

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Aurore BUTEL – HADJ MAHFOUD

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies

Dans la spécialité

Molécules et Matière Condensée

OPTIMISATION DE CATALYSEURS POUR LA SYNTHESE FISCHER TROPSCH A PARTIR DE BIOSYNGAZ

Thèse dirigée par : **Anne GRIBOVAL – CONSTANT** (Directeur de thèse)

Andreï KHODAKOV (Co-Directeur)

Soutenue le 18 Décembre 2012 devant le jury composé de :

Mme Catherine BATIOU-DUPEYRAT, Professeur (IC2MP)	Rapporteur
Mme Anne-Cécile ROGER, Professeur (LMSPC-ECPM)	Rapporteur
M. Xavier CARRIER, Professeur (UPMC)	Examineur
Mme Carole LAMONIER, Professeur (UCCS)	Examineur
Mme Anne GRIBOVAL-CONSTANT, Maître de Conférence-HDR (UCCS)	Examineur
M. Andreï KHODAKOV, Directeur de Recherche CNRS (UCCS)	Examineur

*Travaux réalisés au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide
(UMR 8181), Université de Lille, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq*

A mes parents Jean Pierre et Jocelyne,

A mon mari « Ouliv »,

A mon grand-père « Tiot Jean » et à Thérèse

Et à mes proches partis bien trop tôt (mon fils qui m'a accompagné dans l'écriture de ces premières pages, ma mamie Marie-Jeanne, mon grand père Pierre, mes arrières grands-mères Julie et Louise),

A ma famille et ma belle famille.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), principalement dans les locaux de l'axe Catalyse Hétérogène. Les analyses XAS ont été effectuées sur le synchrotron européen de Grenoble (ESRF).

Je souhaite donc remercier Monsieur Lionel Montagne, directeur de l'UCCS, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma directrice de thèse, Anne Griboval-Constant, pour son professionnalisme et son engagement pour mes travaux. Ses bons conseils ont été une aide appréciable au cours de mes recherches. Sa participation active dans la préparation de ce manuscrit, a permis de mettre un point d'honneur à ces trois années de recherche semées de doutes, d'embûches et de problèmes en tout genre. Outre le côté professionnel, Anne est une femme possédant de nombreuses qualités humaines, et morales (et Dieu sait que j'en ai rencontré très peu au cours de cette thèse). Anne est une maman, une enseignante, un chercheur, une directrice de thèse, une confidente..... Une amie !!!

Un seul mot à te dire Anne : « MERCI POUR TOUT !!!! »

Je tiens cordialement à remercier le co-directeur de cette thèse le Docteur Andreï Khodakov.

Les résultats de caractérisation présentés dans ce manuscrit, ont été obtenus grâce au concours de nombreuses personnes et je tiens à les remercier :

- ✓ Olivier Gardoll, pour les caractérisations TPR
- ✓ Martine Frère-Trentessaux pour les analyses XPS
- ✓ Le Dr Anne Sophie Mamede pour son aide dans l'élaboration des décompositions spectrales XPS
- ✓ Philippe Recourt de l'UMR CNRS 8110 pour les clichés de microscopie électronique à balayage
- ✓ Laurence Burylo pour les caractérisations DRX, ainsi que le Professeur Pascal Roussel pour ses nombreux conseils dans ce domaine et sa disponibilité.

Merci à l'ensemble du secrétariat Noëlla, Barbara, Virginie, Sandrine et David pour leur bonne humeur et leur gentillesse.

Je tiens à remercier « ma Cathy », une stagiaire qui est très vite devenue mon amie... Merci pour son soutien, son écoute, son aide, ses encouragements. Sa joie de vivre, qui met du baume au cœur... « Ma Cathy, ne change rien !!! »

Merci à mes parents, sans qui toutes ces années d'étude n'auraient été possibles. Merci pour votre soutien et votre fierté, qui m'ont permis d'avancer et de repousser mes limites.

Tanemirt tameqqrant a Argaziw azizen. Ton soutien permanent, tes encouragements, thayrik m'ont permis de mener à bien cette thèse. Grâce à toi ouliw, nekini thamettut et nekini t aqbaylit.

SOMMAIRE ABREGÉ

Introduction générale

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur les catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch à partir de Biosyngaz

Introduction

I Les procédés XTL

II La réaction Fischer-Tropsch

III Les catalyseurs conventionnels pour la réaction Fischer-Tropsch

IV Synthèse Fischer-Tropsch à partir de la biomasse

Conclusion

Chapitre II: Protocoles et techniques opératoires

Présentation des catalyseurs et du dispositif de synthèse Fischer-Tropsch

Introduction

I Protocoles de synthèse des catalyseurs étudiés

II Méthode de caractérisation ex-situ

III Méthode de caractérisation in situ et *operando*

IV Pilotes employés pour la synthèse Fischer-Tropsch

Conclusion

Chapitre III : Les catalyseurs oxydes – Identification et dispersion des espèces sur les catalyseurs oxydes.

Introduction

I Etude des catalyseurs supportés sur alumine

II Etude des catalyseurs supportés sur silice

III Discussion sur la germination des phases oxydes sur les supports alumine et silice

Conclusion

Chapitre IV : Genèse des phases actives sur supports alumine et silice

Introduction

I Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur alumine

II Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur silice

III Impact de l'ajout d'un agent promoteur

IV Discussion des principaux résultats, genèse des phases actives sur les deux supports

Conclusion

Chapitre V : Etude *Operando* des catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur alumine et silice

Introduction

I Etude *Operando* de l'évolution des espèces lors du prétraitement réducteur

II Etude *Operando* de l'évolution des phases actives en conditions de réaction Fischer-Tropsch

III Discussion

Conclusion

Conclusion générale

Annexes

INTRODUCTION GENERALE

La production d'énergie est d'un intérêt majeur dans les domaines du monde de l'industrie, de la recherche fondamentale et de l'économie planétaire. Face aux besoins énergétiques toujours plus grandissants, à l'émergence des nouvelles puissances économiques et à la diminution des ressources fossiles, il est impératif de trouver des alternatives viables aux ressources fossiles. De plus, les problèmes liés à la pollution, à l'augmentation de la température terrestre et à l'effet de serre conduisent à l'élaboration de normes anti-pollution de plus en plus strictes.

Très ancienne la réaction Fischer-Tropsch reste peu exploitée comparée au raffinage pétrolier, mais depuis quelques années, elle connaît un regain d'intérêt face à la hausse du prix du baril de pétrole et à la raréfaction des différentes ressources pétrolières. Dans ce contexte, la synthèse Fischer-Tropsch constitue une voie prometteuse pour la production de combustibles propres (sans soufre ni aromatique) à partir de ressources alternatives à l'utilisation systématique des ressources pétrolières. La synthèse Fischer-Tropsch est en effet une étape clé des procédés Gas-To-Liquids (GTL), Coal-To-Liquids (CTL) et Biomass-To-Liquids (BTL).

La production de carburant par la réaction Fischer-Tropsch s'effectue en 3 étapes distinctes :

- ✓ La transformation des ressources en gaz de synthèse.
- ✓ La transformation du gaz de synthèse en paraffines, oléfines et produits oxygénés via la réaction Fischer-Tropsch elle-même.
- ✓ La transformation des produits de réaction en produits commerciaux par différents procédés.

La réaction Fischer-Tropsch nécessite l'emploi de catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont principalement constitués par des métaux de transition du groupe VIII. Les métaux les plus reconnus sont notamment le fer pour son utilisation massique ou supportée dans la synthèse Fischer-Tropsch à haute température favorisant la formation d'oléfines et de produits oxygénés et le cobalt pour son utilisation supportée sur oxydes poreux dans la synthèse à basse température en faveur de la production de gazole et de cires.

Le contexte mondial pousse donc à axer les recherches sur la production de carburants de synthèse à partir de charbon, de gaz naturel ou encore de biomasse. Le rapport H_2/CO

obtenu à partir du gaz de synthèse, très différent selon la ressource employée, conditionne la composition du catalyseur utilisé.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le développement de catalyseurs pour la synthèse d'alcane par la réaction Fischer-Tropsch (FT), à partir de syngaz obtenu à partir de la biomasse. Le rapport H_2/CO obtenu est compris entre 0,3 et 1,7, selon le type de biomasse et de procédés utilisés, et est inférieur au rapport 2 recommandé pour le procédé FT conventionnel. Les catalyseurs habituellement utilisés en synthèse FT pour la production d'alcane ($H_2/CO = 2$), à base de cobalt déposé sur un support silice ou alumine, doivent être optimisés car ils s'avèrent beaucoup moins actifs pour un rapport H_2/CO voisin de 1. Ainsi l'utilisation directe du biosyngaz dans les unités FT exige de trouver de nouveaux catalyseurs mieux adaptés à un rapport H_2/CO voisin de 1, plus faible que le rapport habituellement utilisé. Cette thèse s'inscrit dans cette voie.

Notre étude bibliographique a montré que des catalyseurs mixtes à base de cobalt et de fer supportés peuvent s'avérer actifs pour la réaction FT à partir de la biomasse. Cependant il existe peu d'études dans la littérature concernant la nature et la quantification des différentes phases présentes durant les étapes d'activation et de réaction. De plus les résultats restent controversés, notamment en ce qui concerne l'influence du rapport Co/Fe. Le but de cette thèse a donc été d'étudier la genèse des phases actives des catalyseurs bimétalliques Co-Fe en vue de leur optimisation. Pour cela, des catalyseurs mixtes à base de cobalt et/ou de fer ont donc été préparés par imprégnation à sec de silice ou alumine suivie d'un séchage et d'une calcination. La teneur est de 10% en masse de métal sur le support. Ces solides ont été parfaitement caractérisés par différentes techniques physico-chimiques *ex-situ*, *in-situ* et *operando* au cours des différentes étapes de leur préparation. L'originalité de ce manuscrit repose notamment sur l'utilisation de techniques de caractérisation de pointe. Ce travail se démarque également de la littérature par des études réalisées par décomposition des spectres XPS et XANES, dans le but de quantifier les espèces présentes au sein de ces catalyseurs mixtes à différentes étapes de leur préparation. Les performances catalytiques de ces matériaux mixtes feront uniquement l'objet d'une étude préliminaire qui devra être complétée par des tests plus poussés.

Notre démarche consistera, dans un premier temps, à rapporter l'état de l'art des préparations de catalyseurs Fischer-Tropsch, à aborder les aspects réactionnels de cette réaction et à relater les différentes études existantes sur les catalyseurs bimétalliques.

Dans un second chapitre, nous présenterons les techniques de préparation, de caractérisation et de calcul employées. Nous aborderons également les différents procédés employés pour tester les catalyseurs synthétisés ainsi que leurs conditions opératoires.

Dans un troisième chapitre, nous traiterons de la genèse des phases oxydes présentes dans un premier temps sur les catalyseurs monométalliques, constituant une base solide quant à la compréhension de la genèse des phases oxydes des matériaux mixtes au cours de leur synthèse et essentiellement après leur calcination. Cette étude sera menée pour des matériaux supportés sur silice et alumine, induisant une discussion relative et comparative des phénomènes observés sur les différents supports.

Le quatrième chapitre de ce mémoire sera axé sur l'analyse qualitative et quantitative des phases actives à partir de caractérisations *in situ* et *semi in situ*. Ces résultats seront corrélés à l'évaluation des performances catalytiques dans un dernier temps.

Enfin, un dernier chapitre permettra d'apporter des réponses supplémentaires en suivant une étude *Operando* innovante dans le domaine des catalyseurs mixtes pour la synthèse Fischer-Tropsch au cours de leur activation et de leur mise en réaction.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

*Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur les catalyseurs
pour la synthèse Fischer-Tropsch à partir de Biosyngaz*

SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE I

Introduction	17
I Les procédés XTL	18
I.1 Présentation	18
I.2 Les différentes étapes	19
I.2.1 Production de gaz de synthèse	19
I.2.2 La synthèse Fischer-Tropsch	22
II La réaction Fischer-Tropsch	23
II.1 Les réactions mises en jeu	23
II.1.1 Aspect thermodynamique	23
II.1.2 Aspect cinétique	25
II.2 Mécanismes réactionnels de la réaction	28
II.2.1 Mécanisme carbure	30
II.2.2 Mécanisme hydro-carbure	31
II.2.3 Mécanisme par insertion de CO	32
II.3 Les conditions de la réaction Fischer-Tropsch	34
II.3.1 Effet des conditions de température et de pression	34
II.3.2 Effet du rapport H ₂ /CO	35
II.3.3 Principaux réacteurs	35
III Les catalyseurs conventionnels pour la réaction Fischer-Tropsch	37
III.1 Les différentes étapes de préparation	38
III.2 L'influence du support	38
III.3 L'influence de la technique de préparation	39
III.4 L'influence d'ajout d'agent promoteur	41
IV Synthèse Fischer-Tropsch à partir de la biomasse	42
IV.1 Caractéristiques du biosyngaz et problématique	42
IV.1.1 Voies de valorisation de la biomasse	42
IV.1.2 Les procédés	43
IV.1.3 Rapport H ₂ /CO et problématique du sujet	46
IV.2 Les catalyseurs existants pour la réaction Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz	46
IV.4 Objectifs des travaux de cette étude	51
Conclusion	52

Introduction

En vue de la production de carburants propres (sans soufre, ni aromatiques), les travaux de recherches tournés sur le développement des systèmes catalytiques à base de métaux de transition, toujours plus efficaces, constituent à l'heure actuelle un domaine de recherche très actif, tant d'un point de vue académique qu'industriel. Outre le fait que les catalyseurs doivent posséder de bonnes performances intrinsèques (activité et sélectivité) pour les produits désirés, les procédés catalytiques doivent dans le contexte actuel privilégier l'utilisation de ressources innovantes.

Face à l'épuisement progressif des ressources fossiles et à la hausse du prix du baril de pétrole, les idées s'orientent vers des ressources telles que la biomasse. Le gaz de synthèse issu de la biomasse principalement constitué de « $\text{CO} + \text{H}_2$ », peut être converti dans des unités de réaction, comme les unités Fischer-Tropsch. La conversion de ce biosyngaz, par le biais de la réaction Fischer-Tropsch, présente un intérêt considérable tant d'un point de vue économique qu'environnemental. Elle va en effet permettre la production d'hydrocarbures « propres », principalement du diesel, qui ne contiendra aucune trace de soufre ou d'aromatiques.

Après un bref historique du procédé Fischer-Tropsch, nous développerons dans ce chapitre les aspects fondamentaux de la réaction, les réactions mises en jeu, ainsi que les mécanismes. Ensuite une étude de la littérature sur la préparation des catalyseurs conventionnels à base de cobalt, ainsi qu'une présentation des catalyseurs existants sera entreprise. Enfin, dans une dernière partie, l'objectif des travaux de thèse sera présenté.

I. Les procédés XTL

I.1 Présentation

Le procédé XTL se décline sous trois formes selon la nature de la matière première utilisée. Les trois ressources majeures du procédé XTL sont le charbon, le gaz naturel et la biomasse (Figure1). On distingue donc les procédés CTL (Coal To Liquids), GTL (Gas To Liquids) et BTL (Biomass To Liquids).

Le procédé XTL se déroule toujours en trois étapes ^[1] :

- ✓ Obtention d'un gaz de synthèse à partir d'une source hydrocarbonée.
- ✓ Transformation du gaz de synthèse principalement en oléfines, paraffines et alcools
- ✓ Séparation et transformation des produits par hydrocraquage, déraffinage, ou hydroisomérisation des coupes lourdes (C_{16}^+) permettant de produire différents types de carburants dans la gamme de distillats moyens (gasole, kérosène).

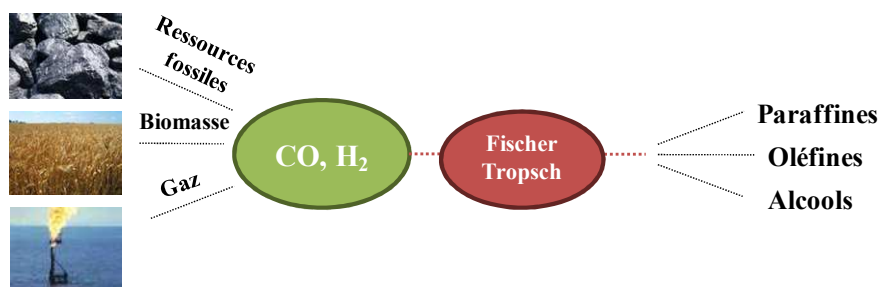


Figure 1 : Les différents procédés XTL

Les procédés XTL et l'ensemble des sources d'énergie alternatives au pétrole dépendent de l'évolution du cours du prix de baril brut de pétrole, ainsi que du coût de production.

Les ressources charbonnières sont en grande quantité dans le monde et estimées à plusieurs siècles au vue de la consommation actuelle. Des unités de transformation CTL situés en Afrique du Sud sont actuellement en fonctionnement. Les Etats Unis et la chine sont les plus gros producteurs de charbon, laissant l'opportunité à l'élaboration de nombreux projets ^[2,3].

Le procédé BTL est un procédé qui s'avère très rentable lorsque les unités de gazéification sont grandes. La condition indispensable à cette technique est que l'unité soit implantée aux abords d'une production de biomasse lignocellulosique. Un projet repose sur la conversion de la biomasse en huile de pyrolyse, afin d'être transporté dans les unités de gazéification de grande ampleur ^[2].

Le procédé GTL est une alternative intéressante au gaz naturel liquéfié dans les régions de forte consommation telles que l'Amérique du Nord, l'Europe, l'Asie ^[2,3]. Le Qatar, terre enrichie en gaz, a la volonté de devenir le premier producteur GTL au monde. Cependant, actuellement, cette filière représente uniquement 9% de la quantité totale de gaz de synthèse produit dans ce pays.

L'essor des carburants de synthèse issus des procédés XTL résulte d'une décision politique, dans les engagements que prendront les plus grands pays émergents comme la Chine, le Brésil, l'Inde, ou encore l'Afrique du Sud ^[2,3].

I.2 Les différentes étapes

I.2.1 Production de gaz de synthèse

La transformation du charbon, de la biomasse ou du gaz de naturel vise à l'obtention d'un gaz appelé gaz de synthèse. Le gaz de synthèse produit via les procédés XTL, contient de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, qui est utilisé dans les unités de réactions Fischer-Tropsch pour la production d'hydrocarbures propres. La production d'hydrogène dépend de la source utilisée. Comparativement au procédé GTL, dans les filières CTL et BTL, l'hydrogène est obtenu en défaut lors des différents procédés de transformation de la matière en gaz de synthèse ^[2].

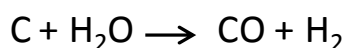
- ✓ *Production de gaz de synthèse à partir des ressources fossiles (filiale CTL) ou de la biomasse (filiale BTL)*

Les ressources fossiles comme le charbon ou la biomasse sont des charges difficiles à transformer comparativement au gaz naturel.

Les techniques de transformation de la matière première sont plus ou moins différentes selon le procédé utilisé. Néanmoins pour les procédés CTL et BTL, la transformation se fait majoritairement selon deux principes, qui sont la pyrolyse et la gazéification.

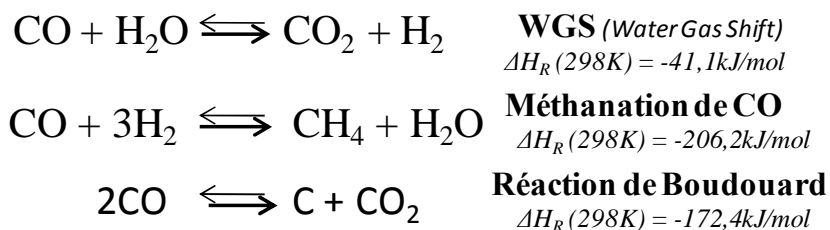
La pyrolyse repose sur la conversion thermique des matières premières carbonées. Le procédé BTL permet une conversion avantageuse et contrôlable de la matière première par pyrolyse. En effet, la pyrolyse de la biomasse permet d'obtenir trois phases différentes au cours de la conversion ^[1,7]. En fonction de la température de conversion utilisée et de la vitesse de chauffe, la pyrolyse peut conduire à la formation d'une phase liquide ou gazeuse ou même encore de charbon végétal.

La gazéification directe est la seconde technique la plus employée dans la conversion du charbon et de la biomasse. La gazéification directe est un craquage thermique en présence de vapeur d'eau (Equation 1).



Equation 1 : Réaction de gazéification directe de source carbonée en présence de vapeur d'eau.

Cette réaction est effectuée à de très hautes températures, soit des températures supérieures à 1000°C. La réaction principale de gazéification s'accompagne souvent de réactions parasites comme la réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift), celle de méthanation du CO ou encore de la réaction de Boudouard (Equation 2).



Equation 2 : Réactions secondaires à la réaction de gazéification.

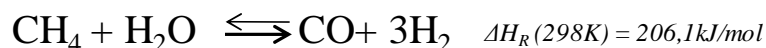
Les procédés BTL ainsi que les rapports H₂/CO obtenus en fonction du procédé utilisé sont détaillés p 42 à 47.

✓ *Production de gaz de synthèse à partir du gaz naturel (filière GTL)*

Le gaz naturel est principalement composé de méthane, mais il se compose également d'une minorité d'hydrocarbures légers, de composés soufrés, azotés, chlorés ou encore de métaux. La valorisation du gaz naturel passe donc la plupart du temps par la conversion directe du méthane ^[8]. L'intérêt majeur de cette conversion repose sur la formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

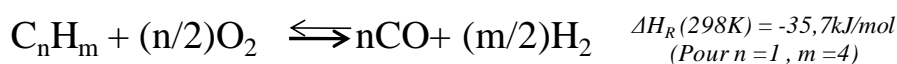
Il existe différentes façon d'aboutir à cette étape de conversion :

- ✓ *Vaporéformage* : le réformage à la vapeur consiste à transformer des hydrocarbures légers en gaz de synthèse (principalement de l'hydrogène et du CO) par réaction de la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. La réaction bien qu'exothermique se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 3.



Equation 3 : Réaction de réformage à la vapeur

- ✓ *Oxydation partielle* : l'oxydation des hydrocarbures conduit à la production du gaz de synthèse. Le procédé est généralement réservé aux charges légères tel que le gaz naturel, mais s'applique néanmoins aux charges lourdes. Cette réaction exothermique se caractérise par un rapport H₂/CO de l'ordre de 0,75.



Equation 4 : Oxydation partielle d'une fraction hydrocarbonée

- ✓ *Réformage autothermique* : combinaison entre le vaporéformage et l'oxydation partielle. Dans ce procédé, le gaz naturel et l'oxygène pur sont mélangés en parallèle à de la vapeur d'eau avant d'être préchauffés. L'ensemble est dirigé vers un réacteur contenant un catalyseur à base de nickel, à des pressions variant de 20 à 60 bar et des températures allant de 900 à 1100°C, pour la production de gaz de synthèse.

Le choix du rapport H₂/CO souhaité est dépendant de la technique de conversion utilisée ^[9].

I.2.2 La synthèse Fischer-Tropsch

La synthèse Fischer-Tropsch figure parmi les synthèses les plus anciennes de l'histoire de la chimie. Les prémices de cette synthèse furent entreprises par Sabatier et Senderens au début du vingtième siècle ^[10]. Ils réussirent à produire du méthane par hydrogénation du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur au nickel.

Le procédé Fischer-Tropsch ne vut réellement le jour qu'en 1925, et ceci grâce à ses pères qui lui laisseront d'ailleurs leurs noms. Franz Fischer et Hans Tropsch, travaillant alors chez Kaiser Wilhelm Institute, donnent naissance à un procédé permettant de synthétiser des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone, d'hydrogène et d'un catalyseur métallique ^[11,12] (catalyseur au cobalt ou au fer).

Par temps de guerre, les années trente vont être propices au développement du procédé Fischer-Tropsch. Les détenteurs de produits pétroliers décidèrent de poser un embargo contre l'attaquant allemand. L'Allemagne est un pays pauvre en ressource pétrolière, néanmoins ce dernier détient une richesse non négligeable à cette époque : le charbon. Ainsi la gazéification de ce charbon va permettre la production de mélange gazeux utilisable dans la synthèse Fischer-Tropsch. Les allemands vont donc développer le procédé CTL (Coal to liquid) rapidement afin de palier à leur manque de ressources pétrolières. Ce n'est qu'en 1934 que ce procédé arrivera à maturation industrielle. Il a été rapporté qu'en 1945, l'Allemagne était capable de synthétiser 600 000 tonnes de carburants ^[11]. La fin de la guerre amène les américains à capturer les allemands. Leur capture est dans un premier temps réalisée dans l'idée de continuer le développement des procédés de synthèse de carburant grâce à leur savoir, mais celle-ci fut rapidement abandonnée face à l'abondance du pétrole issue du Moyen Orient.

Les années cinquante laisse place à l'Apartheid. C'est cette fois au tour de l'Afrique du sud de faire face à un embargo pétrolier. Tout comme l'Allemagne pendant les deux guerres mondiales, l'Afrique du sud possède un atout majeur dans la quantité de ressources fossiles qu'elle possède. Le groupe SASOL, aujourd'hui mondialement connu, installa et développa alors des unités de production d'hydrocarbures pendant cet embargo ^[13].

Les différents chocs pétroliers des années 1973 et 1975, ont permis le développement d'énergies novatrices. L'indépendance pétrolière des états est envisagée de façon indispensable, en favorisant la recherche de procédé valorisant la production d'hydrocarbures de source non pétrolière. Les pôles de recherche dans ce secteur vont donc être mis à profit.

Ces recherches vont permettre le développement industriel des unités Fischer-Tropsch, notamment en Afrique du sud pour le groupe SASOL et en Malaisie grâce au groupe SHELL [14,15].

De nos jours, la production de biocarburants est au cœur de tous les discours tant économiques que politiques. Les différents brevets parus ces dernières années montrent l'intérêt que suscite le procédé Fischer-Tropsch. De nos jours des unités de transformation des résidus forestiers par voie thermochimique (filrière BTL) ouvrent d'importantes perspectives pour le développement du procédé Fischer-Tropsch [2]. Ces unités encore au stade de « gros pilote » peuvent par exemple être trouvées en Allemagne (Choren). La filière BTL requiert beaucoup d'attention notamment pour la France. Un projet d'élaboration de pilote Fischer-Tropsch pour la production de biocarburant de seconde génération est en cours d'élaboration. Le futur site Bure-Saudron, situé entre la Haute-Marne et la Meuse, accueillera une filière complète de production de biocarburant de la collecte au conditionnement de la biomasse jusqu'à la synthèse de carburant via le procédé Fischer-Tropsch. Cette étude est mise en œuvre par le CEA et ses partenaires industriels. La validation de ce grand projet était attendue pour le milieu de l'année 2012.

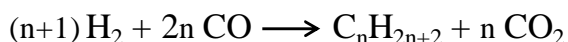
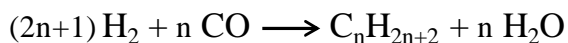
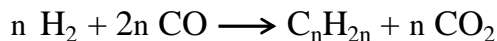
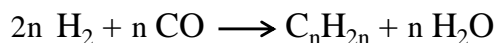
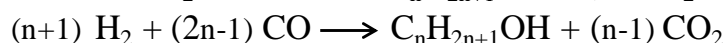
II. La réaction Fischer-Tropsch

La réaction Fischer-Tropsch permet la transformation du gaz de synthèse en trois types de produits majoritaires : alcanes, alcènes et produits oxygénés. La sélectivité de cette réaction reste cependant tributaire des conditions opératoires utilisées ainsi que du catalyseur employé. Les produits obtenus sont conditionnés par deux aspects chimiques importants que sont la thermodynamique et la cinétique [14-16].

II.1 Réactions mises en jeu

II.1.1 Aspect thermodynamique

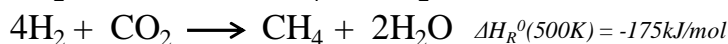
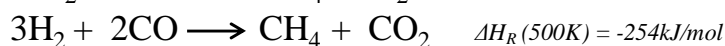
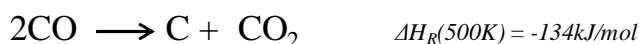
La réaction Fischer-Tropsch consiste en un enchaînement de réactions très complexes qui détermine les performances du catalyseur utilisé. Les réactions principales sont regroupées dans la figure suivante.

Paraffines**Oléfines****Alcools***Figure 2 : Principales réactions de la synthèse Fischer-Tropsch*

Aux températures usuelles de la réaction FT (entre 200 et 400°C), la thermodynamique favorise la formation des produits dans l'ordre suivant : méthane > alcanes >alcènes >alcools.

A l'heure d'aujourd'hui, le mécanisme de la réaction Fischer-Tropsch fait toujours l'objet de débats. Cependant, il est admis que la réaction Fischer-Tropsch est bien une polymérisation de monomères carbonés, polymérisation ayant lieu sur une surface métallique et permettant la formation d'hydrocarbures à longues chaînes ^[17].

Parallèlement aux réactions principales, des réactions secondaires peuvent se produire .En effet, les sous produits de réactions comme l'eau et le dioxyde de carbone peuvent interagir, créant des réactions indésirables (Figure 3) qui elles mêmes ont des conséquences importantes sur la sélectivité des produits attendus, sur le rapport H₂/CO ou encore entraînent la désactivation du catalyseur.

Formation de méthane**Formation de coke***Réaction de Boudouard***Water Gas Shift***Figure 3 : Réactions indésirables pour la synthèse Fischer-Tropsch*

Les réactions de la synthèse Fischer-Tropsch engendrent une exothermicité. Ces réactions possèdent une enthalpie de réaction moyenne voisine de -150 kJ/mol [18].

II.1.2 Aspect cinétique

Herington a été le premier à expliquer la distribution molaire des hydrocarbures produits pendant la synthèse par un mécanisme de polymérisation [19, 20].

Anderson utilisa les mêmes considérations dans ses recherches en 1951. Ses travaux décrivent la distribution d'hydrocarbures comme la polymérisation successive de monomères à la surface du catalyseur en supposant que la propagation et la terminaison de cette polymérisation affectent uniquement l'atome de carbone terminal de la chaîne en croissance [21]. Ce modèle sera largement employé dans la littérature et plus connu sous le nom de modèle ASF (Anderson-Schulz-Flory).

La probabilité de croissance de chaîne α est le rapport de la vitesse de propagation R_p par la somme de cette vitesse de propagation et de la vitesse de terminaison R_t de la chaîne

$$\alpha = \frac{R_p}{(R_p + R_t)}$$

La fraction massique W_n en espèces hydrocarbonées à n atomes de carbone répond à la relation suivante selon ce modèle :

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

L'illustration de la distribution massique moyenne en fonction de la probabilité de croissance α montre que lorsque la probabilité de croissance tend vers zéro le poids moléculaire moyen des hydrocarbures formés est faible (figure 4). Dans le cas contraire, les hydrocarbures formés posséderont un haut poids moléculaire moyen lorsque la probabilité de croissance tendra vers 1.

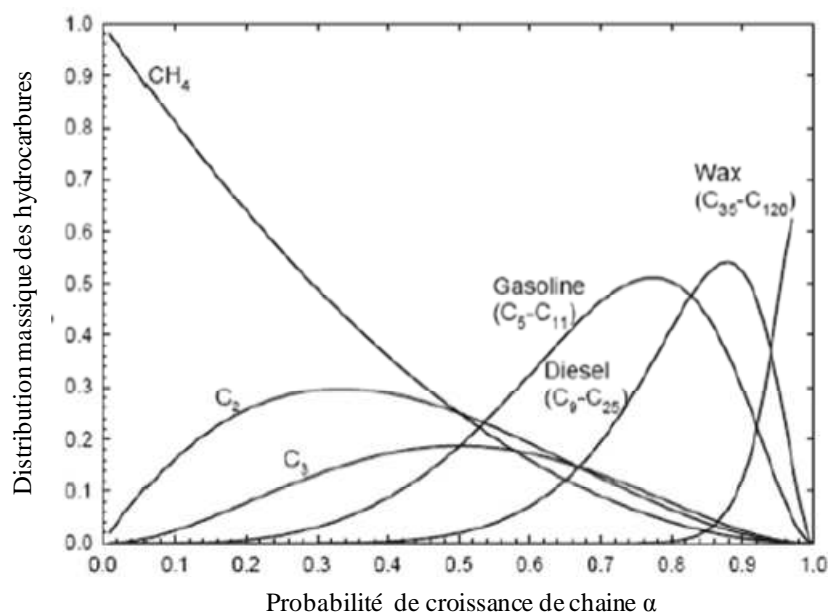


Figure 4: Distribution en poids des différentes coupes en fonction de la probabilité de croissance de chaîne α

L'équation du modèle ASF s'illustre par l'équation suivante :

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

Cette équation permet le calcul de α par le tracé de $\log \left(\frac{Wn}{n} \right)$ en fonction de n qui est une droite de pente égale à $\log \alpha$.

L'expérimentation laisse parfois entrevoir une distribution de produits écartée du modèle théorique. Les écarts expérimentaux observés ont été mis en avant pour la première fois en 1967 par Pichler et ses collaborateurs ^[22]. Ces écarts observés de la distribution des hydrocarbures linéaires en comparaison à la distribution ASF théorique sont : une sélectivité en méthane plus élevée, un déficit en éthane, une augmentation de probabilité de croissance de chaîne en fonction de l'augmentation de la taille moléculaire, ainsi qu'une diminution exponentielle du rapport oléfines/paraffines suivant l'augmentation de longueur de chaîne ^[22].

D'autres auteurs ^[19, 23] ont émis l'hypothèse que les écarts à la distribution ASF standard provenaient de la superposition de plusieurs distributions ASF. Koenig et al ^[24], ont expliqué cette déviation expérimentale par la possibilité de présence de deux sites actifs distincts où chacun des sites aurait une probabilité de croissance définie. Leur étude a été menée sur un

catalyseur de type fer promu au potassium, ainsi ils ont pu tirer cette conclusion en estimant que leurs deux sites distincts correspondaient à Fe et Fe-K.

Puskas ^[31] tirera quant à lui d'autres conclusions. Il montrera que les paramètres réactionnels influencent le facteur de probabilité de croissance de chaîne. Ces études ont montré que α diminue, lorsque le rapport H_2/CO ou la température de réaction augmente ou encore lorsque qu'un diluant est ajouté au mélange. De manière générale, les facteurs à prendre en compte pour expliquer ce phénomène sont majoritairement la nature du catalyseur, les conditions opératoires et le type de réacteur.

Une hypothèse a par ailleurs été avancée comme explication à la réadsorption des oléfines produites. Ce phénomène a pour conséquence majeure une déviation positive de la distribution du méthane au butane comparativement au modèle ASF ^[25, 26].

Iglésia et ses collaborateurs tentent une explication de ces écarts expérimentaux par rapport à la théorie en se basant sur les résultats de Schulz ^[27]. Ainsi, leur étude de catalyseur au ruthénium supporté sur SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 en lit fixe a permis d'observer une déviation dans l'insertion des oléfines. Les oléfines à longues chaînes formées ont ainsi plus de probabilité de se réadsorber à la surface du catalyseur favorisant les réactions secondaires.

La figure 5 représente schématiquement les phénomènes associés à la réadsorption des oléfines formées. Celle-ci peut permettre, soit la formation de chaînes hydrocarbonées plus longues après désorption, soit la désorption d'une nouvelle oléfine, qui pourra plus tard se réadsorber et conduire à des hydrocarbures à plus longues chaînes ^[30, 31].

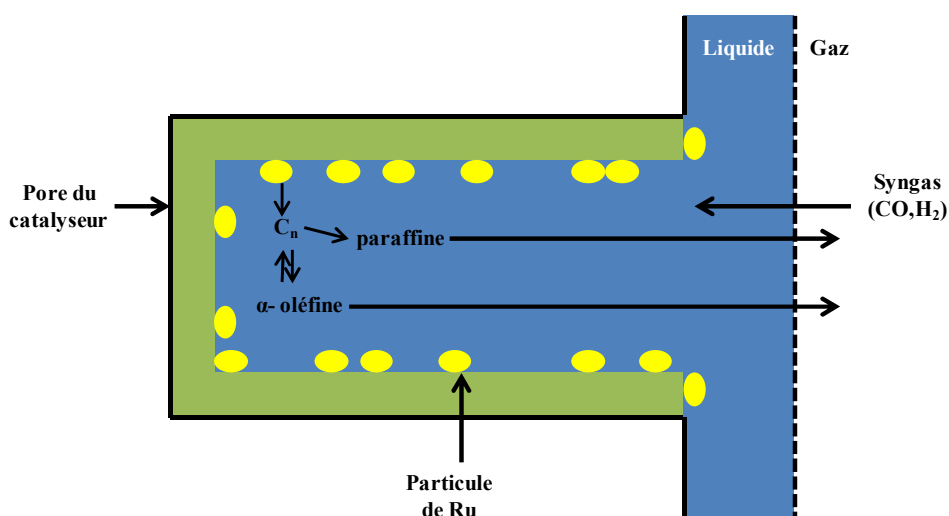


Figure 5 : Représentation schématique du comportement possible d'une α -oléfine dans un pore rempli d'hydrocarbures ^[29]

II.2 Mécanismes réactionnels de la réaction

Les différents mécanismes réactionnels proposés dans la littérature, s'accordent sur le fait que la synthèse Fischer-Tropsch est un processus de polymérisation selon lequel l'espèce active de croissance de chaîne est un carbène ($=CH_2$)^[33].

Les principales étapes prises en compte par les différents mécanismes réactionnels proposés^[19, 34, 37] sont les suivantes:

- ✓ L'adsorption des réactifs CO et H₂ sur le site métallique actif
- ✓ L'initiation de la chaîne en formation
- ✓ La croissance de la chaîne
- ✓ La terminaison de la chaîne
- ✓ La désorption du produit formé
- ✓ La réadsorption possible de ce produit
- ✓ La réaction secondaire possible des oléfines formées

L'adsorption de l'hydrogène est en général dissociative et exothermique^[35]. Dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch, le mécanisme dissociatif est principalement linéaire ou ponté, nécessitant un ou deux sites métalliques respectivement.

Reuel et Bartholomew^[36], après avoir mené une étude sur les stœchiométries d'adsorption de l'hydrogène et du monoxyde carbone sur le cobalt, ont conclu que l'adsorption d'hydrogène est influencée par la température du milieu : plus la température du milieu est élevée (supérieure à 100°C) plus l'hydrogène est adsorbé.

Les molécules de monoxyde de carbone s'adsorbent selon trois modes connus^[38, 39].

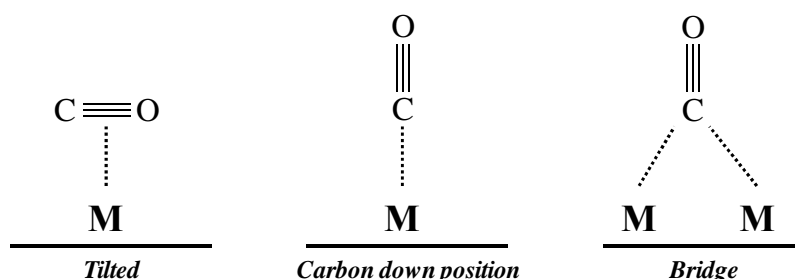


Figure 6 : Les différents modes d'adsorption de CO

Néanmoins, l'adsorption la plus répandue dans la littérature reste l'adsorption « *Carbon down position* », reconnue pour sa synergie entre le métal et la molécule de monoxyde de carbone.

Le monoxyde de carbone est un ligand π accepteur très fort, son diagramme d'orbitale moléculaire montre qu'il possède des orbitales π^* vides, suffisamment basses en énergie et de symétrie compatible avec les orbitales atomiques d du métal de transition, ainsi l'adsorption de la molécule de CO est stabilisée par rétrodonation.

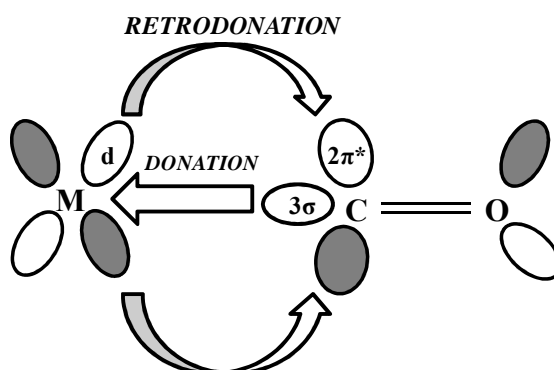


Figure 7 : Représentation Schématique des interactions orbitales entre le métal et la molécule de CO

L'orbitale moléculaire 3σ non liante (HOMO) située sur l'atome de carbone entre en interaction avec l'orbitale atomique libre du métal, créant une donation électronique du CO vers le métal. Le métal étant à présent enrichi en électron, il peut par son orbitale d interagir avec l'orbitale π^* non occupée (LUMO) du carbone. Dans ce cas, la molécule de CO est amoindrie, plus le métal sera riche en électron, plus la rétrodonation sera forte et plus la liaison sera appauvrie pouvant même atteindre la rupture ^[38-40].

La synthèse Fischer-Tropsch, fait coexister deux modes d'adsorption possibles. Certains métaux de transition permettent la dissociation à température ambiante alors que d'autres sont plus performants à température élevée (figure 8).

Les molécules de CO dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch peuvent donc s'adsorber selon deux modes, le mode associatif ou le mode dissociatif, suivant le métal utilisé et la température choisie.

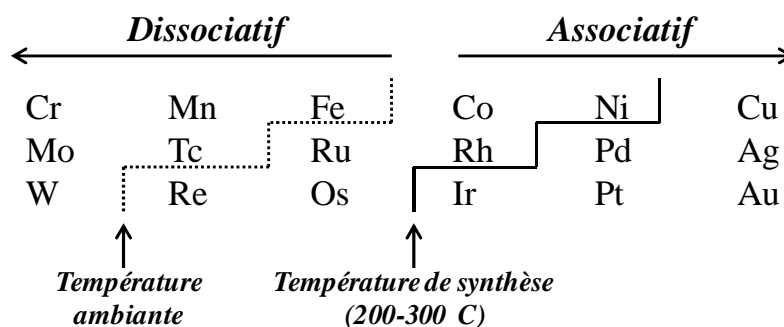


Figure 8: Mode de chimisorption du CO en fonction du métal et de la température

Ishihara et ses collaborateurs ^[41,42], ont mené une étude qui a montré que la taille des particules métalliques et la nature du support influencent le mode d'adsorption de CO. Un support électrodonneur favorisera l'augmentation de la taille des particules et enrichira les particules d'électrons, accentuant la rétrodonation et engendrant la rupture de la molécule de CO.

Parmi l'étendue des mécanismes proposés, quelques uns gardent l'attention de la communauté scientifique :

- ✓ Le mécanisme carbure
- ✓ Le mécanisme hydroxy-carbure
- ✓ Le mécanisme à insertion de CO

II.2.1 Le mécanisme carbure

Découvert par Franz Fischer en 1926, le mécanisme dit carbure est considéré comme une polymérisation de groupement méthylénique absorbé sur le catalyseur ^[43] (figure 9).

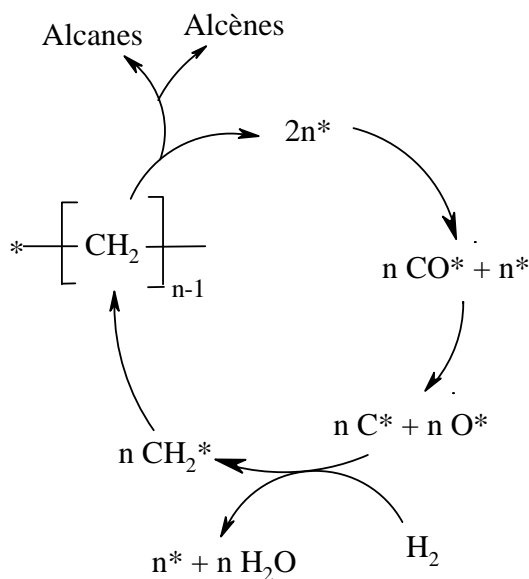


Figure 9 : Cycle catalytique du mécanisme carbure ^[43]

Ce mécanisme s'effectue en plusieurs étapes, la première étant la dissociation de la molécule de CO, suivie de l'hydrogénation du carbone créant le monomère méthylène $-\text{CH}_2-$. Le premier maillon de la chaîne ainsi créé, la polymérisation peut commencer. La terminaison de la chaîne en croissance peut se faire par la formation d'alcène par élimination de type β ou encore par la formation d'alcane par α -hydrogénation.

Ce mécanisme ne fournit aucune explication sur la formation des produits oxygénés tel que les alcools ^[43].

