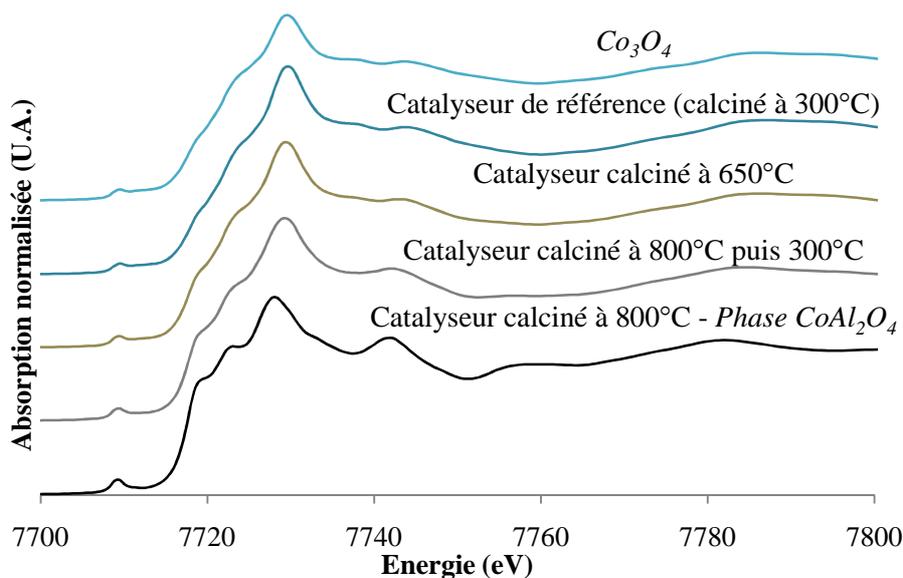


Figure 25: Spectres XANES des catalyseurs modèles de l'étude et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

Afin de déterminer quantitativement les contributions des phases Co_3O_4 et CoAl_2O_4 , les spectres XANES des catalyseurs de l'étude ont été modélisés par combinaison linéaire de ceux des composés de référence.

La correspondance des données expérimentales avec les courbes simulées par combinaison linéaire est appréciable. Un exemple représentatif est illustré par le catalyseur calciné à 800°C puis 300°C (figure 26). La qualité de l'analyse a également été évaluée par la valeur réduite du χ^2 , représentant l'exactitude de l'ajustement réalisé par la procédure de modélisation employée (tableau 7).

Les caractérisations par TPR et les données obtenues par spectroscopie EXAFS et XANES sont jusqu'à présent significatives de la présence des différentes phases Co_3O_4 et CoAl_2O_4 dans la structure des échantillons calcinés. Les résultats exposés dans le tableau 7 sont en accord avec ces observations et mettent en évidence que la proportion d'aluminate de cobalt est fonction de la température de calcination appliquée. Plus celle-ci est élevée, plus le taux d'aluminate est important.

Néanmoins, le prétraitement oxydant n'a pas d'effet notable sur la taille des cristallites de cobalt de type Co_3O_4 . Les caractérisations des échantillons après calcination à haute température par DRX et l'application de la loi de Scherrer permettent d'observer des tailles moyennes de particules similaires à celles du catalyseur de référence (figure 27 – tableau 8).

Catalyseur	Composition des échantillons		
	Co ₃ O ₄ (%)	CoAl ₂ O ₄ (%)	Valeur réduite du χ^2
Catalyseur de référence	100	0	0.0002365
Catalyseur calciné à 650°C	87.6	12.4	0.0002115
Catalyseur calciné à 800°C/300°C	61.4	38.6	0.0001664
Catalyseur calciné à 800°C	0	100	-

Tableau 7: Compositions des catalyseurs modèles oxydes déterminées suivant une analyse par combinaison linéaire des spectres XANES correspondants

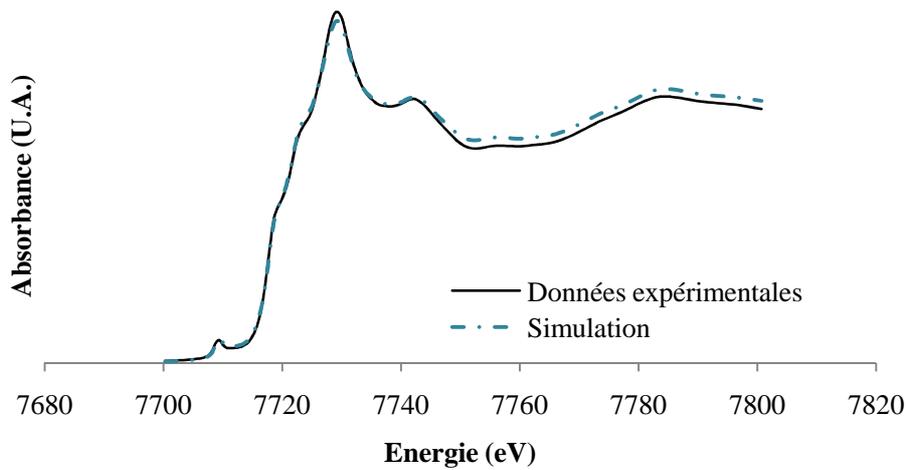


Figure 26: Résultats expérimentaux pour le catalyseur calciné à 800°C/300°C et simulation par combinaison linéaire des spectres XANES des composés de référence

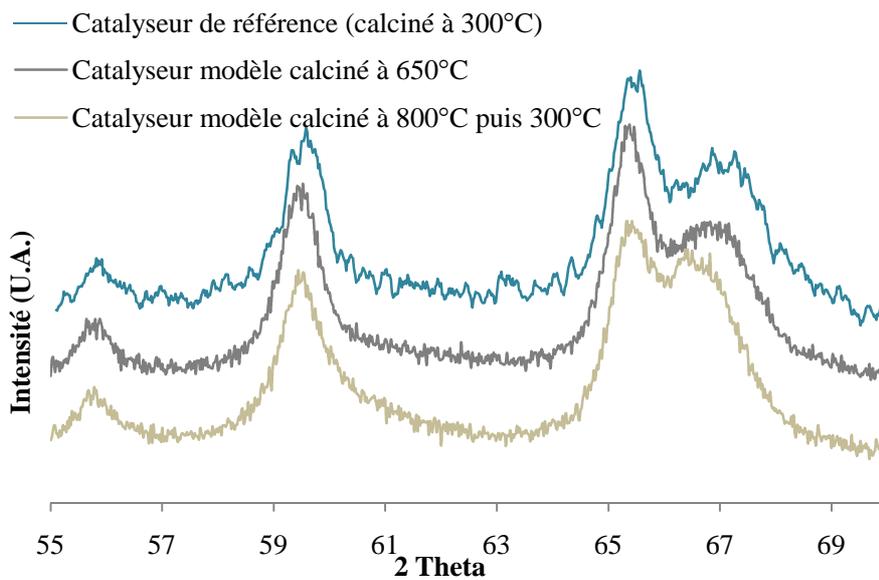


Figure 27: Diffractogrammes des catalyseurs de l'étude présentant les raies caractéristiques de la phase Co₃O₄ entre 55° et 70°

Catalyseur	Taille des cristallites Co_3O_4 (nm)
Catalyseur de référence (calcination à 300°C)	11.4
Catalyseur modèle calciné à 650°C	11.6
Catalyseur modèle calciné à 800°C puis 300°C	11.8

Tableau 8: Tailles des particules des catalyseurs synthétisés déterminées selon l'équation de Scherrer

IV.2.2.2.2. Détermination des performances catalytiques

Le test catalytique en conditions de synthèse Fischer-Tropsch effectué sur le catalyseur calciné à 800°C a mis en évidence une conversion de CO nulle et par conséquent une productivité en hydrocarbures nulle.

De manière générale, les conversions de CO moyennes observées pour les deux autres catalyseurs de cette étude se situent aux alentours de 25% et les sélectivités molaires moyennes en méthane sont de 10%, à isodébit (tableau 9).

A isoconversion, les taux de méthanation restent cependant inchangés dans les deux cas et les productivités en C_{5+} sont de 0.36 et 0.38 $\text{g/h/g}_{\text{catalyseur}}$ contre 0.7 $\text{g/h/g}_{\text{catalyseur}}$ dans le cas du test de référence.

	GHSV ($\text{NL.h}^{-1}/\text{g}_{\text{cata}}$)	X_{COmoy} (%)	S_{CH_4} (%)	Productivités ($\text{g/h/g}_{\text{cata}}$)	
				en CH_4	en C_{5+}
Catalyseur de référence	14000	39 ($\pm 3\%$)	7.9 ($\pm 2\%$)	0.08	0.7
Catalyseur modèle calciné à 800°C	14000	0	0	0	0
Catalyseur modèle calciné à 650°C	14000	26 ($\pm 0.7\%$)	9.9 ($\pm 0.6\%$)	0.08	0.34
	8835	32 ($\pm 2\%$)		0.05	0.36
Catalyseur modèle calciné à 800/300°C	14000	24.3 ($\pm 2.2\%$)	9.7 ($\pm 0.4\%$)	0.07	0.33
	7400	41.6 ($\pm 1.2\%$)		0.06	0.38

Tableau 9: Comparaison des performances catalytiques obtenues pour les catalyseurs modèles calcinés à température élevée avec celles observées pour le catalyseur conventionnel à isoconversion

IV.2.2.2.3. Discussion

Les traitements oxydants des catalyseurs calciné à 800°C et calciné à 800°C puis 300°C ont eu pour impact de favoriser la formation de la phase CoAl_2O_4 . En effet, comme l'ont montré les caractérisations par TPR et les données obtenues par spectroscopie EXAFS et XANES, la phase aluminatée de cobalt est formée de manière sélective lors d'une calcination à 800°C. Les tests de réactivité de ces catalyseurs en conditions de synthèse Fischer-Tropsch ont mis en évidence une diminution considérable des performances catalytiques en comparaison au catalyseur de référence, à VVH égal.

A isoconversion, le catalyseur calciné à 800°C puis 300°C expose des performances catalytiques inférieures à celles du catalyseur de référence en termes de productivités en hydrocarbures, sans qu'il n'y ait d'impact sur les sélectivités. Il s'agit en réalité d'une perte d'activité due à la présence de la phase aluminatée de cobalt dans le catalyseur.

Il est par exemple possible d'établir une corrélation entre la composition structurale de ces catalyseurs et la conversion de CO à isodébit, en omettant le point du catalyseur calciné à 650°C. En effet, il semble exister une relation linéaire entre la fraction massique du cobalt sous sa forme oxyde Co_3O_4 et l'activité du catalyseur (figure 28). La baisse d'activité du catalyseur serait de fait directement liée à la proportion d'aluminatée de cobalt dans la structure.

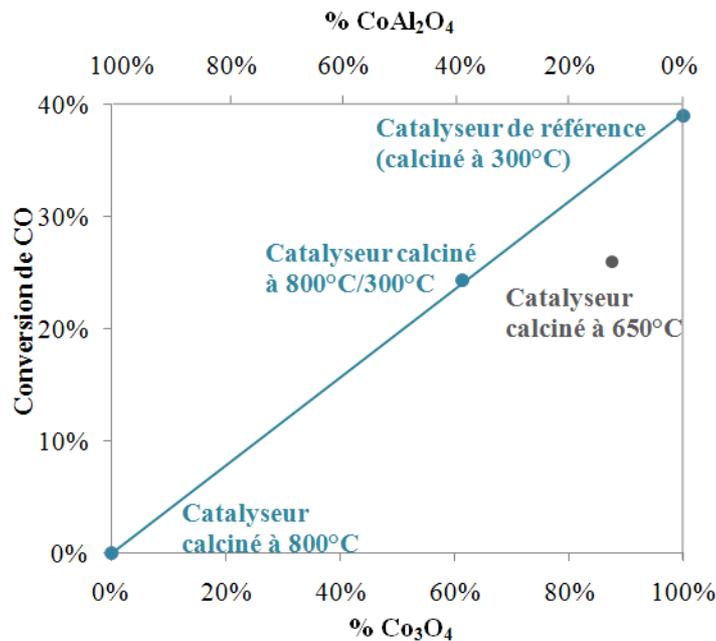


Figure 28: Relation entre la composition structurale des catalyseurs de l'étude et la conversion de CO observée à isodébit

Cette hypothèse doit cependant être vérifiée suivant le même protocole de synthèse en faisant varier les proportions de chacune de ces deux phases.

Pour cause, ces constatations ne sont pas les mêmes dans le cas du catalyseur calciné à 650°C. Bien qu'une phase aluminatée de cobalt soit détectée par TPR et spectroscopie EXAFS et XANES, elle est présente dans la structure catalytique en plus faible proportion (12.4%) par rapport au catalyseur ayant subi des prétraitements oxydants à 800°C puis 300°C (38.6%). Néanmoins, les performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch de ces deux catalyseurs sont similaires.

Le profil TPR du catalyseur calciné à 650°C semble de fait plus proche de celui du catalyseur calciné à 500°C. Nous pouvons supposer qu'il existe des interactions cobalt/support non identifiées par les méthodes de caractérisation employées. Ces interactions seraient à l'origine de la migration des ions Al^{3+} dans la forme oxyde Co_3O_4 , formant une espèce de type $Co^{2+}Co^{3+}_{2-x}Al^{3+}_xO_4$, qui rendrait le catalyseur moins réductible et donc moins actif en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Nous supposons par ailleurs que le protocole de synthèse peut aussi être la cause de cette incohérence par rapport à la relation linéaire établie figure 28. En effet :

- Dans le premier cas, le catalyseur est synthétisé suivant deux étapes aux conditions variables (800°C pour la première étape oxydante et 300°C pour la seconde). La calcination à 800°C forme une première couche à la surface du grain composée exclusivement de la phase aluminatée de cobalt. Lors de la seconde étape du protocole, une couche supplémentaire formée par la phase Co_3O_4 enveloppe la première couche $CoAl_2O_4$ déposée.
- Le second protocole de synthèse est quant à lui effectué en deux phases d'imprégnation/maturation/séchage et calcination aux conditions identiques (650°C pour les deux prétraitements oxydants). Dans ce cas, il a été constaté une formation des espèces Co_3O_4 et $CoAl_2O_4$.

Grossièrement, un schéma des grains et des espèces formées permet de représenter ces différences de protocoles (figure 29).

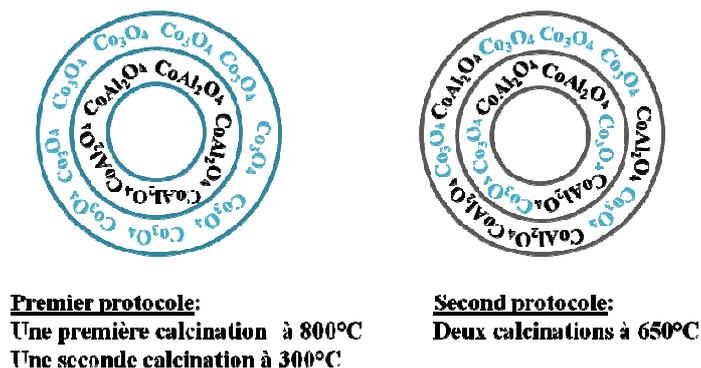


Figure 29: Représentation schématique des influences des deux protocoles de synthèse

Selon le premier protocole, l'accessibilité de la phase métallique en conditions réactionnelles semble plus importante que suivant le second procédé de synthèse. Les sites actifs métalliques, dispersés en surface et enrobant la phase aluminatée de cobalt, sont plus accessibles. Selon le second protocole de synthèse, les espèces métallique et aluminatée de cobalt sont simultanément présentes en surface. De fait, la densité des sites actifs de surface est moins importante.

Une étude complémentaire de ces catalyseurs par XPS, chimisorption du propène et/ou par spectroscopie infrarouge FTIR, en vue de déterminer le nombre de sites actifs superficiels et la dispersion de la phase métallique de ces catalyseurs, devrait permettre ultérieurement de conclure à ce propos.

IV.2.3. Etude de l'impact de la taille des particules

Un autre paramètre souvent exposé dans la littérature comme ayant une influence sur les performances des catalyseurs Fischer-Tropsch est la taille des particules. Il est généralement admis que les petites particules de cobalt sont beaucoup plus difficiles à réduire que les grandes^[51].

Nombre de travaux^[52-61] ont été consacrés à augmenter la dispersion de la phase métallique des catalyseurs avec pour stratégie principale de diminuer la taille de cristallites de cobalt moyenne de sorte à finalement augmenter le nombre de sites actifs superficiels. Néanmoins, alors que, l'objectif majeur pour des catalyseurs présentant une phase métallique hautement dispersée est d'obtenir une forte activité catalytique, certains auteurs ont constaté une diminution des performances catalytiques due à de faibles sélectivités en hydrocarbures lourds^[55,57-58].

Dans le cas de catalyseurs à base de cobalt supportés sur SiO_2 , Al_2O_3 ou TiO_2 [51, 57, 62], ces baisses d'activité catalytique et de sélectivité ont été communément attribuées à une faible réductibilité des particules de cobalt de très petite taille, à l'origine de la présence d'espèces de cobalt non-réduites après les prétraitements réducteurs. D'autres auteurs reconnaissent un effet de la taille des particules de cobalt comme responsable de la diminution de l'activité catalytique observée pour des catalyseurs hautement dispersés [63-66], sans que la présence d'espèces de cobalt non-réduites ne puisse être définitivement exclue [63-64].

Néanmoins, l'influence exacte de la taille des particules de cobalt a longuement été débattue dans la littérature. Des travaux exposent en effet une opinion opposée à celle exposée précédemment, affirmant qu'il n'existe pas de lien évident entre la taille des cristallites et l'activité catalytique [67-69].

Il est souvent prétendu, comme l'ont montré Iglesia et al. [68, 70-71] dans le cas de catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2 , que la vitesse de réaction est indépendante de la taille des particules de cobalt lorsque celle-ci est comprise entre 10 et 200 nm. La vitesse de réaction est généralement proportionnelle au nombre d'atomes de surface de cobalt disponibles, suggérant qu'elle reste indépendante de la taille des particules de cobalt. La synthèse Fischer-Tropsch serait donc une réaction insensible à la structure catalytique. La sélectivité en hydrocarbures ne dépend également que très légèrement de la dispersion du cobalt dans le cas des particules de grand diamètre [72]. Les variations de sélectivité en hydrocarbures constatées pour des catalyseurs présentant des grandes tailles de particules de cobalt peuvent être attribuées au taux des réactions secondaires telles que la réadsorption d'oléfines.

Bezemer et al. [66] ont mené une étude de l'influence de la taille des cristallites sur la vitesse de réaction dans le cas de catalyseurs à base de cobalt supportés sur des nanofibres de carbone. Ce type de catalyseurs a pour particularité de pouvoir être complètement réduit suivant des procédures standards de prétraitement réducteur tout en affichant une taille de particules métalliques allant de 3 à 10 nm. Leurs résultats ont mis en évidence que la vitesse de réaction augmente graduellement avec l'augmentation de la taille des particules métalliques Co^0 jusqu'à une gamme optimale de 6 à 8 nm puis reste constante pour les particules de plus grand diamètre. En outre, il a été constaté que la taille des cristallites de cobalt a un fort impact sur la sélectivité en hydrocarbures. En effet, dans le cas d'une taille de particules de cobalt inférieure à 6-8 nm, la sélectivité en méthane et les rendements en produit oléfiniques s'en trouvent augmentés, tandis que la sélectivité en C_{5+} diminue.