II.2.2 Le mécanisme hydroxy-carbure

Le mécanisme carbure ne permettant pas d'expliquer l'existence de tous les produits formés, Storch, Golumbic et Anderson ont proposé en 1951 un mécanisme basé sur la formation d'intermédiaires hydroxylés ^[44] (figure 10).

Dans ce mécanisme, la molécule de CO ne se dissocie pas lors de son adsorption mais réagit avec l'hydrogène pour former un oxyméthylène. La propagation de chaîne est engendrée par polycondensation de l'hydroxyle.

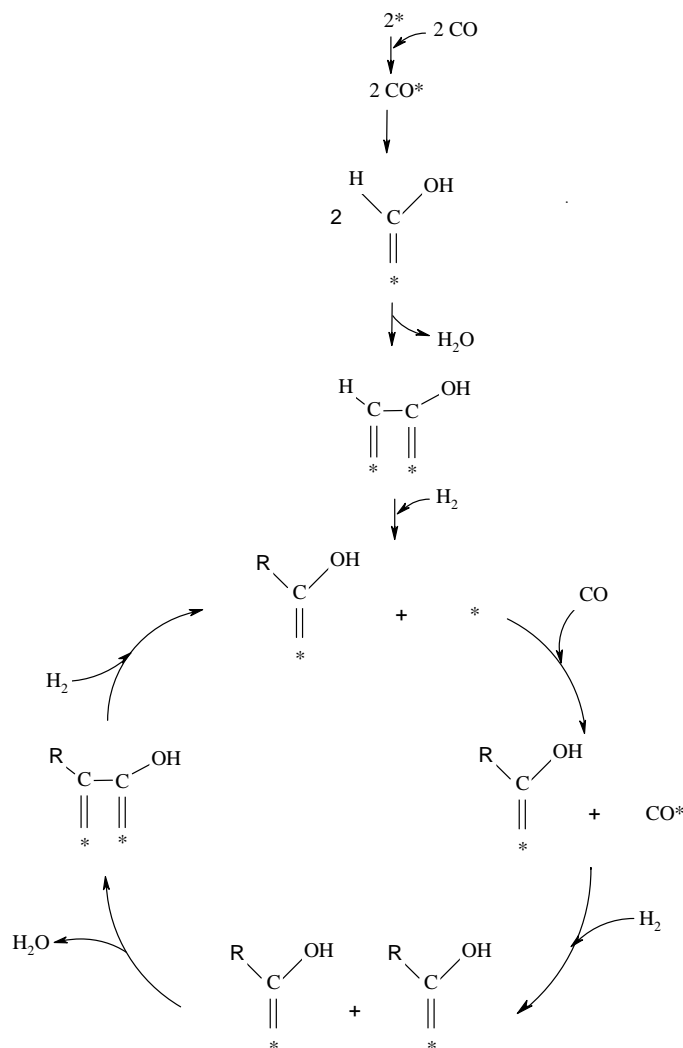


Figure 10 : Cycle catalytique du mécanisme hydroxy-carbure ^[44].

Cet intermédiaire oxyméthylène n'ayant pas été mis en évidence expérimentalement, d'autres mécanismes pour la synthèse Fischer-Tropsch ont été proposés.

II.2.3 Le mécanisme par insertion de CO

En 1970, Pischler et Schulz proposent le mécanisme par insertion de CO. Ce mécanisme consiste à insérer une molécule de CO sur la liaison métal-hydrogène. L'oxygène employé au cours du cycle catalytique est éliminé par hydrogénation puis déshydratation ^[11] (figure 11).

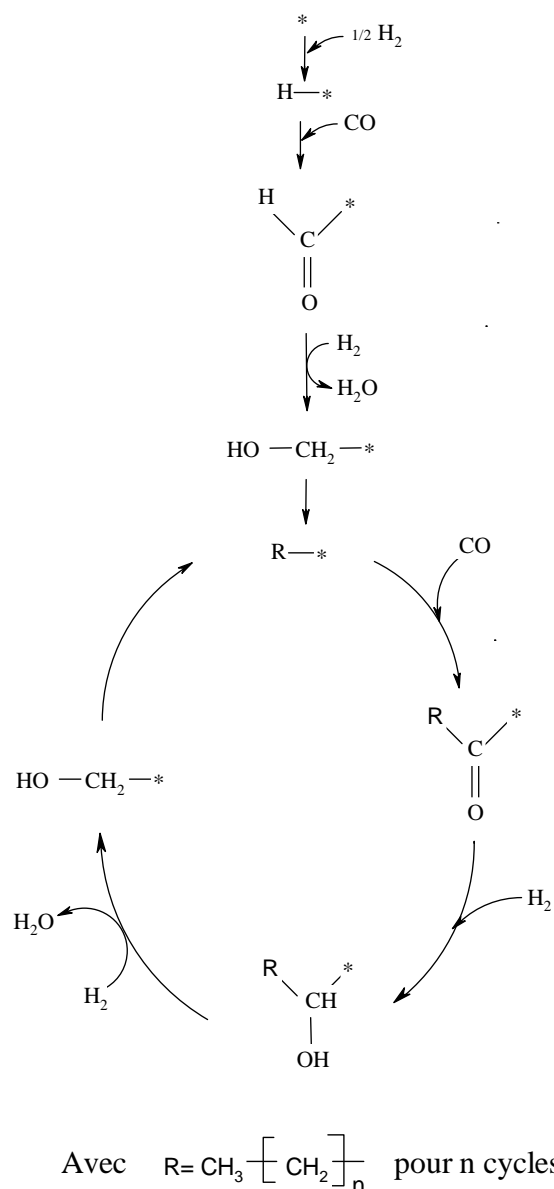


Figure 11 : Cycle catalytique du mécanisme par insertion de CO ^[11]

Ce n'est qu'en 1990, qu'un modèle créé sur la base du mécanisme carbure est élaboré par Dry ^[45]. Cette étude présente un modèle selon lequel les groupements méthylène et le monoxyde de carbone sont des espèces intermédiaires de surface. Ces explications sont fondées sur les observations expérimentales de Heal et ses collaborateurs ^[46].

Kienneman et Chaumette ^[47,48] ont par ailleurs travaillé sur un modèle plus proche de la réalité tenant en considération la formation d'alcane, d'alcènes et d'alcools. Cependant, aucun des mécanismes proposés ne permet d'expliquer la totalité des différents produits formés, et des études sont actuellement encore poursuivies de manière à améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels.

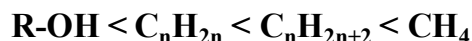
II.3 Les conditions de réaction de la synthèse Fischer-Tropsch.

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction faisant intervenir un grand nombre de paramètres expérimentaux. Le but de l'expérimentation est d'allier les conditions de la réaction telles que la température, la pression et la composition du gaz, au système catalytique afin d'obtenir le catalyseur le plus performant possible. La nature du catalyseur reste un outil indispensable dans le choix des températures et pressions utilisées au cours de la synthèse.

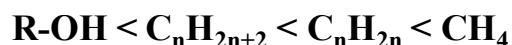
II.3.1 Effet des conditions de température et de pression

L'élévation de température au sein du milieu permet le craquage de la chaîne carbonée, diminuant ainsi la probabilité de croissance de chaîne ^[47] tout en favorisant la formation de méthane et d'oléfines.

Nous avons vu (cf p24) que la thermodynamique prévoit la formation prédominante de méthane quelque soit la température de réaction utilisée entre 190°C et 400°C. La thermodynamique donne alors l'ordre suivant de formation des espèces :



Cependant cet ordre est dépendant de la température utilisée. En effet, si les températures excèdent 450°C, l'ordre précédent est modifié. La formation de méthane toujours favorisée, la prédominance entre alcanes et alcènes sera alors dans ces conditions inversée :



Les catalyseurs utilisés dans cette réaction permettent d'orienter cinétiquement la réaction, de manière à diminuer la production de CH₄ et des produits non désirés.

Les industriels utilisent majoritairement deux types de catalyseurs bien définis, que sont les catalyseurs au cobalt et les catalyseurs au fer. Chacun de ces catalyseurs est utilisé dans une gamme de température correspondant à 190-250°C et 290-350°C respectivement.

Un deuxième paramètre très important pour la synthèse correspond à la pression du système durant la réaction. L'augmentation de pression influence la sélectivité en méthane qui tend alors à diminuer, entraînant une augmentation de longueur de chaîne ^[47].

II.3.2 Effet du rapport H₂/CO

Le rapport H₂/CO est un élément déterminant des conditions du test catalytique. En effet, un rapport H₂/CO faible favorise la sélectivité en alcènes et ainsi augmente la probabilité d'avoir une ré-adsorption possible des alcènes pour former des alcanes. Une diminution du rapport H₂/CO induit ainsi une augmentation de la probabilité de croissance de chaîne α [47].

Parallèlement une diminution de la sélectivité en méthane est obtenue.

Les valeurs du rapport peuvent générer des effets différents selon le métal actif utilisé, néanmoins les effets engendrés sont sensiblement les mêmes pour les catalyseurs à base de cobalt et de fer.

Le tableau 1 résume l'influence du rapport H₂/CO lorsque celui-ci diminue pour les deux types de catalyseurs à base de cobalt et de fer.

	S(CH ₄)	α	S(oléfine)	Taux de ramification
Co	↘	↗	↗	-
Fe	↘	↗	↗	↘

- : relation complexe

Tableau 1: Influence de la diminution du rapport H₂/CO sur la sélectivité des catalyseurs [17,47,49].

II.3.3 Les principaux réacteurs.

La synthèse Fischer-Tropsch se classe en deux procédés distincts. Le procédé basse température réalisé en réacteur à lit fixe ou en lit bouillonnant (réacteur dit slurry), est utilisé pour l'obtention d'hydrocarbures lourds. Le second procédé utilisé est le procédé haute température qui est réalisé le plus souvent en lit fluidisé, et permet la formation d'hydrocarbures légers et d'oléfines. Le procédé le plus décrit dans la littérature est le procédé basse température.

✓ *Le réacteur lit fixe* (Figure 12)

Ce réacteur est considéré comme « le vétéran » des réacteurs Fischer-Tropsch. Il fut utilisé par Franz Fischer et Hanz Tropsch lors de leur première expérience en 1926. Ce fut également le premier des réacteurs industriels utilisé par la société SASOL. Il s'agit du réacteur le plus employé jusqu'aux années 70.

Son succès repose sur sa simplicité. Le gaz de réaction traverse le réacteur de haut en bas. Les produits formés sont principalement des hydrocarbures liquides et quelques hydrocarbures gazeux ^[50,51]. La capacité du réacteur lit fixe reste limitée, cependant des montages en parallèle restent possibles. Ce paramètre est d'autant plus intéressant pour l'industrie du fait que ce modèle de réacteur est facilement adaptable aux échelles industrielles ^[52-54].

Le seul bémol à gérer pour les industriels réside dans le fait de maîtriser l'importante exothermicité de la réaction Fischer-Tropsch. L'évacuation de la chaleur est généralement réalisée par la circulation d'un fluide caloporteur dans l'enceinte du réacteur. Cependant, la température d'utilisation du réacteur reste relativement basse et comprise entre 190 et 250°C.

L'inconvénient majeur est le risque de création de bouchon dans le tube contenant le catalyseur, par la paraffine produite durant la réaction.

✓ *Le réacteur slurry*

Le réacteur slurry a vu le jour durant les années 50 grâce à Kölbel et coll ^[55,56]. Ces derniers lui portèrent un grand intérêt jusqu'à la fin des années 60. Ce ne sera qu'en 1980 que ce réacteur fut employé dans l'industrie, et ce par les pionniers de l'industrie Fischer-Tropsch : la société SASOL.

Le réacteur slurry tient sa particularité dans son mode de fonctionnement. En effet, les particules de catalyseur sont mises en suspension dans un mélange de cire, ceci permettant un meilleur contrôle thermique de la synthèse.

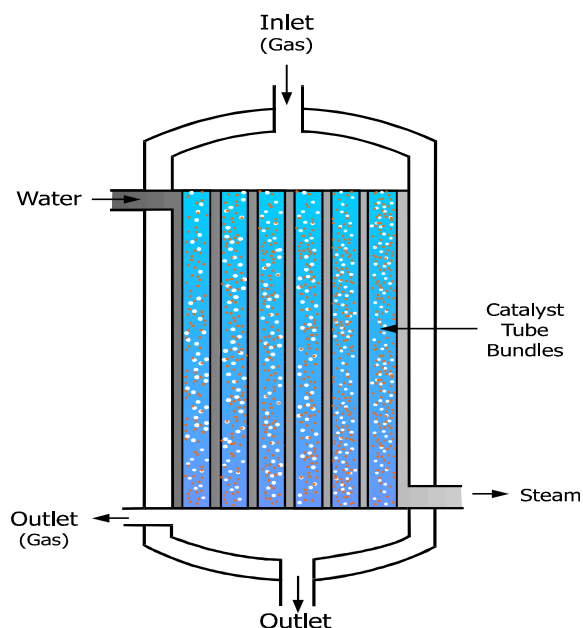


Figure 12 : Réacteur lit fixe

La comparaison est souvent établie avec le réacteur précédemment présentée ^[53]. Néanmoins, le réacteur slurry engendre un coût beaucoup moins important de l'ordre de moins 45%. De plus, il permet comparativement à son concurrent, de limiter les pertes de charges dans le réacteur.

L'inconvénient majeur du réacteur slurry réside dans la séparation laborieuse du catalyseur et des produits de réaction. De plus, ce type de réacteur entraîne une érosion plus spontanée du catalyseur. Ces inconvénients entraînent un désintérêt pour le réacteur. Il faudra attendre les années 90, pour qu'un dispositif de filtration soit mis au point et redonne un regain d'intérêt pour ce réacteur à la communauté scientifique.

III. Les catalyseurs conventionnels pour la réaction Fischer-Tropsch

Les performances catalytiques de la synthèse Fischer-Tropsch sont basées sur un nombre de paramètres importants tels que le mode de préparation du catalyseur, le choix du support, ou encore la nature de la phase active. Chacun de ces paramètres joue un rôle fondamental dans le bon déroulement de la synthèse et de ses performances. En effet, le catalyseur conditionne deux paramètres majeurs que sont le rendement et la sélectivité ^[57].

III.1 Les différentes étapes de la préparation

Les catalyseurs Fischer-Tropsch très connus dans la littérature scientifique, sont la plupart du temps des poudres constituées d'un support et d'une phase active. Le support est un matériel oxyde, les plus utilisés sont Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ou encore ZrO_2 . Dans le cas des catalyseurs conventionnels à base de cobalt, la phase active est obtenue par imprégnation d'une solution contenant le précurseur à déposer, généralement le nitrate de cobalt.

La méthode de préparation du catalyseur se fait par déposition du métal sur le support préformé. Le ou les précurseurs métalliques sont mis en solution avant d'être imprégnés.

La préparation est suivie d'un traitement thermique bien défini permettant l'obtention d'une phase métallique de taille nanométrique plus ou moins dispersée à la surface du support. Le traitement thermique se déroule en deux étapes, la première étant la phase de séchage dont l'objectif est d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau. La phase de séchage est une étape thermique douce qui s'effectue sous flux d'air et dans des conditions de température modérée continuellement inférieure à 150°C . Cette étape s'effectue généralement en réacteur tubulaire.

La deuxième étape du prétraitement est la calcination. Celle-ci permet la décomposition des précurseurs métalliques afin d'obtenir des cristallites sous forme oxyde. Ce traitement nécessite une température suffisamment élevée et la présence d'un flux de gaz oxydant tel que l'air ou l'oxygène facilitant la décomposition des précurseurs en oxyde métallique. Les conditions du traitement thermique apportées au catalyseur jouent un rôle primordial dans l'élaboration des caractéristiques physico-chimiques de celui-ci. Ils conditionnent ainsi la taille des particules oxydes et la formation de certaines phases oxydes réfractaires à la réduction préalable au test catalytique.

L'ultime étape est la phase de réduction, qui permet l'activation du catalyseur. Ce traitement réducteur généralement sous hydrogène pur permet la transformation des particules d'oxyde métallique en phase métallique active.

III.2 L'influence du support

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction dont les paramètres expérimentaux sont rudes : les températures utilisées sont élevées, la synthèse s'effectue dans un milieu pressurisé (souvent 20 bar), la réaction entraîne une production d'eau parfois néfaste pour le catalyseur. Les matériaux les plus propices à affronter ces conditions en terme de support sont les oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , car ces matériaux sont connus pour leurs bonnes stabilités et leurs bonnes résistances mécaniques **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Les catalyseurs conventionnels pour la synthèse Fischer-Tropsch doivent posséder une phase métallique active dispersée en surface. Le but du support repose justement sur l'effet de dispersion en surface. La dispersion du métal à la surface du catalyseur va de paire avec la conversion du monoxyde de carbone ^[58]. La dispersion de la phase active dépend de la nature du support mais également du pré-traitement utilisé avant déposition du précurseur sur le support ^[59]. L'équipe de recherche d'Iglesia ^[60] a montré que l'activité catalytique des catalyseurs au cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch est intimement liée à la dispersion du métal en surface. Le but de leurs travaux a donc été d'augmenter la dispersion des catalyseurs préparés afin de faire croître le nombre de sites actifs. Néanmoins une dispersion trop importante du métal en surface implique une interaction forte du métal avec le support, ceci conduit à une réduction plus difficile des particules oxydes. Il existe ainsi un optimum de dispersion. Par ailleurs il a été montré qu'une grande dispersion de la phase active peut également conduire à une désactivation plus importante du catalyseur pendant le test

catalytique ^[58]. Ceci pourrait s'expliquer par une réoxydation plus facile des petites particules de cobalt réduit par l'eau formée durant la réaction.

Ainsi le support est un paramètre à ne pas négliger. Les supports utilisés pour les catalyseurs Fischer-Tropsch possèdent différentes acidités. Des tendances ont pu être dégagées en fonction du degré d'acidité faible ou fort du support, induisant la production préférentielle des produits hydrocarbonés linéaires ou des produits plutôt ramifiés ^[59].

Des interactions métal-support peuvent intervenir dans le catalyseur, conduisant à une diminution de la réductibilité des particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 . Ce phénomène, proportionnel à la grandeur de l'aire spécifique du support, est souvent observé dans le cas de l'alumine ^[61,62] et dans une moindre mesure pour la silice ^[63]. Dans le cas de l'alumine ^[64], il a été montré qu'une augmentation de son aire spécifique entraîne une grande dispersion du cobalt en surface mais aussi une diminution de la sélectivité en hydrocarbures C_5^+ . D'autres travaux ^[65] dévoilent le rôle important de la porosité du support dans la genèse des tailles de particules d'oxyde de cobalt formées après traitement thermique. La réductibilité des particules de Co_3O_4 dépend essentiellement des interactions métal-support. En effet, les grosses particules se réduisent facilement en surface mais difficilement au cœur.

Saib ^[62] et ses collaborateurs ont entrepris la préparation de catalyseurs par imprégnation à sec de nitrate de cobalt sur silice dans les années 2000. Leurs conclusions ont mené au fait que les particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 étaient de trop grande taille pour s'inclure dans les pores de la silice trop petits (20Å), menant au dépôt de particules à la surface externe de la silice ^[68], créant ainsi une distribution de taille de particules hétérogène.

Une étude plus récente ^[69] montre l'influence des diamètres de pores de l'alumine prétraitée, sur l'activité et la sélectivité de la réaction. En effet, l'augmentation du diamètre de pore occasionne la formation de particules de Co_3O_4 plus grandes, et une diminution de la dispersion du cobalt.

III.3 Influence de la technique de préparation

Les catalyseurs Fischer-Tropsch peuvent être préparés à l'aide de nombreuses techniques de préparation. Dans ce paragraphe nous énumérerons les techniques les plus communément employées.

➤ Les catalyseurs massiques

Généralement basée sur la précipitation d'une solution contenant différents précurseurs métalliques, la préparation de catalyseurs massiques regroupe entre autres deux types de techniques que sont la co-précipitation et la précipitation par emploi de complexant. A titre d'exemple, les précurseurs mis en solution pour la préparation de catalyseurs massiques sont le précurseur de cobalt et le précurseur alumine ou silice ^[70-75].

✓ Co-précipitation directe :

Cette technique consiste à précipiter deux précurseurs métalliques. La précipitation aura alors lieu en fonction du pH de la solution et de sa concentration.

Busca ^[70] réussit à produire un aluminate de cobalt CoAl_2O_4 par précipitation grâce à des précurseurs tels que le nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en milieu pH proche de 8. La précipitation s'effectue dans ce milieu par ajout de carbonate de diammonium. Une homogénéité dans le catalyseur est obtenue suite à une calcination effectuée à haute température (environ 800°C).

✓ Recours à un complexant (méthode sol-gel) :

La méthode sol-gel est une technique largement répandue. Elle permet d'améliorer l'homogénéité du catalyseur, de plus elle permet de simplifier les conditions de préparation. Le catalyseur est réalisé en présence d'un complexant, ce dernier pouvant appartenir à différentes classes de fonction chimique. Ainsi des catalyseurs de cobalt –alumine peuvent être façonnés à l'aide de complexant comme les acides organiques, les acides aminés ou encore les amines ^[76].

➤ L'imprégnation à sec

L'imprégnation à sec est une méthode simple de préparation de catalyseurs FT. Pour cette technique, il est indispensable d'évaluer expérimentalement le volume poreux total de chaque support. Ce processus consiste à verser de l'eau sur le support jusqu'à saturation des pores et humidité naissante.

Le sel métallique nécessaire à la préparation, qui bien souvent est un sel de nitrate de cobalt, est mis en solution dans un volume d'eau de manière à obtenir un volume total de solution correspondant au volume poreux total du support utilisé. La solution ainsi préparée est introduite dans les pores du matériau oxyde poreux par capillarité jusqu'à humidité naissante.

III.4 Influence de l'ajout d'un agent promoteur

La promotion de catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch est souvent relatée dans la littérature. Les promoteurs couramment employés sont les métaux, et bien plus souvent les métaux noble tels que le platine, le palladium ou le rhénium^[77-81]. Ces promoteurs utilisés seuls n'ont aucune activité en Fischer-Tropsch.

De manière générale, le catalyseur promu possède une meilleure activité catalytique^[82-84] que le catalyseur non promu car l'ajout d'un second métal permet de faciliter la réduction du matériau. Par ailleurs il est reporté que la promotion permettrait de limiter la formation de coke, qui est reconnue comme étant l'une des causes de la désactivation du catalyseur.

D'autres métaux^[84-87] comme le zirconium ou le cérium sont utilisés comme promoteurs et permettent d'augmenter l'activité catalytique et la sélectivité en hydrocarbures lourds. Les oxydes ZrO_2 , MnO_2 , CeO_2 ou encore La_2O_3 ^[88-92] sont également connus comme promoteurs. Ils permettent de modifier la porosité du catalyseur et la texture, et réduisent la formation de composés mixtes. Lorsque le cobalt est promu par ces oxydes, des effets sur l'augmentation de la dispersion sont reconnus ainsi que sur la réductibilité. Les catalyseurs formés deviennent plus résistants à l'attrition et à la désactivation. De manière générale, l'ajout d'un promoteur oxyde confère une grande stabilité chimique au matériau catalytique.

Le cobalt a parfois été promu par un autre type d'élément chimique que sont les terres rares^[93,94]. Cette promotion a pour effet l'obtention d'une meilleure activité catalytique pour la formation de longues chaînes hydrocarbonées et une prédominance forte en oléfines.

Le fer beaucoup utilisé dans la conception de catalyseurs à visée Fischer-Tropsch reste également comme le cobalt, très sensible aux ajouts d'agent promoteur, c'est pour cela qu'il est souvent associé aux alcalins^[95], qui lui permettent d'obtenir une meilleure activité catalytique du système. Le plus connu de ces alcalins est le potassium. La seconde classe chimique susceptible de satisfaire le fer en tant que dopants est la famille des alcalino-terreux.

IV. Synthèse Fischer-Tropsch à partir de la biomasse

IV.1 Caractéristiques du biosyngaz et problématique

IV.1.1 Voie de valorisation de la biomasse

En écologie, la biomasse est une quantité totale de matière (masse) de toutes les espèces vivantes présentes dans le milieu naturel donné. Dans le domaine de l'énergie, le terme Biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie.

Deux voies de valorisation de la biomasse sous forme de carburants sont actuellement reconnues. La première est celle des biocarburants, qui sont essentiellement de deux types :

- ✓ Ethanol : par hydrolyse enzymatique de biomasse ligno-cellulosique
- ✓ Biodiesel : par trans-estérification d'huiles végétales

La seconde, qui correspond à notre sujet d'étude, est celle du BTL (Biomass To Liquids), qui permet d'obtenir des carburants d'excellente qualité grâce à la synthèse Fischer-Tropsch.

La transformation de la biomasse peut être réalisée via différentes méthodes telles que :

- ✓ *La combustion* : transformation des résidus de l'exploitation agricole, forestière, exploitation des pâtes et des papiers pour produire de la chaleur et de l'électricité dans les conditions environnementales équitables. La combustion de la biomasse consiste simplement à brûler des matières organiques.
- ✓ *La pyrolyse* : transformation des résidus de l'exploitation agricole et forestière pour en faire des bio-huiles et des produits à haute valeur ajoutée. La pyrolyse permet d'obtenir trois phases distinctes : la phase gaz, la phase liquide (huiles), la phase solide (charbon).
- ✓ *La fermentation* : transformation de l'amidon et d'éléments de cellulose contenus dans la biomasse pour produire du bioéthanol.
- ✓ *La trans-estérification* : transformation d'une gamme variée d'huiles végétales nouvelles comme usées, de produits de culture et de résidus agricoles, pour produire du biodiesel.

- ✓ *La digestion anaérobie ou méthanisation* : transformation du fumier, des résidus de traitement d'aliments et des matières organiques dans les déchets urbains pour produire des gaz riches en méthane.
- ✓ *La gazéification* : transformation des résidus d'exploitation agricole et forestière, ainsi que les déchets urbains pour effectuer des gaz de synthèse, des combustibles et des produits chimiques.

Trois types d'application du gaz de synthèse se distinguent :

- ✓ La combustion pour la cogénération (chaleur et électricité) particulièrement dans les turbines de gaz.
- ✓ La conversion catalytique en carburant comme le méthanol, le diméthyléther (DME), les hydrocarbures (BTL par la synthèse Fischer-Tropsch)
- ✓ La production de dihydrogène.

La gazéification est une bonne méthode pour l'obtention du gaz de synthèse, néanmoins la composition du biosyngaz reste tributaire du procédé de gazéification utilisé.

IV.1.2 Les procédés

Intéressons nous donc aux différents procédés mis en œuvre pour la gazéification

- ✓ *Lit atmosphérique dense – Technologie Biosyn (Enerkem Tech Inc / Biothermica)* (figure 13)

L'alimentation du procédé est réalisée par des déchets dans un lit habituellement composé de sable de silice ou d'alumine. De l'air (ou air enrichi en oxygène) est injecté au travers d'une grille de fluidisation. Son débit est proportionnel à la composition du déchet introduit. De manière générale, il correspond à 30% de la quantité nécessaire pour l'oxydation stoechiométrique. Les températures de gazéification requises pour ce procédé sont comprises entre 600 et 900°C.

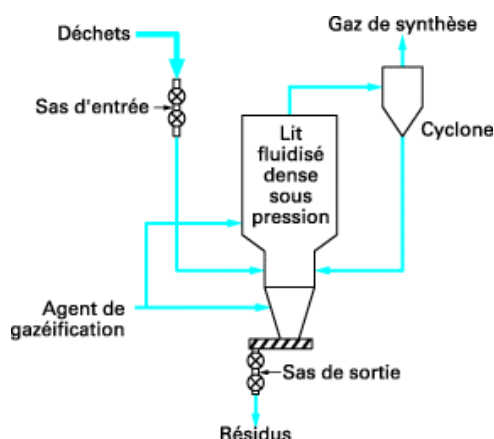


Figure 13 : Lit atmosphérique dense du procédé Biosyn^[95]

Ce procédé permet la production de 1,8 à 2,5 Nm³ de gaz de synthèse par kilogramme de matière première lorsque celle-ci correspond aux ordures ménagères.

✓ *Lit pressurisé dense – Procédé HTW (Winkler) (figure 14)*

Procédé de gazéification sous pression et de températures comprises entre 800 à 1000°C, cette technique utilise un réacteur vertical à lit fluidisé à deux zones. Le gaz de synthèse recueilli est principalement constitué de CO et H₂ à hauteur de plus de 69,6% au total, ainsi que d'une proportion non négligeable de CO₂ et d'une minorité de CH₄ et de N₂. Ce procédé permet le traitement des déchets solides, des ordures ménagères, des boues de station d'épuration ainsi que des résidus plastiques.

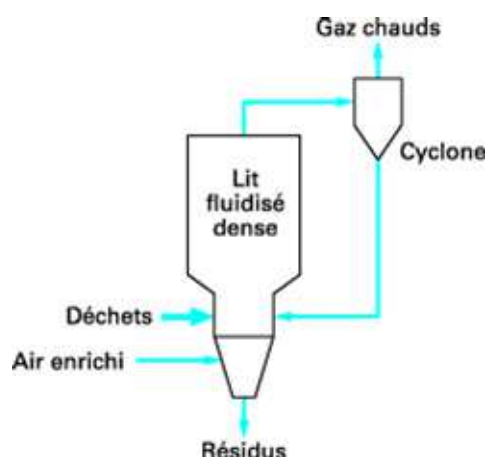


Figure 14 : Lit pressurisé dense – Procédé HTW^[95]

✓ *Lit pressurisé dense – Procédé Carbona (figure 15)*

Ce réacteur est un gazéificateur à lit fluidisé dense contenant du sable. La fluidification et la gazéification sont assurées par un mélange gazeux air/ vapeur d'eau. La composition du gaz de synthèse recueilli varie en fonction du taux d'humidité du milieu, les contributions en CO et H₂ étant respectivement de 22-4% et 20-15%, l'élément majeur de la composition étant le N₂ à hauteur de 45 à 55%. Les déchets traités correspondent aux déchets de biomasse, au charbon, aux déchets agricoles, aux résidus forestiers ainsi qu'aux dérivés des carburants.

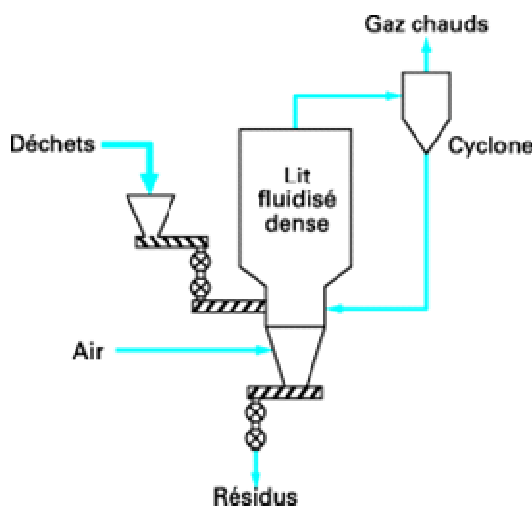


Figure 15 : Lit pressurisé dense – Procédé Carbona^[95]

✓ *Lit pressurisé circulant- Gazéifieur Lurgi CFB (figure 16)*

Ce réacteur de gazéification a pour particularité le fait que la réaction démarre au fond du réacteur c'est-à-dire au point d'alimentation en déchet. La gamme de température utilisée est comprise entre 800 et 1050°C selon le type de déchets introduits. La pression régnant dans le réacteur est supérieure à 1,15 bar. Tout ce processus a lieu en présence d'un agent gazéifiant qui n'est autre qu'un mélange oxygène-vapeur d'eau ou encore oxygène-dioxyde de carbone. Ce processus permet d'aboutir à une composition typique de gaz de 41,8% de CO, 37,9% de H₂ et 16,9% de CO₂. Les déchets utilisés sont la lignite, le charbon bitumeux, et la biomasse.

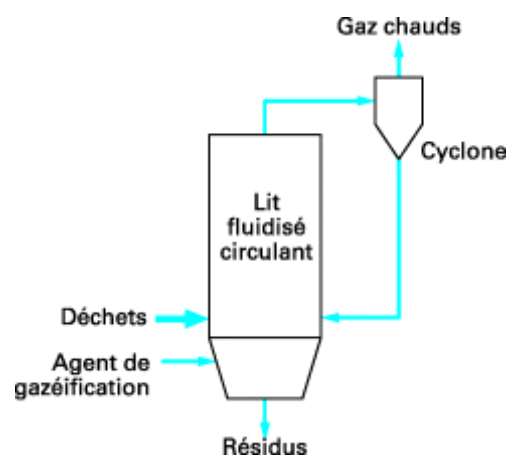


Figure 16 : Lit pressurisé circulant – Gazéifieur Lurgi CFB ^[95]

✓ *Procédé Foster Wheeler (figure 17)*

Ce procédé est équipé d'un lit fluidisant combiné à un brûleur au charbon ou au gaz naturel dans le but de produire une énergie calorifique suffisante. Le profil de température s'étale de 800 à 1000°C. Les déchets utilisés ne sont pas séchés au préalable, mais sont séchés dans le réacteur avant de subir une pyrolyse. Le coke formé est recyclé à l'aide du cyclone, et est brûlé en partie basse du four. Sa gamme de température est comprise entre 950 et 1000°C, sous un système à 20bar de pression. Ce type d'installation donne la production d'un gaz peu riche en CO et H₂ (respectivement 5,9 et 4,6%) mais enrichi en N₂ et en eau à hauteur de 40,2% et 33%. Les déchets utilisés pour ce processus sont essentiellement de la sciure, des résidus de bois.

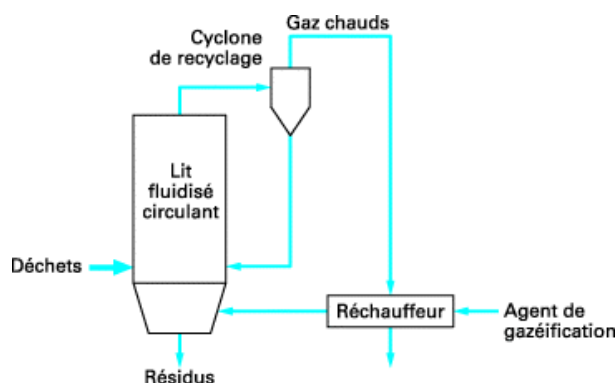


Figure 17 : Lit circulant – Procédé Foster Wheeler ^[95]

IV.1.3 Rapport H₂/CO et problématique du sujet

Au vue de la conjoncture actuelle de la rareté des ressources pétrolières et du coût du baril de pétrole, l'étude de l'utilisation de gaz de synthèse issue de la biomasse est d'un intérêt grandissant. Les différents procédés présentés précédemment, montrent les variations de composition de gaz recueilli suivant la méthode employée. Le tableau suivant rassemble les données concernant le rapport H₂/CO en fonction du processus utilisé.

Source	H ₂ /CO
Procédé HTW (Winkler)	1,09
Procédé Carbona	1,1
Gazéifieur Lurgi	1,1
Procédé Foster Weeler	0,7

Tableau 2 : Rapport CO/H₂ dans le gaz de synthèse après gazéification pour les différents procédés

Ces résultats montrent donc que le rapport H₂/CO obtenu par gazéification de la biomasse est voisin de 1 et est donc nettement inférieur à la valeur de 2 utilisée classiquement dans les procédés actuels Fischer-Tropsch fonctionnant généralement avec des catalyseurs à base de cobalt supporté. Ce rapport nécessite donc une optimisation des catalyseurs et des conditions de tests catalytiques. La problématique de cette étude s'inscrit dans cet axe.

IV.2 Les catalyseurs existants pour la réaction Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz

L'objectif majeur de cette étude est donc de développer des catalyseurs qui permettent d'obtenir de bonnes performances catalytiques pour un rapport H₂/CO voisin de 1. Différents types de catalyseur décrits dans la littérature scientifique font l'objet d'études dans ce cadre.

✓ *Les catalyseurs à base de cobalt*

Dans la littérature, l'utilisation de cobalt comme métal pour la synthèse Fischer-Tropsch classique à partir de syngaz issu d'un rapport $H_2/CO \sim 2$ est largement décrite.

Les catalyseurs d'Escalona ^[108] utilisés pour la conversion de biosyngas pour un rapport H_2/CO égal à 1, sont réalisés à partir de cobalt et d'un support silicique. Les matériaux catalytiques réalisés possèdent une teneur en métal de 20% en masse. Dans cette étude, l'auteur a mis en évidence l'utilisation de promoteurs à hauteur de 0,5% en masse tels que le rhénium, le ruthénium, le cuivre ou le zinc. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure à une augmentation de l'activité et de la sélectivité en hydrocarbures lourds (C_{14+}) de la réaction Fischer-Tropsch en présence de rhénium et de ruthénium.

Néanmoins, l'utilisation de rhénium ne fait pas l'unanimité. Tristantini ^[109] a montré que l'incorporation du rhénium dans l'imprégnation de cobalt sur alumine pour une teneur de 12% massique, ne permet pas d'améliorer l'activité de la réaction du WGS comparativement à une imprégnation de cobalt sur alumine sans promoteur. De plus, pour un rapport H_2/CO faible, ce catalyseur promu montre que la conversion du syngaz (à une température de 210°C et une pression de 20 bar) ainsi que la sélectivité en méthane diminuent alors que la sélectivité en hydrocarbures plus lourds C_{5+} et le rapport oléfine/paraffine augmentent. La réaction Fischer-Tropsch expérimentée à un rapport H_2/CO assez bas présente des avantages non négligeables, d'une part dans le domaine de sélectivité qui est plus propice aux hydrocarbures lourds et d'autre part l'expérience a montré que la pression d'eau à l'intérieur du réacteur est inférieure à celle recueillie pour une réaction classique ^[109].

L'emploi de cobalt pour la conversion du biosyngaz reste encore peu étudié. Les conclusions générales amènent à dire que pour un rapport H_2/CO plus faible, le catalyseur à base de cobalt semble décrire un allongement des chaînes hydrocarbonées et une activité catalytique plus faible.

✓ *Catalyseurs à base de fer*

Le fer est le second métal le plus couramment utilisé dans les unités de réaction Fischer-Tropsch classiques. Il s'avère que dans le cadre de la conversion de biosyngaz, le fer est le métal le plus couramment utilisé, du fait de ses propriétés pour la réaction de WGS.

Pirola ^[111] a montré que l'alliance du fer à la silice permettait de rencontrer deux régimes différents durant le test catalytique effectué à une température assez vive de 250°C. L'expérience a permis de mettre en évidence la présence de carbure de fer en début de réaction. Au fur et à mesure de celle-ci, la conversion du monoxyde de carbone augmente et la quantité en eau produite dans le milieu s'accroît également. L'eau permettrait donc l'oxydation des carbures de fer et l'apparition de magnétites (Fe₃O₄). Si jusqu'à ce moment les carbures de fer privilégiaient la réaction FT, les magnétites vont quant à elles favoriser la réaction de WGS. Les causes du changement de régime au cours de l'expérience catalytique sont l'augmentation de température, l'augmentation de la conversion ou encore l'augmentation de la formation de molécule d'eau.

La promotion de fer sur silice par le potassium et le cuivre est également étudiée. Le potassium contribue à améliorer les activités du WGS et de la réaction FT, alors que le cuivre inhibe ces deux réactions. Récemment ^[112], des travaux ont montré la possibilité d'utiliser un bi-promoteur potassium-cuivre. Ce type de promoteur permet d'une part l'amélioration des activités du WGS et du FT bien au-delà de ce que permet le potassium à lui seul, et d'autre part confère une grande stabilité au catalyseur.

✓ *Les catalyseurs bimétalliques*

De nombreuses études suggèrent que l'utilisation d'un promoteur métallique en plus du métal principal permet souvent l'augmentation du nombre de sites actifs en améliorant la réduction du métal principal. Néanmoins, peu d'études font intervenir des catalyseurs bimétalliques du type fer-cobalt.

Une étude intéressante ^[113] mettant en jeu les catalyseurs bimétalliques (10% de métal au total) à base de cobalt et de fer, fut publiée en 2005. Cette étude dans son ensemble axée sur la synthèse Fischer-Tropsch, permet de connaître le comportement d'un catalyseur bimétallique Co-Fe déposé sur oxyde de titane TiO₂, faisant varier le rapport H₂/CO (rapport allant de 2 à 0,5). Bien que les catalyseurs bimétalliques préparés montrent que les précurseurs sont intimement mélangés, ils présentent des comportements catalytiques différents. L'ensemble des résultats ne permet pas de déterminer de relation entre la composition des catalyseurs et les activités mesurées. Les meilleurs résultats catalytiques sont obtenus pour le catalyseur 5Co :5Fe comparativement aux catalyseurs 2,5Co:7,5Fe ou encore 7,5Co:2,5Fe, phénomène

qui pourrait être expliqué par des interactions Fe-Co et une diminution de la réductibilité du cobalt au sein de ces matériaux. Le solide catalytique 5Co:5Fe reste le plus stable à long terme.

L'oxyde de titane n'étant pas le support le plus utilisé dans la synthèse Fischer-Tropsch, d'autres études ^[114] se sont basées sur des supports plus connus dans la littérature comme la silice SiO₂ et l'alumine Al₂O₃. Les expériences réalisées pour un rapport H₂/CO équivalent à 1,6 montrent que l'activité catalytique et la distribution en hydrocarbures varient selon le support employé. Des caractérisations physico-chimiques des matériaux catalytiques sont entreprises afin d'essayer de comprendre les phénomènes. Les analyses de réduction en température programmée (TPR) révèlent des interactions Fe-Co avec le support différentes selon les supports utilisés. La silice est le support pour lequel les interactions CoFe semblent les plus importantes. La présence d'un oxyde mixte Co-Fe de type spinelle est mise en évidence pour ce catalyseur. Les performances catalytiques de ce dernier sont les meilleures de cette étude avec une conversion de 50% et une sélectivité en C₅₊ de 83% dans les conditions opératoires de 220°C, 15 bar et une GHSV de 630h⁻¹. La conclusion apportée par cette étude réside dans le fait que la phase spinelle Co-Fe soit active et uniquement observable sur le support silicique.

L'élaboration de catalyseurs mixtes Co-Fe a été entreprise par Sara Lögdberg ^[115] et son équipe. Plusieurs synthèses sont réalisées, avec des quantités variables en fer et en cobalt sur support alumine ou encore silice, la teneur globale en métal étant de 12% en masse. Les tests catalytiques sont entrepris à 20 bar de pression pour une température de 210°C et un rapport H₂/CO correspondant à 1. Les résultats ont montré que les catalyseurs possédant les plus faibles proportions de cobalt possèdent également la moins bonne activité. L'ajout de cobalt permet d'augmenter la réductibilité du fer comparativement aux catalyseurs monométalliques à base de fer. De façon prévisible, l'augmentation du rapport Fe/Co dans les catalyseurs favorise la réaction de WGS et la production de CO₂.

Les catalyseurs mixtes Cobalt-Fer ont été utilisés dans le cadre de projets touchant l'environnement. En effet, certaines études ont montré que ces catalyseurs pouvaient être utilisés dans le reformage du toluène ou du goudron issu de la biomasse au cours de la pyrolyse du bois de cèdre ^[116]. Au cours de cette étude les auteurs ont pu mettre en avant le bienfait des propriétés des oxydes mixtes CoFe pour cette réaction. La formation de ce type d'oxyde mixte, présent sous différentes formes, a pu également être mise en avant sur des

catalyseurs monométalliques à base de cobalt (12% en masse) supporté sur alumine et promu au fer (2% en masse) pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone ^[117]. La promotion au fer a permis de limiter les interactions des métaux avec l'alumine par la formation d'un oxyde mixte CoFe. De plus, une meilleure dispersion de l'oxyde mixte est obtenue lorsque le catalyseur est réalisé par double imprégnation. Dans le cadre de la réaction Fischer-Tropsch, une équipe de recherche ^[118] a cherché à établir le pourcentage de cet oxyde mixte CoFe nécessaire pour l'obtention de la meilleure conversion. Les auteurs ont montré que plus l'oxyde mixte était présent, plus il était possible d'obtenir une bonne conversion du monoxyde de carbone tout en ayant une température de réaction relativement basse (180°C) et ce pour un rapport H₂/CO équivalent à 2. Néanmoins, à cette température et ce rapport la meilleure sélectivité est recueillie pour les hydrocarbures légers C₂-C₄. Bien que les types d'alliage mixte CoFe puissent être de nature cristalline différente (CFC, CC), d'autres chercheurs ont montré que le comportement en réaction Fischer-Tropsch de ces alliages était identique ^[119].