Une reconstruction de surface en fonction de la taille des particules métalliques durant la réaction Fischer-Tropsch, a été proposée comme étant l'explication la plus probable. Cette hypothèse est basée d'une part sur la capacité du CO à réorganiser les espèces métalliques de surface et d'autre part sur les données EXAFS exposant une diminution du nombre moyen de coordination du cobalt en conditions réactionnelles ^[66]. Ainsi, les effets de taille de particules ont été reliés aux changements structurels subis par le catalyseur lorsqu'il est exposé sous gaz de synthèse en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Plusieurs études récentes ont contribué à la description de la structure des sites métalliques de cobalt responsables de l'adsorption de CO et de la réaction ^[73-74]. Il a également été mis en évidence des modifications chimiques, telles que la réoxydation due à de hautes pressions partielles d'eau ^[75-76] et des modifications structurelles induites par des espèces adsorbées qui participent à la reconstruction de surface ^[77-79].

Néanmoins, la plupart de ces études est basée sur des calculs théoriques de DFT ^[29, 75] ou emploie, lors d'expériences par spectroscopie *operando* notamment, des systèmes monocristallins peu représentatifs des catalyseurs Fischer-Tropsch usuels à base de cobalt ^[78-79]. De fait, certaines difficultés surviennent pour lier les résultats obtenus avec les phénomènes expérimentaux communément observés. Pour réduire cette divergence entre conditions spécifiques et conditions réalistes, notre idée est ici de synthétiser un catalyseur modèle. Celui-ci doit à la fois combiner les fonctionnalités contrôlées et bien définies du système catalytique de référence (nature du support, taux de cobalt et de platine, etc...), mais aussi une faible taille de cristallites de cobalt, en vue de déterminer l'influence de ce dernier paramètre sur les performances catalytiques, en termes de conversion et de sélectivités en hydrocarbures.

IV.2.3.1. Synthèse et caractérisation d'un catalyseur modèle présentant une faible taille de particules

Comme il a souvent été évoqué dans la littérature dans le cas de catalyseurs supportés sur silice ^[80-85], l'imprégnation par l'acétate de cobalt mène à la formation de petites particules d'oxyde de cobalt. Le catalyseur modèle de cette étude a donc été synthétisé en utilisant l'acétate de cobalt comme précurseur. La différence de solubilité entre l'acétate et le nitrate de cobalt a impliqué une différence de protocole de synthèse. En effet, afin de ne pas saturer le

support, cinq étapes d'imprégnation/séchage/maturation et calcination (au lieu de deux) ont été nécessaires.

Le profil de réduction de ce catalyseur modèle montre un décalage des pics de réduction des espèces Co_3O_4 et CoO vers les hautes températures par rapport au catalyseur de référence (figure 30). Cette observation laisse suggérer que les particules de cobalt sont plus difficilement réductibles, nécessitant une température plus élevée pour former les phases actives ce qui peut être dû à une taille de cristallites plus faible. Par ailleurs, la formation de la phase aluminate de cobalt est constatée vers 800°C .

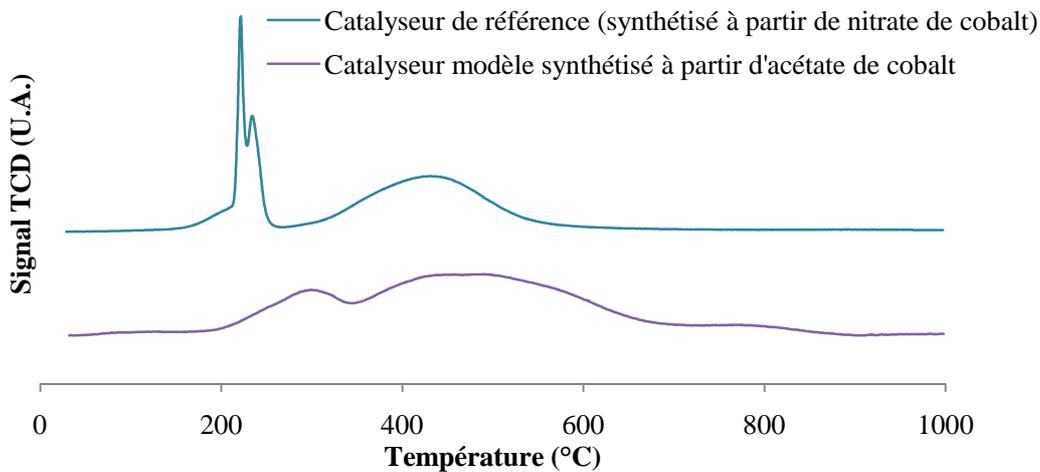


Figure 30: Comparaison des profils de réduction du catalyseur modèle et du catalyseur de référence
(Conditions des analyses TPR: de T° ambiante à 1000°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

Les caractérisations structurales par DRX permettent de confirmer cette hypothèse. Plus les pics de diffraction s'affinent plus les tailles des cristallites révélées sont grandes.

Or, dans le cas du catalyseur synthétisé à partir de l'acétate de cobalt, la figure 31 permet de constater des pics plus larges, indiquant que l'imprégnation de l'alumine par l'acétate de cobalt réduit considérablement la taille des particules de cobalt en comparaison au catalyseur de référence à base de nitrate de cobalt. Ces observations sont en accord avec de nombreux travaux ^[80-85] et validées par les résultats obtenus selon l'équation de Scherrer à partir de l'angle 2θ situé à 59.5° . La taille moyenne des particules de ce catalyseur modèle est estimée à 6 nm.

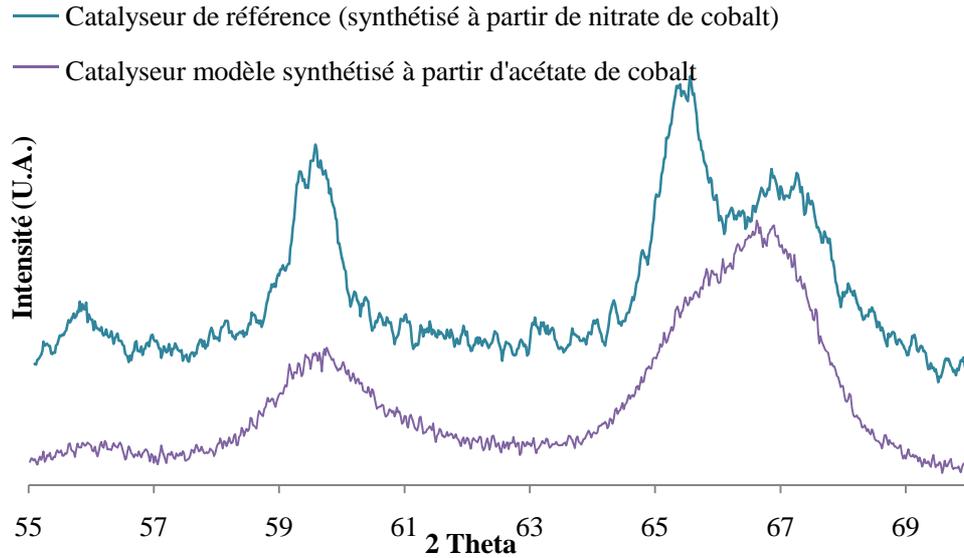


Figure 31: Diffractogrammes des catalyseurs de l'étude présentant les raies caractéristiques de la phase Co_3O_4 entre 55° et 70°

Ces données sont par ailleurs en accord avec la distribution de la taille des particules déterminée par microscopie électronique en transmission. La distribution en taille des cristallites Co_3O_4 du catalyseur de référence (figure 32.a.) est plus large que celle du catalyseur modèle (figure 32.b.). En effet, dans le premier cas, la distribution s'étend de 6 à 10 nm de manière homogène, tandis que dans le cas du catalyseur modèle, la répartition des cristallites est plus étroite et centrée sur 7 nm.

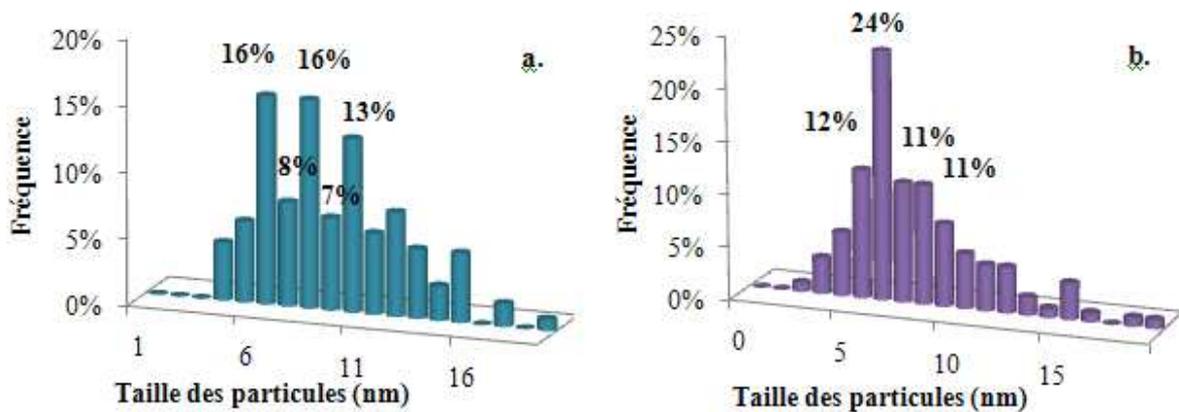


Figure 32: Comparaison de la distribution en taille des particules Co_3O_4 du catalyseur de référence (a.) et du catalyseur modèle (b.)

Les modules de la transformée de Fourier (figure 33) et les spectres XANES (figure 34) des catalyseurs confortent les observations déterminées par TPR avec la présence simultanée des phases Co_3O_4 et CoAl_2O_4 et indiquent que la phase Co_3O_4 y est majoritaire. Après une

analyse par combinaison linéaire des spectres XANES des composés de référence Co_3O_4 et CoAl_2O_4 , nous constatons que la fraction de la phase de Co_3O_4 représente plus de 90 % dans le cas du catalyseur synthétisé à partir de l'acétate de cobalt (tableau 10).

Au vu des résultats précédemment exposés, l'effet de la présence de la phase aluminatée de cobalt sur les performances catalytiques est considéré comme négligeable devant celui de la taille des particules.

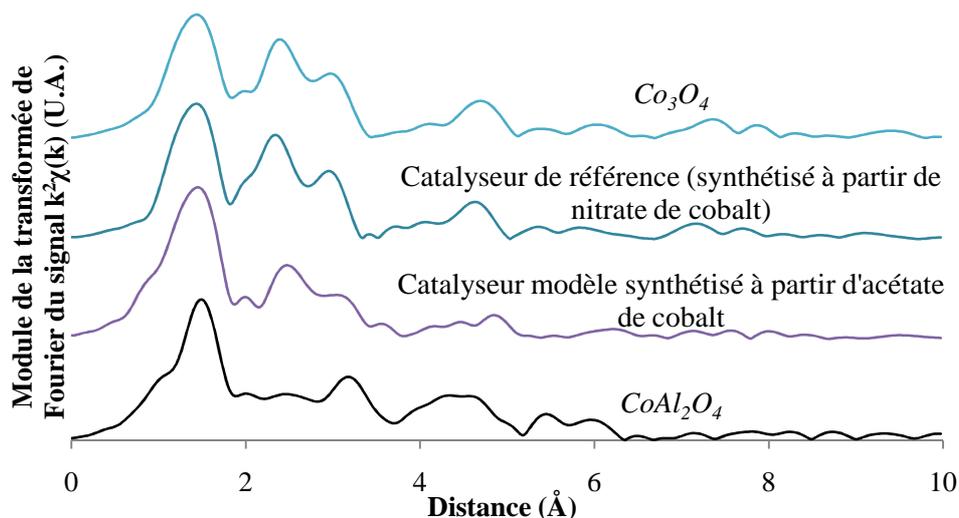


Figure 33: Modules de la transformée de Fourier du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt, du catalyseur de référence et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

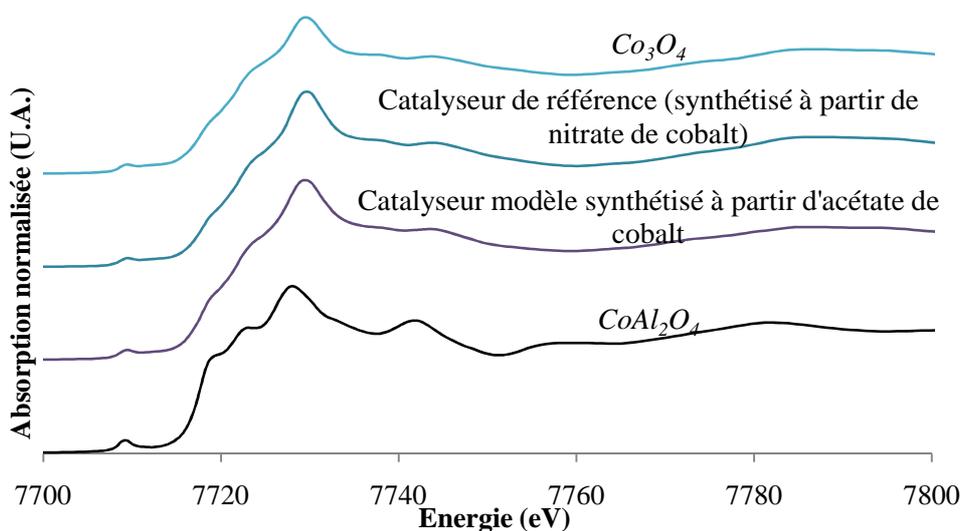


Figure 34: Spectres XANES du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt, du catalyseur de référence et des composés de référence (Co_3O_4 et CoAl_2O_4)

Catalyseur	Composition des échantillons		
	Co ₃ O ₄ (%)	CoAl ₂ O ₄ (%)	Valeur réduite du χ^2
Catalyseur de référence (synthétisé à partir de nitrate de cobalt)	100	0	0.0002365
Catalyseur synthétisé à partir d'acétate de cobalt	90.5	9.5	0.0001730

Tableau 10: Comparaison des compositions du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt et du catalyseur de référence, déterminées par combinaison linéaire des spectres XANES

IV.2.3.2. Détermination des performances catalytiques

Le test catalytique du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt, a présenté à isodébit une conversion moyenne de CO de 14.5% et une sélectivité molaire moyenne en méthane de 7.2%, en régime permanent. A « isoconversion » ($X_{CO}=28.2\%$), une augmentation de la méthanation est constatée, la sélectivité molaire en CH₄ atteignant une valeur moyenne de 11.4% (tableau 11).

	GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{cata})	X _{COmoy} (%)	S _{CH₄} (%)	Productivité (g/h/g _{cata})	
				en CH ₄	en C ₅₊
Catalyseur de référence	14000	39 (±3%)	7.9 (±2%)	0.08	0.7
Catalyseur à base d'acétate de cobalt	14000	14.5 (±0.7%)	7.2 (±0.5%)	0.03	0.14
	4918	28.2 (±0.4%)	11.4 (±0.2%)	0.03	0.21

Tableau 11: Comparaison des performances catalytiques du catalyseur modèle et du catalyseur de référence

Le catalyseur modèle testé en conditions de réaction Fischer-Tropsch présente donc des performances catalytiques plus faibles et une méthanation plus importante que le catalyseur de référence.

IV.2.3.3. Discussion

Les performances catalytiques du catalyseur synthétisé à partir de l'acétate de cobalt sont en accord avec les données obtenues par les diverses méthodes de caractérisation. La diminution de l'activité catalytique de ce catalyseur par rapport au catalyseur de référence, peut être attribuée à une faible réductibilité des petites particules de cobalt et par voie de conséquence à

la diminution de la concentration des sites actifs de cobalt. En outre, l'activité intrinsèque des petites particules de cobalt peut également contribuer à la plus faible activité de ce catalyseur. Ces résultats sont également conformes aux travaux de de Jong ^[86] qui a observé une faible activité intrinsèque des petites particules de cobalt pour des catalyseurs supportés sur nanofibres de carbone. La forte sélectivité en méthane observée est de même conforme à cette étude ^[86].

IV.2.4. Conclusion

L'étude menée dans ce paragraphe a été basée sur la réactivité en conditions de synthèse Fischer-Tropsch de catalyseurs modèles de même type que le catalyseur de référence 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃. De cette manière, il nous a été possible d'établir une comparaison fondée sur les performances catalytiques de chaque catalyseur afin de déterminer :

- L'impact du type de décomposition du précurseur de cobalt,
- L'influence de la présence de composés mixtes cobalt/support,
- L'effet de la taille des particules Co₃O₄.

Dans le premier cas, un catalyseur exempt d'espèces NO₃⁻ après calcination (à l'inverse du catalyseur de référence) a exposé en conditions de synthèse Fischer-Tropsch des performances catalytiques identiques à celles du catalyseur de référence. Le paramètre étudié n'a par conséquent pas d'influence sur l'activité catalytique, l'espèce observée par TPR à 220°C due à une décomposition partielle du précurseur de cobalt disparaissant lors du prétraitement réducteur et n'influençant pas la structure du catalyseur final.

Dans le cas de catalyseurs modèles présentant une fraction aluminate de cobalt CoAl₂O₄ (catalyseurs calcinés à T ≥ 650°C) ou une espèce assimilée de type Co²⁺Co³⁺_{2-x}Al³⁺_xO₄ (cas du catalyseur calciné à 500°C), une baisse de l'activité catalytique est observée. Au-delà de l'accessibilité de la phase métallique, cette diminution des performances catalytiques a directement été reliée à l'interaction entre l'oxyde de cobalt et le support dans la structure catalytique.

Enfin, l'étude de l'influence de la taille des particules, menée sur un catalyseur présentant un diamètre moyen de cristallites Co₃O₄ plus faible (6 nm) que le catalyseur de référence (11.4 nm), a mis en évidence une conversion de CO plus faible et une forte sélectivité en CH₄ par rapport au catalyseur de référence. Cette diminution de l'activité catalytique peut être attribuée à une réductibilité difficile et une faible activité intrinsèque des petites particules de

cobalt. Par ailleurs ces particules seraient plus méthanisantes que des cristallites de taille plus importante (≥ 8 nm).

Les résultats sont résumés tableau 12.

Catalyseurs	Descriptif	Dispersion du cobalt	Réductibilité	Activité catalytique	S _{CH₄} à isoconversion
Calcination durant 20h	Précurseur totalement décomposé	→	→	→	→
Calcination à 500°C	Phase Co ²⁺ Co ³⁺ _{2-x} Al ³⁺ _x O ₄	→	↘	↘	→
Calcination à 650°C					
Calcination à 800°C	Présence de la phase CoAl ₂ O ₄	↘	↘	↘	→
Calcinations à 800°C puis 300°C					
Précurseur : acétate de cobalt	Petites particules de cobalt	↗	↘	↘	↗

Tableau 12: Influence de la nature des phases de cobalt sur les propriétés physico-chimiques et les performances catalytiques, évaluée par rapport au catalyseur de référence 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

Conclusion

Les travaux menés dans ce chapitre ont traités des paramètres influençant les performances catalytiques lors de l'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch. Cette étude a été basée sur des tests de réactivité en réacteur lit fixe et des caractérisations *ex situ* (TPR, DRX, Microscopie Electronique, spectroscopie XANES/EXAFS...) avant et après test.

Les paramètres étudiés sont liés d'une part aux conditions opératoires et d'autre part à la structure du catalyseur. De fait l'étude a été établie suivant deux axes :

- Une étude menée sur le catalyseur de référence a permis de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur les performances catalytiques en conditions de réaction Fischer-Tropsch :
 - Désactivation du catalyseur suite à une simulation d'emballage thermique à 260°C ou 340°C (dégradation du lit catalytique, frittage du support et de la phase métallique et réoxydation de surface probable),
 - Désactivation du catalyseur observée pour des rapports $H_2/CO \leq 1$, supposée à l'origine de la formation de la phase carbure de cobalt,
 - Régénération possible sous flux d' H_2 suite à une désactivation par traitement sous CO pur et augmentation des performances catalytiques (restructuration de la répartition des phases métalliques HCP et CFC supposée).

- Une étude de la réactivité de catalyseurs modèles de même composition que le catalyseur de référence (25%Co-0.1%Pt/ Al_2O_3) mais de structure variable, a mis en évidence l'impact de paramètres structuraux, suivant le protocole de test catalytique de référence établi (cf. chapitre III - § III.3.5.2.) :
 - Pas d'impact suivant du taux de décomposition du nitrate de cobalt après calcination,
 - Diminution de l'activité catalytique en présence de la phase aluminate de cobalt,
 - Baisse des performances catalytiques et augmentation de la méthanation pour des particules Co_3O_4 de petite taille (6nm).

Mis à part le type de décomposition du précurseur de cobalt, chacun de ces paramètres ont mis en évidence une baisse de l'activité catalytique en comparaison aux résultats observés pour le catalyseur de référence dans les conditions standards de synthèse Fischer-Tropsch.

Nous avons en réalité constaté que les paramètres opératoires et la structure catalytique sont intimement liés, puisque la modification des conditions de test telle qu'elle a été réalisée dans ce chapitre nous a menés à penser à une restructuration du catalyseur.

Malgré ces observations et les différentes corrélations établies avec les travaux rencontrés dans la littérature, nous restons limités par les méthodes d'analyse. En effet, des méthodes de caractérisation *in-situ* ou *operando* sont nécessaires pour suivre l'évolution du système catalytique et les modifications structurelles survenant au cours du test de réactivité en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Références

- [¹] G. Jacobs, Y. Zhang, T.K. Das, J. Li, P.M. Patterson, B.H. Davis (2001), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 139, 415.
- [²] J. Li, X. Zhan, G. Jacobs, Y. Zhang, T. Das, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 228, 203.
- [³] J. van de Loosdecht, M. van der Haar, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus (1997), *Appl. Catal. A*, 150, 365.
- [⁴] G. Jacobs, P.M. Patterson, Y. Zhang, T. Das, J. Li, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 233, 215.
- [⁵] G. Jacobs, P.M. Patterson, J.A. Chaney, W. Conner, T.K. Das, M. Luo, B.H. Davis (2002), *Petr. Chem. Divn. Pre-pri.* 47.
- [⁶] A.M. Hilmen, D. Schanke, K. Hanssen, A. Holmen (1996), *Catal. Lett.*, 38, 143.
- [⁷] R.L. Chin, D.M. Hercules (1982), *J. Phys. Chem.*, 86, 360.
- [⁸] A.R. Belambe, R. Oukaci, J.G. Goodwin Jr. (1997), *J. Catal.*, 166, 8.
- [⁹] L. Fu, C.H. Bartholomew (1985), *J. Catal.*, 92, 36.
- [¹⁰] Y. Zhang, D. Wei, S. Hammache, J.G. Goodwin (1999), *J. Catal.*, 188, 281.
- [¹¹] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 169.
- [¹²] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen (1995), *Catal. Lett.*, 34, 269.
- [¹³] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen (1996), *Energy Fuels*, 10, 867.
- [¹⁴] C. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss (2002), *J. Catal.*, 210, 84.
- [¹⁵] G. Jacobs, T.K. Das, P.M. Patterson, J. Li, L. Sanchez, B.H. Davis (2003), *Appl. Catal. A.*, 247, 335.
- [¹⁶] Ø. Borg, S. Storsæter, S. Eri, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen (2006), *Catal. Lett.*, 107 (February (1/2)).
- [¹⁷] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew (1984), *J. Catal.*, 85, 63.
- [¹⁸] A.K. Dalai, B.H. Davis (2008), *Appl. Catal. A*, 348, 1.
- [¹⁹] M. Bremaud, P. Fongarland, J. Anfray, S. Jallais, D. Schweich, A.Y. Khodakov (2005), *Catal. Today*, 106, 137.
- [²⁰] D. Tristantini, S. Lögdberg, B. Gevert, Ø. Borg, A. Holmen (2007), *Fuel Proc. Tech.*, 88, 643.
- [²¹] J.A. Lapszewicz, H.J. Loeh, J.R. Chipperfield (1993), *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 11, 913.
- [²²] W. Zhou, J.-G. Chen, K.-G. Fang, Y.-H. Sun (2006), *Fuel Proc. Tech.*, 87, 609.
- [²³] M.E. Dry (2002), *Catal. Today*, 71, 227.
- [²⁴] G. Calleja, A. de Lucas, R. van Grieken (1995), *Fuel*, 74, 445.
- [²⁵] A.M. Saib, A. Borgna, J. van de Loosdrecht, P.J. van Berge, J.W. Niemantsverdriet (2006), *J. Phys. Chem. B*, 110, 8657.
- [²⁶] J. van de Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J.-A. Dalmon, J.W. Niemantsverdriet, S.V. Tsybulya, A.M. Saib, P.J. van Berge, J.L. Visagie (2007), *Catal. Today*, 123, 293.

- [27] M.J. Overett, B. Breedt, E. Du Plessis, W. Erasmus, J. van De Loosdrecht (2008), ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints 53, 126.
- [28] M. Jacoby (2008), C&E News, 86, 36.
- [29] I.M. Ciobica, R.A. van Santen, P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht (2008), Surf. Sci., 602, 17.
- [30] D.J. Moodley, J. van de Loosdrecht, A.M. Saib, M.J. Overett, A.K. Datye, J.W. Niemantsverdriet (2009), Appl. Catal. A, 354, 102.
- [31] R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligman (1949), J. Am. Chem. Soc., 71, 183.
- [32] J. Xiong, Y. Ding, T. Wang, L. Yan, W. Chen, H. Zhu, Y. Lu (2005), Catal.Lett.,102, 265.
- [33] S. Weller, L.J.E. Hofer, R.B. Anderson (1948), J. Am. Chem. Soc., 70, 799.
- [34] O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette (1998), Stud. Surf. Sci. Catal., 119, 125.
- [35] O. Ducreux (1999), Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [36] Ø. Borg, E.A. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter, A. Holmen (2007), Top. Catal., 45, 39.
- [37] J. Li, G. Jacobs, T. Das, B.H. Davis (2002), Appl. Catal. A, 228, 203.
- [38] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Ådnes, A. Holmen (1995), Catal. Lett., 345, 269.
- [39] G. Jacobs, T.K. Das, P.M. Patterson, J. Li, L. Sanchez, B.H. Davis (2003), Appl. Catal. A, 247, 335.
- [40] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen (1999), Appl. Catal. A, 186, 169.
- [41] D. Bazin, I. Kovacs, L. Guzzi, P. Parent, C. Laffon, F. de Groth, O. Ducreux, J. Lynch (2000), J. Catal., 189, 456.
- [42] I. Puskas, T.H. Fleisch, J.B. Hall, B.L. Meyers, R.T. Roginski (1992), J. Catal., 134, 615.
- [43] E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Mickelthwaite, H. Manstein, M. de Lange, C.T. O'Connor (1996), J. Catal., 162, 220.
- [44] H. Ming, B. G. Baker (1995), Appl. Catal. A, 123, 23.
- [45] D. Potoczna-Petru, L. Krajczyk (2003), Catal. Lett., 87, 51.
- [46] P.J van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan (2000), Catal. Today, 58, 321.
- [47] F. Dumond, E. Marceau, M. Che (2007), J. Phys. Chem. C, 111, 4780.
- [48] W. Chu, P.A. Chernavskii, L. Gengembre, G.A. Pankina, P. Fongarland, A.Y. Khodakov (2007), J. Catal., 252, 215.
- [49] P.H. Bolt, F.H.P.M. Habraken, J.W. Geus (1996), Catal. Lett., 39, 233.
- [50] P.G. Casado, J. Rasines (1984), Solid State Chem., 52, 187.
- [51] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moison, P. Chaumette (1997), J. Catal., 168, 16.
- [52] G.L. Bezemer, P.B. Radstake, V. Koot, A.J. van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong (2006), J. Catal., 237, 291.
- [53] L. D'Souza, J.R. Regalbuto, J.T. Miller (2008), J. Catal., 254, 157.
- [54] K. Okabe, X. Li, M. Wei, H. Arakawa (2004), Catal. Today, 89, 431.
- [55] J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., A. Sayari (2002), Catal. Today, 77, 269.
- [56] A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, V.L. Zholobenko (2002), J. Catal., 144, 609.

- [57] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz (2003), *J. Catal.*, 220, 486.
- [58] P. Concepción, C. López, A. Martínez, V.F. Puentes, *J. Catal.* 228 (2004) 321.
- [59] L. D'Souza, L. Jiao, J.R. Regalbuto, J.T. Miller, A.J. Kropf (2007), *J. Catal.*, 248, 165.
- [60] A. Martínez, G. Prieto, J. Rollán (2009), *J. Catal.*, 263, 292.
- [61] J.R.A. Sietsma, J.D. Meeldijk, J.P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A.J. van Dillen, P.E. de Jongh, K.P. de Jong (2007), *Angew. Chem.*, 46, 4547.
- [62] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, 206, 230.
- [63] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew (1984), *J. Catal.*, 85, 78.
- [64] A.S. Lisitsyn, A.V. Golovin, V.L. Kuznetsov, Y.I. Yermakov (1985), *J. Catal.*, 95, 527.
- [65] A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre, G.A. Martin (2001), *J. Catal.*, 200, 106.
- [66] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3956.
- [67] I. Fernández-Morales, A. Guerrero-Ruiz, F.J. López-Garzón, I. Rodríguez-Ramos, C. Moreno-Castilla (1985), *Appl. Catal.*, 14, 159.
- [68] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, 137, 212.
- [69] Ø. Borg, P.D.C. Dietzel, A.I. Spjelkavik, E.Z. Tveten, J.C. Walmsley, S. Diplas, S. Eri, A. Holmen, E. Rytter (2008), *J. Catal.*, 259, 161.
- [70] S.L. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, J.E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo (2003), *Top. Catal.*, 26, 101.
- [71] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled (1993), *Adv. Catal.*, 39, 221.
- [72] E. Iglesia (1997), *Appl. Catal. A*, 161, 59.
- [73] Ø. Borg, S. Eri, E.A. Blekkan, S. Storsæter, H. Wigum, E. Rytter, A. Holmen (2007), *J. Catal.*, 248, 89.
- [74] Q. Ge, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15368.
- [75] J. Cheng, X-Q. Gong, P. Hu, C.M. Lok, P. Ellis, S. French (2008), *J. Catal.*, 254, 285.
- [76] E. van Steen, M. Claeys, M.E. Dry, J. van de Loosdrecht, E.L. Viljoen, J.L. Visagie (2005), *J. Phys. Chem. B*, 109, 3575.
- [77] A.M. Saib, A. Borgna, J. van de Loosdrecht, P.J. van Berge, J.W. Geus, J.W. Niemantsverdriet (2006), *J. Catal.*, 239, 326.
- [78] J. Wilson, C. de Groot (1995), *J. Phys. Chem. B*, 99, 7860.
- [79] G.A. Beitel, C.P.M. de Groot, H. Oosterbeek, J.H. Wilson (1997), *J. Phys. Chem. B*, 101, 4035.
- [80] S. Sun, K. Fujimoto, Y. Yoneyama, N. Tsubaki (2002), *Fuel*, 81, 1583.
- [81] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto (2001), *J. Catal.*, 199, 236.
- [82] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz (2003), *J. Catal.*, 220, 486.
- [83] J. Panpranot, S. Kaewkun, P. Praserthdam, J.G. Goodwin Jr. (2003), *Catal. Lett.*, 91, 95.
- [84] J.-S. Girardon, A. Constant-Griboval, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A.Y. Khodakov (2005), *Catal. Today*, 106, 161.
- [85] J.-S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov (2005), *J. Catal.*, 230, 339.
- [86] G. L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3956.

CHAPITRE V

VERSATILITE DE LA PHASE ACTIVE DANS **LES CATALYSEURS FISCHER-TROPSCH :** **ETUDE *OPERANDO***

Table des matières

<u>Introduction</u>	161
<u>V.1. Etude <i>operando</i> de l'évolution de la structure du catalyseur de référence lors du prétraitement réducteur</u>	163
<u>V.2. Etude <i>operando</i> de l'évolution de la structure catalytique en conditions de réaction Fischer-Tropsch</u>	166
V.2.1. Evolution de la phase active	166
V.2.2. Détermination de la taille des particules métalliques	168
V.2.3. Evaluation des performances catalytiques lors de l'expérience <i>operando</i>	169
V.2.4. Influence d'une exposition prolongée sous gaz de synthèse	171
<u>V.3. Etude de la carburisation : désactivation sous flux de CO et régénération par H₂</u> 173	
V.3.1. Etude de la désactivation sous CO pur	175
V.3.2. Etude de la régénération par l'hydrogène.....	175
<u>V.4. Influence de la présence de composés mixtes cobalt/support</u>	179
<u>V.5. Influences de la température, de la pression partielle d'eau et corrélation avec la taille des particules</u>	181
V.5.1. Caractérisations <i>operando</i> du catalyseur présentant une faible taille de particules de cobalt lors des étapes d'activation.....	182
V.5.2. Influence de la pression partielle d'eau en milieu réactionnel	184
<u>Conclusion</u>	186

Introduction

La réaction de synthèse Fischer-Tropsch est reconnue comme étant une réaction extrêmement complexe. Outre les divers paramètres structuraux du catalyseur, les conditions opératoires de réaction à prendre en compte sont nombreuses : type de réacteur, température, pression, rapport molaire H_2/CO , pression partielle d'eau... (cf. chapitre IV).

Il a été constaté, suivant les paramètres opératoires et la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch de notre étude, des différences notables de performances catalytiques. Les informations obtenues par les diverses méthodes de caractérisations, permettant d'expliquer ces divergences, restent exclusivement de type *ex-situ*. D'autre part, les caractérisations après test demeurent particulièrement difficiles du fait de l'environnement du catalyseur. En effet, le lit catalytique récupéré en fin de test consiste en un mélange composé du catalyseur lui-même et de carbure de silicium, l'ensemble étant de plus enrobé par les hydrocarbures produits (cires) au cours de la réaction. Par ailleurs, les méthodes indirectes de caractérisation *ex-situ* après test ne fournissent pas d'informations fiables sur la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch en milieu réactionnel, puisqu'ils sont susceptibles de subir des modifications structurales après avoir été retirés du réacteur. Il est notamment reconnu que les particules de cobalt métallique peuvent être facilement reoxydées en présence d'air.

De fait, les caractérisations *operando* de la structure de catalyseur en conditions réactionnelles sont d'un intérêt majeur mais représentent en contrepartie un défi expérimental significatif en raison des conditions de réaction sévères : haute température, haute pression, milieu multiphasique...

Suite à l'étude réalisée en réacteur conventionnel exposée dans le chapitre précédent, de nombreuses questions subsistent. Les expériences *operando* réalisées et présentées dans ce chapitre ont donc pour objectifs d'y répondre. En détail, nous déterminerons si les catalyseurs étudiés sont totalement activés après réduction et s'ils subissent une réoxydation en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch, notamment dans le cas du catalyseur présentant de faibles tailles de particules. Nous expliquerons d'ailleurs pourquoi ce dernier est moins actif en synthèse Fischer-Tropsch. Nous mettrons en évidence la formation de carbures de cobalt lors du traitement par CO, jusqu'alors supposée dans la littérature, ainsi que l'effet bénéfique d'une hydrogénation ultérieure de cette phase carbure sur les performances catalytiques du

catalyseur. Nous éluciderons également les phénomènes de diminution des performances catalytiques observés pour les catalyseurs présentant des phases mixtes de type cobalt-support ou assimilé. Enfin, nous étudierons l'influence de l'emballement thermique et de l'augmentation de la pression partielle d'eau qui en résulte sur les performances catalytiques.

V.1. Etude *operando* de l'évolution de la structure du catalyseur de référence lors du prétraitement réducteur

L'étude présentée est réalisée sur le catalyseur de référence de type 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ dont les caractéristiques majeures ont été identifiées par des caractérisations *ex-situ* avant activation (tableau 1). Nous rappelons que ce catalyseur a d'autre part fait l'objet d'une étude approfondie par microscopie électronique à balayage mettant en évidence une répartition homogène intergranulaire et intragranulaire du cobalt ^[1] (cf. chapitre 3 - § III.1.2.2.).

Granulométrie	90 µm
Taille des cristallites Co ₃ O ₄	11.4 nm
Diamètre moyen de pores	8 nm
Volume poreux	0.281 cm ³ /g
Surface spécifique	115 m ² /g

Tableau 1: Caractéristiques du catalyseur de référence de l'étude de composition 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃

L'évolution de la structure du catalyseur de référence en conditions de réaction Fischer-Tropsch a été suivie par DRX *operando* lors des expériences synchrotron réalisées sur la ligne SNBL à l'ESRF (Grenoble). Ces expériences permettent en outre d'établir une corrélation avec les résultats obtenus en laboratoire. Les conditions opératoires se rapprochent donc le plus possible de celles des tests réalisés en laboratoire (tableau 2) et le protocole d'activation appliqué est quasi-similaire à celui employé en réacteur lit fixe (figure 1).

	Test catalytique en laboratoire	Etude <i>operando</i>
Réacteur	Réacteur lit fixe (OD=3/4", ID=0.516")	Capillaire en quartz (OD=1 mm, E=20 µm)
Masse de catalyseur	1g dilué avec un rapport 5:1 dans du SiC (75 µm)	Entre 7 et 9 mg pur
GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{catalyseur})	14000	23000 - 45000
Pression (bars)	20	20
H ₂ /CO	2	2
Détermination de la conversion en CO et de la sélectivité en CH ₄ par chromatographie en phase gaz.		