Les catalyseurs de structure perovskite à visée Fischer-Tropsch font l'objet de nombreuses études. En effet, Kiennemann et son équipe ^[116], ont mis au point des perovskites de type La(Co,Fe)O₃. Ces perovskites peuvent prendre deux formes différentes selon le rapport Co/Fe employé. La forme la plus active reste la forme orthorhombique isomorphe à LaFeO₃. Ces perovskites font l'objet de réduction partielle pour lesquelles le cobalt Co³⁺ est réduit en Co²⁺, et est extrait de la perovskite créant des lacunes en cation. Ce Co²⁺ est ensuite réduit pour former une phase métallique bien dispersée. Il s'agit donc de matériaux catalytiques constitués de petits clusters de cobalt supporté sur perovskite. Des études menées sur l'influence de la température de calcination ont montré qu'à 600°C le plus grand pourcentage (8,6%) de cobalt massique est obtenu sur la pérovskite LaCo_{0,40}Fe_{0,60}O₃. Les performances catalytiques de ce type de matériaux testés à une température de 250°C pour un rapport H₂/CO équivalent à 1 et à une pression de 1MPa, montrent une sélectivité en hydrocarbure de 70% (16% en C₅⁺ et 40% en C₂-C₄) et une conversion de 3,5%.

Une seconde étude ^[121] menée sur les perovskites de type La_(1-y)Co_{0,4}Fe_{0,6}O_(3-σ), montre que ce matériau peut également se comporter comme un alliage Co-Fe dans une perovskite cubique enrichie en fer. En effet, les techniques de caractérisation Mössbauer et les mesures magnétiques ont permis de mettre en avant un enrichissement en fer sous la forme Fe₂O₃. Cependant cette étude montre que l'espèce Fe₂O₃ disparaît. Une partie des Fe³⁺ est réduite en Fe⁰ dans l'alliage, alors qu'une autre partie de ces Fe³⁺ remplace les Co³⁺ extrait de la

perovskite cubique par réduction. Ces Co^{3+} extraits sont quant à eux, réduits en Co^0 dans l'alliage Co-Fe. La quantité d'alliage présente au sein du système catalytique est directement dépendante de la déficience en lanthane. Après une réduction partielle, la synthèse Fischer-Tropsch obtenue pour ce type de catalyseur permet la production préférentielle d'oléfines légères $\text{C}_2\text{-C}_4$ pour un rapport H_2/CO de 1. Gina Pecchi et ses collaborateurs ^[122] montrent grâce à leur catalyseur $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$, qu'il est cependant possible d'obtenir une large distribution d'hydrocarbures liquides allant de C_6 à C_{18}^+ . Les performances catalytiques étant fonction de la valeur de x, ils montrent que la production des hydrocarbures est tributaire de la taille des particules de fer et de cobalt.

Les systèmes perovskites lanthane, cobalt et fer sont comme les catalyseurs supportés, de bons matériaux catalytiques pour la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz.

IV.4 Objectifs des travaux de cette étude

L'engouement économique et politique actuel pour la biomasse, nous a poussés à orienter cette étude vers la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz. Comme nous l'avons montré précédemment, le gaz de synthèse issu de la biomasse se caractérise essentiellement par un rapport H_2/CO très inférieur à celui requis pour la synthèse Fischer-Tropsch tournée vers les hydrocarbures lourds.

L'objectif de ce projet est donc de concevoir un catalyseur actif pour la synthèse Fischer-Tropsch dans les conditions d'un gaz de synthèse issu de la biomasse. L'étude bibliographique réalisée nous a permis de converger vers l'élaboration de catalyseurs mixtes de cobalt et de fer sur support alumine et silice. En effet, il existe encore peu d'étude dans la littérature concernant l'utilisation de tels catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch et notamment peu d'étude concernant l'identification des phases au cours des étapes d'activation et de réaction. De plus ces études restent souvent très controversées en fonction du rapport Co/Fe employé. Nous avons pu noter au cours de l'étude bibliographique, une absence de quantification des phases aux différentes étapes de la préparation.

L'objectif principal de cette étude sera donc de caractériser au mieux ces matériaux mixtes, afin de comprendre la germination des phases oxydes et la genèse des phases actives sur les différents supports. En effet, le cobalt, très étudié, est actif sous sa forme métallique. Le fer

quant à lui, fait l'objet de nombreux débats controversés sur la nature de sa phase active dans la synthèse Fischer-Tropsch ^[123].

Conclusion

Ce chapitre nous a d'abord permis d'aborder l'état de l'art concernant l'historique, les procédés et l'aspect réactionnel de la synthèse Fischer-Tropsch. La mise en place des unités de conversion Fischer-Tropsch tant d'un point de vue académique qu'industriel est intimement liée aux diminutions des ressources pétrolières ainsi qu'à leurs prix. De nos jours, la demande mondiale grandissante en énergie pousse la communauté scientifique à développer des procédés XTL, qui connaîtront vraisemblablement un essor fulgurant dans les années à venir. Aujourd'hui, les études tournées sur le procédé Fischer-Tropsch utilisent de façon conventionnelle des catalyseurs Co/Al₂O₃. Le développement de procédés utilisant un gaz de synthèse issu de la biomasse ayant un rapport H₂/CO inférieur à 2, requiert la mise en place de nouveaux catalyseurs pour travailler avec ce rapport.

Le choix du support, du ou des précurseurs métalliques, des traitements thermiques et de réduction sont autant de facteurs qui influencent la nature des phases obtenues et ainsi conditionnent la dispersion et la réductibilité des phases actives, paramètres clés pour l'obtention de bonnes performances catalytiques. L'ajout de dopants peut également permettre d'améliorer les performances catalytiques tout en envisageant le surcoût du catalyseur qui doit rester acceptable aux vues des applications industrielles.

Nous avons choisi d'étudier des catalyseurs à base de cobalt et de fer déposés sur deux supports différents que sont la silice et l'alumine. Pour cela, la préparation et la caractérisation de catalyseurs de référence monométalliques à base de cobalt ou de fer à une teneur de 10% massique, imprégné sur alumine et silice, a été entreprise dans un premier temps. A l'issue de ces préparations, l'élaboration de catalyseurs bimétalliques cobalt-fer a été réalisée en variant le rapport Co/Fe sur les deux supports. Nous avons vu dans ce chapitre que ce type de catalyseurs est encore peu étudié dans la littérature et que les résultats restent encore sujets à controverse. Or l'obtention de catalyseurs performants (actifs et sélectifs pour les produits désirés) nécessite une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours des différentes étapes de la préparation des catalyseurs, allant de l'imprégnation à la réduction en passant par les différents traitements thermiques appliqués. Ainsi des caractérisations physico-chimiques seront effectuées à chaque étape de la préparation. Différentes techniques de caractérisations seront développées dans les conditions *in situ* ou encore *operando* de manière à étudier la genèse des phases actives. Une étude des

performances catalytiques des matériaux sera envisagée afin de valider l'apport des propriétés structurales.

Le but de cette thèse est ainsi, d'aboutir à une meilleure compréhension des catalyseurs mixtes par une étude détaillée, qualitative et quantitative des différentes phases obtenues de la préparation à la mise en régime lors de la réaction Fischer-Tropsch dans le cadre de la biomasse.

REFERENCES

- [1] http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/ (consulté en novembre 2009).
- [2] J.P. Favennec, « Géopolitique de l'énergie – Besoins, ressources, échange mondiaux », Technip (2007).
- [3] J.L. Bodin, H. Niefenecker, C. Stephan, « L'énergie dans le monde : Bilan et perspectives » EDS Sciences (2007).
- [4] D. Ballerini, « Le plein de biocarburants ? Enjeux et réalités » Technip (2007).
- [5] « L'hydrogène maillon essentiel du raffinage de demain », Pétrole et Technique n°390 (1994).
- [6] L. Van de Steene, G. Phillippe. "le point sur la gazéification de la biomasse » Bois énergie n°1 (2003), 25.
- [7] A. Cybulski, R. Edvisson, S. Irandoust, B. Anderson, Chem. Eng. Sci. 48 (1993), 3463.
- [8] P. Chaumette, Rev. IFP 51 (5) (1996), 711.
- [9] A.C. Voslo, Fuel Processing Technology 71 (2001), 149.
- [10] P. Sabatier, J.B. Senderens, Compt. Rend. Acad. Sci. 134 (1902), 514.
- [11] H. Schulz, Appl. Catal. A. 186 (1999), 3.
- [12] <http://www.fischer-tropsch.org> (consulté en octobre 2011)
- [13] http://www.sasolwax.com/sasol_%28Afrique_du_sud%29-lan-fr.html/ (consulté en octobre 2009).
- [14] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Chem. Rev. 107 (2007), 1692.
- [15] F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff Chem. 4 (1923), 276.
- [16] P.M. Maittis, H.C. Long, R. Quyeum, M.L. Turner, Z.Q. Wang, Chem. Com. 1 (1996), 1.
- [17] M. Röper, Catal Rev. 41 (1984).
- [18] P. Chaumette, C. Verdon, P. Boucot, Top. Catal. 2 (1995), 301.
- [19] G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 255.
- [20] J. Yang, Y. Liu, J. Chang, Y.N. Wang, L. Bai, Y.Y. Xu, H.W. Xiang, Y.W. Li, B. Zhong, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003), 5066.
- [21] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 15 (1976), 136.
- [22] H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner, Brennst. Chem. 48 (1967), 78.
- [23] G.A. Huff, C.N. Satterfield, J. Catal. 85 (1984), 370.

- [24] L. Koenig, J. Gaube, *Chem. Ing. Techno.* 55 (1983), 14.
- [25] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, *Adv. Catal.* 39 (1993), 221.
- [26] E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *J. Catal.* 152 (1995), 137
- [27] H. Schulz, B.R. Raa, M. Elstner, *Erdoelland Kohle-Erdgas-Petrochem*, 23 (1970) 651.
- [28] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, *J. Catal.* 129 (1991), 238.
- [29] R.J. Madon, S.C. Reyes, E. Iglesia, *J. Phys. Chem.* 95 (1991), 7795.
- [30] R.J. Madon, E. Iglesia, *J. Catal.* 139 (1993), 576.
- [31] J. Puskas, R.S. Hurlbut, *Catal. Today.* 84 (2003), 99.
- [32] H. Schulz, M. Claeys, *Appl. Catal. A.* 186 (1999), 71
- [33] P.H. Emmett, *Catal. Processes Utilizing CO and H₂*, Oak Ridge National Laboratory, 4 (1974).
- [34] E.S. Lox, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1993), 61.
- [35] R. Brückner, *Mécanismes réactionnels en chimie organique*, De Boeck Université (1999).
- [36] C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984), 78.
- [37] E.S. Lox, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993), 71.
- [38] M. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington, *J. Catal.* 51 (1978), 314.
- [39] J.P. Hindermann, G.J. Huchings, A. Kienneman, *Catal. Rev.* 35 (1993), 1.
- [40] M.J. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington, *J. Catal.* 42 (1976), 10.
- [41] T. Ishihara, K. Harada, K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.* 136 (1992), 161.
- [42] T. Ishihara, N. Horiuchi, T. Inoue, K. Eguchi, Y. Takita, H. Arai, *J. Catal.* 136 (1992), 232.
- [43] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* 7 (1926), 97.
- [44] H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, "Fischer-Tropsch and related syntheses", Wiley (1951), N.Y.
- [45] M.E. Dry, *Catal. Today.* 6 (1990), 183.
- [46] M.J. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington, *J. Catal.* 51 (1978), 314.
- [47] A. Kienneman, P. Courty, *L'actualité chimique* 6 (2002), 31.
- [48] A. Kienneman, S. Boujana, C. Diagne, P. Courty, P. Chaumette, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 61 (1991), 243.
- [49] C.D. Frohning, H. Kolbel, M. Ralek, W. Rotting, F. Schnur, H. Schulz, *Fischer Tropsch Process*, John Wiley and Sons, NY (1982), 309.
- [50] *ST. Scie, Rev. Chem. Eng.* 14 (1998), 109.

- [51] B. Jager, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997), 219.
- [52] A.A. Adesina, *Appl. Catal. A.* 138 (1996), 345.
- [53] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Voslo, *Appl. Catal. A.* 186 (1999), 13.
- [54] B. Jaber, R.L. Espinoza, *Catal. Today.* 23 (1995), 17.
- [55] H. Kölbel, P. Ackermann, F. Engelhardt, *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem* 9 (1956), 153.
- [56] H. Kölbel, P. Ackermann, F. Engelhardt, *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem* 9 (1956,) 303.
- [57] E. Iglesia, *Appl. Catal. A.* 161 (1997), 59.
- [58] R.L. Espinoza, K. Jothimurugesan, K.L. Coy, J.D. Ortego Jr, N. Srinivasan, O.P. Ionkina, Patent publication n°W02005046855, Conoco Phillips Co (2005).
- [59] S. Bessell, *Appl. Catal. A.* 96 (1993), 253.
- [60] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1992), 212.
- [61] F. Bini "Bibliographical report on Fischer-Tropsch synthesis catalyzed by cobalt species" (2005).
- [62] A.M. Saib, M. Claeys, E. Van Steen, *Catal. Today.* 71 (2002), 395.
- [63] D.I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel, *Appl. Catal. A.* 268 (2004), 51.
- [64] E. Van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaile, H. Manstein, M. De Lange, C.T. O'Connor, *J. Catal.* 162 (1996), 220.
- [65] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, *J. Catal.* 206 (2002), 230.
- [66] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), 56.
- [67] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984), 78.
- [68] P. Malet, A. Caballero, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 84 (7) (1988), 2369.
- [69] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li, *J. Catal. Com.* 6 (2005), 512.
- [70] G. Busca, V. Lorenzelli, V. Bolis, *Mater. Chem. Phys.* 31 (1992), 221.
- [71] A. Lapidus, A. Krytova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, J. Rathousky, A. Zukal, M. Jancalkova, *Appl. Catal.* 73 (1991), 65.
- [72] P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 93 (1985), 38.
- [73] W.S. Cho, M. Kakihana, *J. Alloy. Compd.* 287 (1999), 87.
- [74] L. Qingwen, L. Guoan, S. Youqin, *Anal. Chimi. Actu.* 409 (2000), 137.
- [75] M. Zayat, D. Levy, *Chem. Mater.* 12 (2000), 2763.
- [76] C. Wang, S. Liu, L. Liu, X. Bai, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006), 361.

- [77] K.P De Jong, J.H.E. Glezer, M.F. Maria, Post Patent : EU O221598, Shell International Research (1987)
- [78] A. Sarkany, Z. Zsoldos, G. Stefter, J.W. Hightower, L. Guzzi, *J. Catal.* 57 (1995), 179.
- [79] H. Beutter, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell Patent: US 4413064, Gulf Research and development Company (1983).
- [80] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, Patent: US4738948, Exxon Research and Engineering Company (1988).
- [81] T.P. Kobylinski, Patent: US4088671, Gulf Research and Development Company (1988).
- [82] H. Beuther, J.P. Kobylinski, C.L. Kibby, R.B. Pannell, Patent: US4585798, Gulf Research and Development Company (1986).
- [83] The British Petroleum Company, Patent: SA877162 (1987).
- [84] P. Chaumette, C. Verdon, Patent : UK2258414, IFP (1993).
- [85] J.G. Miller, J.A. Rabo, Patent: SA886859, Union Carbide Corp (1988).
- [86] G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, A. Kienneman, *Catal. Comm.* 4 (2003), 27.
- [87] J.Li, G.Jacobs, T.K.Das, B.H.Davis *Appl. Catal. A*, 233 (2002) 255
- [88] G.L. Bezemer, P.B. Radstake, U. Falke, H. Oosterbeek, H. Kuipers, A.J. Van Dillen, K.P. De Jong, *J. Catal.* 237 (2006), 152.
- [89] Y. Zhang, H. Xiong, K. Liew, J. Li, *J. Mol. Catal. A*. 237 (2005), 172.
- [90] Y. Zhang, S. Nagamori, S. Hinchiranan, *Energy. Fuels.* 20 (2006), 417.
- [91] N.N. Madikizela-Mnquanqueni, N.J. Coville, *Appl. Catal. A*. 272 (2004), 339.
- [92] B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann, *Catal. Today.* 50 (1999), 413.
- [93] B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today.* 23 (1995), 17.
- [94] J. Zhang, C. Chen, Y. LI, Y. Sun, *J. Nat. Gas. Chem.* 104 (2002), 11.
- [95] www.ademe.fr (consulté Décembre 2011)
- [96] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis, *Appl. Catal.* 236 (2002), 77.
- [97] Satterfield, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed, Mac Graw-Hill, New York, (1991).
- [98] A. Basinska, F. Domka, *React. Kinet. Catal. Lett.* 67 (1999), 111.
- [99] D. Andreeva, V. Idakieve, T. Tabakova, A. Adreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A*. 134 (1996), 275.
- [100] H. Sakurai, A. Veda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Com.* 271 (1997), 1.

- [101] T. Bunlvesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B. Env.* 15 (1998), 107.
- [102] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993), 71.
- [103] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *Appl. Catal. A.* 215 (2001), 271.
- [104] Matsushita EI, European Patent 1046613A1, Dec 10 (2000).
- [105] A.Y. Tonkovich, J.L. Zilka, M.J. Lamont, Y. Wang, R.S. Wegeng, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999), 2947.
- [106] E. Xue, M. O'Keefe, J.R.H. Ross, *Stud. Surf. Sci.* 130 (2000), 3813.
- [107] E. Xue, M. O'Keefe, J.R.H. Ross, *Catal. Today.* 30 (1996), 107.
- [108] N. Escalona, C. Medina, R. Garcia, P. Reyes, *Catal. Today.* 143 (2009), 76.
- [109] D. Tristantini, S. Lögdberg, B. Gevert, O. Borg, A. Holmens, *Fuel. Process. Techno.* 88 (2007), 643.
- [110] M.E. Dry, *Catal. Today.* 71 (2002), 227.
- [111] C. Pirola, C.L. Bianchi, A. Di Michele, S. Vitali, V. Ragaini, *Catal. Com.* 10 (2009), 823.
- [112] H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal.* 283 (2008), 33.
- [113] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A.* 289 (2005), 231.
- [114] X. Ma, Q. Sun, F. Cao, W. Ying, D. Fang, *J. Nat. Gas. Chem.* 15 (2006), 335.
- [115] S. Lögdberg, D. Tristantini, O. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järas, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Appl. Catal. B Env.* 89 (2009), 167.
- [116] L. Wang, Y. Hisada, M. Koike, D. Li, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B. Env.* 121 (2012), 95.
- [117] T. Das, G. Deo, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012), 20812.
- [118] D. Loche, M.F. Casula, A. Corrias, S. Marras, P. Moggi, *Catal. Lett.* 142 (2012), 1061.
- [119] F. Tihay, M. Richard-Plouet, A.C. Roger, A. Kiennemann, *App. Catal. A. Gen.* 206 (2001), 29.
- [120] L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann, *Catal. Today.* 85 (2003), 207.
- [121] L. Bedel, A.C. Roger, J.L. Rehspringer, Y. Zimmermann, A. Kiennemann, *J. Catal.* 235 (2005), 279.
- [122] N. Escalona, S. Fuentealba, G. Pecchi, *Appl. Catal. A.* 381 (2010), 253.
- [123] B.H. Davis, *Catal. Today.* 141 (2009), 25.

- [124] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Khôler, M.S. Harrington, M.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1993), 185.

CHAPITRE II

Protocoles et techniques opératoires

*Présentation des catalyseurs et du dispositif de synthèse
Fischer-Tropsch*

SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE II

Introduction	63
I Protocole de synthèse des catalyseurs étudiés	64
I.1 Etape d'imprégnation	64
I.2 Etape de maturation et de séchage	66
I.3 Etape de calcination	66
I.4 Etape de réduction	67
II Méthode de caractérisation <i>ex-situ</i>	67
II.1 Caractérisation texturale : BET/BJH	67
II.2 Réduction en température programmée : TPR	67
II.3 Diffraction de rayon X : DRX	68
II.4 Microscopie électronique à balayage : MEB	69
II.5 Spectroscopie d'absorption X : XAS	70
II.6 Spectroscopie de photon X : XPS	71
III Méthode de caractérisation <i>in-situ et operando</i>	76
III.1 Diffraction de rayon X : DRX	76
III.1.1 D8 passeur	76
III.1.2 Par rayonnement synchrotron	76
III.2 Spectroscopie de rayon X : XPS	77
III.3 Mesures magnétiques	78
IV Pilotes employés pour la synthèse Fischer-Tropsch	79
IV.1 Description des montages employés	79
✓ Lit fixe	79
✓ Milli-lit fixe	81
✓ Micro-lit fixe	83
IV.2 Estimation des performances catalytiques	84
Conclusion	87

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons dans une première partie le protocole de synthèse utilisé pour la préparation des catalyseurs étudiés. Les différentes étapes de la synthèse allant de l'imprégnation à l'étape de réduction seront exposées.

Pour permettre une meilleure compréhension de la genèse des phases actives, des méthodes tant physico-chimiques que spectroscopiques ont été mises en œuvre. La deuxième partie de ce chapitre est ainsi consacrée à la description des méthodes de caractérisation *ex-situ*, la troisième partie décrivant les méthodes de caractérisation *in-situ* et *operando* utilisées.

Enfin dans une dernière partie, nous présenterons les différents types de réacteurs employés pour évaluer les performances catalytiques des solides étudiés.

I. Protocole de synthèse des catalyseurs étudiés

L'étude se distingue par l'élaboration de deux types de matériaux que sont les catalyseurs monométalliques et les catalyseurs bimétalliques. L'ensemble des solides synthétisés possède une charge métallique équivalente à 10% en masse totale de catalyseur. Les deux métaux utilisés dans le cadre de ces travaux sont le fer et le cobalt. De plus, deux types de supports ont été utilisés l'alumine et la silice. Certains de nos catalyseurs pourront au cours de cette investigation, être promus par un troisième métal connu pour son effet bénéfique sur la réductibilité du cobalt : le platine. La promotion se fera toujours à hauteur de 0,1% en teneur massique du catalyseur.

I.1 Etape d'imprégnation

Les matériaux oxydes utilisés en guise de support dans notre étude sont l'alumine γ larges pores PURALOX et la silice CAB-O-SIL M5, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1. Il est tout de même important de noter que la silice a été agglomérée.

	Al_2O_3	SiO_2
Surface spécifique (m^2/g)	183	211
Volume poreux total (cm^3/g)	0,84	1,56
Diamètres moyen de pores (nm)	7	16

Tableau 1 : Propriétés texturales des supports utilisés

La phase d'imprégnation du support consiste en la mise en contact entre le support poreux et le métal. La technique de préparation employée dans ce protocole mis en place est l'imprégnation par humidité naissante, jusqu'à saturation des pores ^{[2][3][4]}. Avant toute synthèse, il est donc nécessaire de connaître correctement le support. C'est pour cela qu'il est indispensable d'évaluer expérimentalement le volume poreux de chaque support. Ce processus consiste à verser de l'eau sur le solide poreux jusqu'à saturation des pores et humidité naissante. L'estimation du volume poreux à l'eau va permettre de connaître le volume de solution que le support peut imprégner. Ce volume connu, permettra de calculer le volume poreux du support ($V_p = V_{\text{eau}}/m_{\text{support}}$) et de déterminer dans quel volume d'eau le précurseur doit être dissout (V_{eau}). Les précurseurs étant des solides hydratés, il est également important de prendre en compte la part d'eau apportée par ces précurseurs dans le calcul.

Les précurseurs métalliques utilisés sont essentiellement des nitrates de métaux :

- ✓ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$
- ✓ $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$

Dans le cas le plus simple de catalyseur monométallique, la solution aqueuse comportant le précurseur est alors introduite dans une burette, puis versée goutte à goutte sur le support sous agitation constante. L'élaboration de catalyseurs bimétallique requiert un protocole identique au précédent, hormis le fait qu'il s'agisse d'une co-imprégnation, durant laquelle les précurseurs sont dissous séparément dans un volume d'eau. Une seule procédure sera toujours respectée afin de maintenir la reproductibilité des expériences : la solution aqueuse de sel de cobalt sera toujours introduite dans la solution de fer (figure 1).

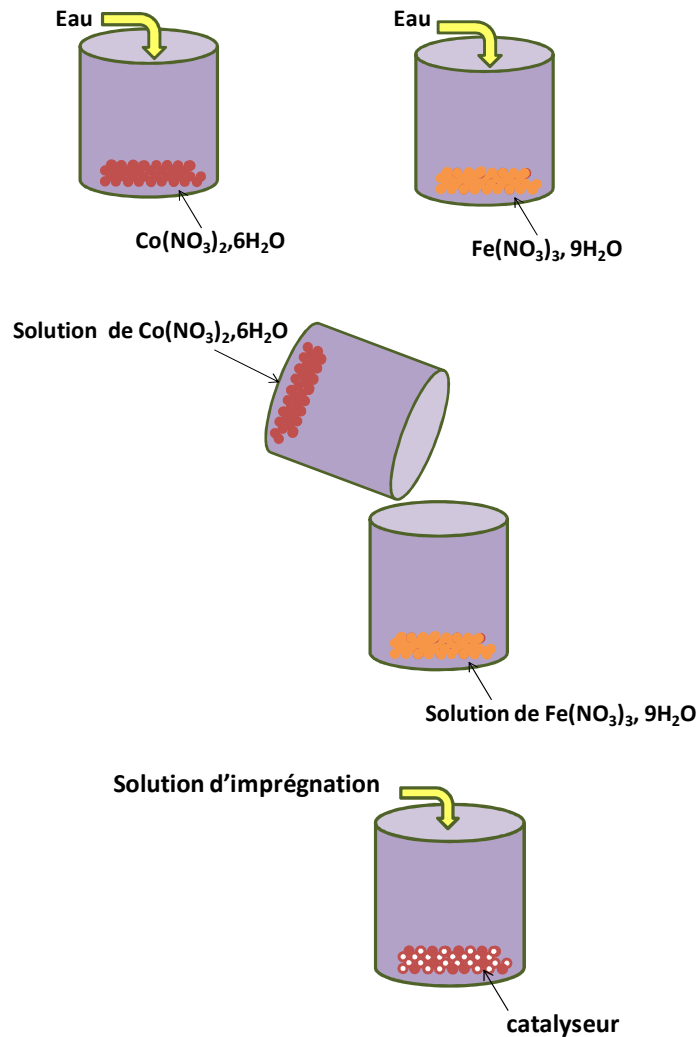


Figure 1 : Etapes types de la synthèse de nos catalyseurs bimétalliques

Les compositions massiques en Co et Fe varient dans les catalyseurs bimétalliques, nous noterons :



avec x et $y = 0, 2,5\%, 5\%, 7,5\%, 10\%$, (% massique) et $x + y = 10\%$ et $z = 0$ ou $0,1\%$

I.2 Etape de séchage

Le séchage, dont le but est d'éliminer l'eau des pores du support, est réalisé en réacteur tubulaire en Pyrex alimenté en air, sur un lot de 10 grammes de catalyseur. Les conditions de séchage sont reportées dans la Tableau 2.

Débit d'air (mL/min)	3
Rampe de température (°C/min)	1
Température de palier (°C)	100
Durée du palier (en h)	10

Tableau 2 : Conditions de séchage d'un lot équivalent à 10 grammes de catalyseur.

I.3 Etape de calcination

Le prétraitement oxydant sous air vise à éliminer toutes les molécules organiques présentes à la surface du support et permet de décomposer le précurseur métallique afin d'obtenir le cobalt et le fer sous forme oxyde.

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 sont présentées dans le tableau 3. De même que pour l'étape de séchage et à sa suite immédiate, la calcination est menée dans un réacteur tubulaire en Pyrex.

Débit d'air (mL/min)	3
Rampe de température (°C/min)	1
Température de palier (°C)	400
Durée du palier (en h)	5

Tableau 3 : Conditions de calcination d'un lot de 10 grammes de catalyseur.

I.4 Etape de réduction

Ce prétraitement réducteur entraîne la genèse de la phase active du catalyseur. Cette étape est, quelque soit le test catalytique utilisé, réalisée dans le réacteur de ce test. Il s'agit d'un réacteur en inox sous flux constant d'hydrogène H₂. Le protocole mis en place est une réduction à 400°C. La rampe de température appliquée est de 3°C/min et le débit d'hydrogène est de 107mL/min d'hydrogène pour un gramme de catalyseur. Le prétraitement a été fixé en se basant sur les conditions de réduction classique du catalyseur conventionnel à base de cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch. L'influence de la température de réduction n'a pas été étudiée dans le cadre de cette thèse.

II. Méthodes de caractérisations *ex-situ*

Les catalyseurs, dont nous avons développé le mode de préparation précédemment, sont caractérisés tout au long de leur confection. Les techniques employées pour la caractérisation sont des méthodes physico-chimiques et spectroscopiques.

II.1 Caractérisation texturale : BET/BJH

L'analyse texturale est effectuée à la fois sur les supports vierges et sur les catalyseurs fraîchement calcinés. Ces mesures sont déterminées par adsorption et désorption d'azote à 77K sur un appareillage nommé ASAP 2000 de la société Micromeritics fonctionnant en mode multipoint. Les analyses permettent d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon exprimée par le modèle BET ^[5], ainsi que le volume poreux et le diamètre de pore calculés par application du modèle BJH. Les incertitudes apportées par cette technique sont à hauteur de ±5 m²/g pour la mesure de l'aire spécifique, de ±0,2 cm³/g pour le volume poreux et enfin de ±2 Å pour l'estimation du diamètre de pores.

II.2 Réduction en température programmée : TPR

La réduction en température programmée permet d'établir le profil de réduction du catalyseur en fonction de la température, établissant une relation entre la quantité de gaz réducteur

consommé par le catalyseur et la température. Les profils obtenus apportent des informations qualitatives et semi-quantitatives sur la réductibilité des espèces. De plus, cette technique d'analyse entrainera l'identification des températures auxquelles les espèces se réduisent. L'appareillage utilisé est un AutoChem II 2920 de la société Micromeritics. Les analyses seront réalisées pour une quantité de catalyseur toujours égale à 0,2 g mise sous flux d'un mélange de 5% de H₂ dans l'argon. La température augmente de 5°C/min de la température ambiante à 1050°C.

II.3 Diffraction de rayon X : DRX

La diffraction de rayons X est une d'analyse basée sur la diffusion cohérente des rayons X par la matière cristalline. Une poudre contenant une phase cristalline va donner lieu à des raies de diffraction dans des directions déterminées par les distances inter-réticulaires du cristal analysé, avec des intensités relatives déterminées par le contenu de la maille cristalline. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. L'approximation de l'équation de Scherrer ^[6] (équation suivante), permet grâce à cette technique de déterminer la taille des particules, dans notre cas il s'agit des particules de Co₃O₄ et de Fe₂O₃.

$$d(hkl) = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos(\theta)}$$

K: constante (~1)

λ: longueur d'onde (Å)

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

θ: angle de Bragg

Les pics de diffraction les plus intenses des espèces de Co₃O₄ et Fe₂O₃ apparaissent respectivement pour 2θ égal à 59,5° et 33,5°.

Les caractérisations sont réalisées pour un angle 2θ compris entre 20 et 70°, avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas de mesure. Le diffractomètre utilisé est le Brüker D8, utilisant la radiation Kα du cuivre (λ=1,5418 Å).

II.4 Microscopie à balayage électronique couplé à la microanalyse

X : MEB/EDX

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau électronique très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon sous vide et ce avec une enceinte pressurisée à quelques millibars. Le signal reçu est synchronisé à celui du faisceau incident. Le faisceau incident provoque différentes interactions avec la matière rencontrée sur un volume donné (poire de diffusion de $1\mu\text{m}^3$ environ).

Les émissions mesurées sont les suivantes :

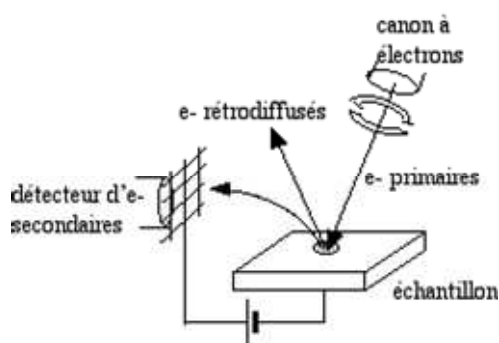


Figure 2 : Principe de fonctionnement du MEB couplé à microanalyse X

✓ Les *électrons secondaires* illustrent l'interaction entre les électrons du faisceau et les électrons des couches électroniques de l'atome, permettent d'accéder à l'imagerie de surface (contraste avec les reliefs).

✓ Les *électrons rétrodiffusés* décrivant l'interaction entre les électrons du faisceau, le noyau et le nuage électronique de l'atome, permet d'aboutir à l'imagerie de composition, basée sur le contraste en

fonction des numéros atomiques des éléments.

- ✓ Les *photons X* issus du retour à l'état stable de l'atome ionisé après désexcitation et émission d'un photon X, donne accès à l'analyse, l'identification et la quantification des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Le principe de la microanalyse électronique (EDX) consiste à bombarder par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 10 et 40keV. L'effet sur l'échantillon analysé provoque l'émission de rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon.

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de la nature chimique de l'atome, chaque élément possédant

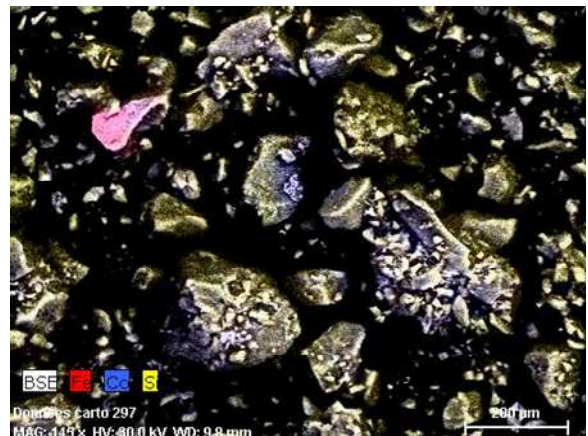


Figure 3: Exemple de cartographie X

des raies caractéristiques. A partir de ce spectre de rayons X (EDS), il est possible d'obtenir une analyse chimique élémentaire, mais également d'observer la répartition des éléments chimiques à la surface de l'échantillon, où les éléments sont reportés par code de couleur et où leurs intensités de couleur dépend de l'intensité du pic de l'EDS pendant un temps donné. Cette cartographie X permet donc d'avoir une représentation très réaliste de l'hétérogénéité ou non de l'échantillon.

Les études microscopiques pour ces travaux ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage électronique environnemental (ESEM), de modèle Quanta 200 de la société FEI. De plus, les analyses X par dispersion d'énergie couplée au MEB, ont été entreprises à l'aide d'un système QuanTax QX2 de la marque Roentex.

II.5 Spectroscopie d'absorption de rayons X : XAS

La spectroscopie d'absorption de rayon X est une technique d'analyse de structure locale, pouvant ainsi déterminer la structure électronique de l'élément lui même (XANES), mais également de son voisinage local (EXAFS), la nature de ses voisins, leurs nombres et la distance qui les séparent [9,10]. Cette technique de caractérisation est sélective car elle permet d'étudier chaque type d'élément chimique que compose l'échantillon séparément en fonction de son seuil d'absorption des rayons X qui n'est autre que K le plus souvent.

Le principe de l'analyse repose sur l'effet d'un rayonnement X puissant capable d'éjecter un électron de cœur de l'élément observé. La condition nécessaire à cette éjection repose sur le fait que l'énergie émise doit correspondre au seuil d'absorption de cet électron. Ce phénomène laisse alors des possibilités d'étudier l'environnement de l'atome ayant subi cette perte. L'électron diffusé par un ou plusieurs voisins selon l'énergie du rayonnement incident pourra retourner ultérieurement vers son atome initial. De ce phénomène de diffusion naît les deux appellations que sont la diffusion simple (domaine EXAFS) et la diffusion multiple (domaine XANES), propice au nombre d'atomes mis en jeu.

Les rayons X nécessaires au processus doivent être très puissants, les expériences d'absorption de rayons X sont donc conduites en synchrotron. Dans le cadre de notre étude, les expériences ont été réalisées à l'ESRF de Grenoble sur la ligne Suisse-Norvégienne BM01b (figure 4). Les électrons accélérés de l'anneau du synchrotron possède une énergie de 6 GeV et un courant moyen de 200 mA.

Les caractérisations XAS ont été réalisées sur les catalyseurs calcinés. Les solides catalytiques ont été dilués dans du nitrure de bore, inerte chimiquement pour l'expérience. Le mélange finement broyé et homogène est introduit dans une presse afin d'y réaliser une pastille. Les pastilles sont alors déposées à l'intérieur de porte échantillon (anneaux métalliques creux).

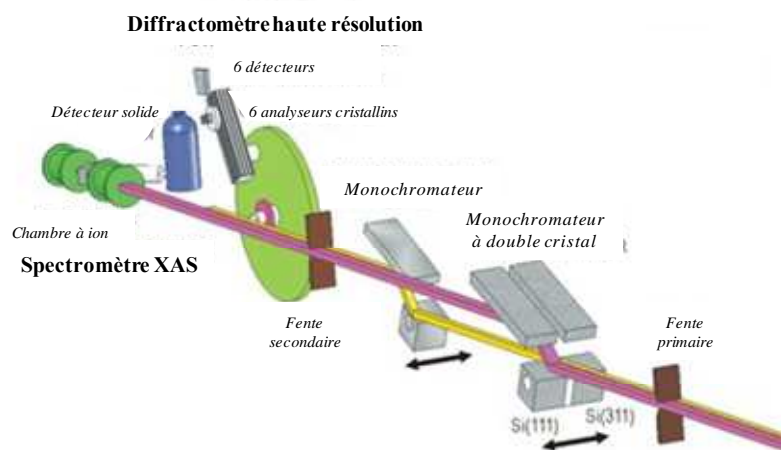


Figure 4: Schéma du spectromètre XAS de la ligne SNBL BM01b du synchrotron de l'ESRF de Grenoble

Le but de ces caractérisations sera de déterminer la répartition des phases oxydes des catalyseurs fraîchement calcinés à partir des spectres XANES. Le traitement des données recueillies sera réalisé avec le logiciel IFFEFIT et plus particulièrement une de ces composantes nommée ATHENA. Grâce à ce dernier, des déconvolutions des spectres basées sur la mise en relation avec une base de données XAS de référence (différents oxydes métalliques, aluminates ou encore silicates, métaux,...) créée par notre équipe au fur et à mesure des investigations, permettra de déterminer les proportions de répartition des phases oxydes et réduites dans les catalyseurs calcinés ou même parfois au cours de leur réduction. Les résultats seront plus ou moins précis en fonction de la valeur du paramètre de régression « R-Factor » fourni par le logiciel.

II.6 Spectroscopie de photoélectron X : XPS

La spectroscopie de photoélectron induit par rayon X est un outil de caractérisation de surface, idéal pour les matériaux solides. Cette technique donne l'accès aux éléments chimiques de surface et renseigne sur leurs natures, leurs concentrations et également sur leurs degrés d'oxydation. Le spectre général de l'échantillon permet également de détecter les éléments non souhaitables dans l'échantillon susceptibles d'être reconnus comme impuretés. Il s'agit donc à la fois d'une technique de caractérisation qualitative et quantitative.

Le principe de la machine consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de photon X d'une certaine énergie connue ($E=h\nu$). Une partie de l'énergie du faisceau (figure 5) permet l'extraction des électrons des atomes de surface. En quittant le nuage électronique, l'électron induit une certaine énergie cinétique, qui est mesurée. La différence entre l'énergie du faisceau envoyée et celle mesurée lors de l'éjection de l'électron, correspond à l'énergie de liaison des électrons. Cette énergie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire un électron du nuage. Grâce à ce phénomène, il est possible d'accéder à la

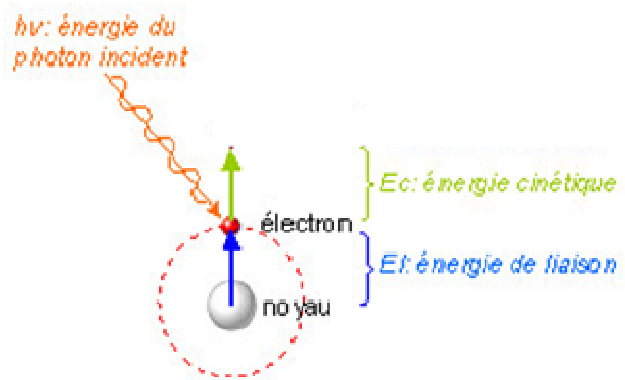


Figure 5 : Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X

nature de l'élément chimique ainsi qu'à son environnement. La lacune résultante de l'extraction de l'électron est comblée par le déplacement d'un électron des couches supérieures vers cette lacune. Cette désexcitation porte le nom d'effet Auger.

L'appareil utilisé pour ce type d'analyse est un spectromètre VG ESCALAB 220 XL. Les analyses sont effectuées à l'aide d'une source de puissance 300W et d'un vide égal à 10^{-7} Pa. Les analyses sont réalisées avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV.

Les spectres recueillis lors ce type de caractérisation s'avèrent d'une grande complexité (figure 6) et ce d'autant plus concernant le fer contenu dans les échantillons. Le fer et le cobalt présents dans nos catalyseurs calcinés possèdent différents degrés d'oxydation, ce qui rend la caractérisation spectrale plus ardue. De plus, l'utilisation de deux métaux en proportion variable dont les énergies de liaison sont proches, accentue la complexité par l'apparition de pics Auger du cobalt dans le fer et inversement, selon les teneurs respectives employées. En effet, les seuls matériaux n'étant pas concernés par l'apparition de pics Auger sont les matériaux monométalliques et les catalyseurs mixtes de type 5Co5Fe. Par exemple, les matériaux de type 2,5Co7,5Fe (cf figure 6) posséderont un pic Auger du fer sous leurs spectres du cobalt Co2p alors que les matériaux de type 7,5Co2,5Fe montreront un pic Auger du cobalt sous leurs spectre du fer Fe2p. Il est important de noter que pour la qualité de nos travaux, les pics Auger n'ont pas été simulés mais mesurés à partir de références et ajustés au prorata de la quantité de métal présente au sein du catalyseur. Cet ajustement a été réalisé sur

sa position, son aire et sa largeur à mi-hauteur. Les calculs sont réalisés sur orbitale entière et ce pour chaque support utilisé (Tableau 6).

Deux types d'espèces cobalt et fer sont présentes pour l'échantillon $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné (cf figure 6). Après application des contraintes (Tableaux 4 et 5) et respect de l'intervention du pic Auger dans le système, le logiciel affine les paramètres libres afin d'obtenir une enveloppe spectrale théorique (enveloppe en pointillés) aussi proche que possible de l'enveloppe expérimentale. Bien que laissées plus ou moins libres sur leurs largeurs à mi-hauteur et leurs aires, les espèces Co^{2+} , Co^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sont fixées sur leurs énergies de liaison.

Ces décompositions spectrales ont pour but de mettre en évidence les états oxydes présents dans les catalyseurs mais également de déterminer la dispersion du métal à la surface du catalyseur. La dispersion est modélisée par une droite théorique représentant la dispersion du métal à la monocouche. La figure 8 présente un exemple de droite de dispersion du fer sur silice à la monocouche accompagnée des points expérimentaux, mais ces résultats seront discuter en détail dans le chapitre IV pour le cobalt et le fer. Plus les points approchent la droite, plus la dispersion du métal au sein du catalyseur est proche de la monocouche.

Pics indexés	Référence	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi hauteur	Aire	GL
$\text{Co}^{2+}_{3/2}$	A	E_A	L_A	A_A	30
Sat1 $\text{Co}^{2+}_{3/2}$	B	$E_A+2,2$	-	-	30
Sat2 $\text{Co}^{2+}_{3/2}$	C	E_A+6	-	-	30
$\text{Co}^{3+}_{3/2}$	D	E_D	L_D	A_D	30
Sat1 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	E	$E_D+1,77$	$L_D*1,57$	$A_D*0,83$	30
Sat2 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	F	$E_D+5,06$	$L_D*2,35$	$A_D*0,38$	30
Sat3 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	G	-	-	-	30
$\text{Co}^{2+}_{1/2}$	H	$E_A+15,5$	L_H	A_H	30
Sat1 $\text{Co}^{2+}_{1/2}$	I	$E_A+17,5$	-	-	30
Sat2 $\text{Co}^{2+}_{1/2}$	J	$E_A+21,5$	-	-	30
$\text{Co}^{3+}_{1/2}$	K	$E_D+15,5$	L_K	A_K	30
Sat1 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	L	$E_D+17,27$	$L_K*1,57$	$A_K*0,83$	30
Sat2 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	M	$E_D+20,56$	$L_K*2,35$	$A_K*0,38$	30
Sat3 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	N	-	-	-	30

Tableau 4 : Ensemble des contraintes à imposer pour la décomposition spectrale du cobalt. ;
GL : rapport de forme Gaussienne/Lorentzienne du pic.

Pics indexés	Référence	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi hauteur	Aire	GL
Fe ²⁺ _{3/2}	A	E _A	L _A	A _A	30
Sat1Fe ²⁺ _{3/2}	B	E _A +1,7	L _A *1,29	A _A *0,88	30
Sat2 Fe ²⁺ _{3/2}	C	E _A +5,2	L _A *1,74	A _A *0,57	30
Fe ³⁺ _{3/2}	D	E _D	L _D	A _D	30
Sat1 Fe ³⁺ _{3/2}	E	E _D +1,7	L _D *1,24	A _D *0,31	30
Sat2 Fe ³⁺ _{3/2}	F	E _D +3,7	L _D *1,81	A _D *0,25	30
Sat3 Fe ³⁺ _{3/2}	G	-	-	-	30
Fe ²⁺ _{1/2}	H	E _A +13,4	L _H	A _H	30
Sat1 Fe ²⁺ _{1/2}	I	E _A +15,1	L _H *1,29	A _H *0,88	30
Sat2 Fe ²⁺ _{1/2}	J	E _A +18,6	L _H *1,74	A _H *1,57	30
Fe ³⁺ _{1/2}	K	E _D +13,4	L _K	A _K	30
Sat1 Fe ³⁺ _{1/2}	L	E _D +15,1	L _K *1,44	A _K *0,83	30
Sat2 Fe ³⁺ _{1/2}	M	E _D +17,1	L _K *1,81	A _K *0,38	30
Sat3 Fe ³⁺ _{1/2}	N	-	-	-	30

Tableau 5 : Ensemble des contraintes à imposer pour la décomposition spectrale du fer ;
GL : rapport de forme Gaussienne/Lorentzienne du pic.

Supports	Cobalt			Fer		
	ΔE_{laison}	Largeur à mi hauteur	Aire	ΔE_{laison}	Largeur à mi hauteur	Aire
Al ₂ O ₃	65,7	0,37	0,39	73,7	0,31	0,45
SiO ₂	65	0,4	0,42	73,3	0,35	0,43

Tableau 6: Coefficients d'ajustement des pics Auger calculés en fonction du métal analysé et du matériau oxyde sur lequel il est supporté et ce pour chaque paramètre.

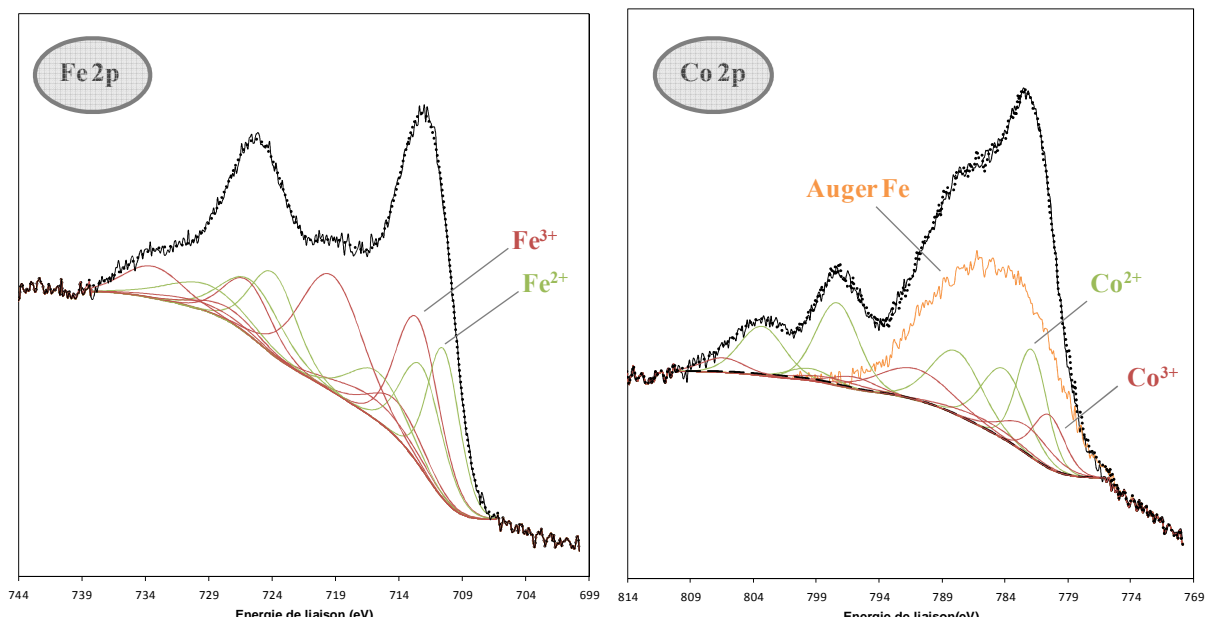


Figure 6: Décomposition de spectre de Co 2p et Fe 2p XPS du catalyseur 2,5Co7,5Fe/Al₂O₃ calciné.

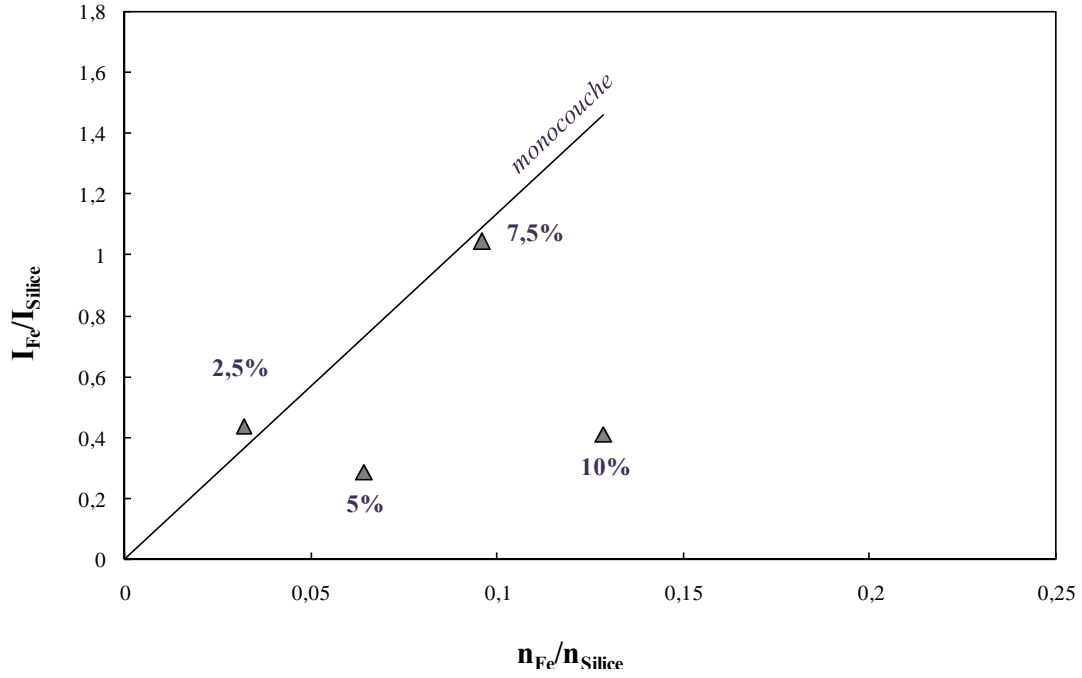


Figure 7 : Dispersion de fer sur silice pour des teneurs variables en fer sachant que $yFe-xCo/Al_2O_3$ avec $x+y=10\%$ massique.

L'estimation des tailles de particules d'oxyde de cobalt et de fer est accessible par le calcul à partir des données XPS selon les équations suivantes.

$$\left(\frac{I_{\text{métal}}}{I_{\text{support}}}\right)_{\text{XPS}} = \left(\frac{I_{\text{métal}}}{I_{\text{support}}}\right)_{\text{MONO}} \cdot f(d)$$

$$\left(\frac{n_{\text{métal}}}{n_{\text{support}}}\right) \left(\frac{\sigma_{\text{métal}}}{\sigma_{\text{support}}}\right) \left(\frac{T_{\text{métal}}}{T_{\text{support}}}\right) \left(\frac{E_c_{\text{métal}}}{E_c_{\text{support}}}\right)^{0,75} = \left(\frac{I_{\text{métal}}}{I_{\text{support}}}\right)_{\text{MONO}}$$

$$\frac{1-e^{-d/\lambda}}{(d/\lambda)} = f(d)$$

I : Intensité des pics relevés en analyse XPS.

σ : Libre parcours moyen ($\sigma_{Co} = 19,2$; $\sigma_{Fe} = 16,4$; $\sigma_{Al} = 0,54$; $\sigma_{Si} = 0,82$).

T : Facteur de transmission dépendant de l'élément, facteur donné par l'appareillage.

E_c : Energie cinétique.

λ : Coefficient approximé pour chaque catalyseur, dépendent des densités des espèces oxydes présentes et du support employé.

d : Taille estimée des cristallites.

Ces équations permettent d'estimer la taille des particules. Le coefficient λ propre à chaque espèce a été déterminé par l'approximation de Cupson et Seah (1997) pour l'oxyde de cobalt

Co_3O_4 et l'oxyde de fer Fe_2O_3 . La marge d'erreur de cette estimation de taille de particules reste de 10%.

III. Méthodes de caractérisation *in-situ* et *operando*

Les méthodes physico-chimiques de caractérisation *ex-situ* amènent à un bon nombre d'information concernant les catalyseurs uniquement calcinés. Dans le but de connaître le catalyseur au plus proche des conditions de réaction de la synthèse Fischer-Tropsch elle-même, notre étude s'oriente vers des caractérisations plus poussées capables de définir l'état du catalyseur (nature des phases métalliques et oxydes) durant l'étape ultime de réduction, cette méthode est dite *in-situ*. L'approfondissement de nos travaux sera réalisé à l'aide d'une série d'expérience *operando* dont la cible consiste à suivre l'évolution des catalyseurs pendant la synthèse Fischer-Tropsch.

III.1 Diffraction de rayon X

III.1.1 DRX *in-situ*

Les caractérisations DRX *in-situ* sont réalisées au laboratoire pour un angle 2θ compris entre 20° et 70° , avec un pas de mesure de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 secondes par pas de mesure. Les spectres ont été recueillis tous les 25°C pendant une montée en température allant de la température ambiante à 800°C . Le diffractomètre utilisé est le Brüker D8 haute température.

III.1.2 Par rayonnement synchrotron

L'approfondissement de l'étude fut réalisée par une série d'expériences *in-situ* et *operando* en synchrotron. Les expériences ont été menées à l'ESRF de Grenoble sur la ligne SNBL (Swiss Norwegian Beamlines) BM01b. La longueur d'onde λ du faisceau de cette ligne est de $0,5\text{\AA}$.

Les analyses ont été effectuées en réacteur millimétrique de diamètre 2mm et d'une épaisseur de $20\mu\text{m}$. Le réacteur est un capillaire en quartz, chauffé par une buse d'air chaud de marque Cyberstar. Le montage est muni d'un dispositif d'alimentation en gaz. De plus, le système mis en place permet d'effectuer les expériences sous pression maximale de 20 bar.

Les caractérisations DRX établies dans ce cadre donne accès à la structure du catalyseur lors du prétraitement réducteur sous hydrogène H_2 pur. Le traitement thermique a lieu à une température de $350^\circ C$ et à pression atmosphérique. Cette température de $350^\circ C$ correspond à la limite accessible du dispositif expérimental. Ce traitement réducteur est immédiatement suivi par la mise en régime de synthèse FT pour laquelle la pression est de 20 bar, la température est égale à $220^\circ C$ et durant laquelle la conversion sera mesurée. Nous avons fait varier un seul paramètre durant les tests catalytique *operando* : le rapport H_2/CO . Nous effectuerons les manipulations dans un premier temps pour un rapport H_2/CO classique égal à 2 puis pour un rapport de 1.

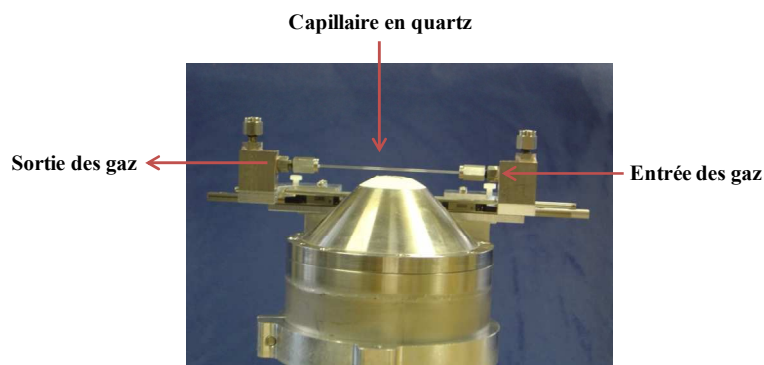


Figure 8: Appareillage pour les caractérisations *in-situ* et *operando* par rayonnement synchrotron

III.2 Spectroscopie de photoélectron X : XPS

La technique XPS nous donne la possibilité d'entreprendre des analyses dite « semi *in-situ* », en effet il est possible de faire subir aux catalyseurs un traitement thermique semblable à celui de la réduction directement dans une chambre adjacente à la chambre d'analyse du spectromètre. Le catalyseur est réduit sous hydrogène pur à une température de $400^\circ C$ (en $3^\circ C/min$) durant 5h. A l'issue du traitement thermique, la température est diminuée progressivement pour éviter tout choc thermique. La plaque métallique supportant le catalyseur est transférée dans la chambre d'analyse sans aucune exposition à l'air, afin de minimiser les possibilités de ré-oxydation. La qualification « semi *in-situ* » vient du fait que l'échantillon n'est pas analysé directement sous flux réactionnel.

Cette méthode permet d'aboutir à la nature des espèces après traitement réducteur. Les spectres obtenus restent, comme les spectres recueillis pour les catalyseurs calcinés, d'une grande complexité. La solution, comme pour l'étude XPS *ex-situ*, est de décomposer les spectres obtenus. Dans un souci de reproductibilité de nos travaux, les contraintes appliquées aux espèces cobalt et fer sont respectivement les mêmes que celles énumérées dans la partie précédente. De plus, les paramètres de décomposition pour les espèces Co^0 et Fe^0 sont laissées

libres autour de leurs énergies de liaison de références. La décomposition mène dans ce cas à la quantification du taux de transformation des particules oxydes en particules métalliques.

III.3 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées par le Professeur Chernavskii du département de Chimie de l'université de Moscou (Russie). Cette méthode de caractérisation a pour but de déterminer l'apparition des particules métalliques par suivi de l'aimantation durant le test catalytique. Deux types d'expérience ont donc été menés par aimantation : les mesures magnétiques couplées à la réduction en température programmée ainsi que l'étude de test catalytique suivi par aimantation.

- ✓ Mesures magnétiques couplées à la réduction en température programmée :

Cette analyse dite quantitative relie proportionnellement la concentration des espèces métalliques à l'aimantation. Le profil de réduction est réalisé sous un gaz composé de 5% en H₂ dans l'argon avec un débit de 30mL/min et une augmentation de température de 12°C/min.

- ✓ Test catalytique *operando*

Cette série d'expérience mène à mesurer l'évolution de la magnétisation durant la synthèse Fischer-Tropsch. Dans ce cadre, l'évolution de la formation du méthane et du monoxyde de carbone a été suivie par chromatographie.

Le procédé ^[11,12] mis en place pour l'analyse de l'aimantation est principalement constitué d'un réacteur en quartz à débit continu, équipé d'un thermocouple Pt-PtRh, et d'une cellule magnétométrique vibrante de marque Foner mise entre deux aimants pour créer un champ magnétique. L'échantillon quant à lui est introduit entre deux membranes poreuses de quartz perméable au gaz.

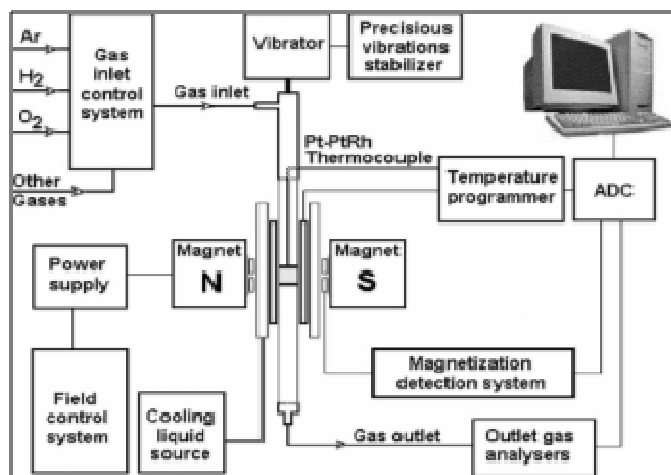


Figure 9 : Présentation schématique du montage permettant les mesures magnétiques

IV. Pilotes employés pour la synthèse Fischer-Tropsch

Dans cette partie nous ferons la description des différents pilotes utilisés pour la synthèse Fischer-Tropsch que ce soit durant les expériences de laboratoire ou les analyses *operando* réalisées en synchrotron, afin d'établir les conditions et paramètres de toutes les expériences

IV.1 Description des montages employés

Les résultats catalytiques obtenus sont issus de trois pilotes différents. Décrivons à la suite de ce paragraphe les différents pilotes afin d'établir leurs similitudes et leur différence.

✓ *Le pilote « lit fixe »*

Le dispositif comporte un lit fixe (OD=3/4", ID=0,516", longueur 22 cm) alimenté en CO et H₂. 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

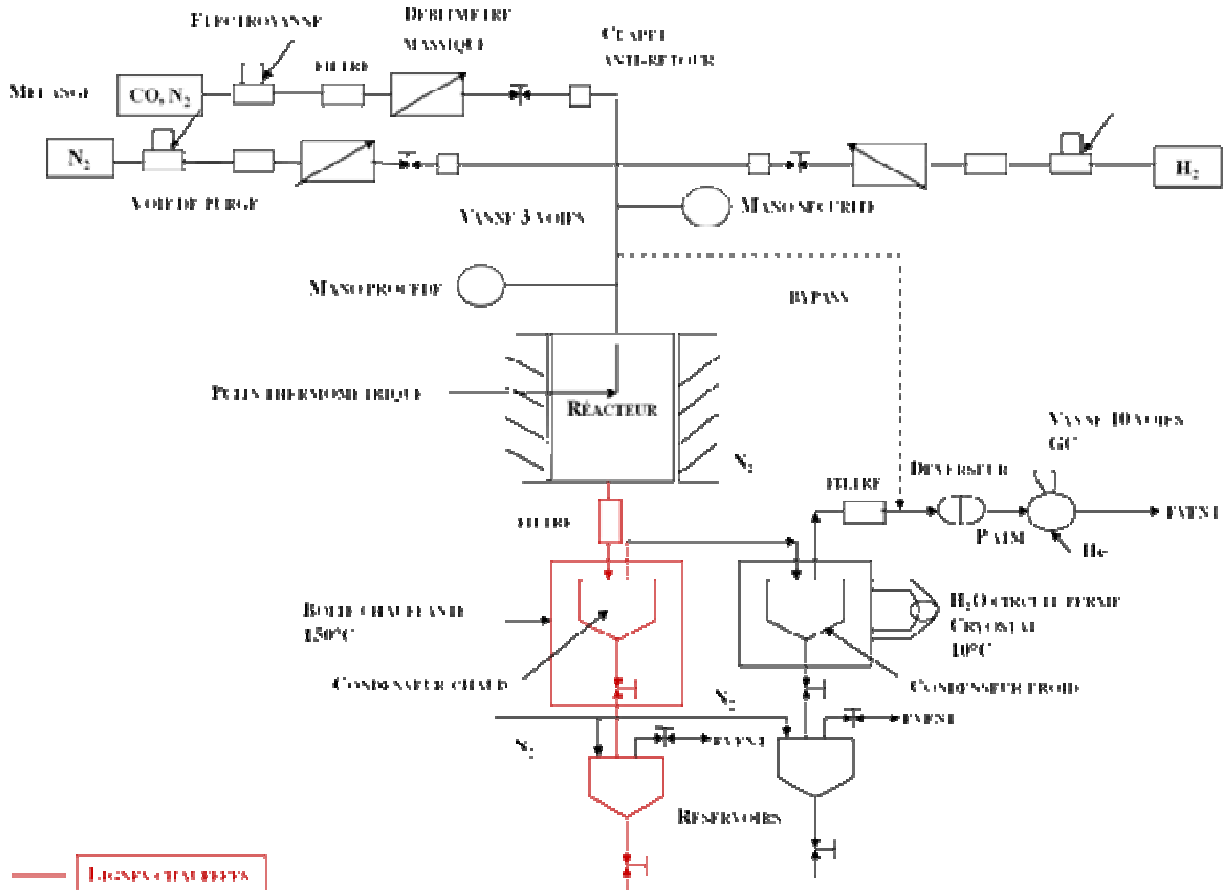


Figure 10 : Représentation schématique du pilote lit fixe

Trois lits de SiC de granulométrie décroissante (500 → 250 → 75 μm) situés en amont et un lit de SiC de 75 μm 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.

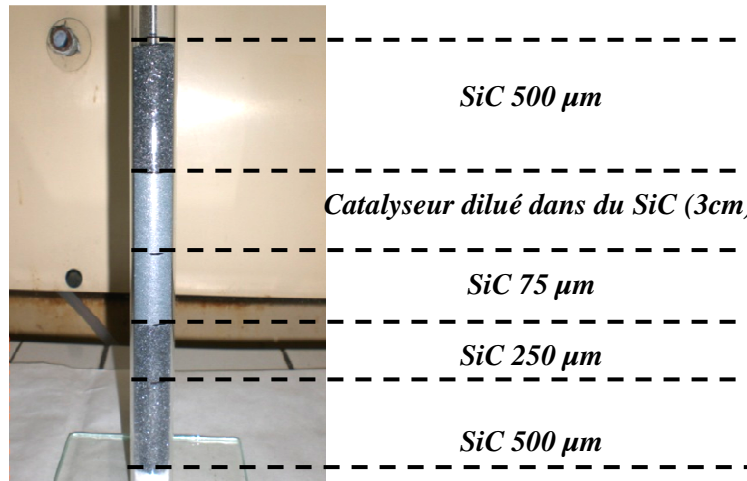


Figure 11 : Remplissage du réacteur pour le lit fixe

✓ *Le pilote « milli-lit fixe »*

Le tube millimétrique ($d_{int} = 1.40$ mm, $h = 32$ cm) servant de réacteur est disposé verticalement afin d'éviter les éventuelles perturbations hydrodynamiques. Le réacteur est alimenté en gaz de synthèse composé d'hydrogène et de monoxyde de carbone. L'azote, inerte au cours de la réaction, est utilisé comme étalon interne lors de la détermination de la conversion et la sélectivité en produits FT. Des régulateurs de débit massique (Brooks Instrument type 5890 série 2, 0-400 Nml.min⁻¹) assurent la régulation des flux de gaz au niveau du pilote. Ces débitmètres ont été étalonnés préalablement afin de s'assurer de la valeur exacte des flux entrants des gaz lors des essais catalytiques.

Les effluents produits sont séparés par deux condenseurs disposés en série : le premier, chauffé à 150 °C par un tissu chauffant, permet de récupérer principalement la fraction cire alors que le second, maintenu à 10 °C par l'intermédiaire d'un bain thermostaté, sert à collecter un mélange biphasique constitué d'eau, de produits oxygénés et de diesel (fraction légère). Le mélange gazeux non condensé est ensuite dirigé vers le déverseur, détendu à pression atmosphérique puis analysé par chromatographie en phase gazeuse (Varian CP3800) deux à trois fois par jour. Un dispositif annexe permet également de contrôler le débit volumique en gaz sortant du réacteur.

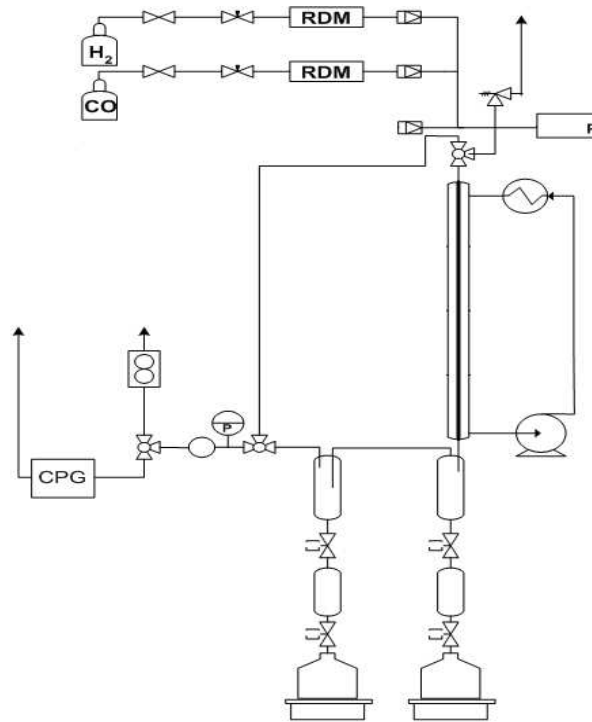


Figure 12 : Représentation schématique du pilote Milli-lit fixe.

Pour des raisons pratiques et afin de faciliter l'assemblage du minicanal sur le bâti, la longueur du tube faisant office de réacteur a été portée à 52 cm. La zone de chauffage ne couvrant que 32 cm de la longueur du réacteur, une portion de 10 cm de carborundum d'une granulométrie de l'ordre de 75 μm de granulométrie (0,1 g) est placée en bas du lit.

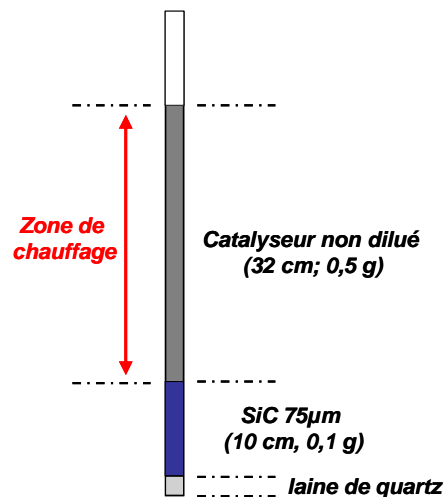


Figure 13 : Remplissage du réacteur pour le Milli-lit fixe

✓ *Le pilote « micro-lit fixe »*

Un dispositif expérimental plus petit et transportable fut mis au point afin de mener des expériences en synchrotron. En laboratoire, ce pilote facilite l'étude des performances catalytiques des matériaux, par l'élaboration de test catalytique rapide et précis renseignant sur la conversion du monoxyde de carbone et les sélectivités principales (CH_4 , CO_2). Son aptitude à renseigner rapidement sur la conversion donne l'occasion à l'expérimentateur de mettre en place des screening de catalyseurs permettant de révéler le plus compétitif parmi un lot entier.

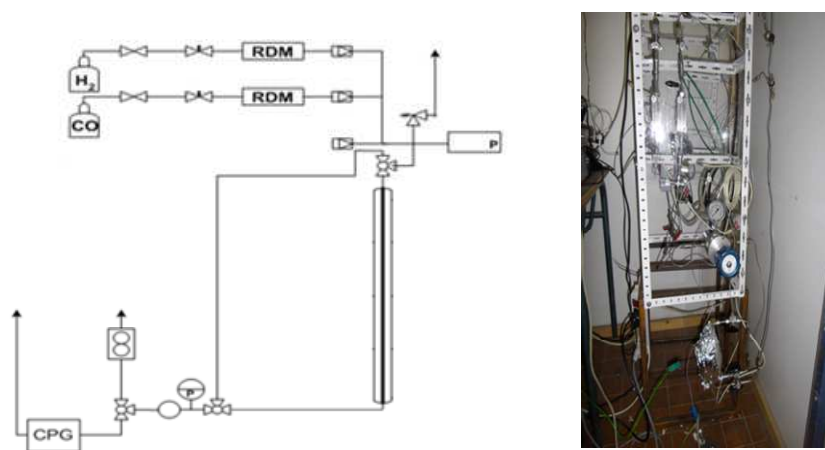


Figure 14 : Représentation schématique et vue générale du pilote micro-lit fixe

Le pilote est constitué d'un réacteur lit fixe d'une longueur de 100 mm et d'un diamètre de 1,54 mm. Néanmoins, le dispositif reste proche de celui du milli-lit fixe, hormis le fait que la charge massique maximale de catalyseur est de 0,06g.

Le dispositif ne disposant d'aucun condenseur chaud et froid, seul les effluents gazeux sont analysés.

Les performances catalytiques des matériaux étudiés de façon *operando* sont évaluées en réacteur capillaire en quartz de 2mm de diamètre. La masse de catalyseur introduire est comprise entre 7 et 15 mg. Contrairement aux expériences menées en laboratoire, le catalyseur n'est pas dilué dans le SiC.

Le dispositif pilote micro-lit fixe est transporté à Grenoble afin d'être couplé au système du faisceau synchrotron de la ligne SNBL. Les effluents gazeux sont analysés par micro GC.

IV.2 Estimation des performances catalytiques

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

La conversion est basée sur le débit de CO transformé 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

La réaction de Fischer-Tropsch permet d'obtenir une multitude de composés (hydrocarbures lourds et légers, eau, produits oxygénés). Les phases "cire" et "diesel" sont récupérées et analysées par chromatographie en phase gazeuse (Varian CP3800) tous les deux à trois jours tandis que la composition des effluents gazeux est déterminée quotidiennement deux à trois fois également par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

✓ Analyse des effluents gazeux

La colonne CTR I renferme deux types de garnissage procurant des temps de rétention différents pour chaque espèce et dupliquant ainsi le nombre de pics sur le chromatogramme (figure 16). Le tamis moléculaire de la colonne permet de séparer H₂, N₂, CH₄ et CO. Les flux molaires sortants (F_i^S) de CO et CH₄ sont calculés à partir de l'équation suivante en supposant que les réponses chromatographiques soient constantes sur toute la plage de concentration ce qui a été confirmée lors d'une campagne d'étalonnage.

$$F_i^S = \frac{R_{C,i}}{R_{C,N_2}} \times \frac{A_i}{A_{N_2}} \times F_{N_2}^E \quad (i = \text{CO ou CH}_4)$$

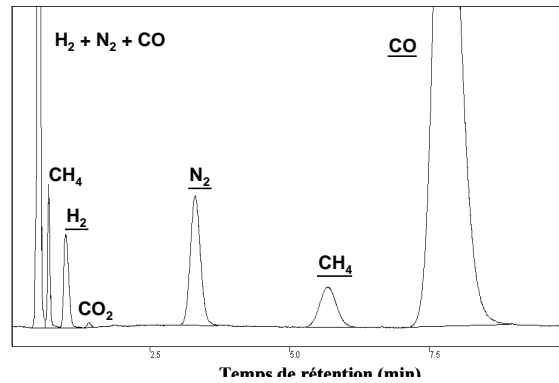


Figure 15: Chromatogramme obtenu à partir de la colonne CTR I (espèces soulignées séparées par le tamis moléculaire ; non soulignées séparées par le mélange polymérique).

La section contenant le polymère poreux dans la colonne CTR I permet de séparer CH_4 et CO_2 alors que H_2 , N_2 et CO sont tous co-élués en un pic inexploitable (figure 16). Le flux molaire sortant de CO_2 est donc calculé à partir du flux molaire du CH_4 celui-ci ayant déjà été quantifié (équation suivante). La réponse chromatographique ($R_{\text{C,CO}_2}/R_{\text{C,N}_2}$) à partir d'un mélange étalon est considérée constante sur toute la plage de concentration.

$$F_{\text{CO}_2}^S = \frac{R_{\text{C,CO}_2}}{R_{\text{C,CH}_4}} \times \frac{A_{\text{CO}_2}}{A_{\text{CH}_4}} \times F_{\text{CH}_4}^S$$

Les paraffines et α -oléfines sont les principaux produits détectés par FID (figure 17).

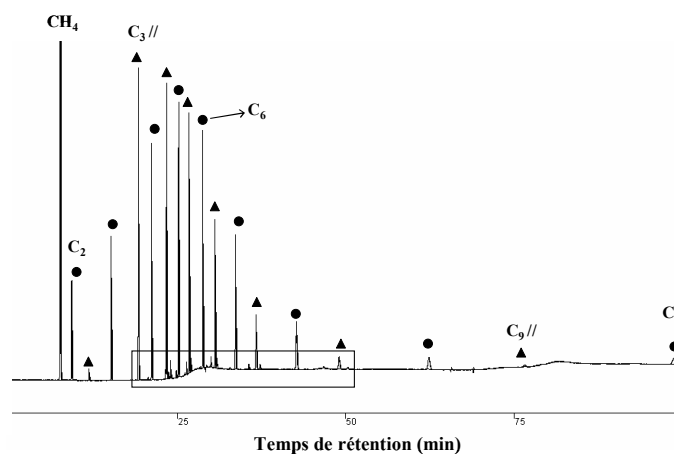


Figure 16 : Chromatogramme typique obtenu à partir de la colonne Chrompack de type CP plot Al_2O_3 (● représente une paraffine ; ▲ représente une α -oléfine)

La réponse chromatographique des hydrocarbures détectés par FID est reliée à la quantité de carbone contenue dans la molécule ($m_{c,i}$ g.C.hr⁻¹). Slemr ^[13] et ses collaborateurs ont démontré que les facteurs de réponse par unité de carbone sont équivalents à 10 % près pour les hydrocarbures ayant moins de 10 carbones ^[13]. Le calcul du flux molaire de l'espèce i (F_i^S) peut ainsi se réaliser en se basant sur le flux molaire du méthane ($F_{CH_4}^S$) mesuré par TCD.

$$m_{c,i}^S = m_{c,CH_4}^S \frac{A_i}{A_{CH_4}} = 12 F_{CH_4}^S \frac{A_i}{A_{CH_4}}$$

$$F_i^S = \frac{m_{c,i}^S}{12 N_{c,i}} = \frac{F_{CH_4}^S}{N_{c,i}} \times \frac{A_i}{A_{CH_4}}$$

Conclusion

Ce chapitre présente les différentes étapes du protocole de préparation des catalyseurs. Une large description des différents procédés techniques relatifs aux multiples caractérisations est également établie. Les techniques de caractérisations *in-situ* et *operando* restent difficiles à mettre en place au vue des conditions opératoires drastiques (température, pression) du procédé Fischer-Tropsch. Les solutions techniques trouvées face à ces difficultés nous laissent néanmoins l'opportunité de mieux comprendre la phénoménologie basée autour des espèces du catalyseur au plus proche des conditions de synthèse. Un des aspects les plus attrayants des caractérisations physico-chimiques repose sur la compréhension de la genèse des phases actives, ultime étape avant la phase de détermination des compétences catalytiques. Dans la suite de nos travaux, ces différentes techniques permettront de valider certaines interprétations. Pour cela, l'étude des catalyseurs monométalliques sur alumine et silice sera utilisée dans nos travaux comme une base de données de référence pour la compréhension des caractéristiques des catalyseurs bimétalliques.

REFERENCES

- [1] C. Marcilly, *Revue de l'IFP*, 39 (1984), 189.
- [2] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007), 1692.
- [3] S. Storsaeter, B. Totdal, J.C. Walmsley, B.S. Tanem, A. Holmen, *J. Catal.* 236 (2005), 139.
- [4] J. Van de Loosdrecht, M. Van Der Haar, A.M. Van Der Kraan, A.J. Van.Dillen, J.W. Gees, *Appl. Catal. A.* 150 (1997), 365.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), 309.
- [6] E.W. Nuffield, *X Ray Diffraction methods*, John Willey and Sons (1996).
- [7] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* 156 (1995), 85.
- [8] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A.* 202 (2000), 121.
- [9] M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahuzier, « *Chimie analytique-3- Méthodes spectrales et analyse organiques* » Ed Masson (1993).
- [10] J.L. Martin, A. George “*Caractérisation expérimentale des matériaux II- Analyse par rayons X électrons et neutrons* » Presse Polytechniques et Universités Romandes (1998).
- [11] P.A. Chernavskii, A.S. Lermotov, G.V. Pankina, S.N. Torbin, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.* 43 (2002), 268.
- [12] P.A. Chernavskii, G.V. Pankina, A.S. Lermotov, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.* 44 (2003), 657.
- [13] J. Slemr, F. Slemr, H. D'Souza, R. Partridge, *J. Chromat. A.* 1061 (2004), 75.

CHAPITRE III

Les catalyseurs oxydes

Identification et dispersion des espèces sur catalyseurs oxydes

SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 3

Introduction	91
I Etude des catalyseurs oxydes supportés sur alumine	92
I.1 Evolution texturale et répartition des métaux à l'échelle microscopique	92
<i>I.1.1 Evolution texturale par la méthode BET/BJH</i>	92
<i>I.1.2 Morphologie des grains et répartition des métaux</i>	94
<i>I.1.3 Analyse quantitative</i>	96
I.2 Nature des phases oxydes obtenues	97
<i>I.2.1 Analyse massique des catalyseurs</i>	97
<i>I.2.2 Analyse de surface</i>	104
I.3 Dispersion des oxydes métalliques sur alumine	106
<i>I.3.1 Répartition des espèces oxydées en surface</i>	107
<i>I.3.2 Taille des cristallites oxydes</i>	108
I.4 Conclusion intermédiaire	109
II Etude des catalyseurs oxydes supportés sur silice	110
II.1 Evolution texturale et répartition des métaux à l'échelle microscopique	110
<i>II.1.1 Evolution texturale par la méthode BET/BJH</i>	110
<i>II.1.2 Morphologie des grains et répartition des métaux</i>	112
<i>II.1.3 Détermination de la composition des catalyseurs</i>	114
II.2 Nature des phases oxydes obtenues	115
<i>II.2.1 Analyse massique des catalyseurs</i>	115
<i>II.2.2 Analyse de surface</i>	120
II.3 Dispersion des oxydes métalliques sur silice	123
<i>II.3.1 Répartition des espèces oxydées en surface</i>	123
<i>II.3.2 Taille des cristallites oxydes</i>	124
II.4 Conclusion intermédiaire	125
III Discussion sur la germination des phases oxydes sur les supports	126
Alumine et silice	
III.1 Les catalyseurs monométalliques Co,Fe/Al₂O₃, SiO₂	126
III.2 Les catalyseurs bimétalliques CoFe/Al₂O₃, SiO₂	128
Conclusion	131

Introduction

L'objectif de cette partie réside dans la caractérisation des catalyseurs au cours de leur synthèse et plus particulièrement après calcination.

En effet, nature, réductibilité et dispersion des espèces oxydes sont des paramètres clés qui conditionnent le nombre de sites actifs superficiels et donc l'activité catalytique de la synthèse Fischer-Tropsch ^[1]. Nous tenterons donc dans ce chapitre de déterminer au préalable les propriétés des catalyseurs oxydes avant réduction, à savoir la nature des espèces oxydées présentes sur les catalyseurs, la distribution des différentes phases mais également leurs dispersions au sein des matériaux, tant en surface qu'au cœur même du solide. La compréhension des catalyseurs oxydes établie dans ce chapitre est capitale pour la suite de l'étude, car de ces catalyseurs oxydes dépend la genèse des phases actives.

Ces travaux sont menés dans un souci de comparer les deux supports employés (alumine et silice). La préparation des catalyseurs énumérée dans le chapitre II, laisse place à une série de catalyseurs monométalliques qualifiés de référence pour notre étude, et de catalyseurs bimétalliques cobalt-fer dont nous cherchons à comprendre le fonctionnement dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz. Les résultats expérimentaux seront relatés, après une présentation par supports respectifs, autour d'une discussion sur la germination des espèces après calcination.

I. Etude des catalyseurs oxydes supportés sur alumine

Les catalyseurs supportés sur alumine ont été caractérisés dans leur état calciné par différentes techniques physico-chimiques. Les différentes méthodes de caractérisations employées permettent de déterminer la texture, la nature et la répartition des phases oxydes avant l'étape de réduction. Nos catalyseurs supportés sur alumine ont été préparés suivant une méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Les matériaux préparés notés $x\text{Co}_y\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été réalisés avec x et y variant entre 0% et 10% (0-2,5-5-7,5-10), la teneur massique totale en métal imprégné étant toujours fixée à 10%.

I.1 Evolution texturale et répartition des métaux à l'échelle microscopique

I.1.1 Evolution texturale par la méthode BET/BJH

L'alumine γ Puralox utilisée présente une surface spécifique de $185 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume poreux de $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre de pore de 7 nm. Afin de déterminer l'influence des différents traitements sur la surface spécifique et la porosité des catalyseurs, une étude BET/BJH est conduite sur l'ensemble des catalyseurs synthétisés sur alumine après calcination.

L'évolution de la surface spécifique et du diamètre poreux est décrite dans la figure 1.

De façon attendue, le support vierge présente une aire spécifique et un diamètre de pore moyen plus grand que ceux des solides calcinés. L'imprégnation par humidité naissante et le traitement thermique de calcination ont donc entraîné un changement textural perceptible. Le tableau 1 suivant présente l'ensemble des résultats numériques issus de cette méthode.

L'analyse des résultats numériques montre que plus la quantité de cobalt augmente au sein du catalyseur plus l'aire spécifique de ce dernier diminue. Par ailleurs, le catalyseur monométallique $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possède une surface spécifique proche de celle du support vierge non imprégné. L'introduction de fer sur le support alumine aurait donc a priori, une influence sur la surface spécifique plus faible comparativement au cobalt.

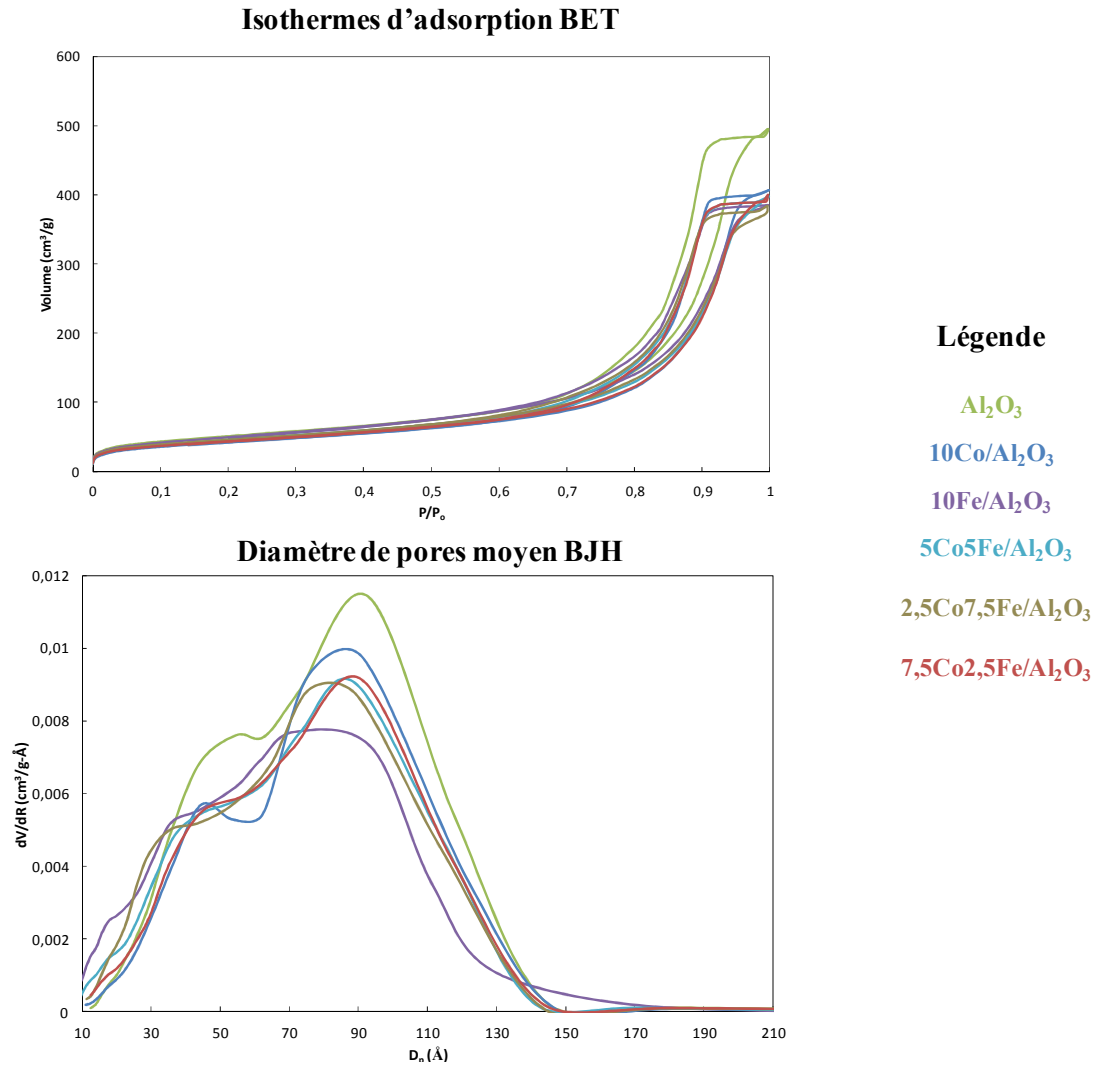


Figure 1 : Evolution des isothermes BET et du diamètre de pore moyen BJH des catalyseurs de l'étude.