Tableau 2: Comparaison des conditions opératoires lors des expériences *operando* et en laboratoire

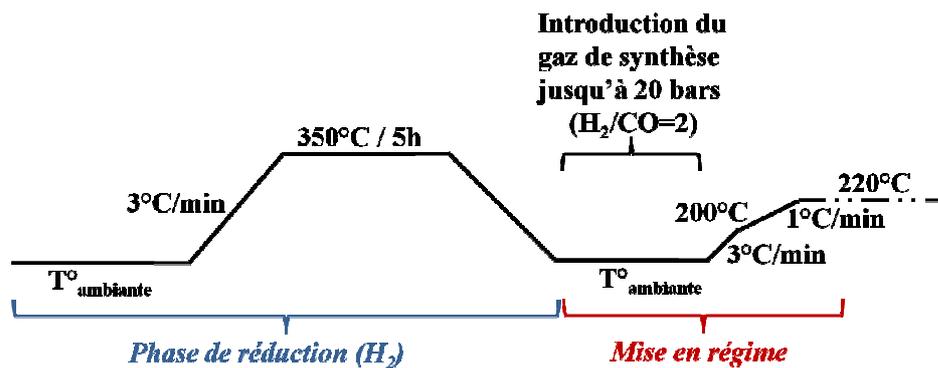


Figure 1: Protocole d'activation appliqué lors de l'étude *operando*

Du fait de la faible quantité de catalyseur employée lors de ces tests de réactivité en réacteur capillaire, la finalisation de la réduction est déterminée en fonction des observations DRX, c'est-à-dire lorsque les phases métalliques du cobalt sont obtenues. Pour les mêmes raisons et en vue de diminuer la durée globale du test, la montée en température jusqu'à 220°C est plus rapide qu'en lit fixe, les risques d'emballement thermique étant moins probables à cette échelle.

L'exploitation des spectres DRX obtenus lors de l'étape de réduction, met en évidence l'évolution des espèces de cobalt au cours du traitement (figure 3).

Après calcination, le cobalt se trouve exclusivement sous la forme oxyde Co_3O_4 , de structure spinelle directe. Cette forme d'oxyde $[\text{Co}^{2+} (\text{Co}^{3+})_2 (\text{O}^{2-})_4]$ est constituée des deux types de cations : un Co^{2+} de coordination tétraédrique et deux Co^{3+} de coordination octaédrique.

Jusqu'à 180°C, nous constatons que la signature du Co_3O_4 est majoritaire (\square).

Dès 200°C environ, l'espèce Co_3O_4 est progressivement réduite en espèce CoO , celle-ci devenant la phase majoritaire aux alentours de 275°C (\blacktriangle). Cette phase intermédiaire de la réduction du Co_3O_4 en cobalt métallique, constituée de cations Co^{2+} , est de structure cubique faces centrées.

Finalement, tandis que la forme CoO disparaît, les signatures caractéristiques de la phase métallique Co^0 apparaissent simultanément, (plus discrète dans le cas de la phase hexagonale compact (∇) (figure 2.a.) que pour la phase cubique faces centrées (\blacklozenge) (figure 2.b.)). Aucune espèce oxyde n'est alors observée suite au palier à 350°C, synonyme d'une réduction complète et achevée.



Figure 2 : Phases de cobalt métallique

(a) Forme de type HCP

(b) Forme de type CFC

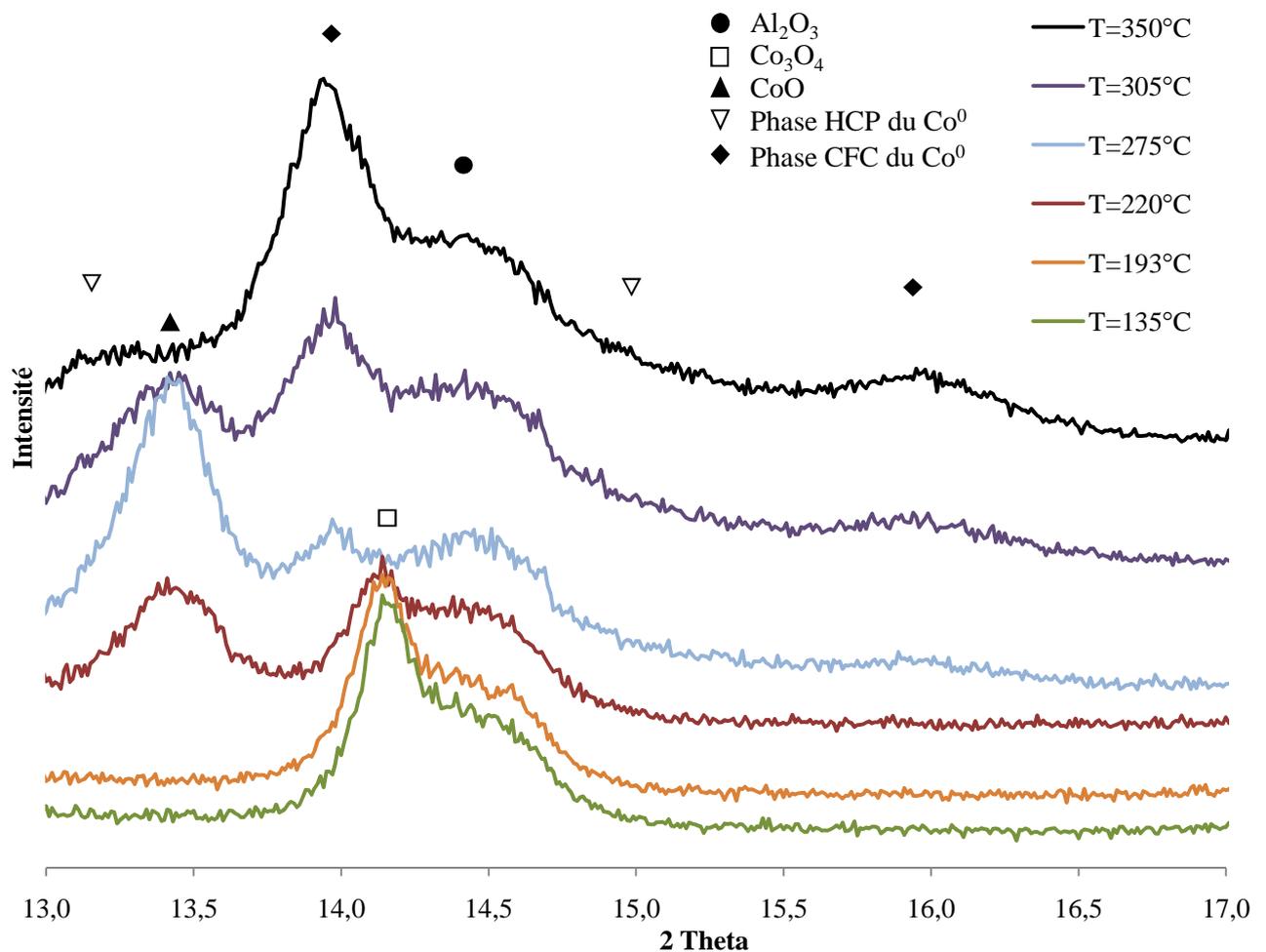


Figure 3: Profils DRX qui montrent l'évolution de la structure du catalyseur au cours de la réduction ($\lambda = 0.5 \text{ nm}$)

Les résultats obtenus sont en corrélation avec ceux observés par réduction en température programmée (figure 4), où le processus de réduction s'établit suivant deux étapes en accord

avec la littérature [2-8]. Il débute pour chacune des phases Co_3O_4 et CoO approximativement aux mêmes températures que celles évoquées :

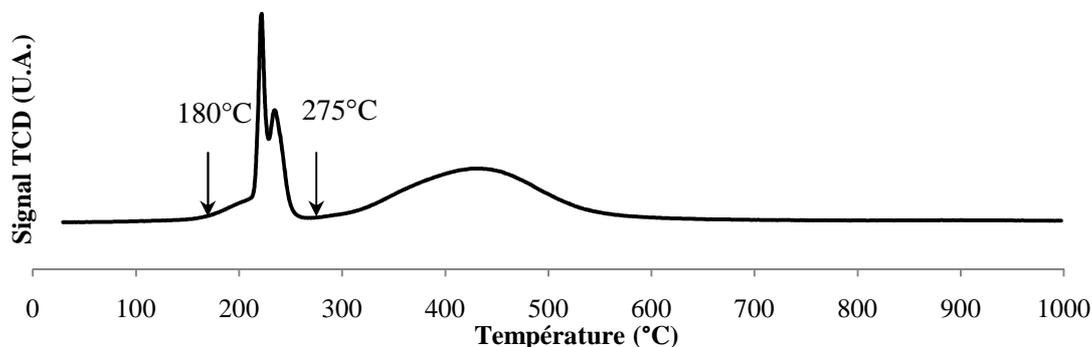
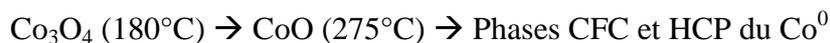


Figure 4: Profil TPR du catalyseur de référence (cf ; chapitre III § III.2.1.)

(Conditions des analyses TPR: de T° ambiante à 1000°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

V.2. Etude *operando* de l'évolution de la structure catalytique en conditions de réaction Fischer-Tropsch

Suite au prétraitement réducteur, le système catalytique est caractérisé en conditions de synthèse Fischer-Tropsch ($T=220^\circ\text{C}$, $P=20$ bars, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=45000 \text{ NLh}^{-1}/\text{g}_{\text{catalyseur}}$), suivant le protocole présenté figure 1.

V.2.1. Evolution de la phase active

L'analyse structurale établie par DRX *operando* (figures 5 et 6), traduit l'évolution des phases du cobalt métallique au cours du temps. Le temps 0 constitue le point initial de la mise en régime : 220°C sous flux de gaz de synthèse avec un rapport molaire $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

Les pics caractéristiques des phases métalliques CFC (\blacklozenge) et HCP (∇) du cobalt sont observées, la phase cubique semblant cependant majoritaire par rapport à la phase hexagonale après réduction.

Durant les premières heures du traitement en conditions réactionnelles et essentiellement dans le cas des cristallites de structure cubique, les pics correspondant aux phases métalliques augmentent progressivement en intensité (figure 5), tandis que la largeur à mi-hauteur des pics diminue fortement (figure 6), traduisant une augmentation de la taille moyenne des particules de cobalt métallique.

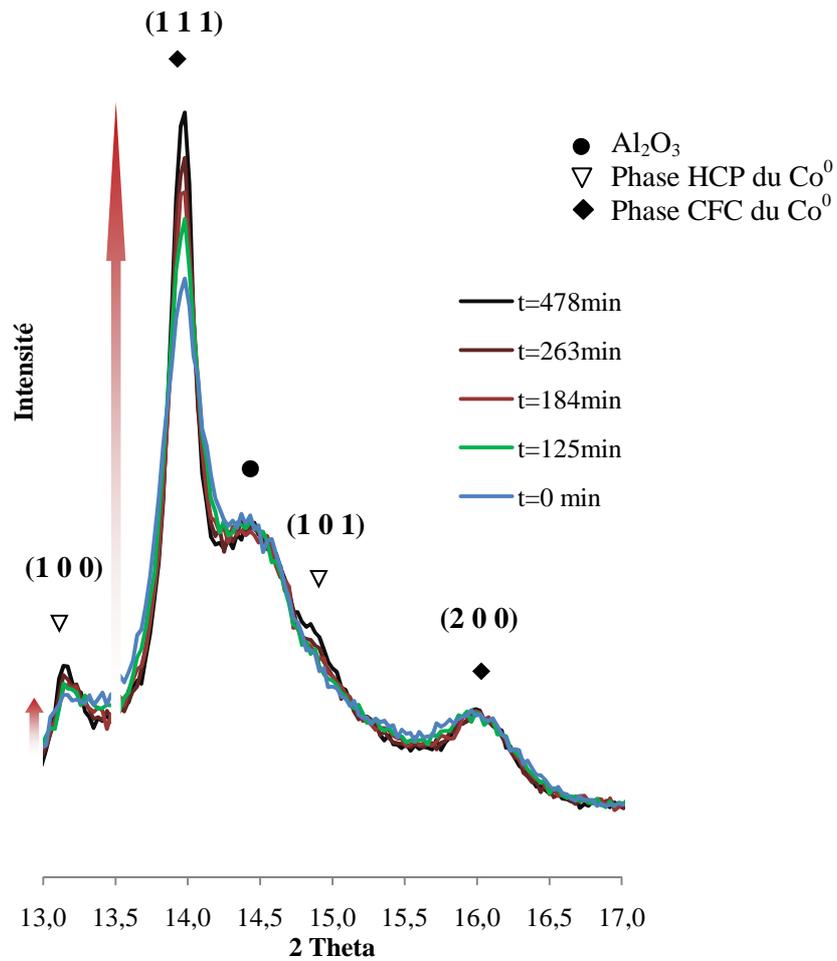


Figure 5: Evolution des phases métalliques au cours du temps (0-478 min) observée pour le catalyseur de référence en milieu réactionnel ($P=20$ bars, $T=220^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=45000 \text{ h}^{-1}$) ($\lambda=0.5 \text{ nm}$)

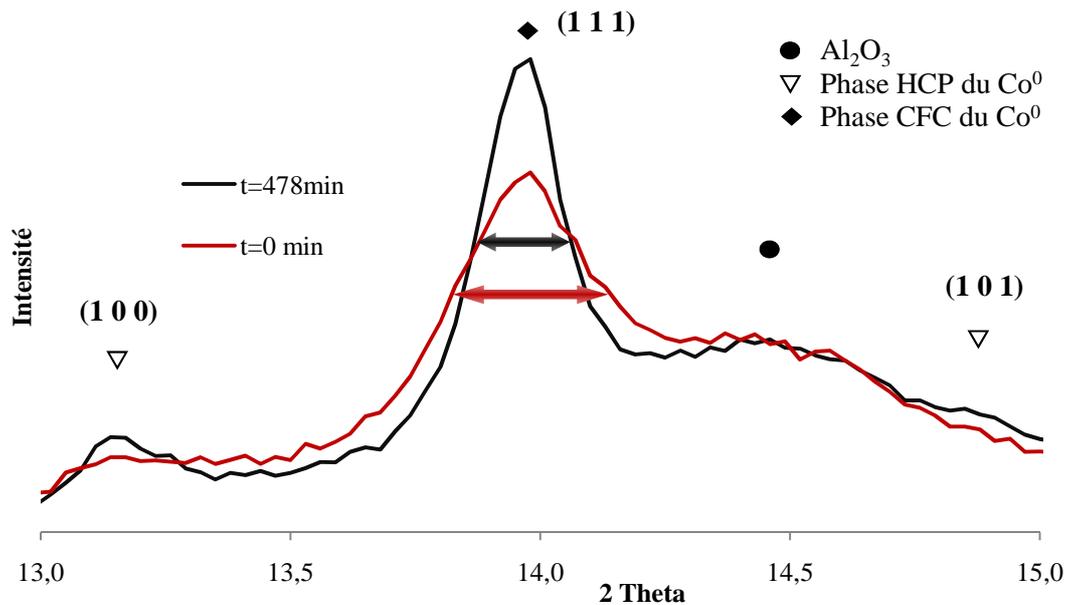


Figure 6 : Evolution de la largeur à mi-hauteur d'un pic caractéristique de la phase CFC au cours du temps en milieu réactionnel ($P=20$ bars, $T=220^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=45000 \text{ h}^{-1}$) ($\lambda=0.5 \text{ nm}$)

Notons par ailleurs que l'intégration des pics DRX attribués aux phases métalliques de cobalt ne montre pas d'évolution particulière indiquant une réduction ou une oxydation du cobalt en milieu réactionnel. Néanmoins, la méthode DRX employée ici ne permet pas d'exclure complètement l'oxydation de surface du catalyseur : en effet, les phénomènes de diffraction ne commencent qu'à partir de quelques empilements cristallographiques, et il n'est pas exclu que de potentiels oxydes de cobalt se forment en surface de manière amorphe ou sur un nombre d'empilements trop faibles pour permettre la diffraction.

Ces observations sont donc conformes aux données obtenues après réduction et en corrélation avec la littérature lors de caractérisations *ex situ*. En effet, van de Loosdrecht et al. ^[9] n'ont pas observés d'oxydation de la phase métallique sous conditions industrielles pour des conversions modérées de monoxyde de carbone.

V.2.2. Détermination de la taille des particules métalliques

L'estimation de l'augmentation de la taille des particules de cobalt métallique a été établie par modélisation suivant la méthode « Whole Pattern Matching » ^[10] (figure 7), à partir des données obtenues par DRX *operando*. Le diamètre des particules de cobalt de type CFC augmente de 6 à 9.5nm environ, tandis que les particules de type HCP présentent une taille moyenne constante de 4.5nm tout au long du traitement. Ces résultats sont en accord avec la taille de pores estimée à 8 nm par mesure BET.

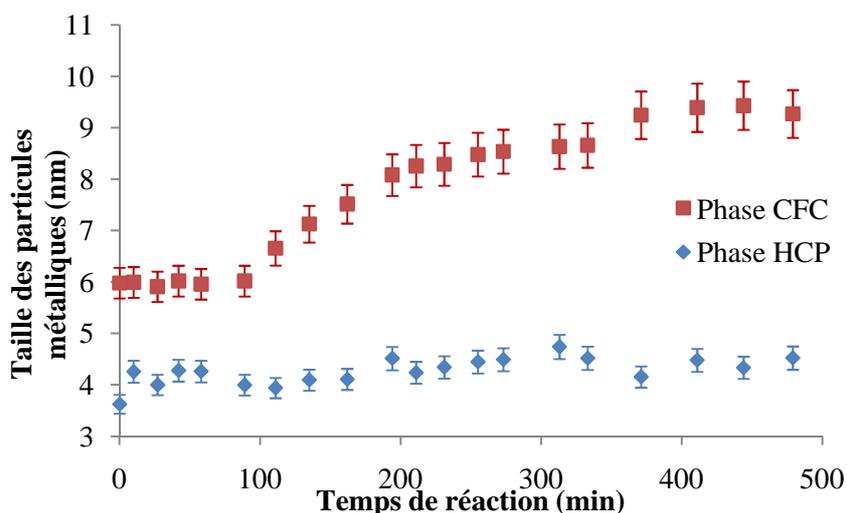
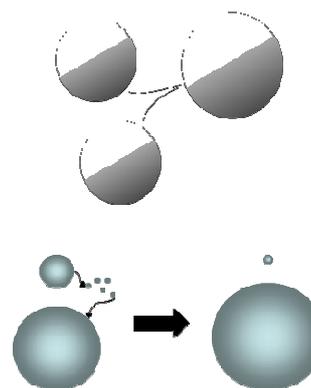


Figure 7: Evolution de la taille des particules au cours du temps en milieu réactionnel
(P=20 bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=45000 h⁻¹)

D'après la littérature ^[11-12], il existe deux processus majeurs de frittage:

- Le mécanisme de migration / coalescence consistant à la fusion de deux cristallites entrant en contact,
- Le mécanisme dit d'« Ostwald ripening » selon lequel une particule voit sa taille accroître suite à une migration atomique.



Le point de fusion du cobalt étant de 1495°C, les températures de Tamman et de Hüttig du cobalt, significatives du frittage de la phase métallique, sont de 611°C et 253°C respectivement ^[13]. La température de Hüttig correspond à la température à laquelle les atomes de surface deviennent mobiles, tandis que la température de Tamman concerne la mobilité des atomes de cœur. Les catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine sont stables sous atmosphère inerte ou sous hydrogène à 220°C et ceci même à des températures plus élevées (cf. étape de réduction sous hydrogène à 350°C). Cependant, ils présentent une versatilité notable dans les conditions de réaction Fischer-Tropsch. De fait, ces modifications structurales liées à la mobilité des atomes ou des particules de cobalt ne peuvent être uniquement attribuées aux effets de la température. La restructuration observée résulte probablement de l'interaction des espèces de cobalt avec le milieu réactionnel (présence de monoxyde de carbone, d'eau, de produits oxygénés, d'hydrocarbures et de la formation des composés intermédiaires de cobalt...).