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen de pores (nm)	Volume poreux total (cm^3/g)
Al_2O_3	183	7	0,64
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	154	8	0,35
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	158	6	0,36
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	166	6	0,38
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	165	6	0,38
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	179	8	0,41

Tableau 1 : Evolution de la surface spécifique, du diamètre de pore moyen et du volume poreux moyen des catalyseurs supportés sur alumine après calcination.

Après calcination, la comparaison des volumes poreux moyens tend également à montrer que l'augmentation de la quantité de cobalt dans le milieu conduit à une diminution de ce volume poreux, bien que les échantillons chargés à 2,5% et 5% en cobalt possèdent la valeur identique de $0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les catalyseurs bimétalliques se détachent des catalyseurs monométalliques concernant le diamètre de pore moyen. En effet, les matériaux bimétalliques possèdent un diamètre de pore légèrement inférieur à ceux des monométalliques.

I.1.2 Morphologie des grains et répartition des métaux

L'utilisation de deux précurseurs de nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) pousse à l'interrogation face à la répartition des espèces cobalt et fer sur le solide poreux après traitements thermiques : sont-ils mélangés intimement ? Sont-ils répartis préférentiellement de part et d'autre d'un grain ? La question demeure.

Pour répondre à ces questions, la répartition du cobalt et du fer ainsi que la distribution des tailles de grains a été qualitativement évaluée par une analyse de Microscopie à Balayage Electronique.

Les analyses ont été réalisées sans aucun tamisage préliminaire, néanmoins un broyage exécuté en un temps précis et une intensité donnée fut entrepris pour chaque catalyseur.

Un exemple de micrographe du matériau $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est exposé en figure 2. Cette image montre une homogénéité des grains de l'échantillon prélevé. Afin de s'assurer de la reproductibilité de cette homogénéité, plusieurs portions du catalyseur (minimum 5) sont analysées. Tous les catalyseurs supportés sur alumine présentent le même profil granulométrique et une répartition homogène de forme et de taille de grains.

Une cartographie X représentant l'agencement par code couleur des éléments chimiques est effectuée pour chaque échantillon. Un exemple est présenté figure 3 pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné.

A chaque micrographe couleur, est associé un spectre de rayons X, qui renseigne sur l'analyse chimique élémentaire de l'échantillon. Les micrographes sont similaires pour tous les échantillons.

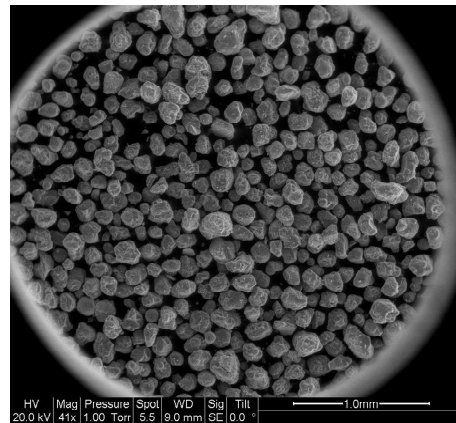


Figure 2 : Micrographie MEB du catalyseur $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné.

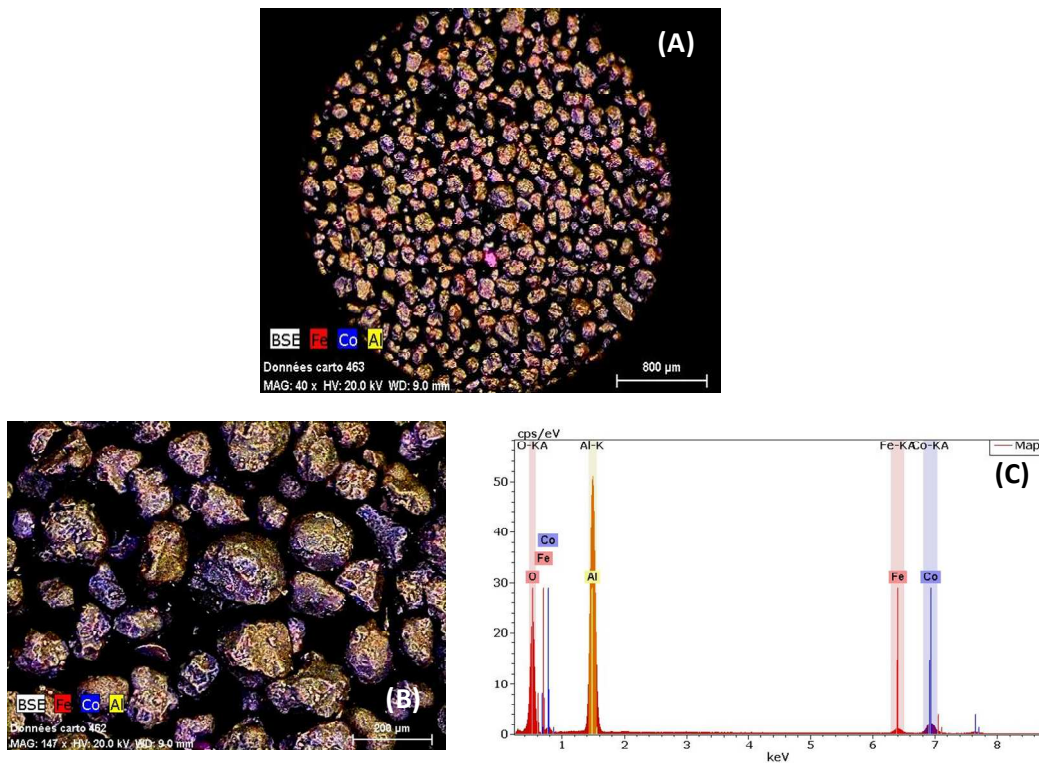


Figure 3 : Etude de l'homogénéité de la répartition du cobalt et du fer de l'échantillon $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné.

(A) Zoom 40 (B) Zoom 145 (C) Spectre de raie

Cette technique a montré qu'une homogénéité structurale et une bonne répartition du cobalt et du fer semblent être obtenues pour les catalyseurs supportés sur alumine après calcination.

I.1.3 Analyse quantitative

La microanalyse permet la quantification des éléments chimiques présents dans un échantillon grâce aux rayons X qu'il émet.

L'analyse EDX permet donc une première approche quantitative de la teneur en cobalt et en fer dans les grains de catalyseur. Cependant, quelques disparités peuvent être observées au cours de cette analyse, car la réponse de l'appareil peut varier en fonction de la morphologie, de la taille, de l'environnement ou encore de la forme des particules. De ce fait, des analyses plus individuelles répétées (au minimum 5 analyses) sur différentes portions de l'échantillon sont réalisées et comparées afin d'être sûr de ne pas être victime de la variation de sensibilité de l'appareil.

Le tableau suivant (Tableau 2) regroupe les pourcentages de distributions du cobalt et du fer représentatif dans les échantillons.

Catalyseurs	Pourcentage massique de métal donné par l'EDX	
	% Co	% Fe
$10Co/Al_2O_3$	10,1	-
$7,5Co2,5Fe/Al_2O_3$	8,2	2,7
$5Co5Fe/Al_2O_3$	4,7	4,6
$2,5Co7,5Fe/Al_2O_3$	2,7	7
$10Fe/Al_2O_3$	-	9,6

Tableau 2 : Caractérisation par analyse EDX des catalyseurs supportés sur alumine après calcination.

L'ensemble de ces résultats montre une approche expérimentale valable du pourcentage de distribution comparativement à la théorie. Ces résultats n'étant que purement informatifs, des analyses élémentaires ICP-MS (cf Tableau 3) furent réalisées au CNRS afin de confirmer de façon plus précise les tendances apportées par l'EDX.

Catalyseurs	Pourcentage massique donné par l'analyse élémentaire	
	% Co	% Fe
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9	-
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,2	2,6
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,2	4,1
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4	7,4
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	9,8

Tableau 3 : Caractérisation par analyse élémentaire des catalyseurs supportés sur alumine.

Ces résultats sont en accord globalement avec l'analyse X, et montrent dans l'ensemble que les échantillons contiennent les quantités attendues, tout en ayant un pourcentage total en métal légèrement inférieur à la valeur théorique de 10%. Seul le catalyseur $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semble présenter des teneurs en cobalt et fer supérieures aux quantités expérimentales introduites.

I.2 Nature des phases oxydes obtenues

La nature des phases oxydes présentes au sein des catalyseurs supportées sur alumine a été étudiée par diffraction de rayons X après calcination. Cette étude du catalyseur massique a été complétée par une série d'expérience XANES et EXAFS effectuée au synchrotron de Grenoble sur la ligne SNBL BM01b. Des analyses de surface XPS ont également permis de déterminer la nature des phases oxydes présentes en surface des matériaux après traitement thermique.

I.2.1 Analyse massique des catalyseurs

La diffraction de rayon X est la technique la plus adaptée à la tentative d'identification de la nature des phases présentes dans les matériaux. Ainsi, cette technique de caractérisation physicochimique nous a permis d'aboutir à un certain nombre de conclusions préliminaires. La figure suivante (Figure 4) présente les diffractogrammes des matériaux oxydes calcinés.

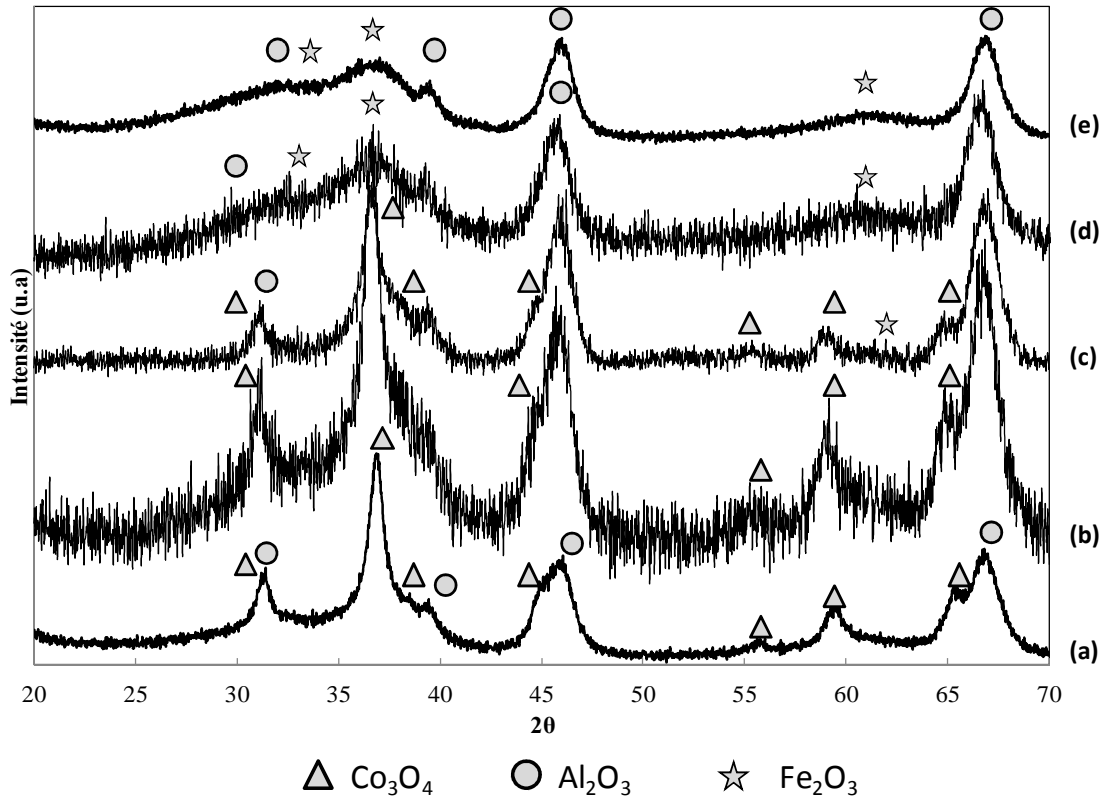


Figure 4 : Diffractogrammes des catalyseurs oxydés calcinés supportés sur alumine.

(a) $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) $7.5\text{Co}2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d) $2.5\text{Co}7.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (e) $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs monométalliques à base de fer et cobalt présentent respectivement les pics de diffraction des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 , avec des pics majeurs respectivement positionnés à $36,8^\circ$, $65,2^\circ$ pour le cobalt et $60,9^\circ$, $37,4^\circ$ pour le fer. Néanmoins, l'échantillon $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reste plus difficile à analyser que son homologue au cobalt, car les pics caractéristiques de Fe_2O_3 sont très larges et à peine observables. L'amorphisme du catalyseur peut s'expliquer par le fait que les particules de Fe_2O_3 soient très petites et très dispersées.

Les diffractogrammes obtenus pour des catalyseurs bimétalliques présentent les pics caractéristiques de la phase Co_3O_4 . L'échantillon $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, reste cependant quelque peu différent des autres matériaux mixtes et ne montre pas clairement la présence de la phase Co_3O_4 . Cependant, comme pour les matériaux monométalliques, les pics représentatifs de la

phase Fe_2O_3 sont peu visibles, ce qui traduit une grande dispersion de cette phase ainsi qu'une taille de particules particulièrement petite.

La DRX a permis de mettre en évidence la présence majoritaire des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 au sein des matériaux catalytiques. De plus, nous n'avons pu mettre en évidence sur ces diffractogrammes les pics caractéristiques d'espèces oxydes mixtes CoFe ^[2]. Nous avons complété l'étude de ces catalyseurs par des analyses EXAFS et XANES de nos échantillons réalisées au synchrotron de Grenoble sur la ligne Suisse-Norvégienne SNBL BM01b. Les spectres d'absorption X suivants ont été réalisés au seuil du cobalt et à celui du fer (Figure 4) (cf Chapitre 2).

Au seuil du fer (7112 eV), les spectres sont semblables et se rapprochent grandement de l'allure de la référence Fe_2O_3 , confirmant l'étude DRX précédente.

Au seuil du cobalt (7709 eV), la majorité des matériaux présente un spectre d'absorption semblable à la référence Co_3O_4 , menant à conclure que cette phase est majoritaire pour ces matériaux. Cependant, un catalyseur se dégage du lot montrant un épaulement vers la gauche prononcé (voir zoom figure 5), il s'agit du solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sa particularité montrée lors de cette analyse peut sans doute être corrélée à son comportement différent trouvé pour son espèce cobalt en analyse de diffraction de rayon X. Concernant le cobalt, un tel type d'épaulement est caractéristique de la présence massive d'ions Co^{2+} ^[2], autres que les ions Co^{2+} contenus dans le spinelle Co_3O_4 . Ces ions peuvent être issus, de la présence d'aluminate de cobalt du type CoAl_2O_4 ^[2] mais aussi du spinelle CoFe_2O_4 . Afin de déterminer la provenance des Co^{2+} , nous avons soumis le spectre XANES de notre catalyseur à une multitude de référence de type aluminates de cobalt. Cependant aucune de ces références n'explique l'allure de notre spectre.

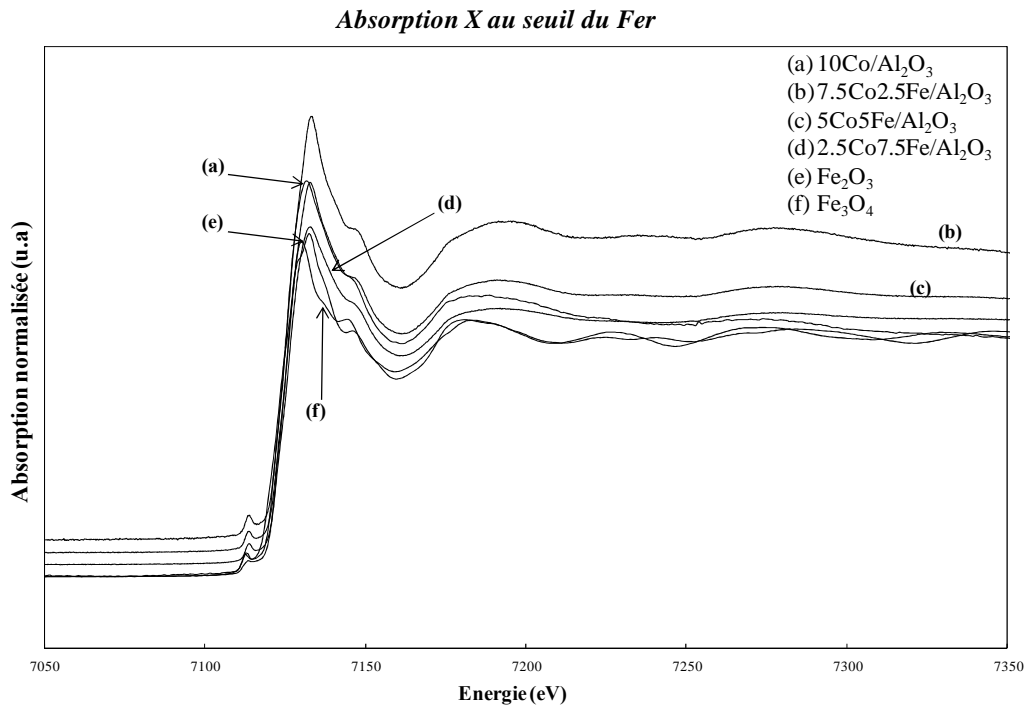
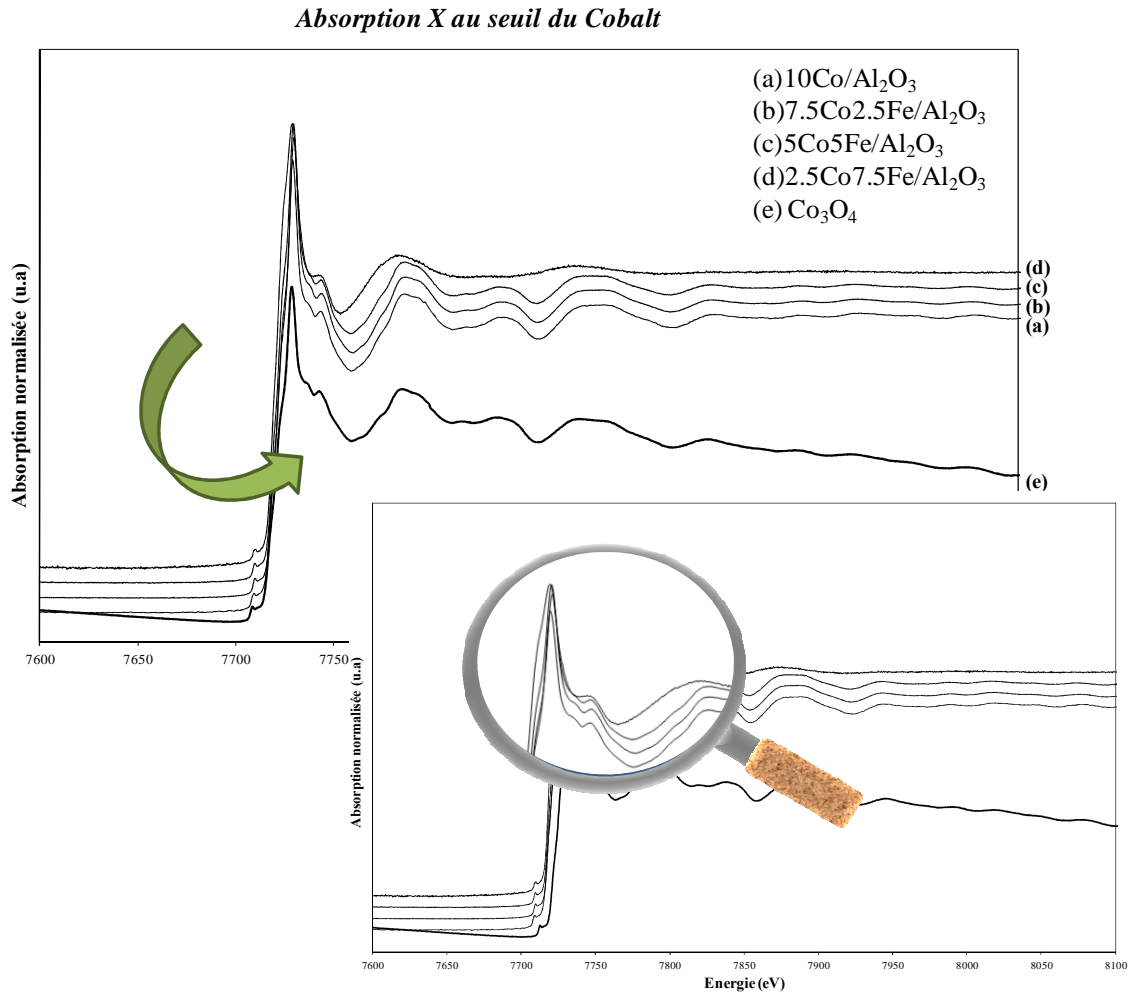


Figure 5 : Spectres XANES au seuil du fer et du cobalt des solides de l'étude.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons pu réaliser une décomposition spectrale pour chacun des solides (cf Chapitre II), dans le but d'attribuer la contribution des espèces au sein des solides synthétisés, et ceci à l'aide des logiciels IFFEFIT et ATHENA (Tableau 4). Des exemples de fit de décomposition sont présentés en annexe.

L'allure du spectre du matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ étant caractéristique de la présence massive de Co^{2+} , nous avons utilisé pour cette décomposition la référence oxyde CoO ainsi que celle de l'espèce Co_3O_4 , qui est majoritaire au sein des autres échantillons. Dans un même contexte nous avons choisi deux références pour les espèces fer que sont Fe_2O_3 et Fe_3O_4 , afin de déterminer la provenance exacte des éléments ferriques. Le calcul par combinaison linéaire nécessaire à la décomposition s'appuie donc sur les spectres des différentes références utilisées. Ces spectres sont obtenus après pastillages des produits de référence commerciaux. En effet, les différentes références utilisées ont été achetées, voici leur provenance :

- ✓ Co_3O_4 produit Alfa Aesa , conditionnement de 250g, pureté 99,999%
- ✓ CoO produit Alfa Aesa , conditionnement de 25g, pureté 99,998%
- ✓ Fe_2O_3 produit Across Organics, conditionnement de 10g, pureté 99,999%
- ✓ Fe_3O_4 produit Fischer Chemical, conditionnement de 500g, pureté 99,999%

Catalyseurs	Cobalt (%)				R-Factor
	Co_3O_4	CoO	Co^{3+}	Co^{2+}	
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	0	67	33	0,0074
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	0	67	33	0,00095
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80	20	53	47	0,0011
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4	93	1	99	0,0023
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-

Catalyseurs	Fer (%)				R-Factor
	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe^{3+}	Fe^{2+}	
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	-
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	0	100	0	0,0035
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	0	100	0	0,006
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	43	57	81	19	0,0003
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	97	3	99	1	0,001

Tableau 4 : Composition des catalyseurs oxydes déterminée suivant une analyse de combinaison linéaire des spectres XANES correspondants.

Le « R-Factor » correspond à un coefficient de régression fourni par le logiciel. La qualité des décompositions spectrales sera d'autant meilleure que la valeur de ce coefficient sera faible. Les résultats recueillis sont estimés avec une précision de $\pm 10\%$.

La décomposition spectrale obtenue pour le matériau catalytique $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre la présence d'une majorité de Co^{2+} contrairement aux autres échantillons. Ces résultats sont en accord avec l'allure du spectre XANES et avec les analyses DRX qui ne montraient pas clairement la présence de l'espèce Co_3O_4 .

Pour le même catalyseur, alors que Fe_2O_3 est l'entité majoritaire pour les solides de notre étude au seuil du fer, cet échantillon compte un pourcentage non négligeable de Fe^{2+} . Néanmoins seule l'entité Fe_2O_3 était présente sur le diffractogramme du matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'analyse des modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs (Figure 6), montre également la particularité de l'échantillon contenant 2,5% de cobalt. Pour les autres matériaux, les transformées de Fourier décrivent la présence majoritaire de Co_3O_4 . Les données EXAFS présentent en effet plusieurs pics caractéristiques de la phase Co_3O_4 . Cette phase est une structure spinelle composé d'ion Co^{2+} occupants des sites tétraédriques et des ions Co^{3+} occupant des sites octaédriques^[3]. Conformément aux études EXAFS préalablement réalisées, le pic à $1,47\text{\AA}$ est attribuable à une coordination Co-O des ions Co^{2+} et Co^{3+} et les pics situés à $2,52\text{\AA}$ et $3,05\text{\AA}$ à des coordinations de type Co-Co dans les sphères supérieures^[4].

Le tableau 5 rassemble les valeurs de position des pics de transformée de Fourier des ions Co^{2+} et Co^{3+} avec l'oxygène et des liaisons de type Co-Co. Les résultats présentent des similitudes pour les matériaux 10Co et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}$, confirmant la présence de la phase spinelle Co_3O_4 au vue des valeurs. De façon attendue, les coordinations de l'échantillon $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}$ sont loin des valeurs données par la littérature concernant la phase Co_3O_4 , affirmant une fois de plus que ce matériau n'est pas constitué ou peu constitué de cette phase. Quelques particularités sont également relevées pour le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ qui présente des coordinations un peu éloignées de celles espérées pour la phase Co_3O_4 . Cette remarque est validée par le fait que la décomposition du spectre d'absorption X au seuil du cobalt de ce catalyseur a révélé une majorité non exclusive à hauteur de 80% équivalente à la phase Co_3O_4 , les 20% restant de cette simulation correspondant donc plus à une espèce Co^{2+} autre

que les Co^{2+} contenus dans un spinelle Co_3O_4 . Contrairement à son homologue contenant 2,5% de Co, cette particularité n'est pas visible sur le spectre à l'œil nu.

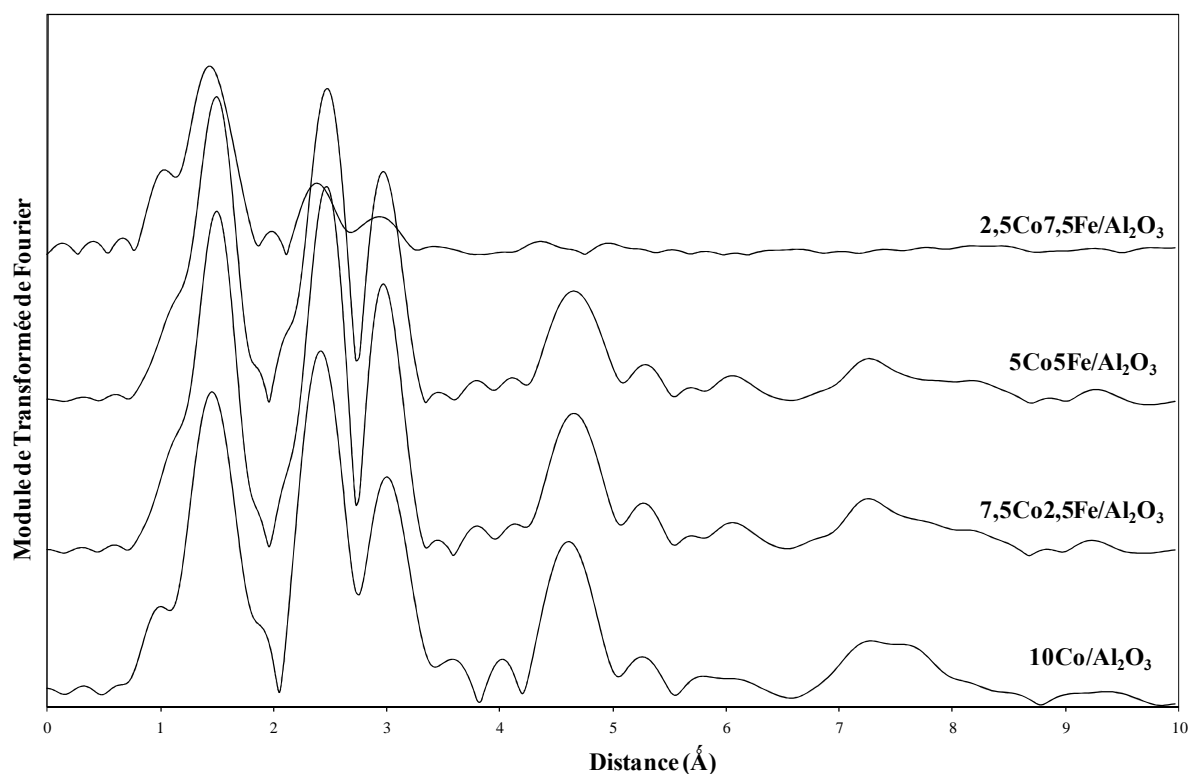


Figure 6 : Modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs supportés sur alumine au seuil du cobalt

Catalyseurs	Coordination	Coordination Co-Co	
	$\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$ et $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$ (Å)	des sphères supérieures (Å)	
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,47	2,46	3,01
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,47	2,49	3,01
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,5	2,48	3,97
$2,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,44	2,39	2,94

Tableau 5 : Position des pics de différentes coordinations des modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs supportés sur alumine.

L'ensemble de ces observations montrent donc que les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent un voisinage local différent des catalyseurs 10Co et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}$, non caractéristique de la phase Co_3O_4 .

I.2.2 Analyse de surface

Afin d'obtenir des informations sur la nature des espèces présentes en surface, une étude XPS du cobalt 2p et du fer 2p a été réalisée pour chaque échantillon. Un exemple de décomposition est donné figure 7 pour la contribution du cobalt 2p et du fer 2p des échantillons $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les spectres des catalyseurs monométalliques et $5\text{Co}5\text{Fe}$ sont reportés en annexe.

Les résultats montrent la présence majoritaire en surface des espèces Co_3O_4 et Fe_2O_3 . Dans la littérature ^[5-10], les énergies de liaison correspondant à l'espèce Co_3O_4 , concordent avec un premier photopic principal à 780 eV de $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ et un second pic $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ supérieur de 15,5 eV à 795,5 eV. Concernant le fer ^[12] sous sa forme Fe_2O_3 , le premier photopic $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ est établi à 711 eV, le second $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$ supérieur de 13,4 eV à une énergie de liaison de 724,4 eV.

Catalyseurs	Energie de liaison ($\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ / $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$) (eV)
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	781 / -
$7.5\text{Co}-2.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	780,9 / 711,2
$5\text{Co}-5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	781,2 / 711,8
$2.5\text{Co}-7.5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	782,1 / 711,8
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	- / 711,6

Tableau 6 : Tableau relatant les énergies de liaison des éléments $\text{Co}2\text{p}$ et $\text{Fe}2\text{p}$ des catalyseurs supportés sur alumine.

Les catalyseurs possèdent dans l'ensemble une énergie de liaison du $\text{Co}2\text{p}$ aux alentours de 781 eV. Cependant le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre une énergie de liaison de $\text{Co}2\text{p}$ plus décalée vers 782,1 eV, traduisant une contribution plus importante pour la forme Co^{2+} , confirmant ainsi les interprétations tirées des analyses XANES et EXAFS. L'énergie de liaison relative au fer $\text{Fe}2\text{p}$ voisines de 711 eV montre que l'espèce majoritaire est Fe_2O_3 pour le catalyseur à 7,5% de Co. Pour les autres matériaux, les énergies de liaison semblent être légèrement décalées vers les plus hautes énergies, illustrant une contribution remarquable pour l'espèce Fe^{2+} .

Le tableau suivant (Tableau 7) présente les quantifications des différentes espèces en surface des catalyseurs après décomposition des spectres par la méthode détaillée dans le Chapitre II.

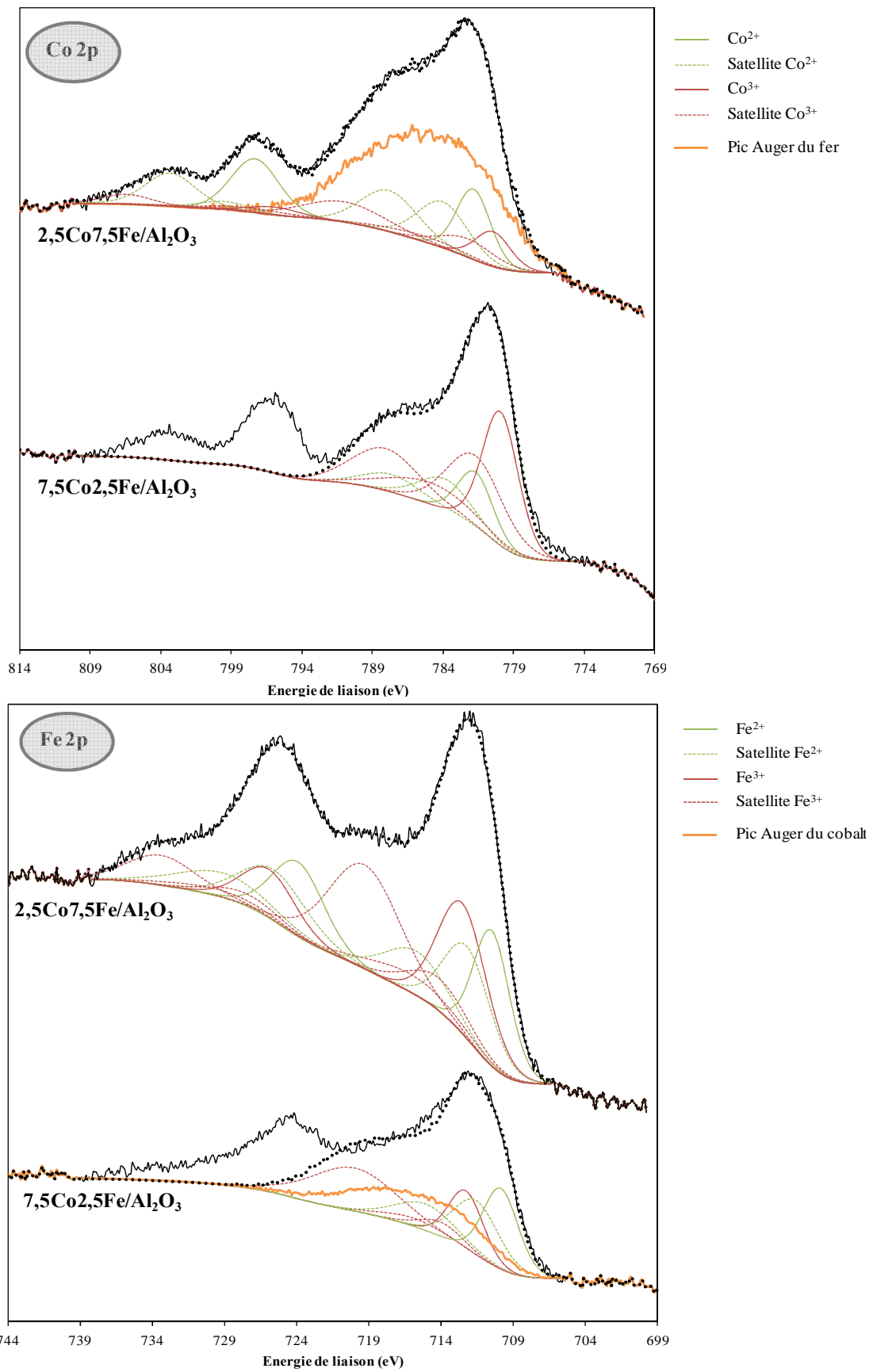


Figure 7 : Spectres XPS du cobalt 2p et du fer 2p des échantillons $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Catalyseurs	%(Co ³⁺)	%(Co ²⁺)	%(Fe ³⁺)	%(Fe ²⁺)
10Co/Al ₂ O ₃	45	55	-	-
7,5Co2,5Fe/Al ₂ O ₃	75	25	63	37
5Co5Fe/Al ₂ O ₃	63	37	17	83
2,5Co7,5Fe/Al ₂ O ₃	33	67	48	52
10Fe/Al ₂ O ₃	-	-	31	69

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des quantifications des différentes espèces ioniques en surface des catalyseurs supportés sur alumine.

Les catalyseurs monométalliques montrent la présence d'espèces identiques en surface et en bulk. En effet, les caractérisations physicochimiques précédentes ont montré la présence massique respective de Co₃O₄ et de Fe₂O₃ sur les catalyseurs monométalliques. Dans la normalité l'espèce Co₃O₄ présente une répartition théorique de 2/3 d'ions Co³⁺ en site octaédrique et 1/3 d'ions Co²⁺ en site tétraédrique^[11]. Dans le cas du catalyseur 10Co/Al₂O₃, l'expérience montre une teneur en surface de 55% en Co²⁺ supérieure à la valeur théorique. Le catalyseur monométallique au fer, présente environ 31% de Fe³⁺ alors que d'après la DRX et XANES, on pouvait s'attendre à obtenir une majorité de Fe³⁺ dans la quantification, car Fe₂O₃ a été trouvée comme espèce majoritaire. Les 69% de Fe²⁺ quantifiés en surface pourraient être attribués à la présence en surface de l'espèce Fe₃O₄ après calcination.

Les catalyseurs 7,5Co2,5Fe et 5Co5Fe présentent des quantités de Co²⁺ et Co³⁺ cohérentes avec une espèce majoritaire Co₃O₄ en surface. Le solide 2,5Co7,5Fe est un échantillon particulier. La grande majorité de Co²⁺ confirme les données XANES obtenues sur le composé massique. Tous les catalyseurs montrent la présence de Fe²⁺ en surface en plus de l'espèce Fe³⁺ attendue.

I.3 Dispersion des oxydes métalliques sur alumine.

La dispersion des précurseurs à la surface des matériaux catalytiques est un paramètre non négligeable, compte tenu de son implication dans les performances catalytiques de ce dernier. Le paramètre de dispersion étant étroitement lié à la mesure de taille de particule, il est indispensable de déterminer cette dernière variable.

I.3.1 Répartition des espèces oxydées à la surface

Les résultats suivants rassemblent les rapports d'intensité et de quantité de matière par rapport au support alumine, pour les données recueillies en XPS mais également pour la monocouche théorique. Ces données aboutissent au calcul de dispersion des oxydes de cobalt et de fer à la surface du support (Cf chapitre II). Le calcul de dispersion ne tient pas compte de la nature des phases présentes.

Catalyseurs	Rapport I(Co2p)/I(Al2p) XPS	Rapport I(Fe2p)/I(Al2p) XPS	n(Co/Fe)/n(Al) monocouche	n(Co/Fe)/n(Al) XPS	Dispersion(%) (Co/Fe)
<i>10Co/Al₂O₃</i>	1,3	-	0,21 / -	0,03 / -	14 / -
<i>7.5Co-2.5Fe/Al₂O₃</i>	0,6	1	0,16 / 0,06	0,02/0,04	14/73
<i>5Co-5Fe/Al₂O₃</i>	1	2,2	0,11 / 0,11	0,03/0,09	32/76
<i>2.5Co-7.5Fe/Al₂O₃</i>	0,9	2,1	0,05 / 0,17	0,03/0,08	57/48
<i>10Fe/Al₂O₃</i>	-	2,1	- / 0,22	- / 0,05	- / 22

D = Dispersion calculée par le ratio n(Co ou Fe)/n(Al) dépendant des données XPS par le même ratio correspondant à la monocouche

Tableau 8: Tableau exprimant les rapports de données d'intensité lues en XPS, les rapports de quantité de matière lues en XPS et à la monocouche, ainsi que la dispersion du cobalt et du fer en surface.

De manière générale, il semble que le rapport $n_{\text{(Co/Fe)}}/n_{\text{Al}}$ reste toujours inférieur à celui de la monocouche quelque soit le catalyseur, au vu des valeurs exposées dans le tableau 8,.

Il est nettement remarquable, que le fer est toujours beaucoup mieux dispersé que le cobalt sur alumine. Le catalyseur monométallique de cobalt montre un rapport $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ de 0,03, très inférieur à celui de la monocouche. L'augmentation de la quantité de cobalt dans la composition des échantillons n'a aucune influence sur le rapport recueilli en XPS contrairement au rapport calculé à la monocouche, ce qui montre que la dispersion du cobalt diminue avec l'augmentation de la teneur en cobalt et ce déjà lorsque l'on passe de 2,5%Co à 5%Co (cf tableau 9, figure 8).

Il en est de même pour le fer, où là encore la dispersion décroît avec la quantité de fer introduite. Cependant, cette diminution n'est observée qu'à partir de 5%Fe. Lorsque l'on passe de 2,5%Fe à 5%Fe, la dispersion reste la même (figure 8).

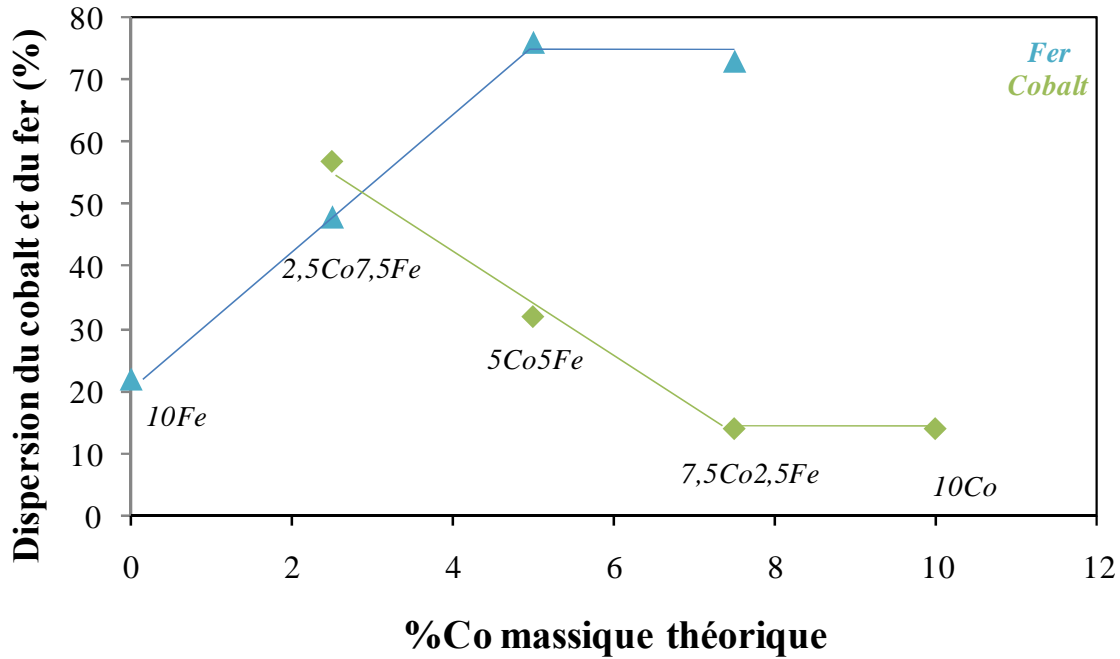


Figure 8 : Dispersion du cobalt et du fer au sein des catalyseurs en fonction du pourcentage théorique massique de cobalt contenu.

I.3.2 Tailles des cristallites oxydes

L'estimation de la taille des cristallites d'oxyde métallique est réalisée par comparaison relative de l'appréciation de la taille des particules par DRX et par spectroscopie XPS. L'application de l'équation de Scherrer^[13] aux données DRX, permet d'apprécier la taille des cristallites de Co_3O_4 et Fe_2O_3 (Cf chapitre 2). Les données XPS permettent quant à elles cette estimation par le biais de l'application du modèle de Kherkhof et Moulijn^[14].

Catalyseurs	Tailles des Cristallites de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mesurées par XRD (nm)	Tailles des Cristallites de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mesurées par XPS (nm)
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11	11
$7,5\text{Co}-2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n.d	12 / 2
$5\text{Co}-5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n.d	7 / 2
$2,5\text{Co}-7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	n.d	3 / 4
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	< 8	6

Tableau 9 : Tailles moyennes des cristallites définies par DRX et XPS

Certaines tailles de cristallites ne peuvent être estimées par DRX, et ce particulièrement pour les catalyseurs mixtes qui présentent des largeurs de pics trop conséquentes. De plus, les espèces Fe_2O_3 et Co_3O_4 ont des pics de diffraction trop voisins, ce qui entraîne des aberrations dans le calcul de l'équation de Scherrer. Néanmoins, l'application de cette équation aux catalyseurs monométalliques est réalisable et une concordance entre les deux méthodes (calcul de taille de cristallites par DRX et par XPS) de calcul est observée.

De manière générale, le fer est observé sous forme de très petites particules très dispersées. Le fer est toujours plus dispersé que le cobalt, en accord avec les observations précédentes. Comme attendu pour les catalyseurs mixtes, la taille des cristallites de cobalt décroît lorsque la teneur en cobalt diminue en accord avec une augmentation de la dispersion. A l'instar du cobalt, le fer subit le même phénomène.

I.4. Conclusion intermédiaire

Les caractérisations massiques effectuées (DRX, XANES, EXAFS) sur les catalyseurs ont montré une présence majoritaire des espèces Co_3O_4 et Fe_2O_3 sur les catalyseurs supportés sur alumine après calcination sauf pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En effet, pour le matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la présence massive de Co^{2+} est observée par analyse XANES en plus du Co^{2+} contenu dans Co_3O_4 . La décomposition de son spectre d'absorption a montré également que ce solide présente une prédominance d'une espèce spinelle ferrique proche de celle de Fe_3O_4 . Les analyses de surface ont décrit un déplacement d'énergie de liaison du cobalt 2p vers les plus hautes énergies corrélant la présence d'espèce Co^{2+} , confirmée par la quantification effectuée après décomposition du spectre Co2p. La présence d'un oxyde mixte de type CoFe_2O_4 peut être envisagée pour expliquer ces observations.

Le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semble également être constitué de Co^{2+} mais de façon non majoritaire. Les analyses EXAFS ont permis de découvrir que les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent un voisinage chimique différent des autres catalyseurs supportés sur alumine, mais ceci de façon plus marquée pour le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'étude de dispersion des phases oxydes a montré que le fer est toujours mieux dispersé que le cobalt. Les tailles des cristallites calculées par XPS de Fe_2O_3 restent inférieures à 7nm. Pour les cristallites de cobalt Co_3O_4 , les tailles sont comprises entre 3 et 11nm. Une diminution de la dispersion est observée pour le cobalt lorsque la teneur en cobalt au sein du catalyseur augmente. Cependant, de 7,5% à 10% de Co, la dispersion stagne. Cette diminution n'est observée pour le fer qu'à partir de 5% de fer.

II. Etude des catalyseurs oxydés supportés sur silice.

Les catalyseurs supportés sur silice sont caractérisés dans les conditions semblables à celles des catalyseurs imprégnés sur alumine. Ainsi nous nous intéresserons comme précédemment à la texture des catalyseurs supportés sur silice, la nature et la répartition des espèces oxydes.

II.2 Evolution texturale et répartition des métaux à l'échelle microscopique

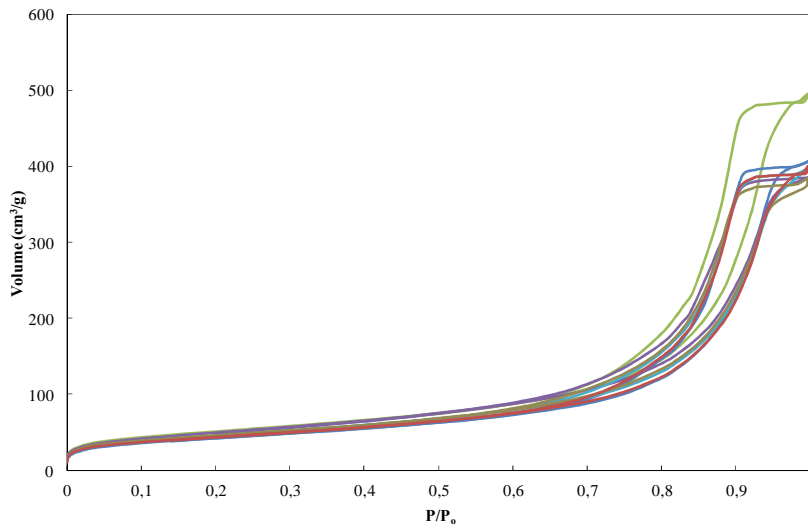
II.2.1 Etude texturale par la méthode BET/BJH

La silice CAB-O-SIL M5 utilisée dans cette étude présente une surface spécifique de 211 m^2/g , un volume poreux de 1,56 cm^3/g et un diamètre de pore moyen de l'ordre de 16 nm. Ces caractéristiques texturales du support serviront de référence quant à la compréhension des phénomènes observés sur les solides synthétisés. Les différents catalyseurs supportés sur silice ont été soumis à des analyses texturales calculés par la méthode BET-BJH. L'évolution de la surface spécifique et du diamètre poreux est décrite dans la figure 9.

Comme attendu, le support silice seul présente l'aire spécifique la plus grande. Les échantillons révèlent selon la figure 9 des changements texturaux notables après imprégnation et calcination. Une analyse numérique plus précise semble cependant indispensable. Dans ce but, le tableau suivant rassemble ces résultats.

Comme pour le support alumine, les catalyseurs monométalliques supportés sur silice possèdent des aires spécifiques différentes selon le précurseur utilisé, le catalyseur à 10% de cobalt possède une surface spécifique de 177 m^2/g alors que son homologue au fer a une aire spécifique de 195 m^2/g . Pour les catalyseurs bimétalliques, l'aire spécifique est d'autant plus grande que la quantité de fer dans le catalyseur est importante.

Isothermes d'adsorption BET



Légende

- SiO_2
- $10\text{Co}/\text{SiO}_2$
- $10\text{Fe}/\text{SiO}_2$
- $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$
- $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$
- $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$

Diamètre de pores moyen BJH

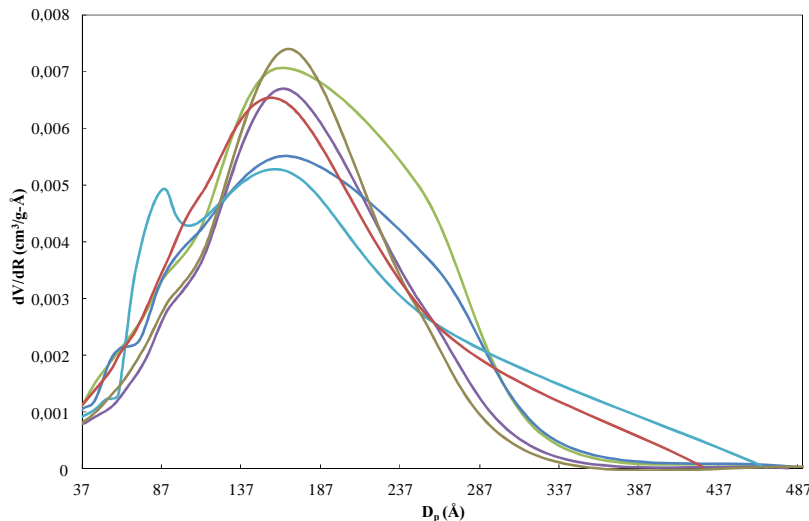


Figure 9: Evolution des isothermes BET et du diamètre de pore moyen BJH des catalyseurs de l'étude.

Echantillons	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre moyen de pores (nm)	Volume poreux total (cm^3/g)
SiO_2	211	16	0,9
$10\text{Co}/\text{SiO}_2$	177	17	0,41
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	188	16	0,43
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	191	11	0,44
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	199	16	0,46
$10\text{Fe}/\text{SiO}_2$	195	16	0,45

Tableau 10 : Evolution de la surface spécifique, du diamètre de pore moyen et du volume poreux moyen des catalyseurs supportés sur silice.

Dans cette étude, l'évolution du diamètre de pore moyen ne subit quasiment aucun effet et reste identique à celui du support seul pour les deux types de solides monométalliques et bimétalliques. Un seul des catalyseurs mixtes $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, voit son diamètre de pore diminuer, en accord avec la figure 10 où deux distributions de taille semblent être observées pour cet échantillon.

Le volume poreux le plus faible est constaté pour le catalyseur monométallique de cobalt. Les échantillons bimétalliques montrent peu de changement concernant ce paramètre. Globalement, les volumes poreux restent voisins de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les propriétés texturales de ces catalyseurs supportés sur silice sont donc influencées par les proportions respectives de cobalt et de fer comme cela a été observé sur le support alumine.

II.1.2 Morphologie des grains et répartition des métaux

L'étude microscopique a été réalisée en aval d'un broyage préliminaire semblable à celui exécuté pour les catalyseurs supportés sur alumine et dans des conditions similaires. Un exemple de micrographe est présenté sur la figure 10 pour le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. Les micrographes des autres catalyseurs sont similaires au micrographe présenté.

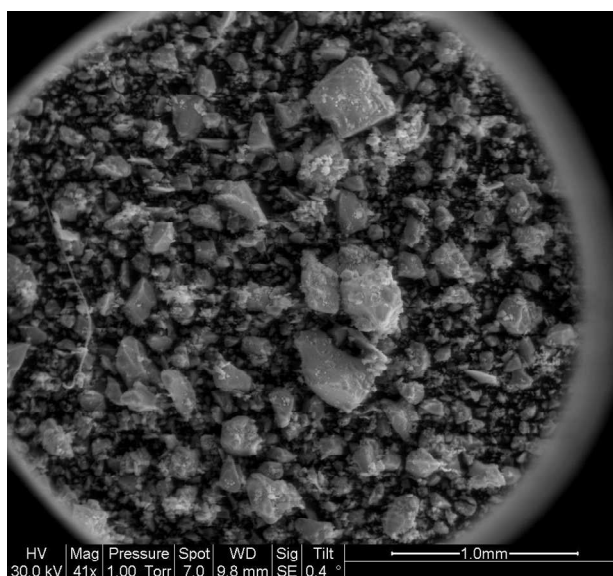


Figure 10 : Micrographie MEB du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ calciné.

La figure 10 montre une disparité des particules sur l'ensemble des catalyseurs siliciques. Les particules visibles montrent une hétérogénéité de forme de grain non sphérique, les plus gros agglomérats pouvant mesurer jusqu'à 830µm. Néanmoins, le tamisage préliminaire au test catalytique permettra d'écartier les gros agglomérats.

La granulométrie ayant révélée des irrégularités, il est intéressant de se pencher sur la distribution des précurseurs au sein de ce support. La figure 11, présente une cartographie réalisée par répartition de code couleur.

L'analyse chimique montre la présence de cobalt et de fer. Il semble que le cobalt et le fer se trouvent moins bien répartis sur l'ensemble des grains comparativement à l'alumine.

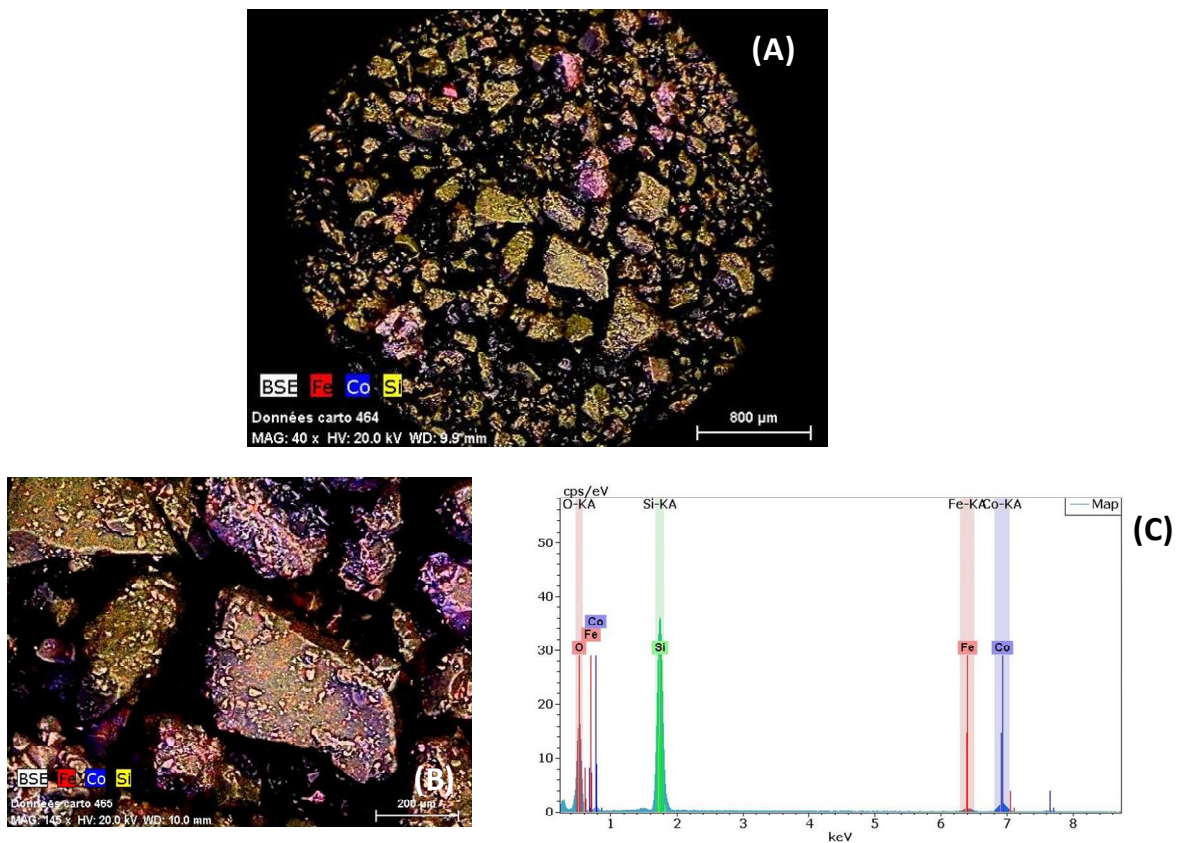


Figure 11 : Etude de l'homogénéité de la répartition du cobalt et du fer sur l'échantillon $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ calciné.

(A) Zoom 40 (B) Zoom 145 (C) Spectre de raie

II.1.3 Détermination de la composition des catalyseurs

La microanalyse X est comme dans le cas précédent utilisée pour estimer la composition plus précise des échantillons.

Catalyseurs	Pourcentage massique de métal donné par l'EDX	
	% Co	% Fe
$10Co/SiO_2$	8,3	-
$7,5Co2,5Fe/SiO_2$	8,6	2,7
$5Co5Fe/SiO_2$	4,7	4,7
$2,5Co7,5Fe/SiO_2$	2,8	7,9
$10Fe/SiO_2$	-	9,1

Tableau 11 : Caractérisation par analyse EDX des catalyseurs supportés sur silice.

Les résultats montrent que les valeurs sont proches des valeurs théoriques.

Une analyse élémentaire par ICP-MS a été réalisée au centre d'analyse centrale du CNRS de façon à préciser les résultats obtenus précédemment.

Catalyseurs	Pourcentage massique donné par l'analyse élémentaire	
	% Co	% Fe
$10Co/SiO_2$	8,5	-
$7,5Co2,5Fe/SiO_2$	7,2	2,3
$5Co5Fe/SiO_2$	4,6	4,4
$2,5Co7,5Fe/SiO_2$	2,3	7,1
$10Fe/SiO_2$	-	9,4

Tableau 12 : Caractérisation par analyse élémentaire des catalyseurs supportés sur silice.

Globalement, les résultats montrent que les pourcentages sont proches des valeurs théoriques. Néanmoins, les valeurs sont toujours légèrement inférieures aux valeurs attendues. Cette légère infériorité peut s'expliquer par une hydratation plus ou moins importante des précurseurs avant imprégnation, qui conduit à une légère surestimation de la masse de cobalt ou de fer pesée.

II.2 Nature des phases oxydes obtenues

Une première analyse massique par DRX a été réalisée pour permettre l'identification du type de phases oxydes obtenues. Une analyse de surface a aussi été réalisée par XPS pour déterminer la nature des espèces en surface ainsi que la dispersion des espèces oxydes après calcination.

II.2.1 Analyse massique des catalyseurs

La figure 12 présente les diffractogrammes des différents matériaux.

Le catalyseur 10Co/SiO₂ présente un diffractogramme non bruité caractéristique de l'espèce oxyde Co₃O₄. Le diffractogramme du catalyseur 10Fe/SiO₂ reste très difficile à analyser du fait de la largeur de ses pics, cependant il présente quelques raies caractéristique de la phase oxyde Fe₂O₃. Les diffractogrammes des matériaux mixtes sont difficiles à interpréter car les raies sont larges et le signal bruité. Néanmoins, la présence des espèces oxydes Co₃O₄ et Fe₂O₃ semble être confirmée.

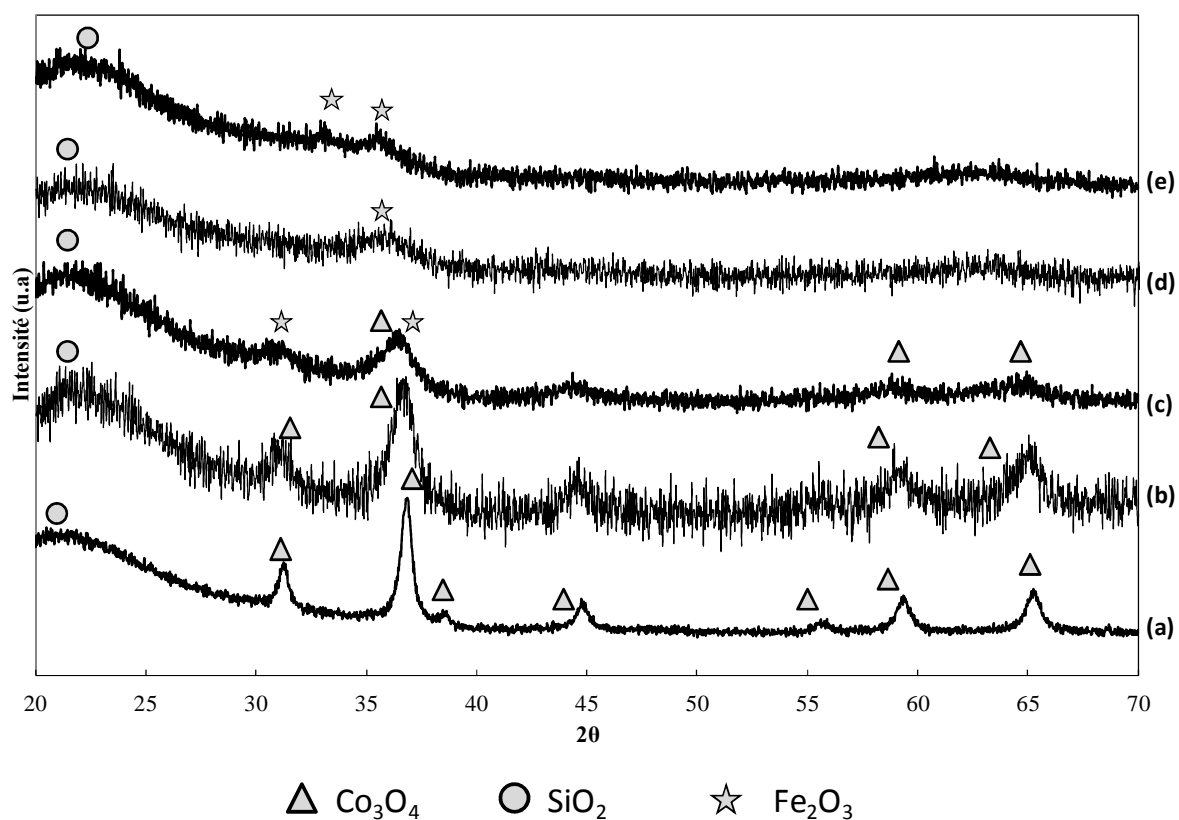


Figure 12 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs supportés sur silice après calcination.

(a) 10Co/SiO₂ (b) 7.5Co2.5Fe/ SiO₂ (c) 5Co5Fe/ SiO₂ (d) 2.5Co7.5Fe/ SiO₂ (e) 10Fe/ SiO₂

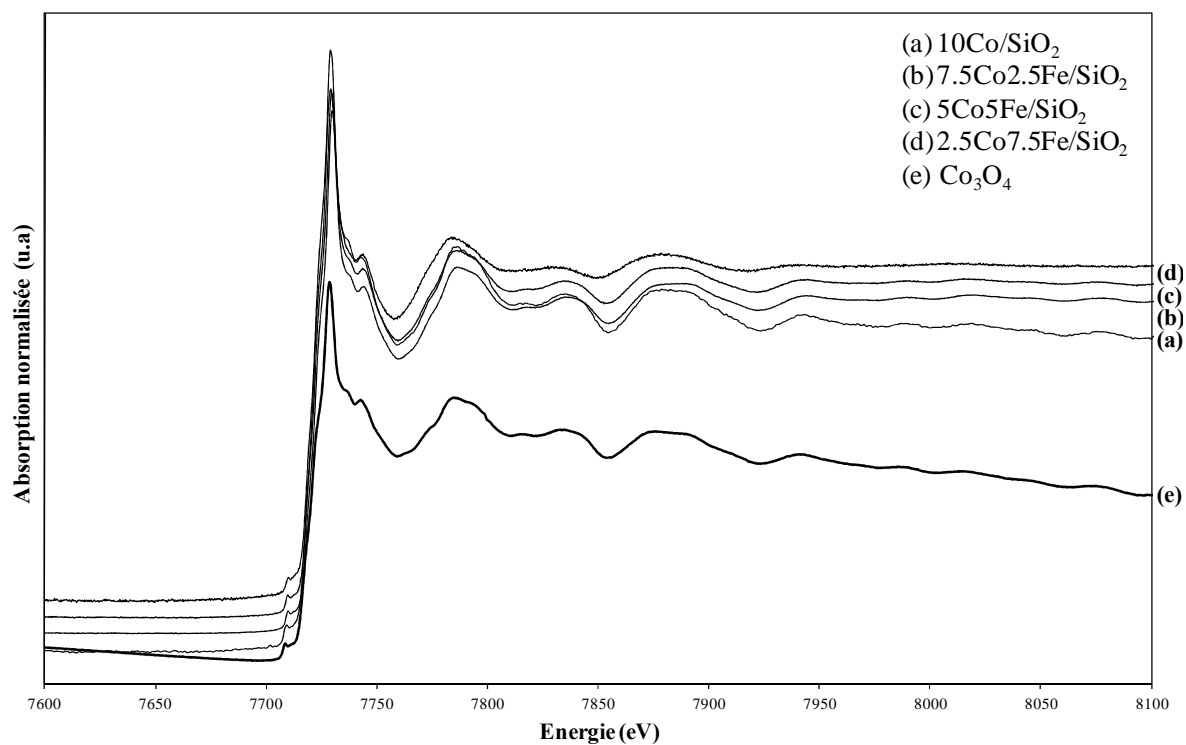
L'allure des diffractogrammes montre globalement que le fer est très dispersé dans la silice sous la forme Fe_2O_3 et que le cobalt sous forme Co_3O_4 est plus visible que le fer notamment pour des teneurs supérieures ou égales à 5% en masse.

La DRX a confirmé la présence des oxydes attendus, il semble intéressant de se tourner à présent vers l'analyse d'adsorption de rayons X pour plus d'informations structurales.

Comme précédemment, les spectres d'absorption ont été réalisés au seuil du cobalt ($K_{\alpha}= 7709\text{eV}$) et au seuil du fer ($K_{\alpha}= 7112\text{eV}$). La figure 13 rassemble les spectres recueillis au seuil du cobalt et du fer. Au seuil du fer, les spectres présentent de grandes similitudes. Leurs allures se rapprochent de façon importante de l'allure du spectre de référence de l'espèce Fe_2O_3 . Au seuil du cobalt, les échantillons ne présentent quasiment aucune différence, les spectres sont semblables et caractéristiques de la prédominance de Co_3O_4 dans le milieu.

Afin de mieux connaître les matériaux, nous avons pu réaliser une décomposition spectrale pour chacun des spectres, dans le but d'attribuer la contribution des espèces au sein des solides synthétisés, et ceci à l'aide des logiciels IFFEFIT et ATHENA. La méthode employée et les références utilisées sont similaires aux décompositions réalisées sur les catalyseurs supportés sur alumine. Des exemples de fit de décomposition sont présentés en annexe.

Absorption X au seuil du cobalt



Absorption X au seuil du Fer

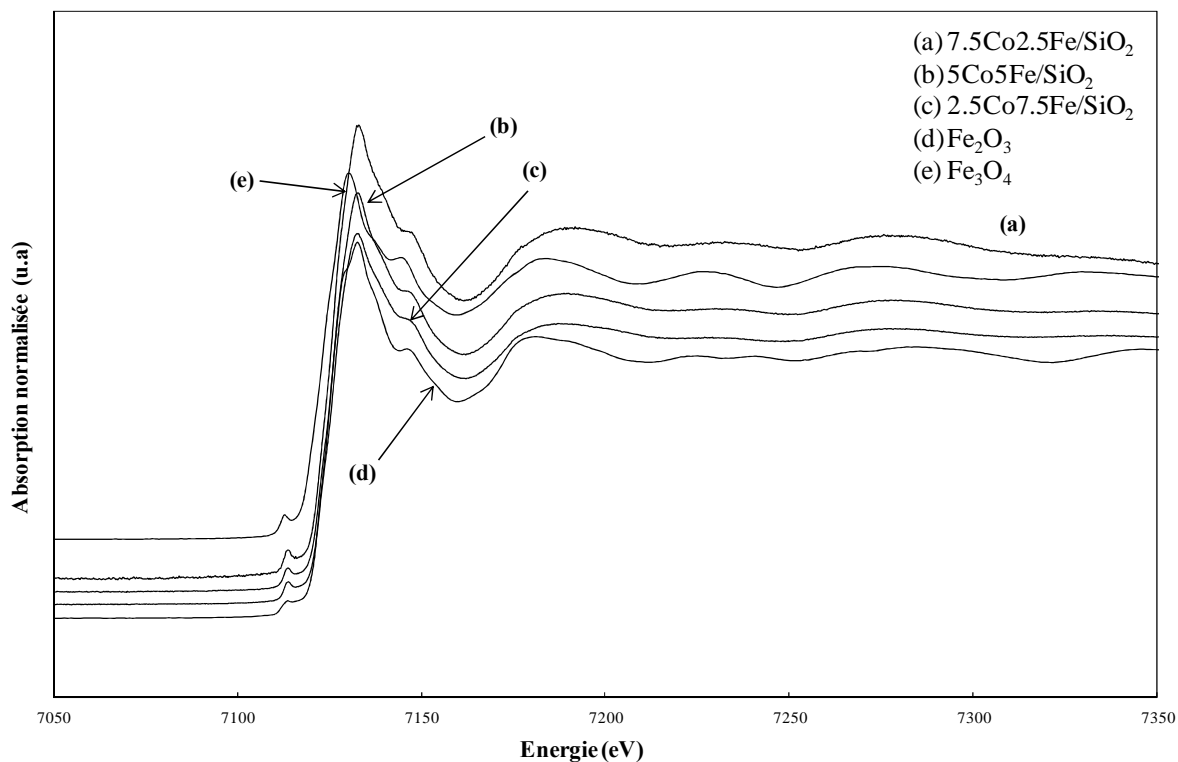


Figure 13 : Spectres XANES au seuil du cobalt et du fer des solides supportés sur silice après calcination.

Catalyseur	Cobalt (%)				R-Factor
	Co ₃ O ₄	CoO	Co ³⁺	Co ²⁺	
10Co/SiO ₂	100	0	67	33	0,0011
7,5Co2,5Fe/SiO ₂	100	0	67	33	0,0017
5Co5Fe/SiO ₂	80	20	53	47	0,0011
2,5Co7,5Fe/SiO ₂	17	83	11	89	0,0023
10Fe/SiO ₂	-	-	-	-	-

Catalyseur	Fer (%)				R-Factor
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
10Co/SiO ₂	-	-	-	-	-
7,5Co2,5Fe/SiO ₂	100	0	100	0	0,0037
5Co5Fe/SiO ₂	89	11	96	11	0,006
2,5Co7,5Fe/SiO ₂	40	60	80	20	0,0002
10Fe/SiO ₂	60	40	87	13	0,0005

Tableau 13 : Composition des catalyseurs oxydes sur silice déterminée suivant une analyse de combinaison linéaire des spectres XANES correspondants.

Comme pour le support Al₂O₃, pour les matériaux 10Co/SiO₂ et 7,5Co2,5Fe/SiO₂, seule la composante Co₃O₄ est obtenue. Pour l'échantillon 7,5Co2,5Fe/SiO₂, le fer est sous la forme Fe₂O₃ exclusivement. Les décompositions spectrales obtenues pour les matériaux 2,5Co7,5Fe/SiO₂ et 5Co5Fe/SiO₂ semblent particulières comparativement aux autres catalyseurs. En effet, le catalyseur mixte 5Co5Fe révèle être constitué en majorité des espèces Co₃O₄ et Fe₂O₃, néanmoins il se compose au vue de cette décomposition d'une minorité de Co²⁺ représentée par la référence CoO et de Fe²⁺ représenté par l'espèce spinelle de référence Fe₃O₄. Le catalyseur 2,5Co7,5Fe est constitué quand à lui en majorité de Co²⁺ et d'une majorité de Fe³⁺, cependant il est le seul échantillon à être constitué de 20% de Fe²⁺ pouvant être relié aux 1/3 de la constitution d'une espèce spinelle de référence Fe₃O₄. Le catalyseur monométallique 10Fe/SiO₂ présente également un mélange de phase Fe₂O₃ et Fe₃O₄, l'espèce Fe₂O₃ restant majoritaire, alors que le catalyseur monométallique 10Fe/Al₂O₃ était constitué exclusivement de Fe₂O₃.

L'analyse des modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs pour le cobalt sont présentés dans la figure 14.

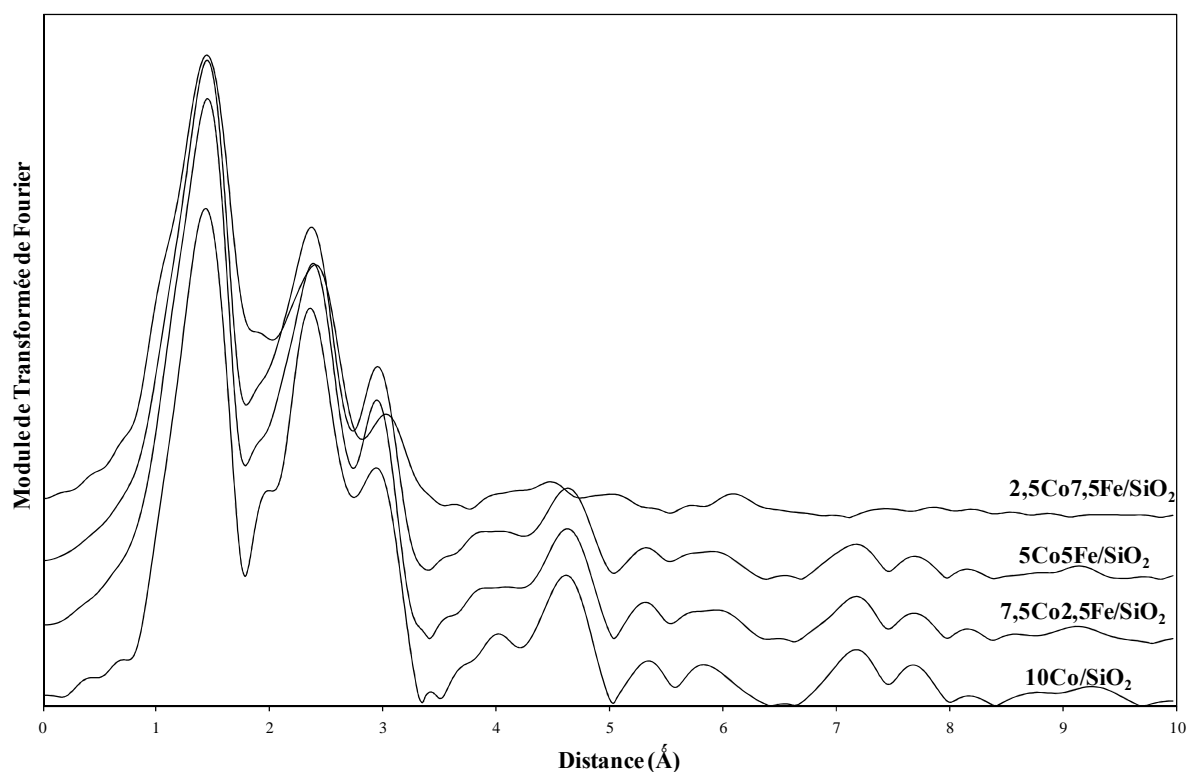


Figure 14 : Modules de la transformée de Fourier des catalyseurs supportés sur silice au seuil du cobalt

Les spectres des modules de transformée de Fourier au seuil du cobalt montrent des similitudes, excepté pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ qui semble être quelque peu différent, notamment pour le pic aux alentours de 3Å . Le tableau suivant (Tableau 14) qui rassemble les positions des différentes coordinations du cobalt confirme cette observation.

Les valeurs de coordination obtenues pour ce catalyseur sont éloignées des valeurs données par la littérature^[4] concernant la phase Co_3O_4 , affirmant une fois de plus que ce matériau n'est pas constitué ou peu constitué de cette phase. Ces écarts de valeur concernant les coordinations des atomes de cobalt des sphères supérieures laissent entrevoir que ce catalyseur possède un voisinage chimique différent des autres catalyseurs. Le spectre du module de transformée de Fourier du matériau $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ est similaire à la référence Co_3O_4 , même si 20% de Co^{2+} issue de la référence CoO ont été révélés lors de la décomposition du spectre XANES.

Catalyseurs	Coordination	Coordination Co-Co	
	Co ^{II} -O et Co ^{III} -O (Å)	des sphères supérieures (Å)	
10Co/SiO ₂	1,47	2,36	2,94
7,5Co2,5Fe/SiO ₂	1,44	2,36	2,94
5Co5Fe/SiO ₂	1,44	2,36	2,94
2,5Co2,5Fe/SiO ₂	1,44	2,39	3,03

Tableau 14 : Position des pics des modules EXAFS de la transformée de Fourier des différents catalyseurs supportés sur silice après calcination.

II.2.2 Analyse de surface

Le tableau 15 présente les énergies de liaison des niveaux 2p du cobalt et du fer.

Catalyseurs	Energie de liaison (Co2p3/2 / Fe2p3/2) (eV)
10Co/SiO ₂	780,1 / -
7.5Co-2.5Fe/SiO ₂	780 / 710,7
5Co-5Fe/SiO ₂	780,2/ 711,4
2.5Co-7.5Fe/SiO ₂	781,3 / 711,6
10Fe/SiO ₂	- / 711,1

Tableau 15 : Tableau relatant les énergies de liaison des éléments Co2p et Fe2p des catalyseurs supportés sur silice.

Les résultats des énergies de liaison Co2p décrivent la présence majoritaire de l'oxyde Co₃O₄ dans l'ensemble avec une énergie voisine de 780,1 eV, excepté pour l'échantillon 2,5Co7,5Fe/SiO₂ qui présente une énergie de liaison du cobalt décalée vers les plus grandes énergies, traduisant une contribution plus importante pour la forme Co²⁺. Ceci confirme ainsi les interprétations tirées des analyses XANES et EXAFS. Les énergies de liaison relatives à Fe2p traduisent la présence majoritaire dans l'ensemble des échantillons de l'espèce Fe₂O₃, l'échantillon 2,5Co7,5Fe révélant une fois de plus une énergie un peu décalée comparativement au reste du lot.

La figure 15 et le tableau 16 présentent certains spectres Co2p et Fe2p ainsi que les quantifications des différentes espèces en surface des matériaux. Les spectres supportés sur silice manquants sont exposés en annexe.

Catalyseurs	%(Co ²⁺)	%(Co ³⁺)	%(Fe ³⁺)	%(Fe ²⁺)
<i>10Co/SiO₂</i>	33	67	-	-
<i>7.5Co-2.5Fe/SiO₂</i>	4	96	75	25
<i>5Co-5Fe/SiO₂</i>	22	78	79	21
<i>2.5Co-7.5Fe/SiO₂</i>	56	44	47	53
<i>10Fe/SiO₂</i>	-	-	81	19

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des quantifications des différentes espèces ioniques en surface des catalyseurs supportés sur silice.

Une répartition de 33% de Co²⁺ et de 67% de Co³⁺ est observée pour le matériau monométallique de cobalt, concordant à la répartition théorique respective 1/3 et 2/3 en Co²⁺ et Co³⁺ de l'espèce Co₃O₄. Aucun excès de Co²⁺ n'est observé par rapport à la stœchiométrie, contrairement à ce qui a été obtenu avec le support alumine.

L'homologue monométallique de fer expose une grande majorité de Fe³⁺ signifiant la présence de l'espèce Fe₂O₃, alors qu'une majorité de Fe²⁺ a été obtenu sur le support alumine.

Pour les catalyseurs bimétalliques l'ion Co³⁺ est majoritaire par rapport à Co²⁺ mais dans un rapport non équivalent à 3/2. Cette prépondérance est nettement plus marquée avec un taux de 96% pour le catalyseur contenant 7,5% de cobalt. Un seul solide ne révèle pas de tendance bien définie de prédominance et reste partagé, il s'agit du matériau contenant 2,5% de cobalt qui présente 56% de Co²⁺ et 44% de Co³⁺. Dans un scénario semblable, les matériaux catalytiques mixtes montrent une prééminence pour l'ion Fe³⁺, mais également moins marqué pour le catalyseur chargé à 2,5% en cobalt qui enregistre un répartition de 47% de Fe²⁺ et 53% de Fe³⁺.

De manière générale, les catalyseurs bimétalliques possèdent toujours plus de Co³⁺ en surface par rapport à ce qui est vu en bulk. De la même façon, la proportion de Fe²⁺ en surface est supérieure aux proportions estimées en analyse massique.

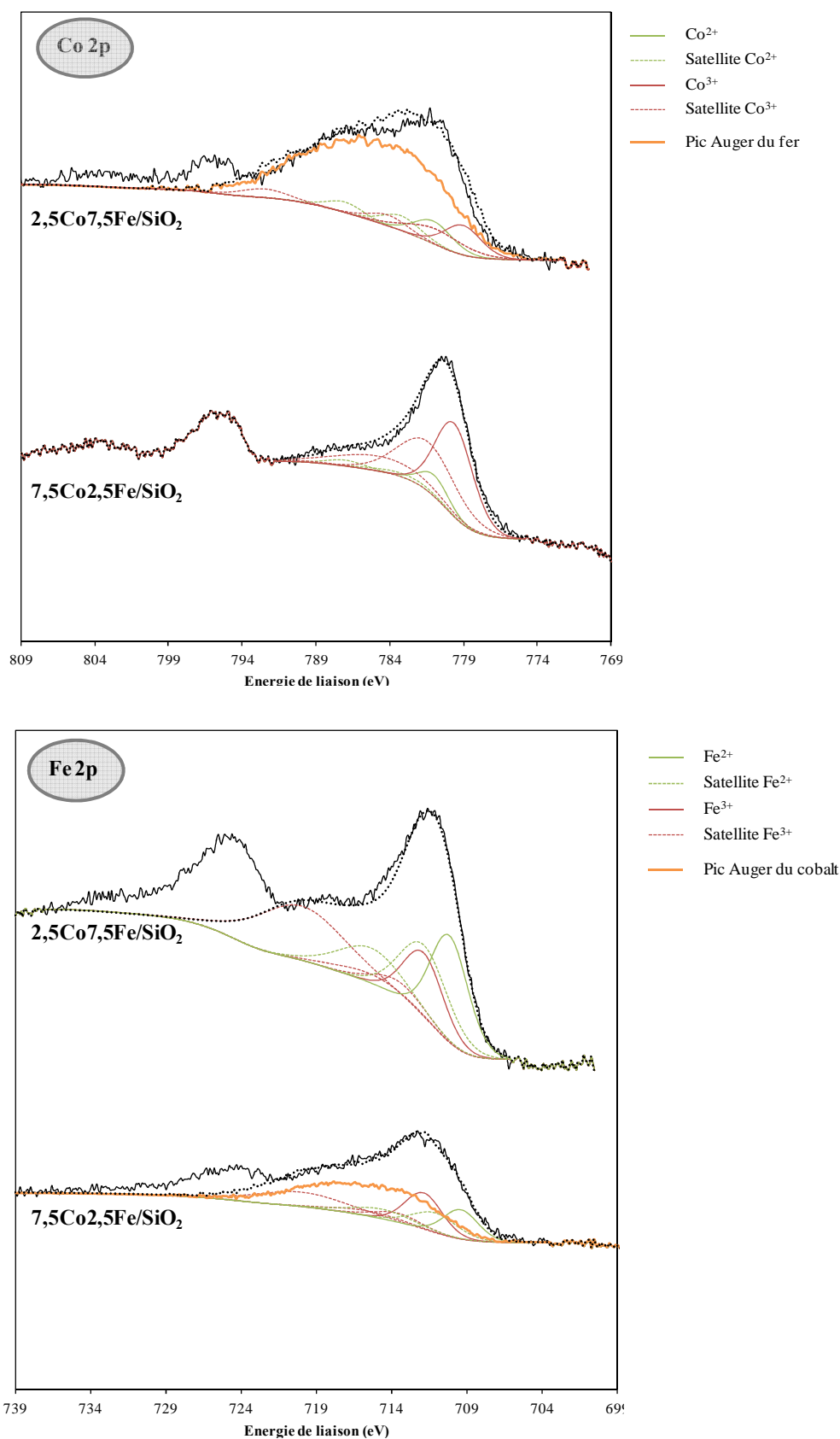


Figure 15: Spectres XPS du cobalt 2p et du fer 2p des échantillons 2,5Co7,5Fe/SiO₂ et 7,5Co2,5Fe/SiO₂

II.3. Dispersion des oxydes métalliques sur silice

L'étude de la répartition des phases oxydes s'inscrit dans la continuité de l'étude menée sur l'identification des phases au sein des catalyseurs calcinés. Cet approfondissement inclut la réalisation de l'estimation des tailles de particules des espèces oxydes majoritaires.

II.3.1 Répartition des espèces oxydées en surface

L'ensemble des paramètres nécessaires au calcul de dispersion sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau 17).

Catalyseurs	Rapport I(Co2p)/I(Si2p) XPS	Rapport I(Fe2p)/I(Si2p) XPS	n(Co/Fe)/n(Si) monocouche	n(Co/Fe)/n(Si) XPS	Dispersion(%) (Co/Fe)
10Co/SiO ₂	0,3	-	0,12 / -	0,01 / -	8 / -
7.5Co-2.5Fe/SiO ₂	1,7	0,3	0,09 / 0,03	0,01/0,02	11/51
5Co-5Fe/SiO ₂	0,1	0,3	0,06 / 0,06	0,01/0,02	17/33
2.5Co-7.5Fe/SiO ₂	0,2	0,4	0,03 / 0,09	0,01/0,03	30/27
10Fe/SiO ₂	-	0,4	- / 0,13	- / 0,02	- / 15

D = Dispersion calculée par le ratio n(Co ou Fe)/n(Si) dépendant des données XPS par le même ratio correspondant à la monocouche

Tableau 17 : Tableau exprimant les rapports de données d'intensité lues en XPS, les rapports de quantité de matière lues en XPS et à la monocouche, ainsi que la dispersion des particules de cobalt et de fer.

Les catalyseurs monométalliques illustrent un rapport $n_{\text{métal}}/n_{\text{Si}}$ très inférieur à celui calculé à la monocouche. Ce rapport à la monocouche croît en fonction de l'augmentation de la quantité de métal. Le rapport lu en XPS est quand à lui identique pour les catalyseurs monométalliques et pour les matériaux mixtes quelque soit l'espèce fer ou cobalt étudiée.

Le fer semble être mieux dispersé en surface que le cobalt. Les meilleures dispersions pour le cobalt et le fer sont obtenues respectivement pour les matériaux 2,5Co7,5Fe/SiO₂ et 7,5Co2,5Fe/SiO₂. La présence d'une très petite quantité de cobalt (parallèlement à une diminution du fer) engendre une meilleure dispersion du fer à l'image des échantillons de 10%Fe et 7,5%Fe qui se démarquent par des dispersions respectives de l'ordre de 15% et 27% (figure 16).