V.2.3. Evaluation des performances catalytiques lors de l'expérience *operando*

Afin d'évaluer les performances catalytiques lors de l'expérience *operando* et de permettre la comparaison avec les caractérisations en réacteur lit fixe, la réaction a été suivie par spectrométrie de masse et par micro-GC.

Au cours du traitement, le signal observé par spectrométrie devient soudainement bruité correspondant à une variation de pression, synonyme de la formation d'une phase liquide. Ce phénomène traduirait donc la formation d'hydrocarbures, aussi prouvée par l'augmentation du signal de masse égale à 15 (fragment -CH₃).

Par ailleurs, le suivi de la réaction réalisé par micro-GC (figure 8) et une productivité en C₅₊ évaluée en fin de test à environ 0.6 g.h⁻¹/g_{catalyseur} ont conforté ces suppositions.

En régime permanent, la conversion moyenne de CO est de 19%, tandis que la sélectivité molaire en CH₄ est de 4.5%. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus en réacteur conventionnel (tableau 3).

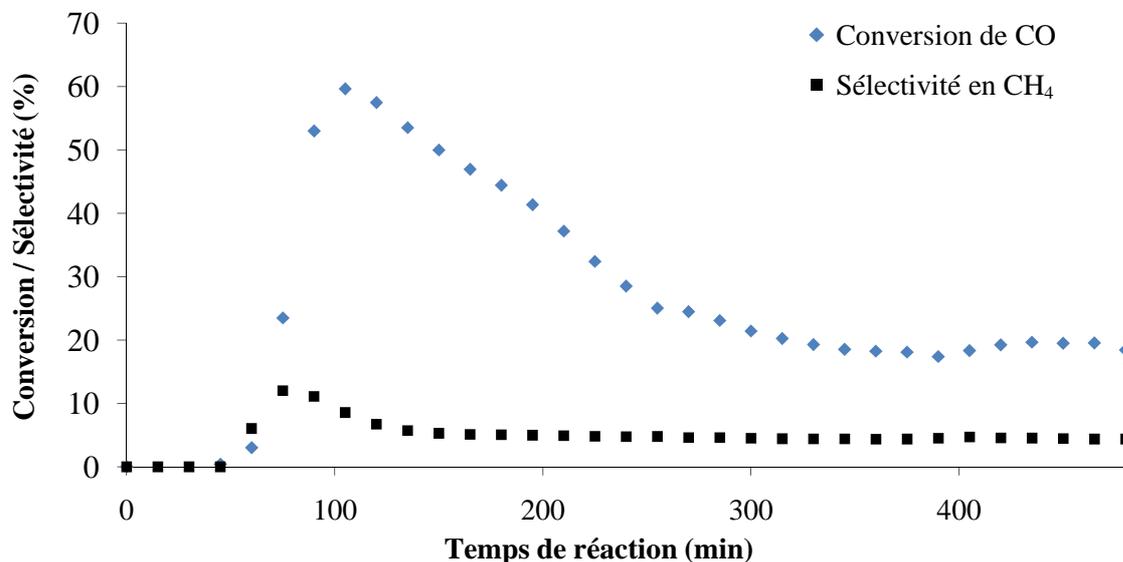


Figure 8: Performances catalytiques du catalyseur de référence lors de l'étude *operando* en réacteur capillaire (P=20 bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=23000 h⁻¹)

	GHSV (NL.h-1/g _{cat})	X _{CO} (%)	S _{CH₄} (%)	Cobalt time yield (s ⁻¹)
Test en réacteur conventionnel	14000	39	7.9	4.9 10 ⁻³
Etude <i>operando</i> en capillaire	23000	19	4.5	4.1 10 ⁻³

Tableau 3: Concordance des performances catalytiques du catalyseur de référence entre l'étude *operando* en capillaire et le test en réacteur conventionnel

Nous constatons d'autre part que l'activité catalytique diminue considérablement durant les 4 premières heures sous mélange réactionnel (figure 8). Cette désactivation s'effectue simultanément à l'augmentation de la taille des particules de type CFC (figure 9).

De fait, le frittage de la phase métallique est en cause lors de la désactivation initiale du catalyseur en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch, et la nature de la phase métallique (HCP ou CFC) semblerait susceptible d'influer sur les performances catalytiques.

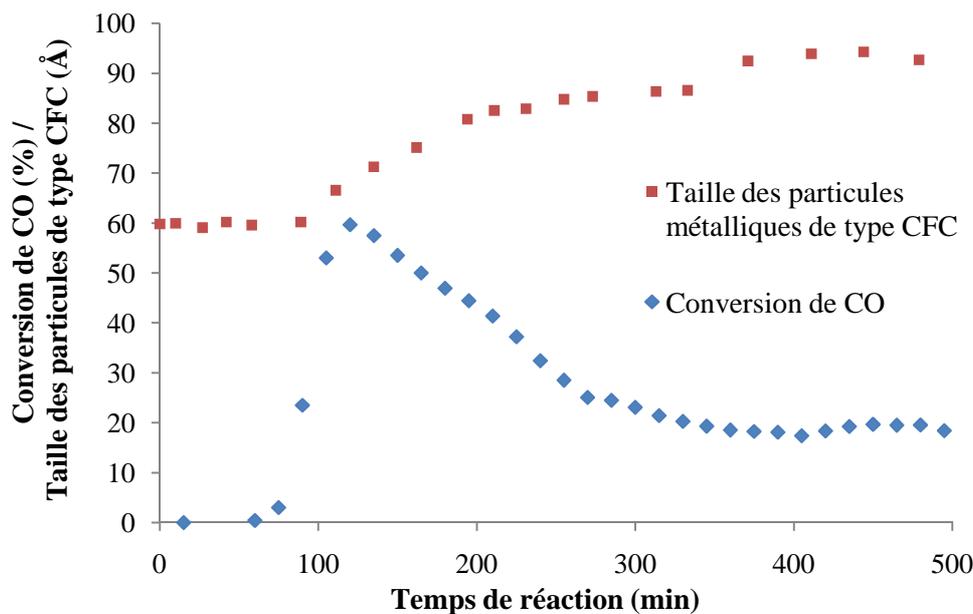


Figure 9: Corrélation entre désactivation et frittage de la phase métallique

Plusieurs études ^[14-15] sont en accord avec nos travaux, considérant le frittage de la phase métallique comme source de la désactivation initiale du catalyseur à base de cobalt lors de la réaction de synthèse Fischer-Tropsch. Overett et al. ^[16-17] ont par exemple montré à l'aide de caractérisations *ex-situ* que le frittage de la phase métallique se produit rapidement pendant les premiers jours et diminue progressivement après 10 à 20 jours sous conditions réactionnelles. Ils ont constaté sur les dix premiers jours que la taille des cristallites de cobalt augmente rapidement de 10 nm à 14-16 nm puis se stabilise. Globalement, le frittage pourrait être responsable d'environ 25 à 40 % de la perte d'activité catalytique, induisant une diminution de l'accessibilité des sites actifs de surface.

Ces premières observations établies lors des expériences *operando* permettent donc de mieux comprendre la désactivation initiale constatée dans la littérature.

V.2.4. Influence d'une exposition prolongée sous gaz de synthèse

Au cours de cette étude, les caractérisations *operando* ont permis de mettre en évidence un autre type de modification structurale du catalyseur. En effet, bien que le phénomène soit peu distinct, la phase carbure de type Co_2C (figure 11) apparaît aux dépens du cobalt métallique (figure 10), après plusieurs heures en conditions réalistes de réaction Fischer-Tropsch. La proportion de cette phase resterait inférieure à 10% de la fraction totale de cobalt dans la

structure catalytique. Notons que l'identification de cette phase a été validée suite à un traitement sous CO pur, à l'origine de la carburisation du catalyseur (cf. §V.2.).

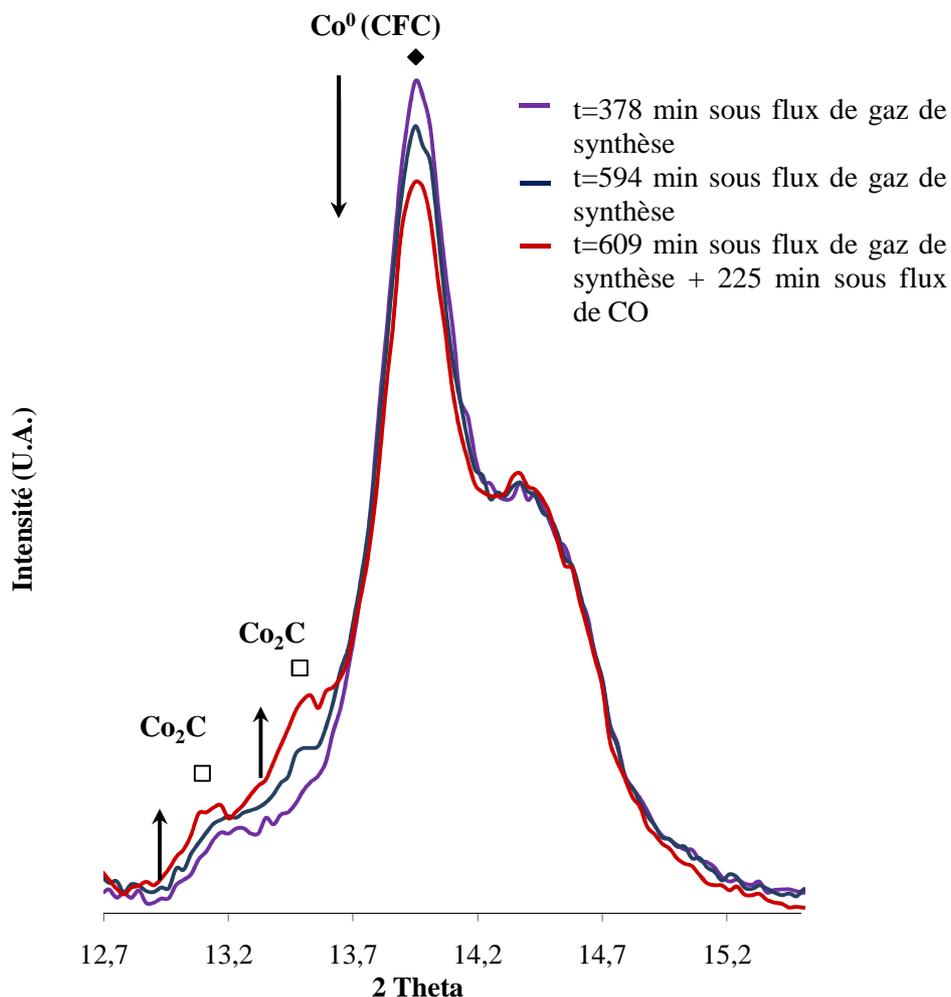


Figure 10: Influence d'une exposition prolongée en conditions réactionnelles et validation des modifications structurales observées par un traitement sous CO pur (P=20 bars, T=220°C, GHSV=45000 h⁻¹)

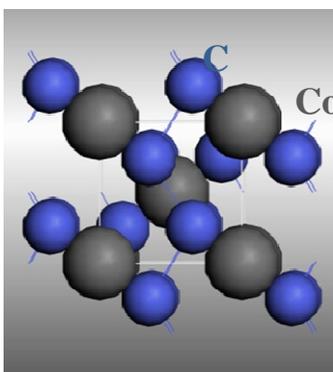


Figure 11: Représentation de la structure carbure de cobalt Co_2C
Système cristallin orthorhombique

Le rôle des carbures métalliques de surface fait l'objet de nombreux débats, a fortiori depuis que ces espèces ont été mentionnées comme étant d'importants intermédiaires réactionnels selon le mécanisme carbure (cf. chapitre I §I.2.3.3.1.), proposé par Fischer et Tropsch ^[18] en 1926. Le carbone de la phase carbure servirait d'intermédiaire pour la réaction Fischer-Tropsch. Diverses études ^[19-22] suggèrent dans le cas de systèmes catalytiques à base fer et de nickel que la phase carbure peut jouer un rôle important et être impliquée dans les mécanismes de formation de paraffines suivant ce mécanisme.

En conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch, le cobalt peut donc interagir avec le CO pour former la phase carbure Co_2C de manière simultanée aux réactions de synthèse d'hydrocarbures. Selon les travaux de Machocki ^[23], la formation de carbure de type Co_2C n'apparaît qu'après une longue période d'induction dans le cas de catalyseurs de type Co-Fe/SiO₂. Ces résultats confortent notre étude, le processus de carburisation étant donc un phénomène lent.

V.3. Etude de la carburisation : désactivation sous flux de CO et régénération par H₂

Afin d'approfondir notre étude sur l'influence de la phase carbure de cobalt et d'apporter des éléments de réponse aux résultats obtenus en laboratoire (cf. chapitre IV §IV.1.2.2.), les travaux réalisés en réacteur lit fixe sur l'étude de la carburisation ont été reproduits lors d'expériences *operando*.

Suite à l'atteinte du régime permanent en réacteur capillaire dans les conditions standards de test (rapport molaire entrant H₂/CO de 2, GHSV de 45000 NL.h⁻¹/g_{cata}, T°C de 220°C et pression totale de 20 bars), nous rappelons que le protocole appliqué (figure 12) comporte quatre étapes principales de test catalytique:

- Exposition du catalyseur sous CO pur,
- Retour sous gaz de synthèse,
- Mise sous hydrogène pur durant plusieurs heures,
- Retour sous gaz de synthèse

Le catalyseur est exposé sous gaz de synthèse après chacune de ces étapes, permettant d'estimer leur influence respective sur les performances catalytiques.

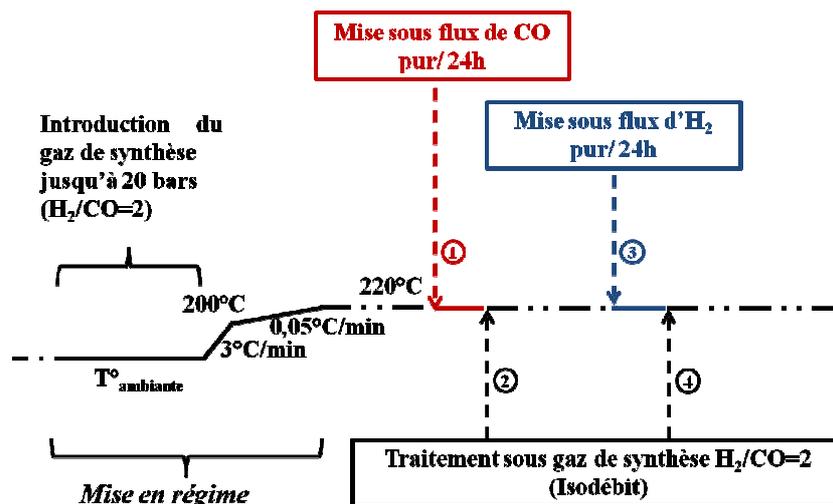


Figure 12: Protocole de test catalytique appliqué en réacteur conventionnel (cf. chapitre IV § IV.1.2.1.)

Lors du test en réacteur lit fixe, nous avons constaté :

- une désactivation totale du catalyseur après le traitement sous CO pur,
- une régénération accompagnée d'une nette augmentation des performances catalytiques (50% environ) suite à la mise sous flux d' H_2 (tableau 4).

GHSV (NL.h ⁻¹ /g _{cata})	H ₂ /CO	X _{COmoy} (%)	S _{CH₄} (%)	Productivités (en g/h/g _{cata})		Commentaires
				CH ₄	C ₅₊	
	2:1	40 (±1%)	8 (±3%)	0.09	0.7	-
	CO pur	-	-	-	-	Désactivation totale du catalyseur
14000	2:1	0	0	0	0	
	H ₂ pur	-	-	-	-	Régénération du catalyseur et augmentation des performances catalytiques
	2:1	62.5 (±0.9%)	8.6 (±0.2%)	0.157	1.03	

Tableau 4: Performances catalytiques du catalyseur de référence lors du test en réacteur conventionnel (cf. chapitre IV § IV.1.2.2.)

Cette étude reliée à certains des travaux exposés dans la littérature ^[24-28] laissait suggérer la modification structurale du catalyseur de référence, et plus précisément la formation d'espèces de type carbure de cobalt engendrée par la mise en contact du catalyseur avec du CO pur. L'étude *operando* peut ainsi nous permettre d'infirmer ou de confirmer cette supposition et de comprendre l'origine de l'augmentation des performances catalytiques observée.

V.3.1. Etude de la désactivation sous CO pur

L'évolution de la structure du catalyseur de référence 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ lors de l'étape sous CO pur, met en évidence la conversion sélective de la phase métallique en carbure de cobalt (figure 13), confirmant nos suppositions. Qualitativement, nous constatons que ce phénomène se produit relativement rapidement, puisque la carburisation est finalisée en quelques heures de traitement sous monoxyde de carbone.

A partir de ces données, la taille moyenne des particules de cobalt de type Co₂C en fin de carburisation a par ailleurs été estimée à 7.5 nm, suivant la méthode « Whole Pattern Matching »^[10].

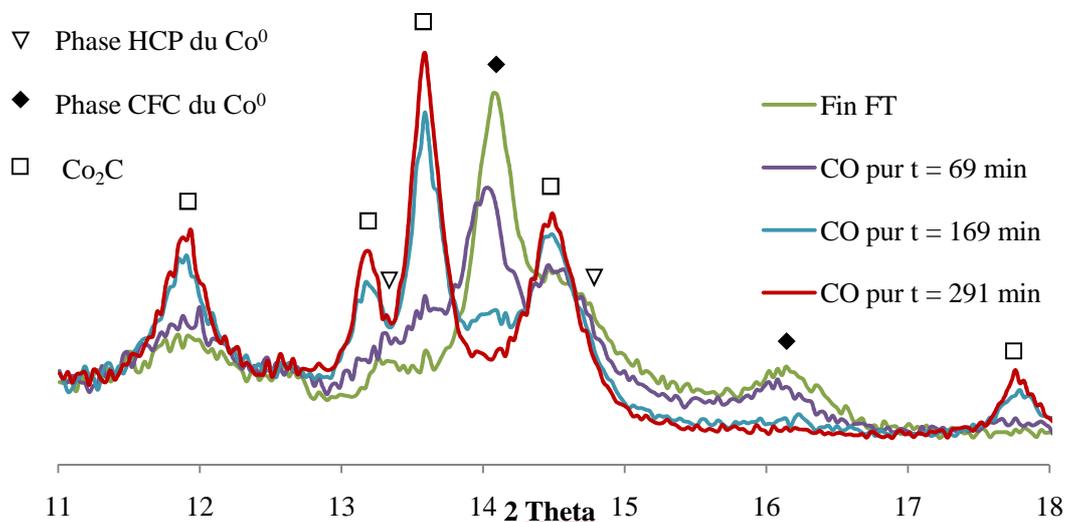


Figure 13: Evolution de la structure catalytique lors du traitement sous CO pur (P=20 bars, T=220°C, GHSV=23000 h⁻¹)

Après carburisation totale du cobalt, le catalyseur a été réexposé sous gaz de synthèse. L'évaluation des performances catalytiques a mis en évidence l'absence complète de réactivité en conditions de synthèse Fischer-Tropsch. Ces résultats concordent avec ceux observés en réacteur conventionnel et sont cohérents avec les travaux rencontrés dans la littérature^[24-28], mettant en évidence l'absence d'activité de la phase carbure en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

V.3.2. Etude de la régénération par l'hydrogène

Le traitement sous hydrogène réalisé suite à la désactivation par carburisation du catalyseur a entraîné l'hydrogénation rapide de la phase carbure de cobalt en cobalt métallique (figure 14). La carburisation est par conséquent un phénomène réversible.