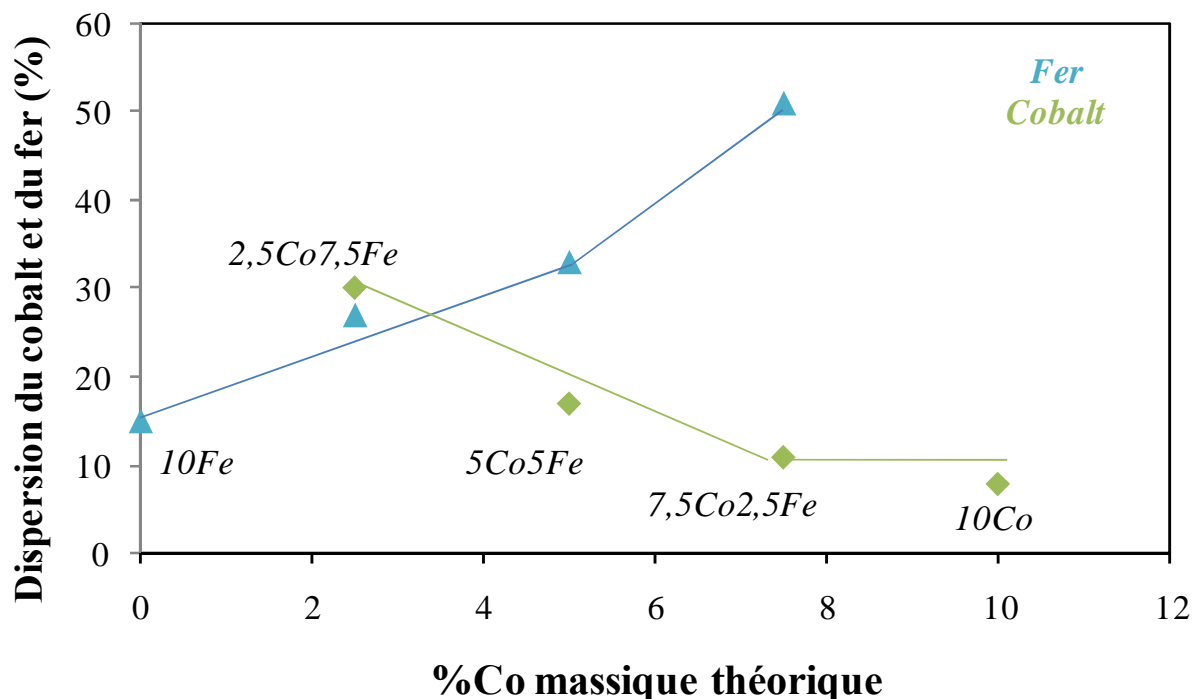


Figure 16 : Dispersion du cobalt et du fer en fonction du pourcentage massique en cobalt.

Comme attendue, la dispersion du cobalt et du fer diminue avec l'augmentation respective du pourcentage de cobalt et de fer dans les solides.

II.3.2 Tailles des cristallites oxydes

Une estimation de la taille des cristallites de Co_3O_4 et de Fe_2O_3 a été réalisée à l'aide des techniques de diffraction de rayons X et de spectroscopie XPS.

Catalyseurs	Tailles des Cristallites de Co_3O_4 / Fe_2O_3 mesurées par XRD (nm)	Tailles des Cristallites de Co_3O_4 / Fe_2O_3 mesurées par XPS (nm)
10Co/SiO ₂	16,9	17
7,5Co-2,5Fe/SiO ₂	n.d	14/ 4
5Co-5Fe/SiO ₂	n.d	27 / 9
2,5Co-7,5Fe/SiO ₂	n.d	8 / 9
10Fe/SiO ₂	< 8	4

Tableau 18 : Estimation de la tailles des cristallites au sein des catalyseurs silicique par la méthode de Scherrer^[13] et celle de Kherkhof et Moulijn^[14]

De nombreuses tailles ne peuvent être déterminées en DRX au vu de la platitude des diffractogrammes qui entraîne une largeur de pic trop importante et ce de façon amplifiée sur les matériaux mixtes. Les deux techniques utilisées montrent néanmoins une concordance pour les catalyseurs monométalliques.

Le fer est toujours mieux dispersé que le cobalt, excepté pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ qui présente une dispersion du cobalt et du fer similaire. De ces observations résulte une taille de cristallite plus grande pour le cobalt que pour le fer, excepté une fois de plus pour le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}$ qui présente des tailles similaires des cristallites.

Le tableau 18 montre que les cristallites de fer Fe_2O_3 sont très petites. De ces faibles tailles de particules, résulte une erreur considérable induite par le calcul qu'il faut admettre. Néanmoins, le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ semble présenter une taille de cristallite Co_3O_4 trop importante au vu du reste du lot.

II.4 Conclusion intermédiaire

Les caractérisations DRX effectuées sur les catalyseurs supportés sur silice après calcination, ont montré la présence des espèces Co_3O_4 et Fe_2O_3 sur l'ensemble des catalyseurs. Néanmoins, les pics restent larges et les diffractogrammes sont bruités.

Les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, montrent une répartition de phases différente des autres catalyseurs. En effet, la décomposition spectrale des spectres d'absorption XANES a montré que le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ présente une prédominance en Co^{2+} et en une espèce spinelle telle que Fe_3O_4 . Les analyses de surface ont quant à elle décrites un déplacement d'énergie de liaison du cobalt 2p vers les plus hautes énergies affirmant la présence massive de Co^{2+} . Ce phénomène est alors confirmé par la quantification de la décomposition spectrale du spectre du cobalt 2p. Quelque peu différent, le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ présente lui aussi les caractéristiques de la présence de Co^{2+} et d'une espèce telle que Fe_3O_4 tant d'un point de vue massif qu'en surface, mais de façon minoritaire contrairement au catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. Les analyses EXAFS ont permis de confirmer que le matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ possède un voisinage chimique différent des autres catalyseurs supportés sur silice.

L'étude de la dispersion des phases oxydes semble montrer que le fer est mieux dispersé que le cobalt en surface. De plus, il est remarquable que les rapports de quantités de matière $n_{\text{métal}}/n_{\text{Si}}$ sont très faibles, traduisant sans doute une inclusion des phases dans les pores de la silice et laissant paraître une faible quantité de phases présente en surface. On peut noter que la dispersion du métal augmente (avec une diminution de taille de cristallite) quand la teneur en métal diminue.

III. Discussion sur la germination des phases oxydes sur les supports alumine et silice

Nous avons étudié le comportement après calcination de catalyseurs préparés avec différents rapport Co/Fe. Une étude du support a également été réalisée en préparant des catalyseurs supportés sur alumine et leurs homologues supportés sur silice. Nos matériaux catalytiques ont été préparés par co-imprégnation des précurseurs métalliques de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Les matériaux synthétisés notés $x\text{Co}y\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou SiO_2 ont été réalisés avec x et y variant de 0 à 10%, la teneur totale en métal étant toujours égale à 10% en masse. L'étude d'identification de la nature des phases oxydes présentes sur ces catalyseurs après calcination ainsi que l'analyse de dispersion de ces espèces en surface, sont des étapes indispensables à la compréhension de la genèse des phases actives. Pour cela, la mise en œuvre de techniques de caractérisation *ex-situ* de surface ou de masse sur ces matériaux, permet d'approfondir nos recherches d'identification de phases oxydes présentes au sein des matériaux après calcination.

III.1 Les catalyseurs monométalliques Co,Fe/ Al_2O_3 , SiO_2

Les caractérisations des phases présentes après calcination au sein des catalyseurs monométalliques constituent pour notre étude des références importantes sur lesquelles nous pourrions nous appuyer quant à l'interprétation des caractérisations physico-chimiques des matériaux mixtes.

Les analyses de diffraction de rayons X ont permis de montrer que les catalyseurs monométalliques à base de Co sont constitués uniquement de la phase Co_3O_4 quelque soit le support employé. Cette phase est décrite par la présence de pics caractéristiques positionnés aux angles $36,8^\circ$, $65,2^\circ$ sur les diffractogrammes DRX. Cette présence exclusive de la phase Co_3O_4 au sein des matériaux de ce type a également été confirmée par les analyses XANES

sur silice et alumine. La quantification de surface du catalyseur 10Co/SiO₂ montre une répartition de surface identique à celle du bulk. En effet, la décomposition spectrale du Co2p révèle une distribution de 67% de Co³⁺ et 33% de Co²⁺, ces valeurs étant en parfaite adéquation avec les valeurs théoriques de répartition du spinelle Co₃O₄ estimée à 2/3 de Co³⁺ et 1/3 de Co²⁺ [11]. Pour le matériau 10Co/Al₂O₃, un excès d'ions Co²⁺ est observé en surface comparativement à la stœchiométrie Co₃O₄. Les grandes proportions en ions Co²⁺ peuvent être attribuées à des ions Co²⁺ en interaction avec le support, c'est à dire à la formation d'aluminate de cobalt. Certaines études menées sur les supports alumine ont montré que la migration d'un ion Co²⁺ à l'intérieur de la matrice Al₂O₃ est souvent observée [26-28], contrairement à ce qui est observé sur silice.

Par DRX et XANES, les catalyseurs monométalliques à base de fer ont montré la présence majoritaire de l'espèce Fe₂O₃. Avec le catalyseur 10Fe/SiO₂, des ions Fe²⁺ sont présents en plus de l'espèce Fe₂O₃. Les catalyseurs monométalliques de fer montrent une distribution des ions Fe³⁺ et Fe²⁺ différente en surface comparée à l'analyse massique, surtout pour le catalyseur monométallique supporté sur alumine. En effet, des disparités en fonction des supports sont mises en avant lors de la quantification de surface des espèces ioniques Fe²⁺ et Fe³⁺ après décomposition spectrale. Si le catalyseur monométallique 10Fe/SiO₂ décrit une composition bien majoritaire en Fe³⁺ (81%) comme en bulk, cette observation n'est pas valable sur alumine, où l'on remarque un pourcentage important en Fe²⁺ de 69% en surface. La présence massive de Fe²⁺ pour les matériaux supportés sur alumine, n'a pas été observée par décomposition XANES mais uniquement en surface. La présence d'une forte proportion de Fe²⁺, peut également traduire une interaction entre le fer et le support. Haijun Wan^[17,18] a notamment montré dans ses travaux la forte interaction possible entre le fer et Al₂O₃ dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch. Globalement, la quantité de Fe²⁺ et Co²⁺ en surface est toujours plus faible sur silice que sur alumine.

Les analyses de surface entreprises nous ont permis de mener une étude de dispersion de ces phases au sein des matériaux. Les résultats ont montré que pour les catalyseurs monométalliques, le fer était toujours mieux dispersé que le cobalt, mais que les matériaux supportés sur silice étaient de manière générale, moins bien dispersés que sur alumine quelque soit le métal engagé. De plus, les ratios $n_{\text{Co}}/n_{\text{support}}$ et $n_{\text{Fe}}/n_{\text{support}}$ déterminés par XPS ont permis l'obtention d'informations concernant la taille des particules [18][19]. En effet, de façon attendue comparativement aux résultats recueillis en DRX, les particules de fer semblent être plus petites que les particules de cobalt quelque soit le support employé. Cependant il est

notable, que pour les catalyseurs monométalliques, les particules de cobalt formées sur silice sont plus grosses que sur alumine. La taille des cristallites de Co_3O_4 calculées pour notre catalyseur $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 11 nm. Cette valeur est en accord avec la taille de particule de 17 nm décrite par Sara Lögdberg^[15] pour un matériau semblable.

III.2 Les catalyseurs bimétalliques $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2

L'étude des matériaux monométalliques constitue donc un point de repère essentiel quant à la compréhension des caractéristiques des matériaux mixtes.

Les analyses de diffraction de rayon X ont permis de montrer que la majorité des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine et silice présentaient les pics caractéristiques des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 . Les diffractogrammes obtenus sur silice restent très difficilement interprétables comparativement à ceux sur alumine pour cause de bruit de fond considérable. Néanmoins, la présence des deux phases semble être confirmée. L'ensemble des échantillons décrit une largeur des pics caractéristiques de Fe_2O_3 importante, traduisant ainsi une grande dispersion de cette phase sur l'ensemble des catalyseurs mixtes comme pour les matériaux monométalliques.

Des analyses structurales locales XANES au seuil du cobalt et du fer ont permis de montrer que les matériaux mixtes $5\text{Co}5\text{Fe}$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}$ présentent une distribution d'ions Co^{2+} et Co^{3+} se rapprochant du spinelle Co_3O_4 et une majorité de Fe^{3+} représentative de la phase Fe_2O_3 , quelque soit le support, confirmant dans l'ensemble les données DRX recueillies. Seule une faible quantité de Fe^{2+} est observée sur l'échantillon $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ en bulk. Les quantifications de surface sur les deux supports, montrent également la présence des espèces Co^{3+} et Co^{2+} (Co^{3+} restant souvent majoritaire) et celle de l'espèce Fe^{3+} .

Il est néanmoins notable que, globalement et quelque soit le support employé pour $5\text{Co}5\text{Fe}$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}$, les analyses de surface décrivent une proportion plus élevée en Fe^{2+} comparativement au bulk, contrairement au Co^{2+} qui s'avère moins important en surface qu'en analyse massique.

Sur l'ensemble de l'étude des catalyseurs mixtes, un échantillon révèle une particularité notable, il s'agit du solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ce dernier ne présente pas clairement de pics de diffraction caractéristiques de la phase Co_3O_4 . En effet, seul ce solide présente un épaulement

caractéristique de présence de Co^{2+} sur son spectre XANES au seuil du cobalt. Une simulation de décomposition spectrale des spectres d'absorption de rayon X entreprise, a montré que ce matériau est essentiellement composé de Co^{2+} et contient environ 20% de Fe^{2+} , contrairement aux autres catalyseurs qui eux restent principalement composés des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 , corrélant ainsi les données DRX. Notre matériau particulier semble donc être constitué d'une espèce fer de type spinelle Fe_3O_4 . Une telle particularité est également révélée lors de la décomposition pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ (90% Co^{2+} et 20% Fe^{2+}), mais ceci de façon moins prononcée. La présence de Co^{2+} a été comparée à divers spectres de référence comportant une majorité de Co^{2+} , tels que les aluminates ou encore l'oxyde de cobalt CoO [2]. Aucune de ces références ne répond à la particularité observée sur notre catalyseur supporté sur alumine. Face à la présence de ces deux entités de cobalt et de fer, nous pouvons émettre une hypothèse. Ces phénomènes poussent à envisager la présence d'oxydes mixtes Co-Fe au sein du catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ notamment. De nombreuses études scientifiques furent publiées sur le sujet des oxydes mixtes fer-cobalt possibles [21,22]. Grâce à ces études, nous avons pu tenter de déterminer l'oxyde mixte possiblement formé au sein de notre matériau. L'oxyde de fer Fe_3O_4 est une structure spinelle [23] de formule AB_2O_4 de symétrie cubique. Elle est construite à partir d'arrangement cubique compact d'ions oxygènes à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (sites B) et tétraédriques (sites A). Cet oxyde de fer peut donc être noté $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Notre hypothèse repose sur le remplacement d'un ion Fe^{2+} en site B du spinelle par l'ion Co^{2+} , créant ainsi un oxyde mixte cobalt-fer CoFe_2O_4 . Cette substitution en site octaédrique créant une ferrite de cobalt fut également mise en avant par Tseung et Blasse [24,25]. Les travaux de Wang [20], ont montré la possibilité de formation d'un tel oxyde mixte en présence de Fe_3O_4 et de Co^{2+} dans le but d'optimiser les performances de la synthèse d'ammoniaque. Notre hypothèse semble donc être étayée par certains travaux de la littérature. Cependant, aucune trace d'oxyde mixte de ce type n'a pu être détectée sur les diffractogrammes. En effet, les pics de diffraction des oxydes mixtes du type CoFe_2O_4 apparaissent aux mêmes angles de diffraction que l'entité Fe_3O_4 . De plus, les spinelles enrichis en cobalt de type Co_2FeO_4 possèdent des pics de diffraction à des angles supérieurs de 1° en comparaison aux spinelles enrichis en fer de type CoFe_2O_4 [29,30] et 1° inférieurs aux spinelles de type Co_3O_4 [30], ce qui rend la détection de ces espèces très complexe. Les données EXAFS des modules de transformées de Fourier du cobalt montrent que les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ont un voisinage chimique différent du reste des échantillons mixtes qui ne coïncide pas avec la phase Co_3O_4 du cobalt.

Les analyses de surface corroborent parfaitement les caractéristiques développées précédemment pour ces deux catalyseurs. Pour les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ un déplacement de l'énergie de liaison du cobalt vers les plus grandes énergies est obtenu. En effet, ces derniers relatent des pourcentages majoritaires pour l'ion Co^{2+} continuant ainsi d'étayer les affirmations précédentes. Cependant, pour le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, une quantité de Co^{3+} apparaît en surface, et pour le matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ cette quantité, déjà présente en faible quantité en bulk, augmente en surface. Pour les deux solides, la quantité de Fe^{2+} augmente en surface comparativement à l'analyse massique.

L'étude de la dispersion des différentes phases au sein des catalyseurs bimétalliques conduit à montrer que le fer, comme pour les matériaux monométalliques, est toujours mieux dispersé que le cobalt quelque soit le support utilisé. De plus, les petites quantités de cobalt permettent d'augmenter la dispersion du fer sur silice et sur alumine. De manière générale, les catalyseurs monométalliques et bimétalliques sont mieux dispersés sur alumine que sur silice, expliquant ainsi les faibles tailles de cristallites calculées sur alumine.

Globalement, bien que certains catalyseurs montrent des caractéristiques semblables aux matériaux monométalliques, nous avons pu montrer que les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ semblaient présenter des caractères spécifiques après calcination, avec la formation vraisemblable d'un oxyde mixte CoFe de type CoFe_2O_4 .

CONCLUSION

Les techniques de caractérisations présentées précédemment permettent de mieux comprendre la germination des phases oxydes des catalyseurs après calcination. Les résultats obtenus à partir de ces différentes techniques ont été couplés afin de valider les interprétations qui ont été formulées. Les matériaux monométalliques sont principalement constitués des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 aussi bien sur le catalyseur massique qu'en surface.

A partir des résultats de caractérisation des matériaux monométalliques pris comme référence, nous avons pu décrire le caractère des catalyseurs bimétalliques. Les catalyseurs mixtes 5Co5Fe et 7,5Co2,5Fe présentent quelque soit le support employé, plus de Fe^{2+} mais moins de Co^{2+} en surface qu'en bulk. Cependant, le seul type de catalyseur qui requiert une attention particulière est le solide 2,5Co7,5Fe supportés sur silice et alumine. Notamment sur alumine, ce catalyseur présente un spectre XANES caractéristique de la présence massive de Co^{2+} . La comparaison de ce spectre à de multiple référence d'aluminate, a montré que ces ions Co^{2+} n'étaient pas caractéristiques de la présence d'aluminates de cobalt. Les quantifications de surface et massique, révèlent pour ce type de catalyseur, une majorité d'ions Co^{2+} . Ces particularités semblent pouvoir être reliées à la présence d'un oxyde mixte CoFe de type CoFe_2O_4 pour lequel l'ion Co^{2+} , se révélant très caractéristique au cours des analyses, est incorporé à une maille Fe_3O_4 par substitution d'un ion Fe^{2+} . La présence d'un tel type d'oxyde mixte ne peut être exclue pour le catalyseur 5Co5Fe/ Al_2O_3 qui semble montrer des coordinations des ions cobalt différent de celles attendues pour Co_3O_4 et proches de celles recueillies pour les catalyseurs 2,5Co7,5Fe.

L'étude de dispersion des phases présente une meilleure dispersion du fer comparativement au cobalt quelque soit le support employé. De plus, il s'avère pour l'ensemble des catalyseurs que la dispersion est plus marquée sur alumine que sur silice.

REFERENCE

- [1] M.E. Dry, *Catal. Today*. 71 (2002), 227.
- [2] A.M. Saib, A. Borgna, J. Van de Loosdrecht, J.P. Van Berge, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A*. 312 (2006), 12.
- [3] R.W.G. Wyckoff « *Crystal structures* », Edition Interscience (1960).
- [4] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997), 16.
- [5] T.J. Chung, C.R. Bundle, D.W. Rice, *Surf. Sci.* 59 (1976), 413.
- [6] J.P. Bonnelle, J. Grimblot, A. D'huysser, *J. Elect. Spec.* 7 (1975), 151.
- [7] M. Oku, Y. Sato, *Appl. Sur. Sci.* 55 (1992), 37.
- [8] J.G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell, *Appl. Surf. Sci.* 165 (2000), 70.
- [9] V. Jimenez, A. Fernandez, J. Espinos, A. Gonzales-Elipe, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 71 (1995), 61.
- [10] D.G. Catsner, P.R. Watson, I.Y. Chan, *J. Phys. Chem.* 94 (1989), 3188.
- [11] K. Onata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada, *Appl. Catal. A*. 146 (1996), 255.
- [12] T. Yamashita, P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008), 2441.
- [13] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, London, (1978).
- [14] F.P.J. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 83 (1979), 1612.
- [15] X. Ma, Q. Sun, F. Cao, W. Ying, D. Fang, *J. Nat. Gas. Chem.* 15 (2006), 335.
- [16] S. Lögdberg, D. Tristantini, O. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järas, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Appl. Catal. B. Env.* 89 (2009), 167.
- [17] H.J. Wan, B.S. Wu, C.H. Zhang, H.W. Xiang, Y.W. Li, B.F. Xu, F. Yi, *Cat. Com.* 8 (2007), 1538.
- [18] H.J. Wan, B.S. Wu, X. An, T.Z. Li, Z.C. Tao, H.W. Xiang, Y.W. Li, *J. Nat. Gas. Chem.* 16 (2007), 130.
- [19] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007), 1692.
- [20] F.P.J. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 83 (1979), 1612.
- [21] W.X. Wang, H.Q. Zhao, B.S. Du, J.M. Wen, F. Li, D.M. Wang, *Appl. Catal. A*. 122 (1995), 5.
- [22] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Estournes, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, *Appl. Catal. A*. 300 (2006), 170.
- [23] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, *J. Am. Ceramic. So.* 82 (1999), 3279.
- [24] A.C.C. Tseung, J.R. Goldstein, *J. Mat. Sci.* 7 (1972), 1383.

- [25] G. Blasse, Philips Research Reports, 18 (1963) 383.
- [26] R.L. Chin, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 86 (1982), 360.
- [27] C. Marcilly, Oil and Gas Science and Technologie, Rev IFP 39 (2) (1984) 189.
- [28] C. Zhenxing « Maitrise de la taille des particules métalliques dans les catalyseurs Ni/SiO₂ – Préparation en deux étapes de germination et croissance. Préparation à base de complexes nickel éthylène diamine », thèse de doctorat (1992) UPMC.
- [29] E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournes, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, Appl. Catal. A. 300 (2006), 170.
- [30] M. Del Arco, R. Trujillano, V. Rives, J. Mater. Chem. 8 (1998), 761.

CHAPITRE IV

Genèse des phases actives sur supports alumine et silice

SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE IV

Introduction	137
I Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur alumine	138
I.1 Nature des phases	138
I.1.1 Analyse massique des catalyseurs	138
I.1.1.1 Profil de réduction des catalyseurs en température programmée	138
I.1.1.2 Etude de la formation des espèces métalliques par mesures magnétiques	140
I.1.1.3 Evolution des espèces au cours de la réduction par DRX	142
I.1.2 Analyse de surface	145
I.1.2.1 Les catalyseurs monométalliques	145
I.1.2.2 Les catalyseurs bimétalliques	147
I.2 Test catalytique en réacteur	151
I.2.1 Test catalytique FT classique ($H_2/CO = 2$)	151
I.2.2 Test catalytique FT pour le biomasse ($H_2/CO = 1$)	153
I.2.3 Variation du paramètre de température de réaction	156
II Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur silice	157
II.1 Nature des phases	157
II.1.1 Analyse massique des catalyseurs	157
II.1.1.1 Profil de réduction des catalyseurs en température programmée	157
II.1.1.2 Etude de la formation des espèces métalliques par mesures magnétiques	160
II.1.1.3 Evolution des espèces au cours de la réduction par DRX	161
II.1.2 Analyse de surface	162
II.1.2.1 Les catalyseurs monométalliques	162
II.1.2.2 Les catalyseurs bimétalliques	164
II.2 Test catalytique en réacteur	168
II.2.1 Test catalytique FT classique ($H_2/CO = 2$)	168
II.2.2 Test catalytique FT pour le biomasse ($H_2/CO = 1$)	168
III Impact de l'ajout d'un agent promoteur	169
III.1 Choix du promoteur	169
III.2 Nature des espèces oxydes	170
III.3 Réductibilité des catalyseurs promus	172
III.3.1 Les catalyseurs monométalliques	172
III.3.2 Les catalyseurs bimétalliques	177
III.4 Apport de la promotion	178

IV Discussion des principaux résultats, genèse des phases actives sur les deux Supports	178
IV.1 Décomposition des oxydes en phases actives et réductibilité	178
IV.1.1 Les espèces actives pour les catalyseurs Fischer-Tropsch au sein des matériaux monométalliques	179
IV.1.2 Les espèces actives pour les catalyseurs Fischer-Tropsch au sein des matériaux bimétalliques	183
IV.2 Corrélations rencontrées entre résultats de caractérisations et performances catalytiques en synthèse Fischer-Tropsch.	186
IV.2.1 Les catalyseurs monométalliques	186
IV.2.1.1 $H_2/CO = 2$, $P = 20$ bar	186
IV.2.1.2 $H_2/CO = 1$, $P = 20$ bar	187
IV.2.2 Les catalyseurs bimétalliques	188
Conclusion	191

Introduction

L'activation des catalyseurs Fischer-Tropsch est régie par deux étapes essentielles :

- ✓ Le prétraitement réducteur, qui permet l'obtention des phases actives pour la synthèse Fischer-Tropsch
- ✓ La mise en régime du catalyseur avant introduction du gaz de synthèse

Le but de ce chapitre est de mieux comprendre la genèse des phases actives des différents catalyseurs. Le chapitre précédent nous ayant permis de caractériser les phases oxydes, l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimique et spectroscopiques sera requise dans cette partie pour permettre la compréhension du passage de la phase oxyde à la phase active. Ces méthodes ont permis l'identification des différentes espèces au cours de la transformation, le suivi *in-situ* ou semi *in-situ* de la décomposition des espèces oxydes ainsi que l'évaluation de la réductibilité des catalyseurs.

Une évaluation des performances catalytiques argumentera une discussion sur la corrélation entre les caractérisations et le potentiel des différents matériaux en synthèse Fischer-Tropsch.

I. Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur alumine

Les catalyseurs oxydes calcinés supportés sur alumine subissent un traitement réducteur en amont du test catalytique. Cette réduction permet la genèse des phases actives nécessaire au bon déroulement du comportement catalytique. Les propriétés de réductibilité et réactivité sont en effet intimement liées.

I.1 Nature des phases

I.1.1 Analyse massique des catalyseurs

I.1.1.1 Profil de réduction en température programmée

La figure 1 présente le profil de réduction en température programmée (TPR) des catalyseurs monométalliques ainsi que du catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Le catalyseur monométallique de cobalt présente à 290°C un pic de consommation d'hydrogène caractéristique de la réduction de l'espèce Co_3O_4 en oxyde CoO ^[1]. Le large pic entre 350 et 700°C est représentatif de la réduction de CoO en cobalt métallique, mais aussi la réduction d'un type d'aluminate de cobalt noté $\text{Co}_{2x}\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. En effet, des phases non stœchiométriques d'aluminate sont également proposées dans la littérature à cette température ^[2]. Des ions Al^{3+} peuvent ainsi s'insérer dans la phase oxyde Co_3O_4 en substituant des ions Co^{3+} pour donner $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_4$ avec x compris entre 0 et 2. Néanmoins, les espèces du type $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_4$ qui seraient très riche en cobalt, peuvent également débiter leur réduction (passage par l'intermédiaire de l'espèce CoO) à des températures voisines à celle de Co_3O_4 et se réduisent ensuite en cobalt métallique à des températures comprises entre 400 et 800°C . Des décalages de pics de consommation peuvent donc être observés en fonction des conditions d'analyse et de la taille des particules de Co_3O_4 ^[1]. Le dernier pic de consommation à 915°C représente les espèces aluminates de cobalt les plus réfractaires à la réduction, de type $\text{Co}^{\text{II}}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{O}_{4-x}$. Ces attributions sont en accord avec les résultats présentés dans la littérature ^[1,4,7].

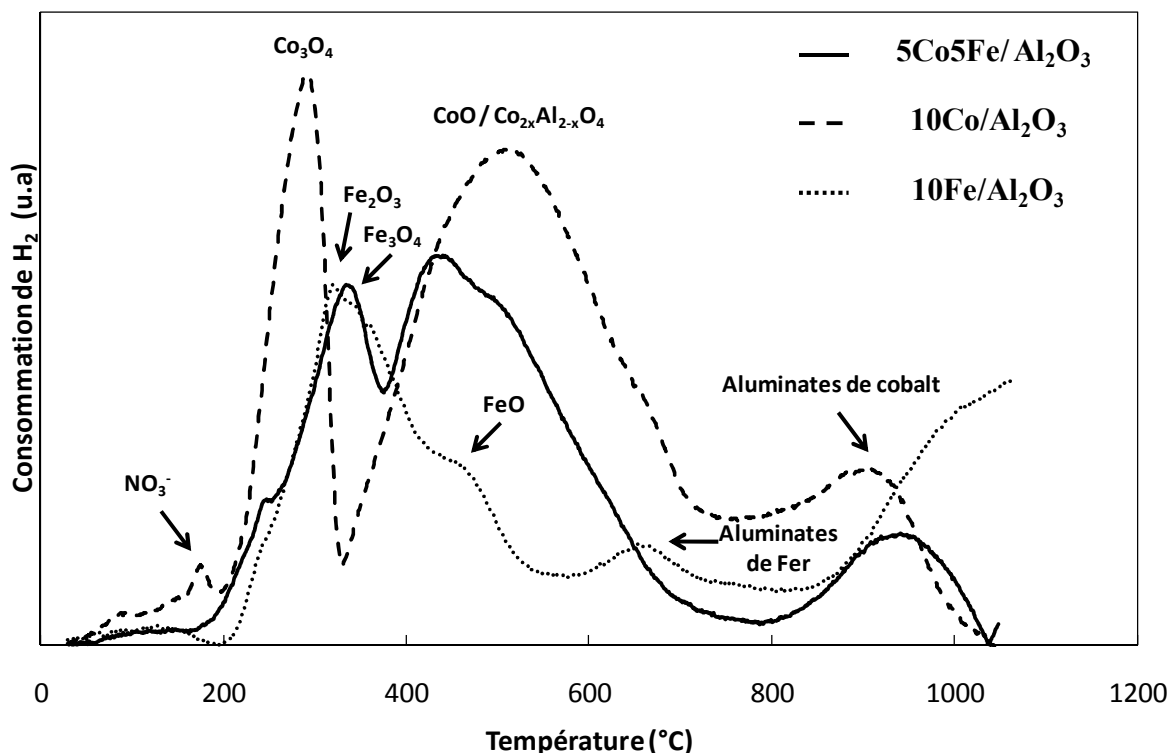


Figure 1 : Profils TPR des catalyseurs $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le catalyseur monométallique $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semble présenter des pics beaucoup moins marqués que son homologue au cobalt. Le premier pic de réduction (maximum à 320°C) représente la réduction de l'espèce oxydée Fe_2O_3 en Fe_3O_4 [8]. Ce pic est suivi d'un épaulement non loin à 350°C , qui montre la transformation de Fe_3O_4 en FeO . Un épaulement plus marqué aux alentours de 465°C est représentatif du passage de l'état oxyde FeO à l'espèce métallique Fe^0 [8]. Le dernier pic à 655°C représente comme dans le cas du cobalt, des aluminates de fer très réfractaires à la réduction.

Il est important de noter que la figure montre uniquement pour le catalyseur monométallique de cobalt, la présence à 180°C de nitrates résiduels après calcination [9]. Cependant, on ne peut exclure que l'épaulement visible sur les matériaux $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 220°C soit attribuable en partie à la présence de nitrate en plus de la réduction de l'espèce spinelle Co_3O_4 .

La figure suivante (Figure 2) présente les profils TPR des différents catalyseurs bimétalliques préparés sur alumine.

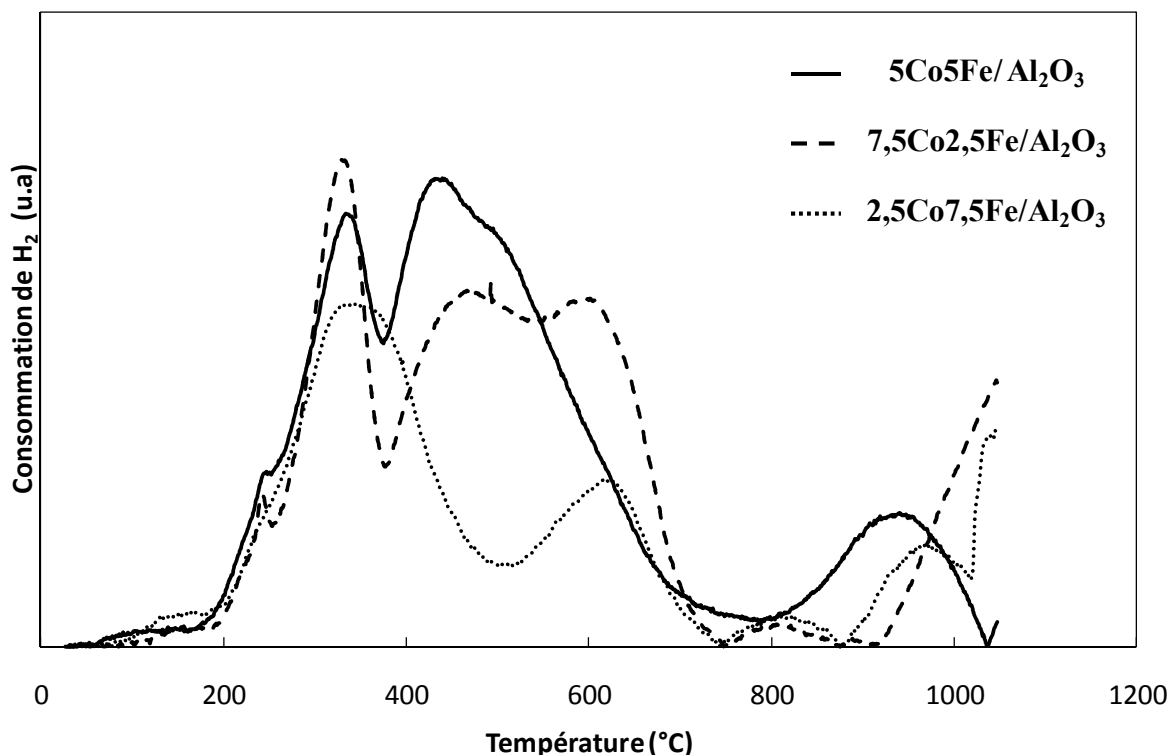


Figure 2: Profil TPR des catalyseurs $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ces profils montrent des allures de pics plus larges comparativement aux catalyseurs monométalliques. L'ensemble des catalyseurs mixtes présente des allures qui se rapprochent de celles des monométalliques, et ce en fonction des quantités respectives en cobalt et en fer contenues dans les matériaux. De plus, il est remarquable que les matériaux mixtes présentent à partir de 750°C environ la présence d'aluminates réfractaires à la réduction.

Pour plus d'information, des analyses de réduction réalisées en température programmée ont été entreprises par suivi d'aimantation.

I.1.1.2 Etude de la formation des espèces métalliques par mesures magnétiques

L'aimantation « in-situ » renseigne précisément sur l'attribution des pics de consommation d'hydrogène des diagrammes de réduction en température programmée. En effet, le dispositif de mesure magnétique est couplé à un appareil de mesure TPR. L'aimantation de l'échantillon, dans le cas par exemple du cobalt, est synonyme de formation de cobalt métallique. La figure 3 montre le résultat de la mesure d'aimantation couplée au système TPR.

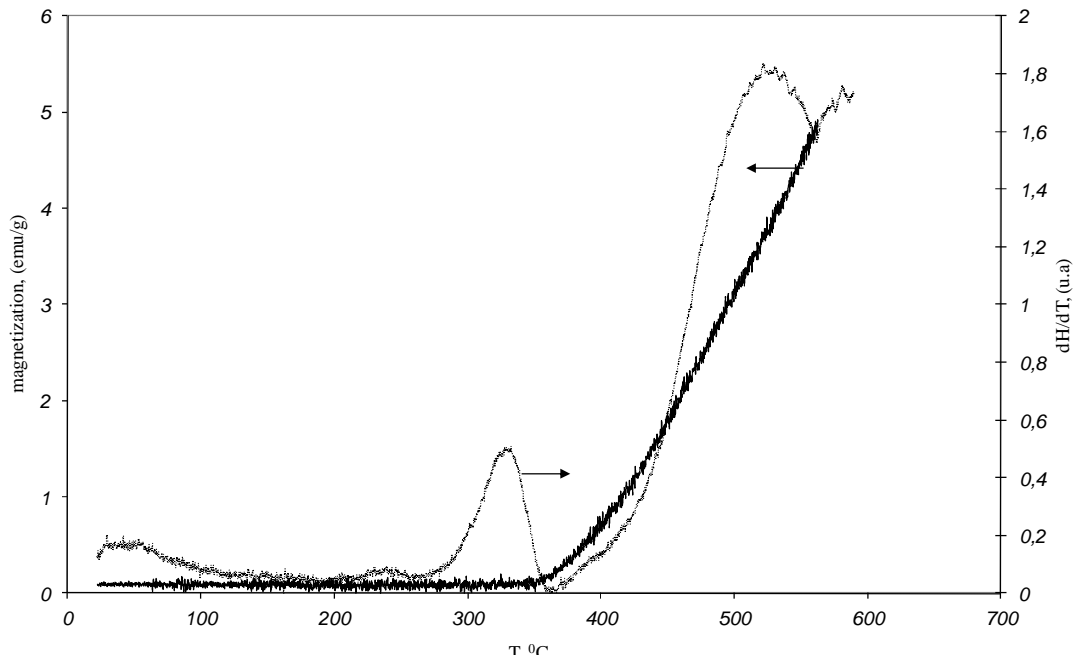


Figure 3 : Diagramme TPR et courbe d'aimantation du catalyseur monométallique $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A basse température ($\leq 350^\circ\text{C}$), aucune aimantation n'est observable, donc aucune particule métallique n'est formée. Cependant, le profil TPR à basse température montre la réduction de l'espèce Co_3O_4 en CoO entre 290°C et 370°C . La phase métallique apparaît sur la courbe d'aimantation à partir de 370°C , conformément aux observations faites sur le profil TPR présenté précédemment. La figure 4 regroupe les aimantations mesurées pour chacun des échantillons.

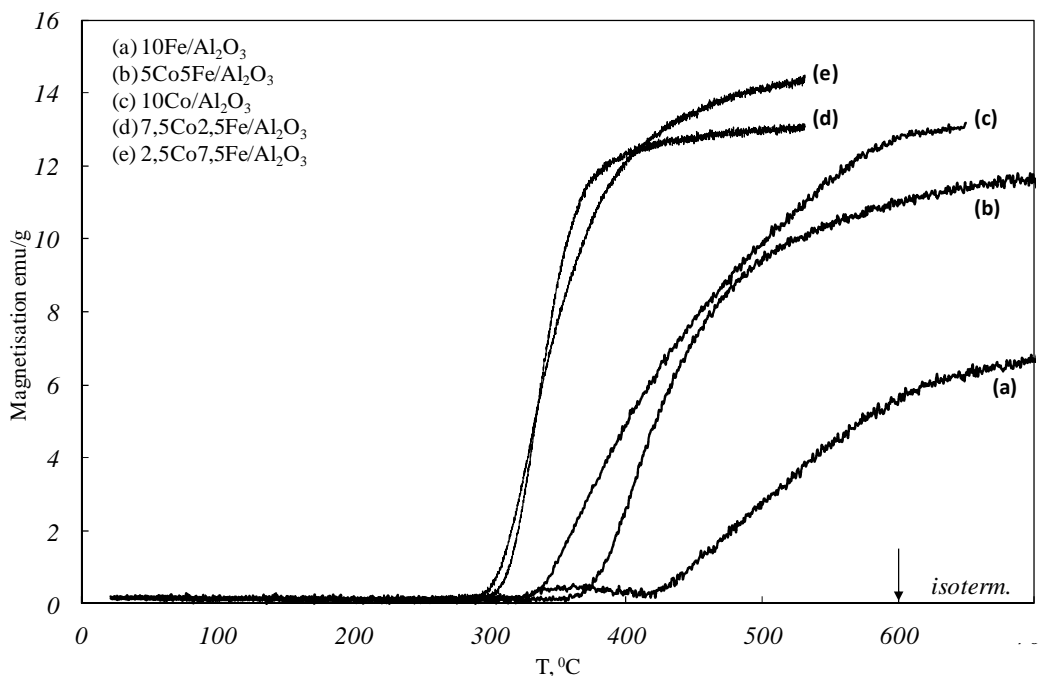


Figure 4 : Courbes d'aimantation des catalyseurs supportés sur alumine

Le catalyseur monométallique $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente deux aimantations. La première aimantation très faible aux environs de 350°C est caractéristique de la formation de l'espèce Fe_3O_4 . L'oxyde Fe_3O_4 est une espèce magnétique contrairement à Fe_2O_3 ou encore FeO . En effet, cet oxyde Fe_3O_4 est une espèce ferrimagnétique. La seconde aimantation débutant à 420°C , est représentative de la formation de fer métallique.

Les matériaux mixtes présentent une seule aimantation. Cette aimantation mesurée est relative à la formation d'un mélange de particules métalliques de fer et cobalt. Cependant, aucune aimantation relative à la formation de l'espèce Fe_3O_4 n'est observée pour les solides mixtes. Pour les matériaux mixtes $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ l'aimantation démarre à plus basses températures (291 et 303°C) que pour les autres échantillons. Le catalyseur monométallique de fer est le solide dont la magnétisation a lieu à la plus haute température (416°C). Le matériau mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ se situe quant à lui, entre les catalyseurs monométalliques.

I.1.1.3 Evolution des espèces au cours de la réduction par DRX

Afin de se trouver au plus proche des conditions de réduction du test catalytique, des caractérisations *semi in-situ* ont été entreprises sur les échantillons. Cependant, il est important de noter que les analyses DRX ont été réalisées sous un flux d'hydrogène à 3% en montée de température. Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons dans un premier temps aux matériaux monométalliques puis dans un second aux matériaux bimétalliques.

Les analyses DRX réalisées sous flux d'hydrogène en montée de température peuvent permettre de suivre l'évolution des phases. Les figures 5 et 6 représentent les diffractogrammes mesurés à chaque température (tous les 25°C) pour les échantillons monométalliques $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pour le catalyseur $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, l'évolution des diffractogrammes en fonction de la montée en température illustre la transformation de l'espèce Co_3O_4 . Les pics caractéristiques de Co_3O_4 aux angles $31,6^\circ$, $36,6^\circ$ et $59,4^\circ$ disparaissent à la température de 250°C au profit de l'apparition des pics de l'espèce oxyde CoO aux angles $42,2^\circ$ et $61,4^\circ$. Ces observations sont en accord avec celles faites précédemment pour les profils TPR pour lesquels l'espèce Co_3O_4 était réduite en CoO à partir de 290°C . A 400°C , l'espèce spinelle Co_3O_4 ne semble plus être visible.