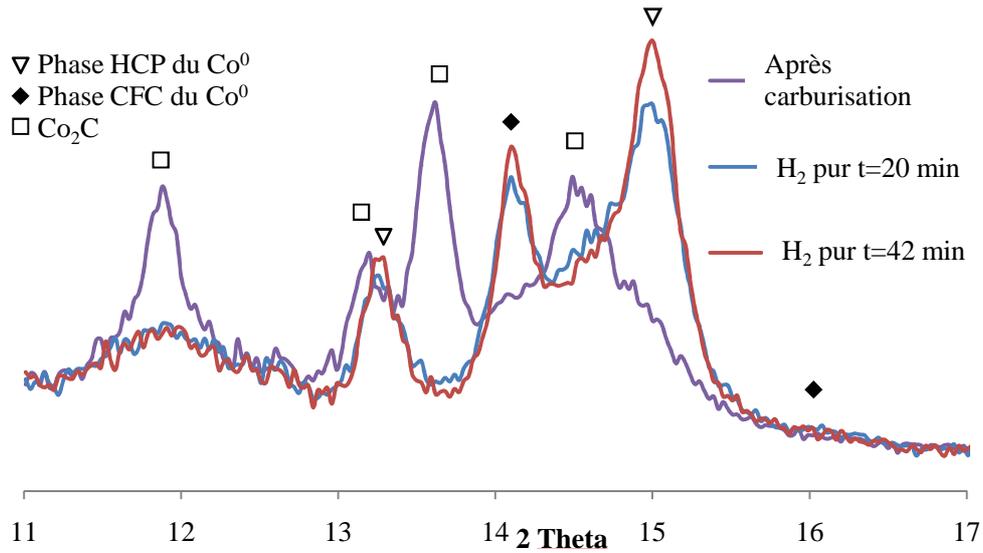


Figure 14: Evolution de la structure du catalyseur de référence après carburisation, sous H₂ pur (P=20 bars, T=220°C, GHSV=23000 h⁻¹)

Par ailleurs, il est intéressant de noter que cette transformation s'effectue de manière sélective en faveur de la phase hexagonale du cobalt métallique, alors que l'étape de réduction habituelle sous hydrogène mène plutôt à la phase cubique (figure 15).

Ces résultats sont en accord avec ceux exposés dans la littérature ^[26-28]. Dans le cas de catalyseurs supportés sur alumine, il est connu que la réduction du cobalt oxyde conduit aux deux phases métalliques cubique et hexagonale. Néanmoins, la phase cubique est favorisée thermodynamiquement en bulk à des températures plus élevées (>400°C), alors que la phase hexagonale du cobalt métallique est plus stable à des températures plus basses. Globalement, les structures des phases FCC et HCP du cobalt restent proches et diffèrent uniquement par l'ordre de superposition des plans atomiques selon l'axe (111).

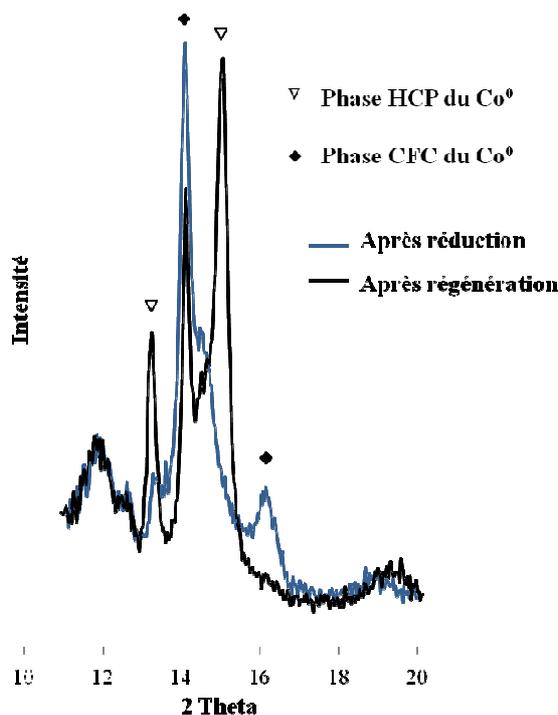


Figure 15: Comparaison du système catalytique avant et après régénération
(P=20 bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=23000 h⁻¹)

L'analyse par la méthode « Whole Pattern Matching »^[10] des données DRX *operando* lors du traitement sous hydrogène met en évidence une augmentation globale de la taille des particules métalliques (figure 16). En effet, si l'on compare le système catalytique après réduction (figure 7) et après régénération (figure 16), nous constatons que les cristallites de cobalt de type hexagonal augmentent de 4.5 nm à 8 nm, tandis que les particules de type cubique passent de 9.5 nm à 14.5 nm. Notons que la taille finale des particules métalliques HCP est similaire à celle des cristallites de type carbure de cobalt.

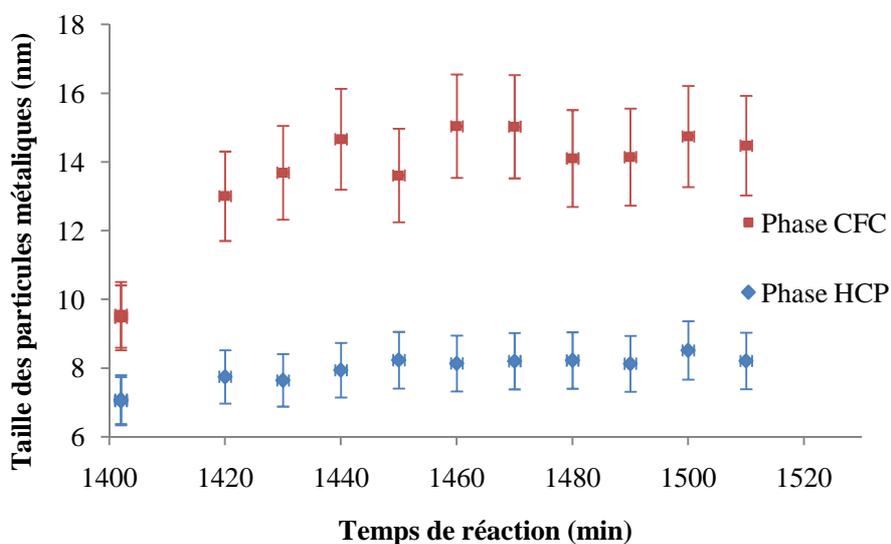


Figure 16: Evolution de la taille des particules au cours du temps lors de la régénération sous hydrogène

Après le traitement sous hydrogène, le catalyseur est de nouveau exposé sous gaz de synthèse, permettant d'évaluer les performances catalytiques, et de confronter les résultats à ceux observés en réacteur conventionnel.

Notons tout d'abord qu'à l'inverse du frittage observé en conditions réactionnelles après réduction, aucune évolution de la taille des particules métalliques n'est observée (figure 17). Ces résultats sont confirmés par la modélisation des données *operando*, et indique que le système catalytique est stable (figure 18).

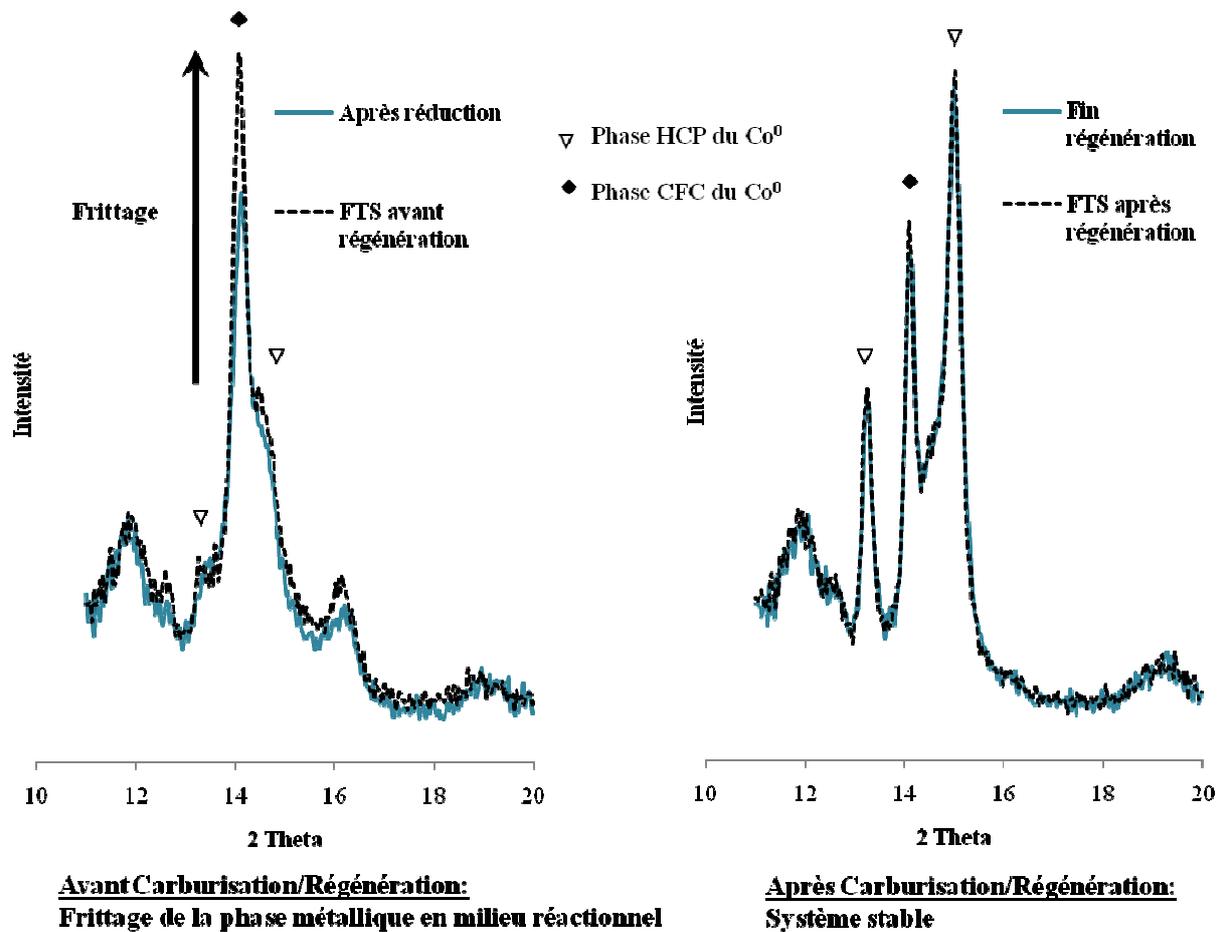


Figure 17: Evolution du système catalytique avant et après les étapes de carburisation et régénération
(P=20 bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=23000 h⁻¹)

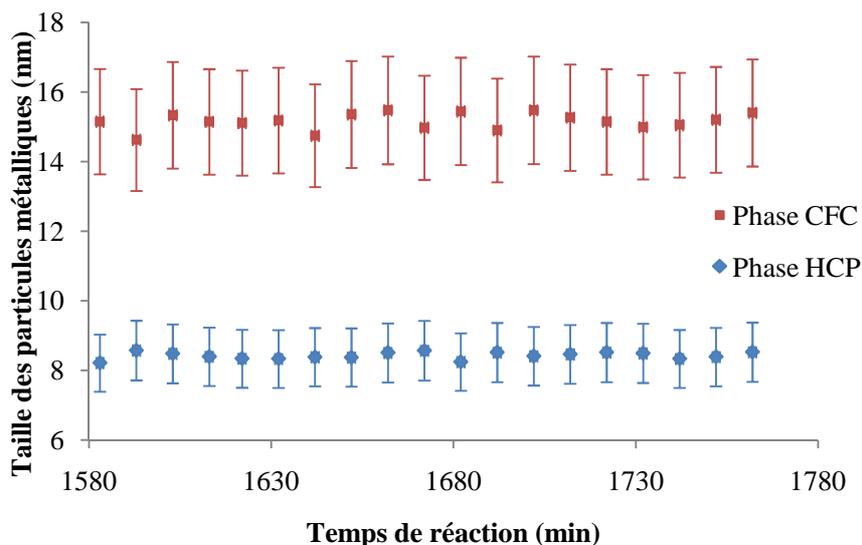


Figure 18: Evolution de la taille des particules au cours du temps sous gaz de synthèse, après régénération par l'hydrogène

D'autre part, de même qu'en réacteur lit fixe, une augmentation de l'activité catalytique est observée en conditions de synthèse Fischer-Tropsch, après régénération. Comme il l'est suggéré dans la littérature ^[28], ces résultats seraient directement reliés à la nature des phases. La phase hexagonale du cobalt métallique présenterait donc une activité intrinsèque plus importante que la phase cubique.

V.4. Influence de la présence de composés mixtes cobalt/support

L'influence de la présence de composés mixtes métal/support sur les performances catalytiques a fait l'objet d'une partie de notre étude (cf. chapitre IV §IV.2.2.). Divers catalyseurs modèles comportant la phase aluminate de cobalt ou une espèce assimilée de type $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_{2-x}\text{Al}^{3+}_x\text{O}_4$ issue de la migration des ions Al^{3+} dans la forme oxyde Co_3O_4 ont été synthétisés. L'idée était de favoriser la formation de ces composés en effectuant les prétraitements oxydants à plus forte température ($>300^\circ\text{C}$) que celle utilisée pour le catalyseur de référence. Nous avons alors constaté une diminution des performances catalytiques en termes de conversion de Co et de productivité en hydrocarbures, en comparaison à celles du catalyseur de référence. Nombre de travaux ^[14,29-37] exposés dans la littérature sont en accord avec ces résultats, affirmant que ces composés sont inactifs en conditions de synthèse Fischer-Tropsch, et peuvent être par conséquent à l'origine d'une diminution de la réductibilité et de la désactivation du catalyseur.

Afin de comprendre et de valider ces résultats, une expérience *operando* menée sur un des catalyseurs de cette étude (catalyseur modèle de composition 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃ calciné à 500°C) a été réalisée. Le protocole de test catalytique en réacteur capillaire est identique à celui employé pour le catalyseur de référence (tableau 2).

L'évolution de la structure du catalyseur calciné à 500°C (figure 19.b.) en conditions de réaction Fischer-Tropsch a donc été comparée à celle du catalyseur de référence (figure 19.a.). Après réduction sous hydrogène à 350°C, la phase HCP du cobalt métallique apparaît moins importante dans le cas du catalyseur calciné à 500°C que pour le catalyseur de référence. D'autre part, seules les particules de type CFC du Co⁰ semblent frapper au cours du temps en milieu réactionnel, et de façon moins marquée que dans le cas du catalyseur de référence.

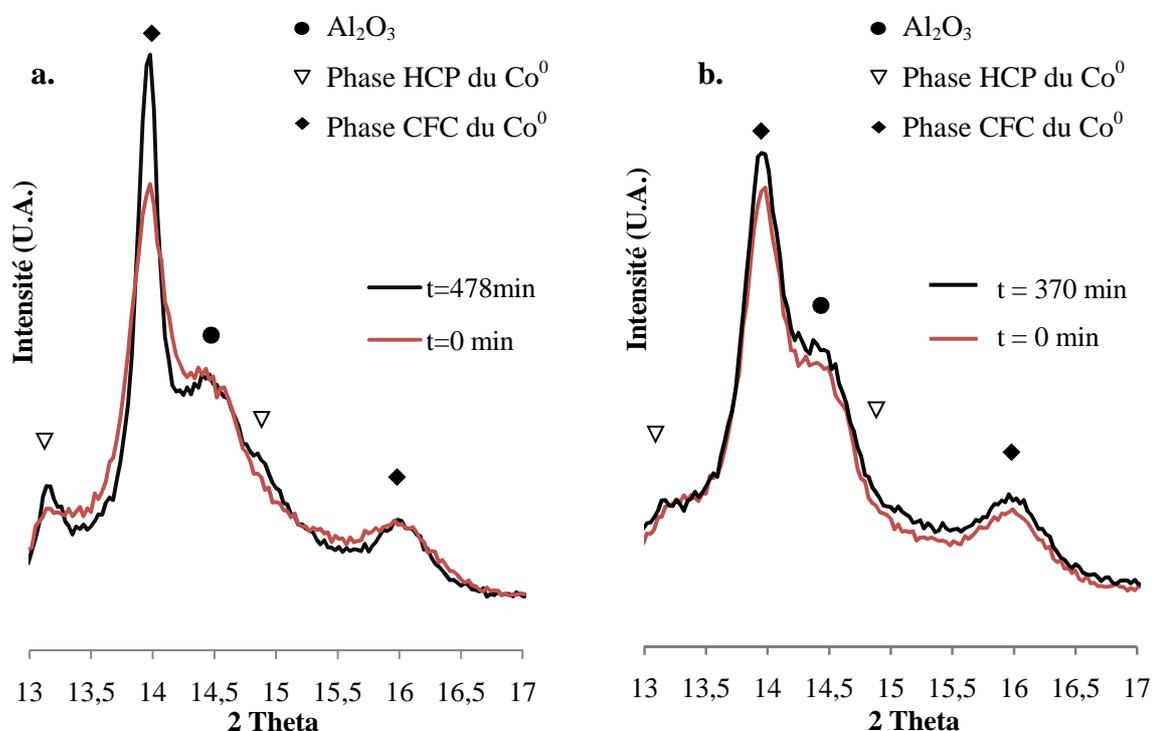


Figure 19: Evolutions texturales en conditions de réaction Fischer-Tropsch observées pour le catalyseur de référence (a) et pour le catalyseur calciné à 500°C (b) (Caractérisation *operando* : P=20 bars, T=220°C, H₂/CO=2, GHSV=45000 h⁻¹)

Nous avons vu dans le paragraphe V.2. que la phase hexagonale du cobalt métallique présente une activité intrinsèque plus importante que la phase cubique en synthèse Fischer-Tropsch. Le catalyseur calciné à 500°C présentant qualitativement une fraction HCP plus faible que le catalyseur de référence, nous pouvons donc partiellement expliquer la différence d'activité constatée en réacteur conventionnel par ces observations. Outre l'inactivité avérée des composés mixtes cobalt/support en synthèse Fischer-Tropsch, nous pouvons par ailleurs

supposer que leur formation se fait spécifiquement aux dépens de la phase hexagonale du cobalt métallique.

V.5. Influences de la température, de la pression partielle d'eau et corrélation avec la taille des particules

L'étude de l'impact de l'emballement thermique en réacteur conventionnel a mis en évidence une forte désactivation (diminution de la conversion de CO, méthanation plus importante et productivité en hydrocarbures lourds plus faible) ainsi que des modifications texturales et structurales importantes du catalyseur de référence (frittage de la phase métallique et du support, réoxydation des particules métalliques supposée) (cf. chapitre IV § IV.1.1.).

Une étude *operando* a été réalisée selon le même protocole afin de caractériser l'évolution de la structure du catalyseur de référence par DRX de 220°C à 340°C sous gaz de synthèse.

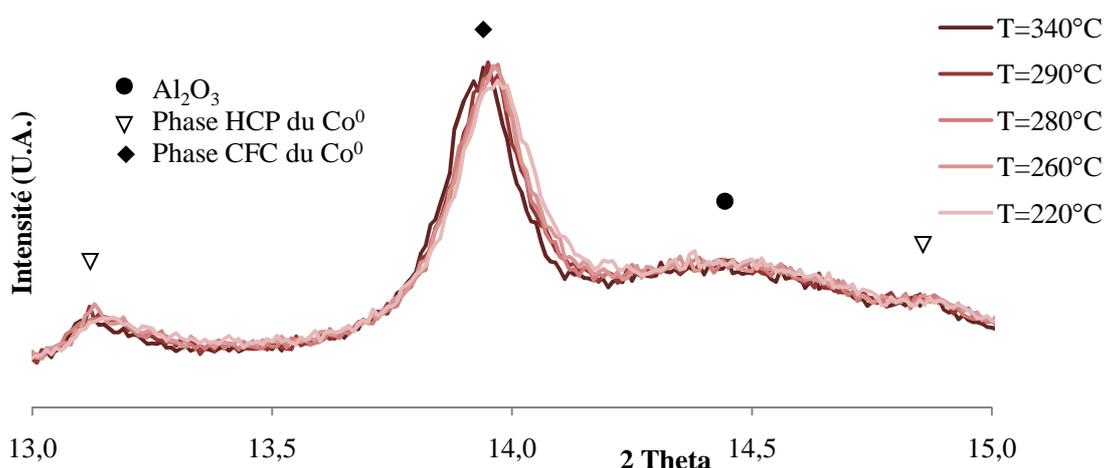


Figure 20: Evolution des spectres DRX de 220°C à 340°C obtenus pour le catalyseur de référence en milieu réactionnel ($\lambda=0.5$ nm) ($P=20$ bars, $T=220^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=45000$ h⁻¹)

L'exposition à 340°C sous flux réactionnel ne génère aucune modification de phase apparente (figure 20). Il ne semblerait donc pas y avoir de réoxydation du cobalt métallique dans ces conditions, comme il l'a été supposé précédemment. De fait, en considérant les performances catalytiques obtenues en réacteur conventionnel, il est probable que d'autres mécanismes de désactivation soient impliqués.

Plus précisément, lors de l'exposition sous gaz de synthèse à haute température, le catalyseur de référence a présenté une très nette augmentation initiale de la conversion de CO, qui implique une augmentation de la pression partielle d'eau dans le lit catalytique. Une forte pression partielle d'eau peut engendrer la désactivation du catalyseur par une diminution du

nombre de sites actifs suivant divers processus, dont la réoxydation des particules métalliques [30, 32, 38].

L'oxydation du cobalt métallique Co^0 en cobalt oxyde en présence d'eau a longtemps été évoquée comme un mécanisme majeur de désactivation du catalyseur en conditions de réaction Fischer-Tropsch [30, 39-40]. Selon la plupart des travaux exposés dans la littérature, ce phénomène semblerait lié à la taille des cristallites de cobalt [14-15, 30, 38-45].

Il est généralement admis que les petites particules de cobalt sont beaucoup plus difficiles à réduire que les grandes [2] et par conséquent facilement réoxydables.

Les travaux réalisés en réacteur lit fixe en conditions de synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur synthétisé à partir d'acétate de cobalt et présentant une faible taille de particules (6 nm) ont mis en évidence une diminution de l'activité catalytique et une plus forte méthanation par rapport au catalyseur de référence (cf. chapitre IV §IV.2.3.).

Afin de déterminer si la taille des particules est liée à l'activité catalytique et d'identifier s'il existe une relation avec la pression partielle d'eau en milieu réactionnel, deux études *operando* sont réalisées :

- La première consiste à caractériser l'évolution structurale du catalyseur présentant une faible taille de particules de cobalt et à la comparer à celle du catalyseur de référence dans les conditions standards de test (tableau 2).
- La seconde a pour objectif de déterminer l'influence de la pression partielle d'eau sur les performances catalytiques de ces deux catalyseurs, par ajout de vapeur d'eau en milieu réactionnel ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=1.35$).

V.5.1. Caractérisations *operando* du catalyseur présentant une faible taille de particules de cobalt lors des étapes d'activation

La comparaison des données DRX obtenues lors des expériences *operando* pour le catalyseur synthétisé à partir de l'acétate de cobalt à celles du catalyseur de référence, met en évidence une réduction partielle du cobalt (figure 21). En effet, en fin de réduction, nous pouvons observer les pics caractéristiques de la phase CoO , significatifs d'une réduction incomplète du catalyseur. Ces résultats sont cohérents avec les caractérisations *ex-situ* obtenues par TPR et DRX (cf. chapitre IV §IV.2.3), suggérant une réductibilité plus difficile liée à la faible taille des particules de cobalt Co_3O_4 .

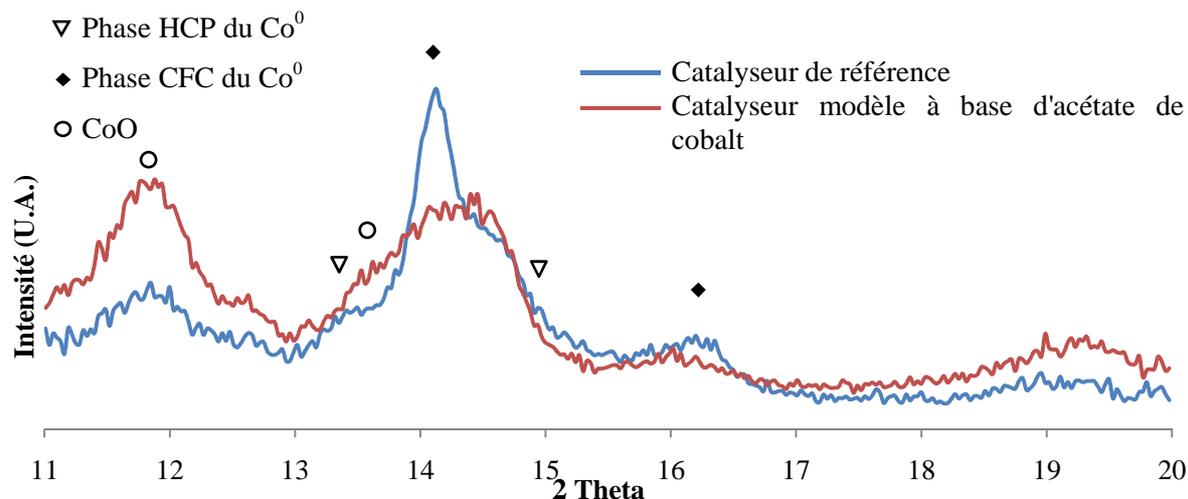


Figure 21: Caractérisations structurales du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt après réduction et comparaison avec le catalyseur de référence

Après réduction du catalyseur à base d'acétate de cobalt et exposition sous gaz de synthèse, on observe une diminution progressive de l'intensité des pics caractéristiques de la phase CoO coïncidant avec l'augmentation et l'affinement de ceux correspondant aux phases métalliques du cobalt, dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch (figure 22). Ces observations traduisent une réduction et un frittage simultanés des particules de cobalt, en accord avec certains travaux exposés dans la littérature. En effet, Saib et al. [46] ont observé par XANES dans le cas de catalyseurs partiellement réduits, une poursuite de la réduction en conditions réactionnelles. Il ne s'agirait donc pas d'une réoxydation des particules comme le suggèrent de nombreux travaux.

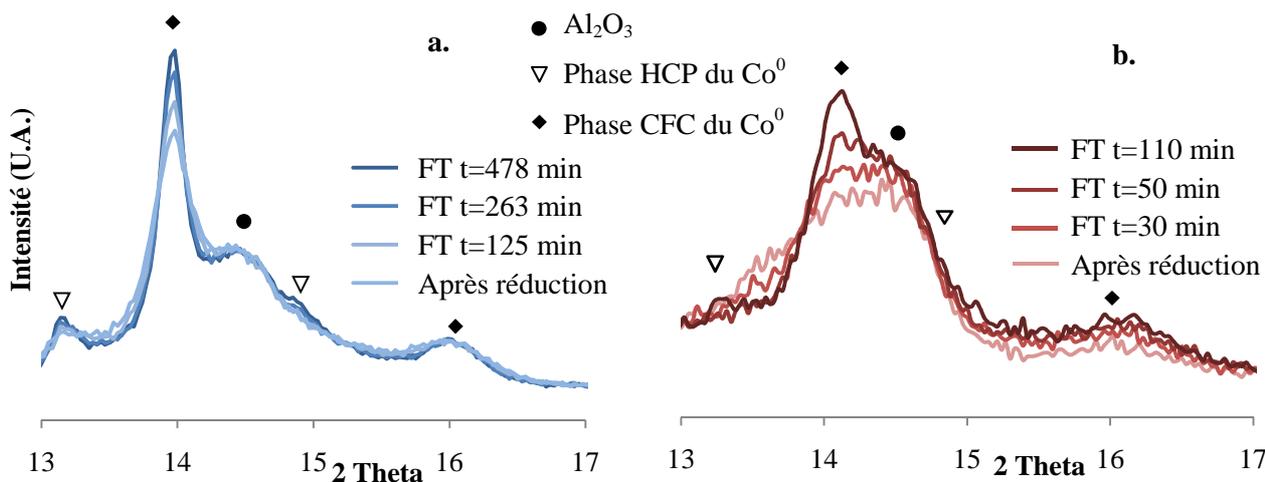


Figure 22 : Evolutions structurales du catalyseur de référence (a.) et du catalyseur à base d'acétate de cobalt (b.) en milieu réactionnel ($P=20$ bars, $T=220^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=23000 \text{ h}^{-1}$)

D'autre part, l'évaluation des performances catalytiques lors des expériences *operando* sont plus faibles (figure 23.b.) à isodébit que dans le cas du catalyseur de référence (figure 23.a.). Simultanément à la réduction et au frittage des particules de cobalt, la conversion de CO passe de 18% à 10%, signifiant une diminution du nombre de sites actifs de cobalt. Cela traduit le fait que le gain de sites actifs par la poursuite de la réduction est contrebalancé par la perte de sites actifs par frittage. La méthanation quant à elle plus élevée que pour le catalyseur de référence augmente de 6% à 9%. Ces résultats concordent avec ceux obtenus en réacteur conventionnel.

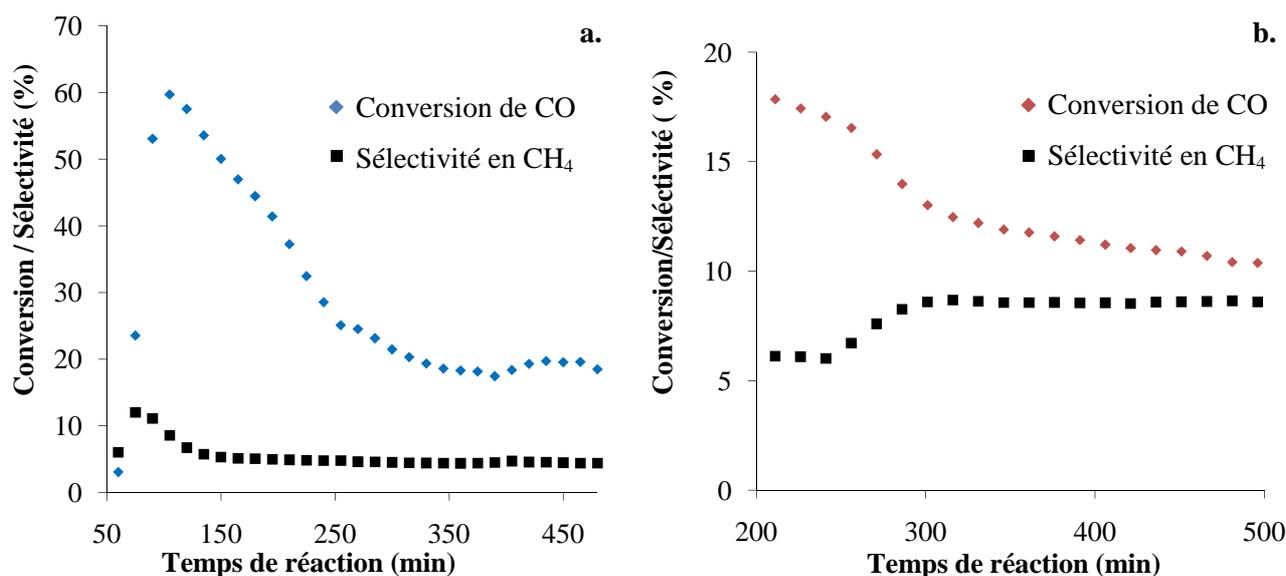


Figure 23 : Comparaison des performances catalytiques du catalyseur de référence (a.) et du catalyseur modèle à base d'acétate de cobalt (b.) (Etude *operando* à isodébit) ($P=20$ bars, $T=220^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $\text{GHSV}=23000 \text{ h}^{-1}$)

Par ailleurs, des calculs thermodynamiques montrent que les petites particules de cobalt sont moins stables, pouvant expliquer la réductibilité plus difficile de celles-ci ^[45].

V.5.2. Influence de la pression partielle d'eau en milieu réactionnel

L'exposition à une forte pression partielle d'eau en conditions réactionnelles du catalyseur de référence et du catalyseur présentant une faible taille de particules fait l'objet de la seconde partie de cette étude.

Dans le cas du catalyseur de référence, aucune modification structurale au cours du traitement n'est observée (figure 24), confirmant les calculs thermodynamiques traitant de la stabilité des particules métalliques de cobalt, d'une taille supérieure à 6 nm en présence de l'eau, même à des concentrations relativement élevées ^[45].

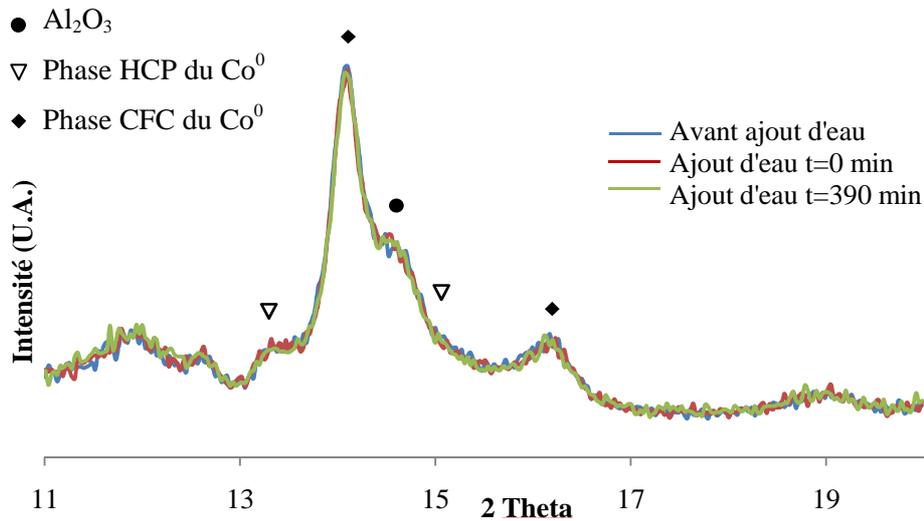


Figure 24: Evolution du système catalytique de référence en conditions de synthèse Fischer-Tropsch avec ajout d'eau ($H_2O / H_2 = 1.3$)

A l'inverse, une faible diminution de la concentration des phases métalliques du cobalt est observée dans les mêmes conditions opératoires, simultanément à l'augmentation de l'espèce CoO, dans le cas du catalyseur présentant une faible taille de particules (figure 25).

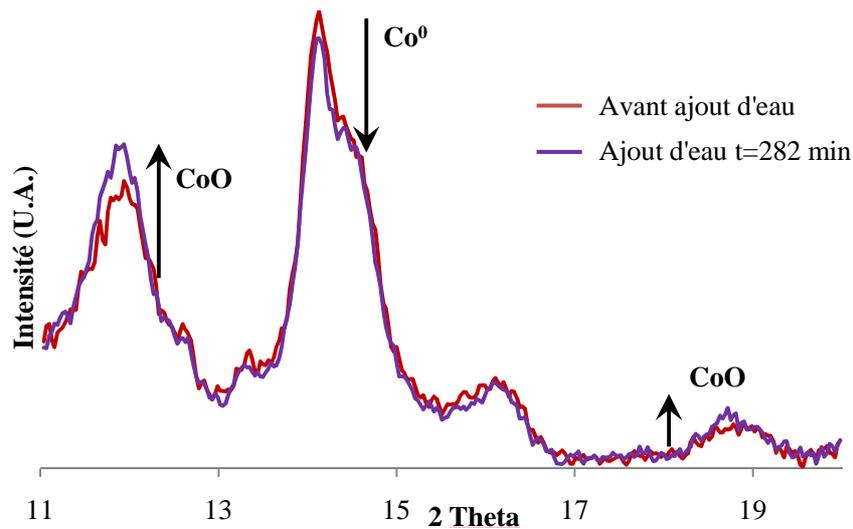


Figure 25: Evolution structural du catalyseur à base d'acétate de cobalt en conditions de synthèse Fischer-Tropsch avec ajout d'eau ($H_2O / H_2 = 1.3$)

Ces résultats sont en accord avec les données thermodynamiques observées dans la littérature, suggérant qu'en milieu réactionnel et pour des rapports $H_2O/H_2 > 1.5$, les particules de cobalt métalliques exposant une taille inférieure à 6 nm ont tendance à s'oxyder en l'espèce CoO ^[45].

Conclusion

Les caractérisations *operando* par DRX couplées à une analyse simultanée des produits de réaction par chromatographie gazeuse ont permis de mettre en évidence la versatilité notable de la phase active des catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine, dans les conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch.

Dans le cas du catalyseur de référence 25%Co-0.1%Pt/Al₂O₃, nous avons constaté une réduction totale en deux étapes de la phase oxyde de cobalt Co₃O₄ en cobalt métallique Co⁰, en passant par l'intermédiaire CoO. Nous avons pu distinguer les deux phases HCP et CFC du cobalt métallique, cette dernière apparaissant clairement majoritaire après réduction.

Le catalyseur synthétisé à partir de l'acétate de cobalt, présentant une taille de particules plus faible (6 nm) présente quant à lui une réduction partielle, celle-ci se finalisant au cours de la réaction sous gaz de synthèse. Ces résultats sont cohérents avec les performances catalytiques observées en réacteur lit fixe, et en accord avec la littérature.

Durant les premières heures de la réaction, nous avons d'autre part pu identifier le frittage et la carburisation de la phase métallique du cobalt, permettant d'expliquer la diminution de l'activité catalytique couramment observée dans la littérature.

Néanmoins, aucune oxydation de la phase métallique n'a été observée en conditions réactionnelles standard pour ces deux types de catalyseurs. La réoxydation souvent évoquée dans la littérature comme mécanisme majeur de désactivation ne peut donc être considérée comme tel d'après nos résultats. Néanmoins, l'oxydation de surface des particules ne peut pas être exclue par les méthodes employées ici. Lors des expériences avec ajout d'eau en milieu réactionnel simulant un fort niveau de conversion, nous avons observé que les petites particules subissent une réoxydation, qui ne se produit pas dans le cas de particules de taille supérieure à 6 nm.

Dans le cas du catalyseur de référence, l'exposition sous CO pur a permis d'observer une carburisation rapide et complète de la phase métallique de cobalt donnant lieu à l'espèce Co₂C. L'hydrogénation de la phase carbure de cobalt mène à la régénération du catalyseur,

qui expose alors des performances catalytiques augmentées de 50% par rapport à la procédure d'activation habituelle. En réalité, nous avons constaté une hydrogénation sélective en faveur de la phase HCP du cobalt métallique, suggérant qu'elle présente une activité intrinsèque supérieure à la phase CFC en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Ces résultats en accord avec ceux observés en réacteur conventionnel et avec la littérature, sont de plus cohérents avec les expériences *operando* menées sur un catalyseur présentant une fraction de composés mixtes cobalt/support de type aluminate de cobalt. En effet, les caractérisations par DRX ont mis en évidence une fraction de la phase hexagonale du cobalt métallique plus faible que dans le cas du catalyseur de référence, expliquant l'activité catalytique plus faible observé lors des tests de réactivité en réacteur conventionnel.

En conclusion, par ces expériences *operando*, nous avons pu apporter certaines réponses aux questions qui subsistaient suite à l'étude réalisée en réacteur conventionnel (cf. chapitre IV). Nous sommes en effet parvenus à identifier certains des phénomènes se produisant à l'échelle des particules de cobalt au cours de la réaction, et non distinguables par les méthodes de caractérisations *ex-situ* usuelles.

Références

- [¹] H. Karaca, P. Fongarland, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, K. Hortmann, S. Van Donk (2009), *C. R. Chimie*, 12, 668.
- [²] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997), *J. Catal.*, 168, 16.
- [³] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem. B*, 105, 9805.
- [⁴] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland (2007), *Chem. Rev.*, 107, 1692.
- [⁵] W. Chu, P.A. Chernavskii, L. Gengembre, G.A. Pankina, P. Fongarland, A.Y. Khodakov (2007), *J. Catal.*, 252, 215.
- [⁶] D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1990), *J. Phys. Chem.*, 94, 819.
- [⁷] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann (1998), *Catal. Today*, 39, 329.
- [⁸] R. Bechara, D. Balloy, J.-Y. Dauphin, J. Grimblot (1999), *Chem.Mater.*, 11, 1703.
- [⁹] J. van de Loosdrecht, B. Balzhinimaev, J.-A. Dalmon, J.W. Niemantsverdriet, S.V. Tsybulya, A.M. Saib, P.J. van Berge, J.L. Visagie (2007), *Catal. Today*, 123, 293.
- [¹⁰] J. Rodriguez-Carvajal (1993), *Physica B*, 192, 55.
- [¹¹] M.E. Dry (2002), *Catal. Today* 71, 227.
- [¹²] S. Lögdberg, D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås, E.A. Blekkan, A. Holmen (2009), *Appl. Catal. B*, 89, 167.
- [¹³] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn (2001), *Appl. Catal. A*, 212, 3.
- [¹⁴] G. Jacobs, P.M. Patterson, Y.Q. Zhang, T.K. Das, J. Li, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 233, 215.
- [¹⁵] T.K. Das, G. Jacobs, P.M. Patterson, W.A. Conner, J. Li, B.H. Davis (2003), *Fuel*, 82, 805.
- [¹⁶] M.J. Overett, B. Breedt, E. du Plessis, W. Erasmus, J. van de Loosdrecht (2008), *ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints* 53, 126.
- [¹⁷] M. Jacoby (2008), *C&E News*, 86, 36.
- [¹⁸] F. Fischer, H. Tropsch (1926), *Brennstoff. Chem.*, 7, 97.
- [¹⁹] H. Jung, W.J. Thomson (1992), *J. Catal.*, 134, 654.
- [²⁰] H. Jung, W.J. Thomson (1993), *J. Catal.*, 139, 375.
- [²¹] J. Nakamura, I. Toyoshima (1988), *Surf. Sci.*, 201, 185.
- [²²] A. Barbier, E. Brum Pereira, G.A. Martin (1997), *Catal. Lett.*, 45, 221.
- [²³] A. Machocki (1991), *Appl. Catal.*, 70, 237.
- [²⁴] R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligman (1949), *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 183.
- [²⁵] J. Xiong, Y. Ding, T. Wang, L. Yan, W. Chen, H. Zhu, Yuan Lu (2005), *Catal. Lett.*, 102, 265.
- [²⁶] S. Weller, L.J.E. Hofer, R.B. Anderson (1948), *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 799.
- [²⁷] O. Ducreux, J. Lynch, B. Rebours, M. Roy, P. Chaumette (1998), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 119, 125.

- [28] O. Ducreux (1999), Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- [29] J. Li, G. Jacobs, T.K. Das, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 228, 203.
- [30] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Ådnes, A. Holmen (1995), *Catal. Lett.*, 345, 269.
- [31] G. Jacobs, T.K. Das, P.M. Patterson, J. Li, L. Sanchez, B.H. Davis (2003), *Appl. Catal. A*, 247, 335.
- [32] A.M. Hilmen, D. Schanke, K.F. Hanssen, A. Holmen (1999), *Appl. Catal. A*, 186, 169.
- [33] D. Bazin, I. Kovacs, L. Guzzi, P. Parent, C. Laffon, F. de Groth, O. Ducreux, J. Lynch (2000), *J. Catal.*, 189, 456.
- [34] I. Puskas, T.H. Fleisch, J.B. Hall, B.L. Meyers, R.T. Roginski (1992), *J. Catal.*, 134, 615.
- [35] E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Mickelthwaite, H. Manstein, M. de Lange, C.T. O'Connor (1996), *J. Catal.*, 162, 220.
- [36] H. Ming, B. G. Baker (1995), *Appl. Catal. A*, 123, 23.
- [37] D. Potoczna-Petru, L. Krajczyk (2003), *Catal. Lett.*, 87, 51.
- [38] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnes, A. Holmen (1996), *Energy Fuels*, 10, 867.
- [39] E. Iglesia (1997), *Appl. Catal. A*, 161, 59.
- [40] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, J.L. Visagie (2004), Patent : US 6 385 690, Sasol Technology.
- [41] G. Jacobs, T.K. Das, P.M. Patterson, J. Li, L. Sanchez, B.H. Davis (2003), *Appl. Catal. A*, 253, 8553.
- [42] E. Iglesia (1997), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107, 153.
- [43] J. Li, X. Zhan, Y. Zhang, G. Jacobs, T.K. Das, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, 228, 203.
- [44] G. Jacobs, Y. Zhang, T.K. Das, P.M. Patterson, B.H. Davis (2001), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 139, 415.
- [45] E. van Steen, M. Claves, M.E. Dry, J. van de Loosdrecht, E.L. Vilkoen, J.L. Visagie (2005), *J. Phys. Chem. B*, 109, 3575.
- [46] A.M. Saib, A. Borgna, J. van de Loosdrecht, P.J. van Berge, J.W. Niemantsverdriet (2006), *Appl. Catal. A*, 312, 12.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse concerne l'étude des propriétés catalytiques et de la versatilité des catalyseurs à base de cobalt lors du procédé Fischer-Tropsch. Plus précisément, il a été possible de déterminer l'influence de certains paramètres structuraux et des conditions opératoires sur les performances catalytiques et la structure des catalyseurs en conditions réalistes de synthèse Fischer-Tropsch.

Le travail expérimental a en premier lieu permis d'optimiser la synthèse d'un catalyseur de référence, qui correspond à un catalyseur industriel usuel, de type $25\%Co-0.1\%Pt/Al_2O_3$. La synthèse de ce catalyseur a été réalisée en deux étapes composées chacune d'imprégnation à sec de l'alumine, de maturation, de séchage et de calcination sous air. L'objectif majeur était alors de maîtriser l'ensemble des paramètres structuraux et d'estimer les performances du catalyseur en conditions réalistes de réaction Fischer-Tropsch ($H_2/CO=2$, $T=220^\circ C$, $P=20bars$), ce catalyseur tenant lieu de référence pour l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de ce projet. En parallèle, les conditions opératoires appliquées lors de l'activation par un prétraitement réducteur sous hydrogène (donnant lieu à la phase active métallique du cobalt) et lors de la mise en régime, ont été adaptées à la forte activité de ce catalyseur, de sorte à s'affranchir du risque d'emballement thermique susceptible de se produire à ce stade de la réaction.

Les travaux ont ensuite porté sur l'identification des paramètres influençant les performances catalytiques lors de l'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch. Cette étude est fondée sur des tests de réactivité en réacteur lit fixe et des caractérisations *ex-situ* (TPR, DRX, Microscopie Electronique, spectroscopie XANES/EXAFS...) et a été établie suivant deux axes.

Le premier axe de l'étude traite de l'influence de paramètres opératoires sur les performances catalytiques du solide de référence. Des simulations d'emballement thermique contrôlé à $260^\circ C$ et $340^\circ C$ ont permis de mettre en évidence une dégradation notable du catalyseur de référence, avec d'une part le frittage du support et de la phase métallique et d'autre part une réoxydation supposée de la surface. La température a donc engendré des modifications texturales et structurales conséquentes du catalyseur. Par ailleurs, dans ces conditions de test, le catalyseur présente des performances catalytiques nettement inférieures à celles observées dans les conditions standards de test, en terme de conversion de CO et de productivité en hydrocarbures lourds. Nous avons finalement supposé qu'il existait un effet conjugué de la température, de la présence de CO/H_2 et des produits de la réaction. Notons par ailleurs, que

l'exposition du catalyseur de référence au gaz de synthèse à haute température conduit à une très nette augmentation de la conversion de CO, induisant une augmentation de la pression partielle d'eau dans le lit catalytique. Or, une forte pression partielle d'eau peut engendrer la désactivation du catalyseur par une diminution du nombre de sites actifs, suivant trois types de phénomènes: le frittage, la formation d'aluminates de cobalt (espèces inactives en synthèse Fischer-Tropsch) et la réoxydation des particules métalliques.

Dès lors, notre objectif premier a été d'identifier l'impact réel du monoxyde de carbone en milieu réactionnel sur les performances catalytiques en faisant notamment varier le rapport H_2/CO . Pour des rapports molaires ≤ 1 , nous avons constaté une désactivation partielle voire totale du catalyseur de référence. D'après les travaux exposés dans la littérature, nous avons supposé que la formation de la phase carbure de cobalt Co_2C ou un dépôt de coke lors de ces prétraitements sont à l'origine de ces résultats.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence la possible régénération du catalyseur par hydrogénation à $220^\circ C$, suite à ce type de prétraitement. On suppose alors une modification de la répartition des phases du cobalt métallique en faveur de la phase hexagonale. En effet, comme certains travaux exposés dans la littérature le suggèrent, la phase hexagonale présenterait une activité intrinsèque supérieure à la phase cubique du cobalt métallique.

En conclusion, cette partie de l'étude nous a finalement amenés à penser à la modification structurale du catalyseur de référence, puisque d'une part, les phénomènes de désactivation totale ou partielle, sont fort probablement liés à la formation de différentes espèces inactives en synthèse Fischer-Tropsch, telles la phase aluminate de cobalt, les espèces de cobalt oxyde (par une réoxydation de surface), le coke ou encore la phase carbure de cobalt (formée en présence de CO). D'autre part, le phénomène de régénération résulterait de la modification de la répartition des phases hexagonale et cubique du cobalt métallique.

C'est dans ce contexte que nous avons abordé le second axe de notre étude, avec pour objectif de déterminer l'influence des paramètres structuraux des catalyseurs à base de cobalt sur leurs performances catalytiques en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Pour ce faire, divers catalyseurs modèles de même composition que le catalyseur de référence ($25\%Co-0.1\%Pt/Al_2O_3$) mais de structures différentes, ont été synthétisés, notamment afin d'étudier l'influence de la présence de composés mixtes cobalt/support et l'effet de la taille des particules du cobalt métallique.

Suivant le protocole de test catalytique de référence, et comparée aux performances catalytiques du solide de référence, l'étude de la réactivité de ces catalyseurs modèles a mis en évidence une diminution de l'activité catalytique en présence de la phase aluminatée de cobalt (directement liée à l'absence d'activité de cette espèce en conditions de synthèse Fischer-Tropsch), ainsi qu'une baisse des performances catalytiques et une augmentation de la méthanation pour des particules Co_3O_4 de petite taille (6 nm).

Malgré ces observations et les différentes corrélations établies avec les travaux rencontrés dans la littérature, nous restons limités par les méthodes d'analyse. En effet, les méthodes de caractérisation *ex-situ* ne fournissent pas d'informations directes sur la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch en milieu réactionnel. D'autre part, les caractérisations après test demeurent particulièrement difficiles du fait de l'environnement du catalyseur. Par conséquent, bien qu'elles représentent un défi expérimental significatif en raison des conditions de réaction sévères (haute température, haute pression, milieu multiphasique...), des caractérisations *operando* de l'évolution de la structure de catalyseur (caractérisations par DRX couplées à une analyse simultanée des produits de réaction par chromatographie gazeuse) ont été effectuées afin de confirmer les suppositions émises au cours de l'étude réalisée en pilote lit fixe.

Dans le cas du catalyseur de référence $25\%\text{Co}-0.1\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons pu distinguer les deux phases hexagonale et cubique du cobalt métallique, cette dernière apparaissant très nettement majoritaire après réduction totale de la phase oxyde de cobalt Co_3O_4 en cobalt métallique Co^0 .

Le catalyseur présentant une faible taille de particules (6 nm) subit quant à lui une réduction partielle, celle-ci se finalisant au cours de la réaction sous gaz de synthèse. Ces résultats sont cohérents avec les performances catalytiques observées en réacteur lit fixe, et en accord avec la littérature.

Si un frittage et une carburisation de la phase métallique du cobalt ont pu effectivement être constatés durant les premières heures de la réaction, l'oxydation de la phase métallique n'a pas été clairement observée en conditions réactionnelles pour ces deux types de catalyseurs. Les deux premiers phénomènes permettent alors d'expliquer la diminution de l'activité catalytique lors des expériences *operando*.

Ces résultats ont par ailleurs été validés lors de l'exposition sous CO pur du catalyseur de référence, subissant une rapide carburisation de la phase métallique de cobalt. L'hydrogénation de la phase carbure de cobalt qui suit, mène à la régénération du catalyseur.

Elle s'opère de manière sélective en faveur de la phase hexagonale du cobalt métallique, suggérant que celle-ci présente une activité intrinsèque supérieure à la phase cubique en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

De plus, les expériences *operando* menées sur un catalyseur qui présente une fraction aluminatée de cobalt, ont montré que la concentration de la phase hexagonale du cobalt métallique y est moins importante que dans le cas du catalyseur de référence. Ceci peut expliquer l'activité catalytique plus faible observée lors des tests de réactivité en réacteur conventionnel.

Par ailleurs, l'effet de la pression partielle d'eau a été étudié lors d'expériences *operando* menées sur le catalyseur de référence et le catalyseur présentant une faible taille de particules. A l'issue de ces caractérisations, nous avons constaté que seules les particules de taille inférieure ou égale à 6 nm ont tendance à s'oxyder.

En conclusion, nous avons mis en évidence la versatilité de la phase active au cours de la réaction et identifié l'influence de certains paramètres opératoires et structuraux à l'origine de phénomènes expliquant l'activation, la désactivation ou encore la régénération des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt.

L'apport des techniques *operando* est donc nécessaire voire indispensable pour des systèmes tels que ceux étudiés dans ce travail. Dans le but d'optimiser le procédé Fischer-Tropsch, il faudrait d'une part optimiser la synthèse du catalyseur et d'autre part le mode opératoire. Une nouvelle piste de recherche pourrait prévoir une stabilisation du système catalytique dans le protocole d'activation afin d'éviter le frittage de la phase métallique, phénomène majeur de désactivation constaté au cours de nos travaux. Dans ce sens, il serait aussi intéressant de poursuivre les expériences *operando* en combinant des techniques de caractérisations supplémentaires à la diffraction des rayons X, telles que la spectroscopie infrarouge ou l'XPS *in-situ* susceptibles de détecter des composés amorphes (coke...). Nous pourrions par ailleurs employer des catalyseurs modèles (répartition de la taille des particules étroite...) afin de toujours cibler au mieux les paramètres structuraux étudiés.

Ces travaux peuvent de plus être complétés par une modélisation moléculaire dont l'objectif serait de prévoir le comportement des catalyseurs Fischer-Tropsch et de décrire l'évolution et les modifications de la structure au cours de la réaction.

Résumé

Ces travaux portent sur l'influence de différents paramètres qu'ils soient opératoires ou structuraux sur les performances des catalyseurs à base de cobalt et d'alumine pour la synthèse de carburants propres par la réaction Fischer-Tropsch. Diverses techniques de caractérisations *ex-situ* combinées à des tests catalytiques ont permis d'identifier les modifications de la structure et des sites actifs lors de la préparation et de l'activation du catalyseur. Néanmoins, il subsistait un manque d'informations sur la structure du catalyseur au cours de la réaction et les suppositions restaient nombreuses.

De fait, une étude *operando* innovante de l'évolution de la structure du catalyseur en conditions de réaction Fischer-Tropsch, représentant un défi expérimental significatif en raison des conditions de réaction sévères (haute température, haute pression, milieu multiphasique...), a permis de combler ce manque d'informations.

Ces travaux ont finalement mis en évidence la versatilité notable des solides étudiés lors du procédé Fischer-Tropsch, et permis d'apporter des réponses quant aux phénomènes de désactivation tels que le frittage ou encore la carburisation de la phase métallique parfois suggérés dans la littérature.

Mots clés: Synthèse Fischer-Tropsch, Cobalt, Activation / Désactivation, Frittage, Carburisation, Etude *operando*, DRX

Abstract

This work focuses on the influence of the structure and operation conditions on the performance of alumina supported cobalt catalysts for synthesis of clean hydrocarbon fuels using Fischer-Tropsch reaction. Various *ex-situ* characterization techniques combined with catalytic tests allowed identification of catalysts structure and active sites during catalyst preparation and activation. Nevertheless, there remained a lack of information on the structure of the catalyst during the reaction.

Then, an innovative *operando* study of the evolution of catalyst structure under reaction conditions in the Fischer-Tropsch process, representing a significant experimental challenge due to the severe reaction conditions (high temperature, high pressure, multiphase environment ...), has filled this information gap.

This work has finally revealed the significant versatility of the studied solids in the Fischer-Tropsch process, and led to new insights into the deactivation phenomena such as sintering or carburization of the metallic phase which are often evoked in the literature.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, Cobalt, Activation / Deactivation, Sintering, Carburization, *operando* Study, XRD