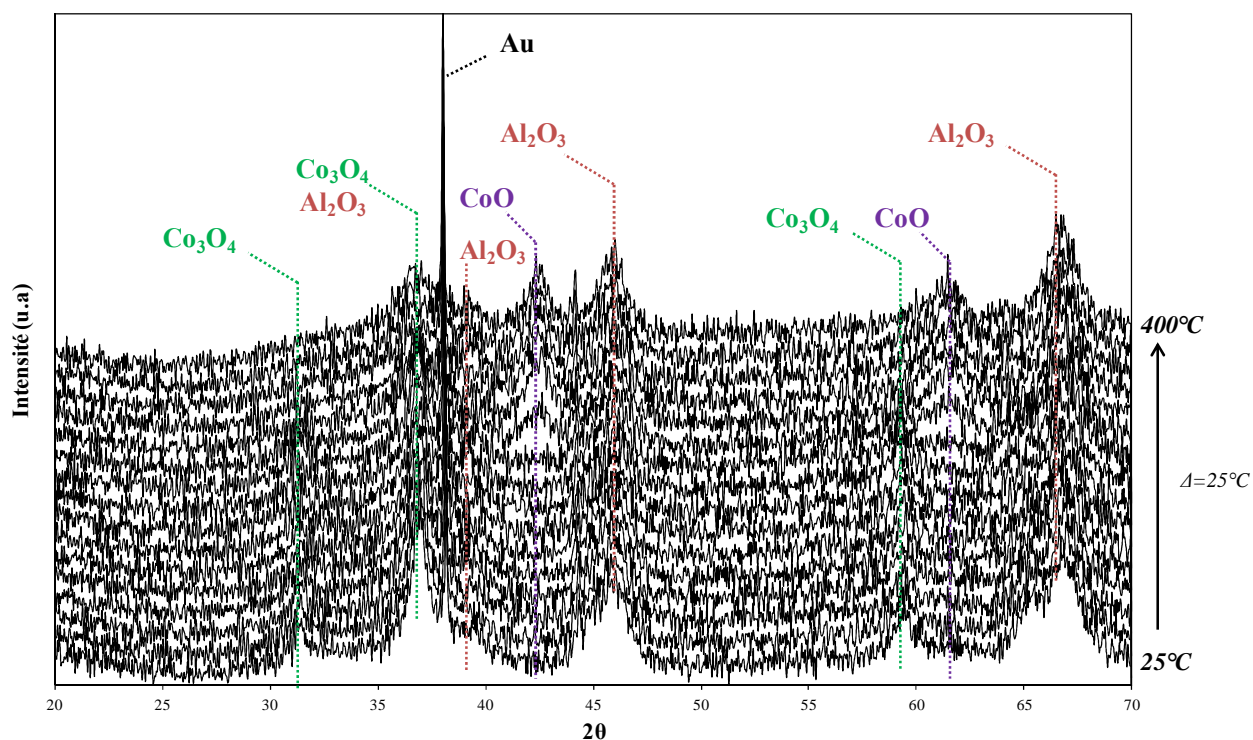


Figure 5 : Diffractogrammes DRX sous hydrogène en montée de température du catalyseur 10Co/Al₂O₃

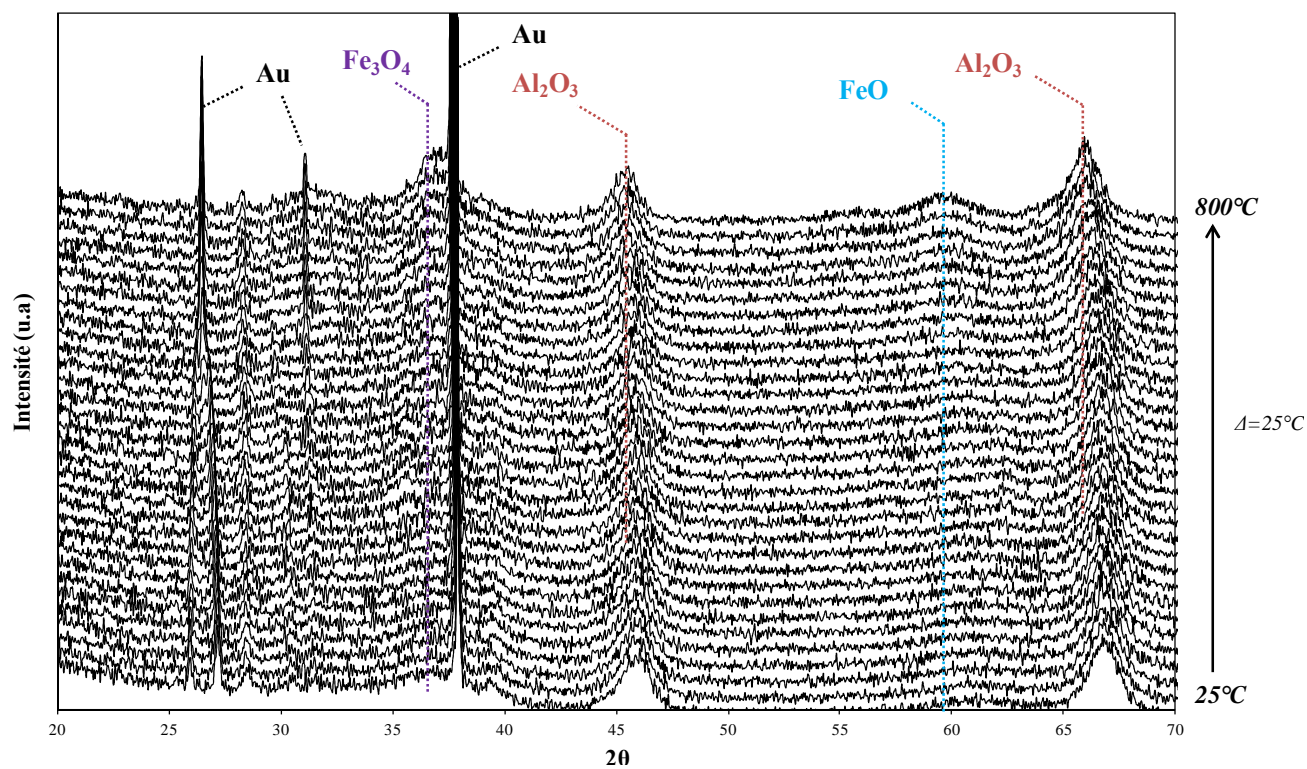


Figure 6 : Diffractogrammes DRX sous hydrogène en montée de température du catalyseur 10Fe/Al₂O₃

Les diffractogrammes obtenus en montée de température sous hydrogène pour le catalyseur monométallique $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ restent difficilement exploitables. En effet, les pics représentatifs du fer sont peu nombreux et d'une largeur importante, en accord avec la forte dispersion du fer observée pour les catalyseurs oxydes. Les pics visible à 36° et $59,5^\circ$ sont respectivement attribués aux espèces Fe_3O_4 et FeO . Le fer s'il est réduit en Fe^0 , n'est cependant pas observable ici.

Les diffractogrammes montrent une réduction non complète des espèces au cours du processus de montée en température.

Les analyses DRX des matériaux mixtes ont été réalisées et la figure 7 représente un exemple des différents diffractogrammes mesurés pour le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

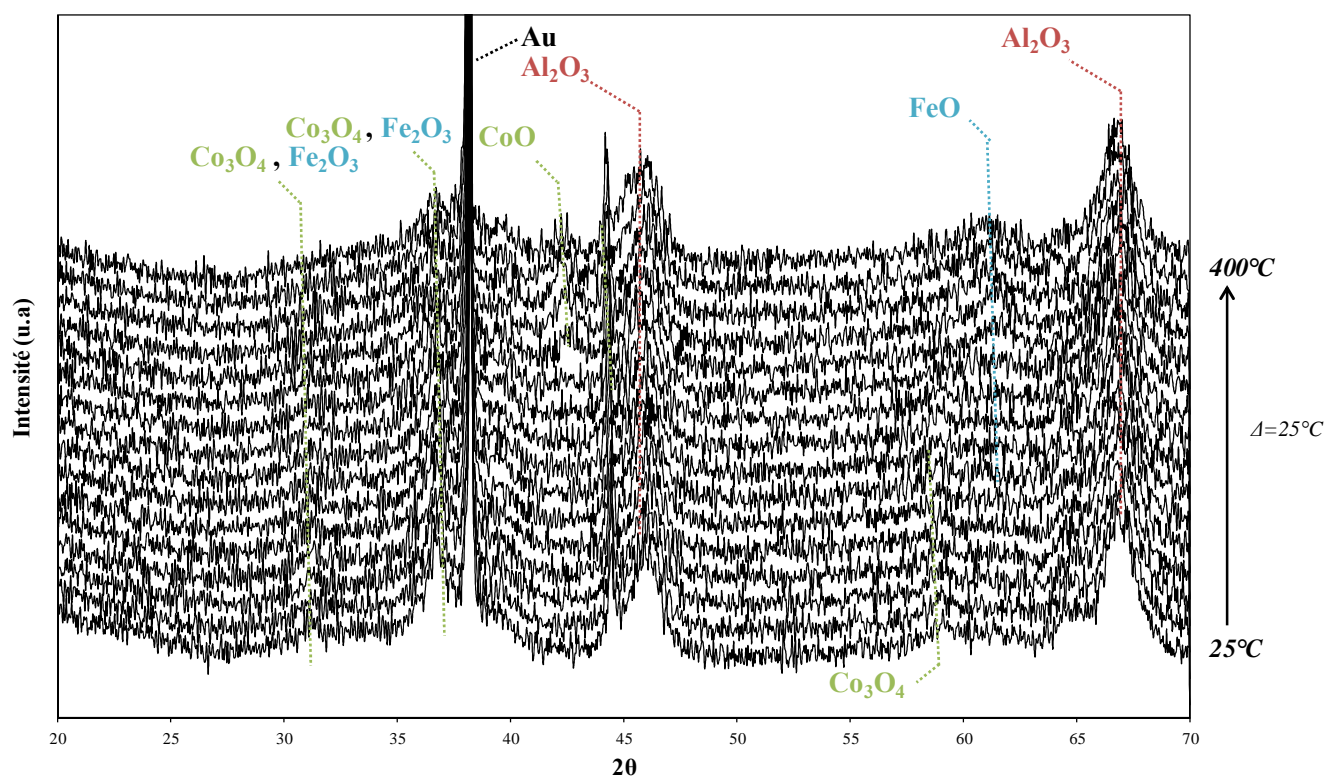


Figure 7 : Diffractogrammes DRX sous hydrogène en montée de température du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Le solide mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente les pics caractéristiques de la phase oxyde Co_3O_4 à température ambiante, aux angles $31,3^\circ$, $36,6^\circ$ et $59,1^\circ$. L'espèce oxyde Fe_2O_3 n'est pas visible distinctement, cependant il se peut que cet oxyde soit visible sous le pic correspondant à $36,6^\circ$. A cet angle, correspond les deux espèces oxydes fer et cobalt. L'espèce Co_3O_4 disparaît peu à peu des diffractogrammes à partir de 225°C au profit de l'apparition de l'espèce oxyde CoO détectée à $42,5^\circ$. Une seule espèce fer est visible distinctement, il s'agit

de l'oxyde FeO. Les espèces métalliques fer et cobalt ne sont pas visibles, mais on ne peut exclure que Co^0 et Fe^0 soient présents de façon très dispersée.

De manière générale, les diffractogrammes des différents catalyseurs mixtes sont semblables à la figure 7 présentée précédemment. Les différentes espèces Co_3O_4 , CoO et FeO semblent être majoritairement détectées. Au vue des difficultés rencontrées au cours de ces analyses, une étude DRX *Operando* plus complète sera développée dans le chapitre V.

I.1.2 Analyse de surface

L'analyse de surface semi *in-situ* de spectroscopie de photon X a été réalisée sur les échantillons réduits dans les conditions de réduction proches de celles du test catalytique. La réduction effectuée en amont de l'analyse, fut réalisée à 400°C durant 5h sous un débit d'hydrogène pur avant transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyse. Les analyses permettent de déterminer la nature des espèces présentes en surface après réduction et le calcul du taux de réduction par décomposition des spectres (Cf Chapitre II).

I.1.2.1 Les catalyseurs monométalliques

Les figures 8 et 9 présentent les spectres XPS des échantillons monométalliques supportés sur alumine. Après décomposition, le spectre $\text{Co}2p$ de l'échantillon monométallique de cobalt montre des pics caractéristiques de Co^{2+} et Co^0 avec des énergies de liaison pour le niveau $2p_{3/2}$ respectivement à 782 et 779 eV [4]. Le spectre $\text{Fe}2p$ du matériau monométallique de fer montre la présence des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} et Fe^0 [5]. Les différentes espèces ioniques et métalliques sont évaluées en fonction de la décomposition spectrale réalisée. Le tableau suivant (Tableau 1) rassemble la quantification de chaque composante pour chacun des échantillons.

Catalyseurs	%(Co^{3+})	%(Co^{2+})	%(Co^0)	%(Fe^{3+})	%(Fe^{2+})	%(Fe^0)
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	71	29	-	-	-
$10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	69	27	4

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des quantifications après réduction semi *in-situ* des différentes espèces ioniques au sein des catalyseurs monométalliques

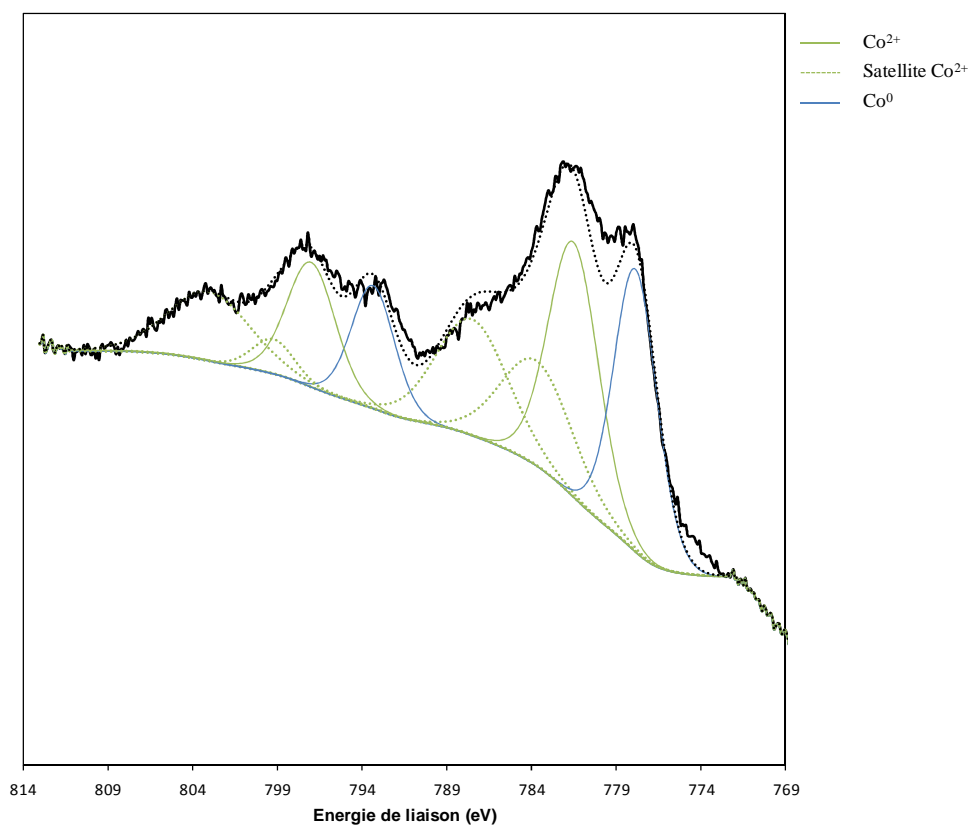


Figure 8 : Spectre XPS de cobalt 2p de l'échantillon 10Co/Al₂O₃ réduit

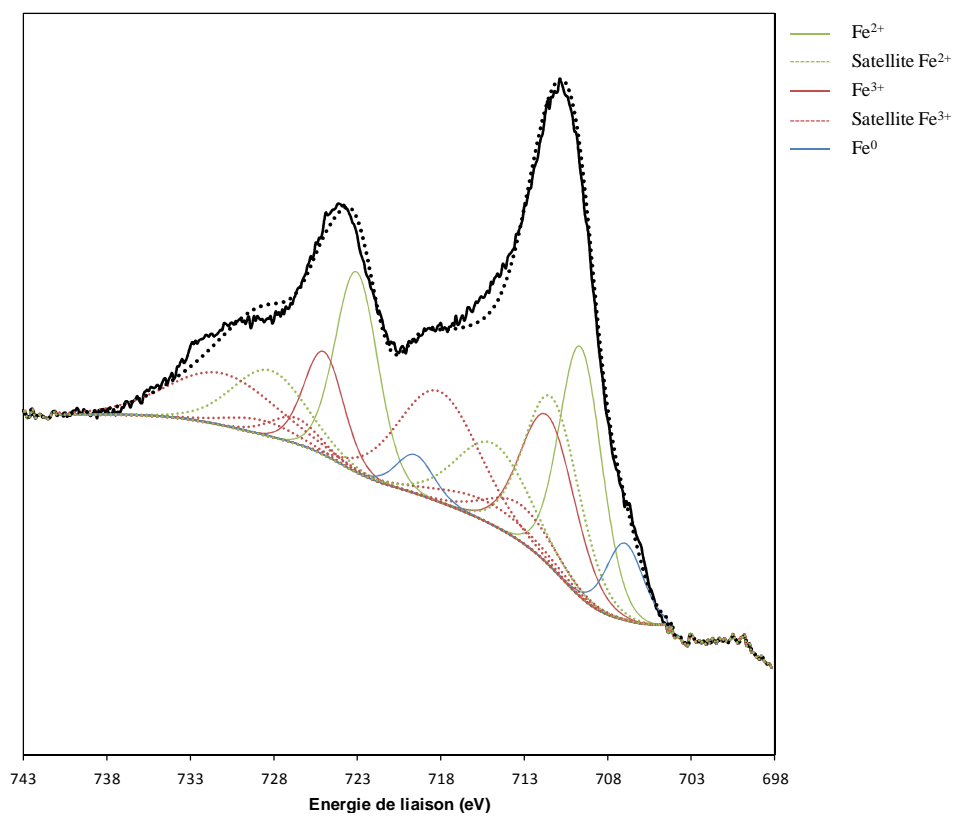


Figure 9 : Spectre XPS de fer 2p de l'échantillon 10Fe/Al₂O₃ réduit

Le taux de réduction du cobalt au sein du matériau monométallique de cobalt s'élève à 29% en Co^0 . Ce taux de réduction reste modéré et inférieur aux taux généralement reportés dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par la présence d'espèces aluminates très réfractaires à la réduction mises en évidence par TPR. Cependant, la fraction de Co^{2+} très importante, égale à 71%, est majoritairement attribuée à la fraction résiduelle de l'espèce CoO non réduit en cobalt métallique.

La proportion de Fe^0 mesurée pour le catalyseur 10Fe est très faible (4%) et reste beaucoup moins importante que celle de Co^0 obtenue après réduction similaire du catalyseur monométallique 10Co/ Al_2O_3 . Ceci est en accord avec les interprétations formulées dans le chapitre III pour lesquelles les particules de fer sont de très petites tailles et très dispersées après calcination ; en effet la réductibilité d'espèces fer très petites et dispersées n'est pas favorable à une bonne réductibilité. De plus, les faibles proportions de fer métallique dans le cadre de processus de réduction ont été relatées dans la littérature [11]. Les ions Fe^{3+} proviennent de la part de Fe_2O_3 non réduite et les Fe^{2+} correspondent à la présence de FeO mais aussi d'aluminates de fer. Cependant, on ne peut exclure la présence de l'espèce Fe_3O_4 .

I.1.2.2 Les catalyseurs bimétalliques

Pour exemple, la figure 10 illustre les spectres du Co2p et du Fe2p des échantillons bimétalliques 2,5Co7,5Fe/ Al_2O_3 et 7,5Co2,5Fe/ Al_2O_3 . Le spectre de l'échantillon 5Co5Fe/ Al_2O_3 sera présenté en annexe. L'ensemble des matériaux bimétalliques présente des spectres du Co2p et du Fe2p différents en fonction des teneurs en Co et Fe. Les proportions de métal déduites de la décomposition restent différentes en fonction des échantillons. Chaque décomposition spectrale a fait l'objet d'une évaluation des proportions des différentes espèces. Le tableau 2 rassemble ces résultats numériques.

Le catalyseur 2,5Co7,5Fe/ Al_2O_3 présente une grande quantité de Co^{2+} à hauteur de 89%. Le solide 5Co5Fe présente quant à lui 80% de Co^{2+} contre 20% en Co^0 . Ces fortes proportions en Co^{2+} plus grandes que celles observées sur l'oxyde en surface, proviennent de la réduction non complète du cobalt Co_3O_4 en Co^0 .

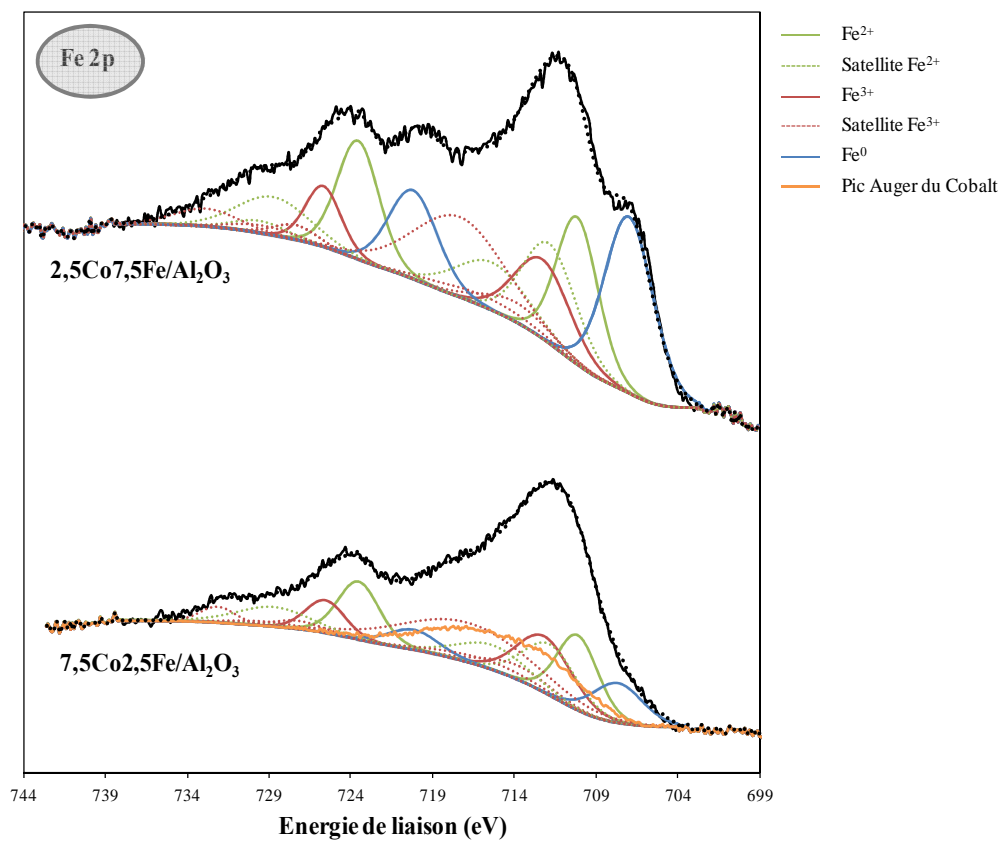
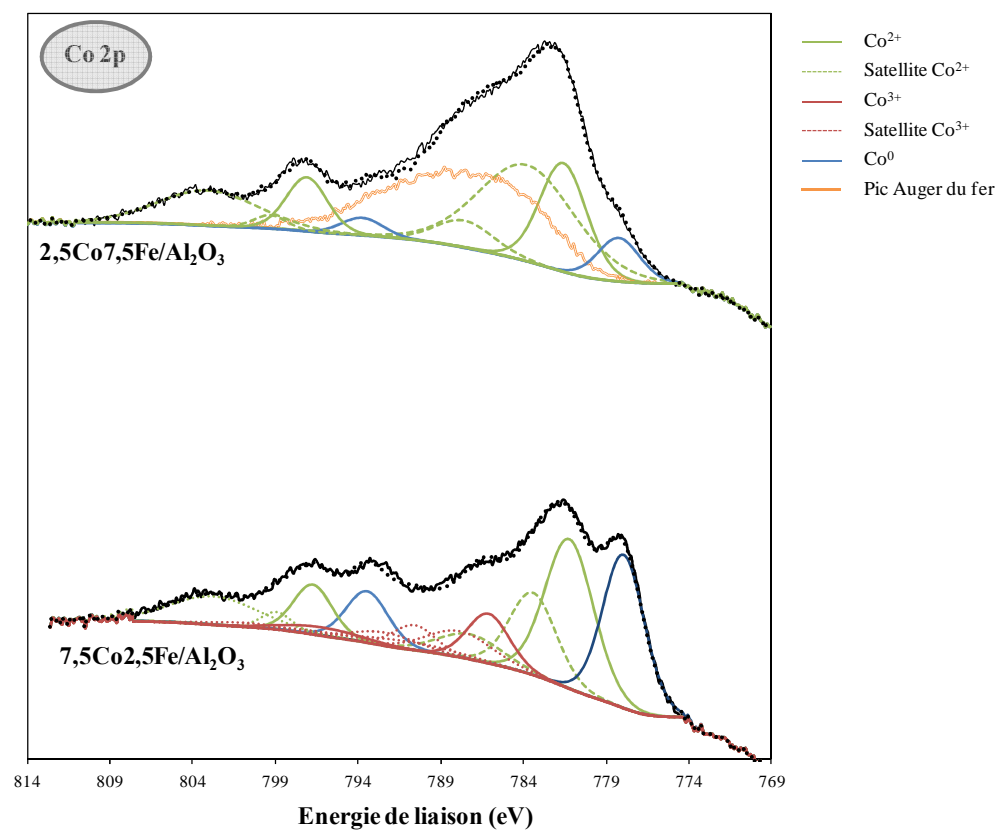


Figure 10 : Spectres XPS du cobalt 2p et du fer 2p des échantillons 2,5Co7,5Fe/Al₂O₃ et 7,5Co2,5Fe/Al₂O₃

Catalyseurs	%(Co ³⁺)	%(Co ²⁺)	%(Co ⁰)	%(Fe ³⁺)	%(Fe ²⁺)	%(Fe ⁰)
10Fe/Al ₂ O ₃	-	-	-	69	27	4
2,5Co7,5Fe/Al ₂ O ₃	-	89	11	34	43	23
5Co5Fe/Al ₂ O ₃	-	80	20	56	34	10
7,5Co2,5Fe/Al ₂ O ₃	24	51	25	47	42	11
10Co/Al ₂ O ₃	-	71	29	-	-	-

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des quantifications après réduction semi in-situ des différentes espèces ioniques au sein des catalyseurs bimétalliques

Une partie des ions Co²⁺ présents sur les matériaux 2,5Co7,5Fe/Al₂O₃ et 5Co5Fe/Al₂O₃ après réduction pourraient donc correspondre à des ions Co²⁺ inclus dans le spinelle Co-Fe non réduite (cf chapitre III). D'après Mirzaei, les catalyseurs mixtes CoFe contenant un oxyde mixte CoFe₂O₄ après calcination, se transforment en un alliage CoFe dont une partie est réduite [12].

L'ensemble des matériaux présente la présence de Fe³⁺, associable à la présence de l'espèce oxyde Fe₂O₃ au sein des matériaux. Le catalyseur 2,5Co7,5Fe semble être le seul matériau à avoir une proportion majoritaire en Fe²⁺. Cette information axe à nouveau l'interprétation vers la confirmation de la présence de l'alliage mixte CoFe de type spinelle constitué de Fe²⁺ voisin d'entité Co²⁺, même après réduction.

Le tableau 3 et la figure 11 rassemblent les taux de réduction calculés ainsi que la dispersion des espèces sur catalyseurs oxydes (présenté au chapitre III) au sein des catalyseurs.

Catalyseurs	Taux de réduction calculé des métaux Co/Fe (%)	Dispersion(%) (Co/Fe)
10Co/Al ₂ O ₃	29	14/ -
7,5Co2,5Fe/Al ₂ O ₃	25 / 11	14/73
5Co5Fe/Al ₂ O ₃	20 / 10	32/76
2,5Co7,5Fe/Al ₂ O ₃	11 / 23	57/48
10Fe/Al ₂ O ₃	4	- / 22

Tableau 3 : Taux de réduction et dispersion des différentes espèces au sein des catalyseurs supportés sur alumine

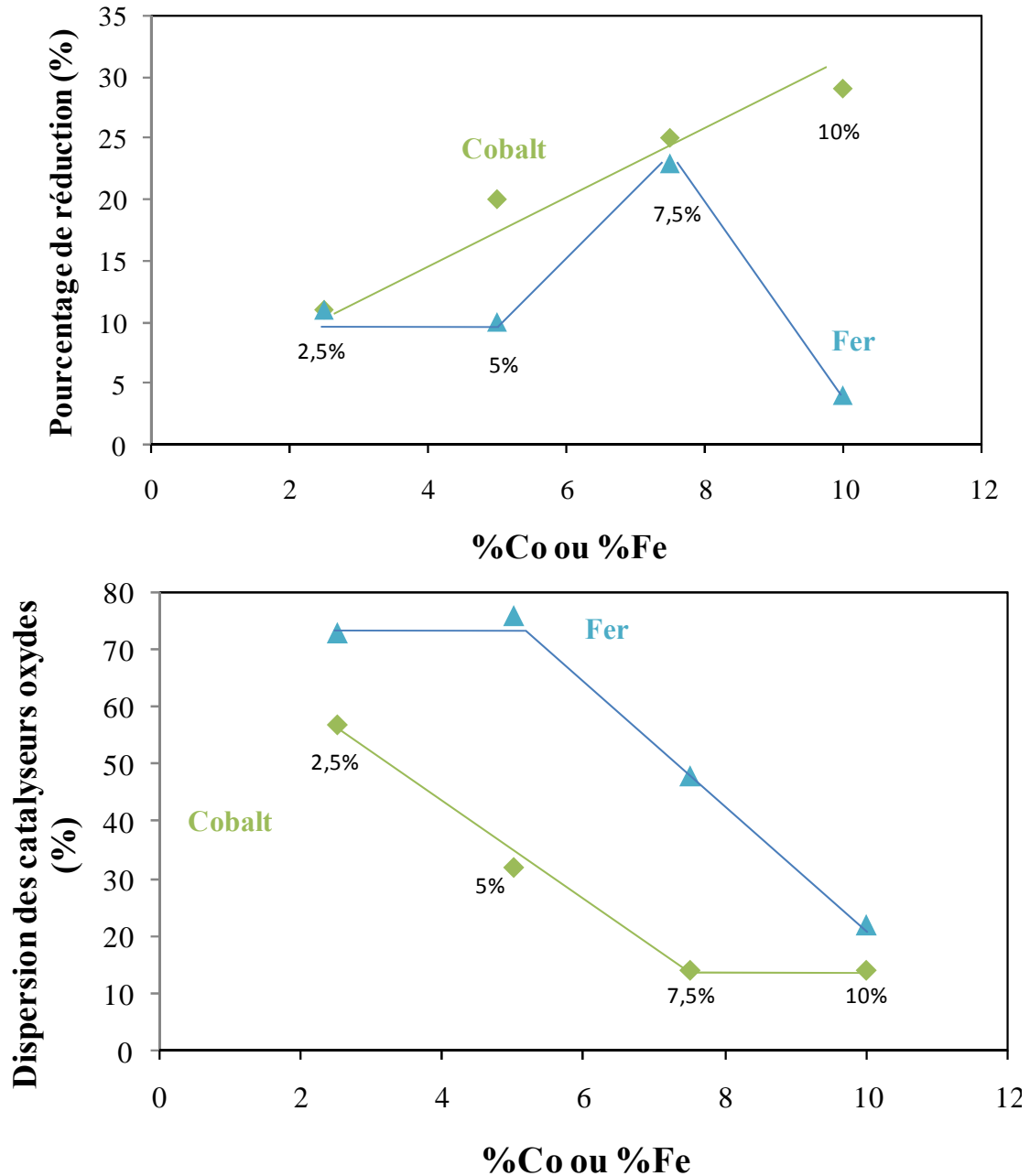


Figure 11 : Taux de réduction et de dispersion des différentes espèces au sein des catalyseurs supportés sur alumine

Ainsi de manière générale, les résultats prouvent que les catalyseurs possédant une plus grande quantité de cobalt montrent un pourcentage de cobalt métallique plus grand, pour exemple l'échantillon 7,5Co détient 25% de Co^0 alors que son homologue à 2,5Co n'en compte que 11% après réduction, cette plus faible valeur peut être attribuée, au fait que le cobalt est moins réductible dans le spinelle CoFe_2O_4 que dans le spinelle Co_3O_4 . Les mêmes observations sont faites pour le fer, excepté pour le catalyseur monométallique 10Fe qui présente un taux de réduction relativement faible. Ainsi l'échantillon mixte présentant le

pourcentage de réduction du fer le plus grand est le matériau $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'échantillon qui possède le meilleur taux de réduction du cobalt est le solide $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De manière générale, il est nettement remarquable que le cobalt est beaucoup mieux réduit que le fer, excepté pour le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Il est important de noter que le matériau monométallique 10Fe supporté sur alumine est le catalyseur le moins réduit du lot. Son homologue au cobalt est quand à lui le solide comprenant le plus grand taux de réduction avec 29%. Les taux de réductibilité calculés présentent un lien étroit avec les dispersions calculées pour les catalyseurs oxydes au chapitre III (figure 11). De manière générale, les espèces les plus dispersées sous leurs formes oxydes s'avèrent plus difficilement réductibles, ceci n'est cependant pas vérifié avec $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, qui est peu réduit malgré une faible dispersion du fer oxyde après calcination. De plus, l'ajout d'une petite quantité de cobalt en parallèle d'une diminution proportionnelle en fer, a un effet positif sur la réductibilité en fer. En effet, on passe d'une réductibilité du fer de 4% pour $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 23% pour $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

I.2 Test catalytique en réacteur

L'évaluation des performances catalytiques liées aux contraintes de la biomasse ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$), a été effectuée. Néanmoins, une étude préliminaire de performances de ces catalyseurs dans le cas classique de la réaction Fischer-Tropsch est nécessaire. Les tests catalytiques ont donc été effectués par variation de certains paramètres tels que H_2/CO et la température de réaction.

I.2.1 Test catalytique Fischer-Tropsch classique ($\text{H}_2/\text{CO}=2$)

Dans le cas le plus classique de la synthèse Fischer-Tropsch pour la production de cires, les catalyseurs sont soumis à un rapport H_2/CO égal à 2, une température de 220°C et une pression de 20 bar.

La figure 12 présente le comportement du catalyseur de référence $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'évolution de la conversion au cours de la réaction, montre que l'activité est stable après 16 heures de réaction environ (maximale de 48,6%). Une très légère désactivation est observée au cours

du temps (on passe de 51 à 45% en 26 heures). Pour le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la conversion semble stabilisée à partir de 20 heures de réaction.

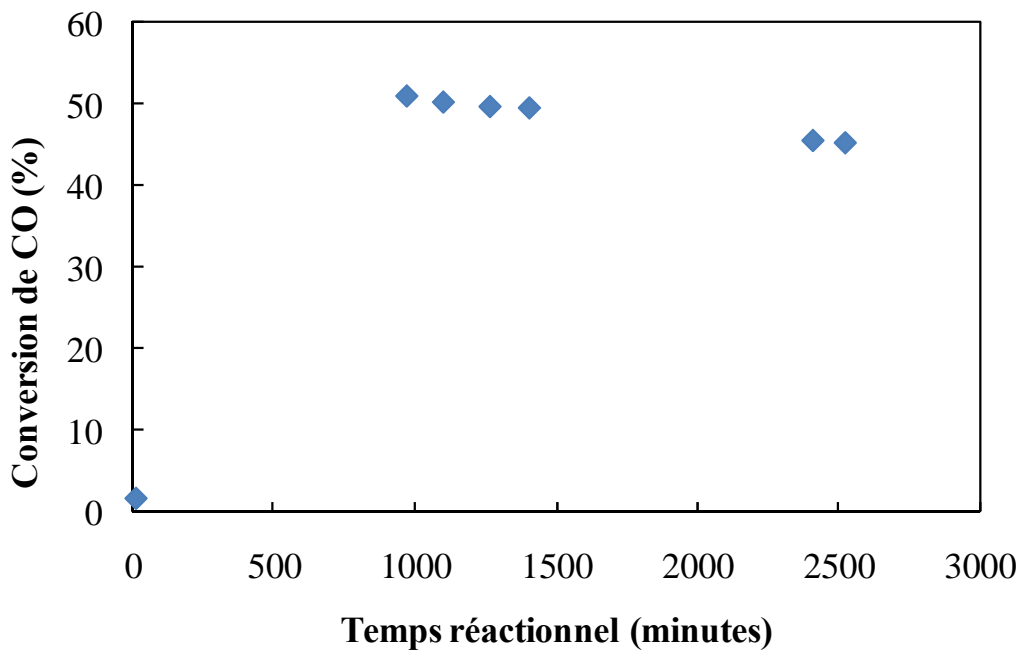


Figure 12 : Evolution de la conversion de CO en fonction du temps pour le catalyseur de référence 10Co supporté sur alumine

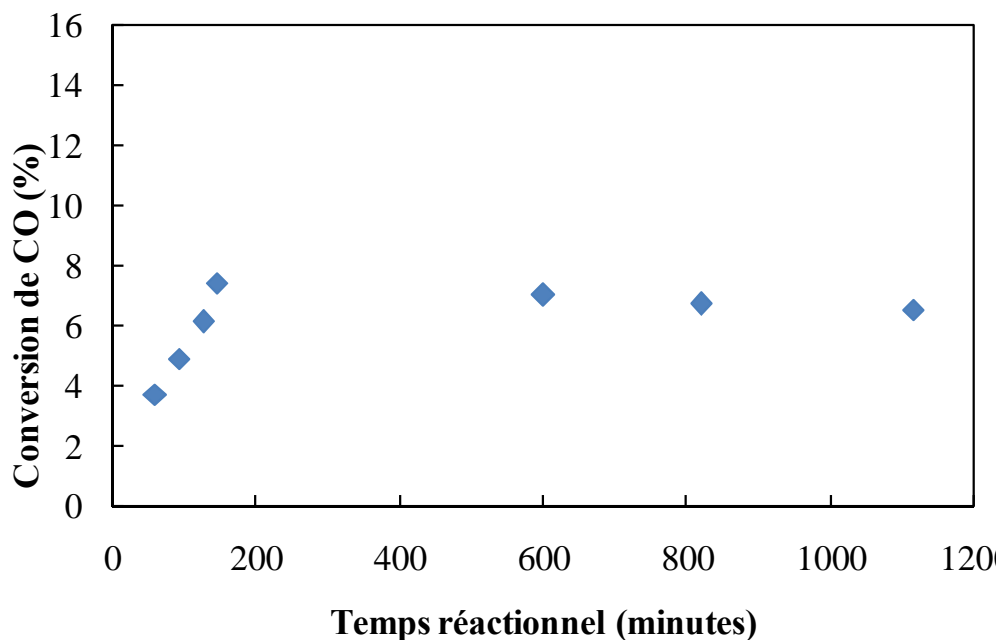


Figure 13 : Evolution de la conversion de CO en fonction du temps pour le catalyseur de référence 5Co5Fe supporté sur alumine.

Le tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour les catalyseurs étudiés dans ces conditions.

Catalyseurs	Conversion (%)	GHSV (h ⁻¹)	Sélectivité CH ₄ (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	Vitesse de consommation (10 ⁻³ mol _{CO} ·h ⁻¹ ·g ⁻¹ _{cata})
10Co/Al ₂ O ₃	48,6	3900	9,6	≤1	43,2
	28	7900	10	≤1	43
5Co5Fe/Al ₂ O ₃	7,4	13300	12,5	≤1	13,3
10Fe/Al ₂ O ₃	3,1	13900	12	≤1	5,5

Tableau 4: Performances catalytiques des catalyseurs supportés sur alumine pour H₂/CO=2, 220°C et 20 bar

Les matériaux monométalliques présentent dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch en conditions classiques, des comportements différents. Ces deux catalyseurs semblent être actifs néanmoins, le matériau 10Fe/Al₂O₃ est beaucoup moins actif que son homologue au cobalt [12]. En effet comme attendu à cette température, ce solide montre une vitesse de consommation de CO divisée par 10 comparativement au catalyseur 10Co, ceci est en accord avec la littérature et est cohérent avec la faible sélectivité en CO₂ obtenue. Le catalyseur bimétallique 5Co5Fe possède quant à lui, une activité intermédiaire aux catalyseurs monométalliques. Les sélectivités en méthane et en CO₂ diffèrent peu d'un catalyseur à l'autre.

I.2.2 Test catalytique Fischer-Tropsch pour la biomasse (H₂/CO=1)

Les différents catalyseurs ont été testés afin de déterminer leurs performances catalytiques. Les tests catalytiques ont été réalisés dans le contexte de la biomasse, avec un rapport H₂/CO égal à 1, à une température de 220°C sous 20 bar de pression. Le tableau 5 rassemble les différents tests effectués.

Catalyseurs	Conversion (%)	GHSV (h ⁻¹)	Sélectivité CH ₄ (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	Vitesse de consommation (10 ⁻³ mol _{CO} ·h ⁻¹ ·g ⁻¹ _{cata})
10Co/Al ₂ O ₃	10,4	7875	3	≤1	27,7
	20,4	3938	5	≤1	27,3
7,5Co2,5Fe/Al ₂ O ₃	2,5	17600	nd	nd	9,4
5Co5Fe/Al ₂ O ₃	2,1	3706	26	≤1	2,7
	4,1	1796	38	2	2,7
2,5Co7,5Fe/Al ₂ O ₃	1,7	17600	nd	nd	6,3
10Fe/Al ₂ O ₃	2	3706	≤1	≤1	3
	4,8	1797	≤1	≤1	3,2

Tableau 5 : Performances catalytiques des catalyseurs supportés sur alumine pour H₂/CO=1, 220°C et 20 bar

Pour les catalyseurs monométalliques $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la vitesse de consommation de CO est nettement plus faible pour un rapport H_2/CO égal à 1 que pour un rapport équivalent à 2 (cf tableaux 4 et 5). La vitesse obtenue pour le catalyseur chargé à 10% en cobalt est en accord avec celle reportée dans la littérature ^[14]. Par ailleurs, la sélectivité en méthane est plus faible lorsque l'on diminue le rapport H_2/CO en accord avec l'allongement des chaînes. La sélectivité en CO_2 reste toujours faible comme observée précédemment.

Pour les catalyseurs bimétalliques, les vitesses de consommation de CO restent comprises entre celles des monométalliques. La vitesse est d'autant plus grande que la quantité de cobalt est importante.

Pour le catalyseur $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ l'activité reste faible comparée à celle obtenue pour le catalyseur monométallique $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Or nous avons vu par mesure magnétique et par XPS que ce catalyseur est bien réduit à 400°C avec un taux de réduction du cobalt comparable à celui obtenu avec le catalyseur $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ceci pourrait s'expliquer par un effet d'enrichissement de la surface en fer impliquant une accessibilité aux sites de cobalt métallique plus difficile.

En outre on peut noter que la valeur de vitesse de consommation obtenue avec le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est supérieure à celle obtenue pour le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Or au vu de la faible teneur en cobalt, on aurait pu s'attendre à un taux de consommation de CO moindre. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence d'un oxyde mixte CoFe_2O_4 sur le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné (cf Chapitre III). Le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semble quand à lui être plus méthanisant que l'ensemble des matériaux supportés sur alumine, tout en maintenant une productivité en CO_2 très faible.

Les catalyseurs bimétalliques restent donc toujours moins actifs que le solide $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ceci est notamment du aux quantités moins importantes de cobalt réduit contenues dans les échantillons.

Afin de mieux comparer nos résultats nous nous sommes intéressés au calcul des vitesses de réaction théorique par l'équation suivante :

$$V_{\text{théorique}} = (\text{TOF})_{\text{Co}} \cdot n_{\text{Co}}^0 + (\text{TOF})_{\text{Fe}} \cdot n_{\text{Fe}}^0$$

Ce calcul permet d'estimer la vitesse de réaction en mole de CO convertie par heure par gramme de catalyseur. La vitesse théorique correspond à la vitesse obtenue en considérant

que dans les catalyseurs bimétalliques, cette vitesse est la somme de la vitesse due au cobalt métallique et au fer métallique, ainsi cette étude permet de déterminer s'il y a un effet de synergie associé aux matériaux mixtes.

Les TOF (Turn Over Frequency) sont calculés sur la base des catalyseurs monométalliques en $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Co ou Fe}}$. Les espèces actives considérées pour le calcul des TOF, sont le cobalt métallique et le fer métallique présents dans les catalyseurs monométalliques. Dans le cas du fer, nous avons fait le choix de sous estimer le calcul en employant uniquement le Fe^0 en tant qu'espèce active. L'espèce Fe_3O_4 est souvent reportée comme active dans la synthèse Fischer-Tropsch, est à l'origine de la formation de carbure de fer, et ces résultats restent controversés dans la littérature.

En effet, n_{Co}^0 et n_{Fe}^0 représentent le nombre de moles de cobalt réduit ou fer réduit dans les catalyseurs mixtes exprimé par gramme de catalyseur et sont calculés à partir des taux de réduction issus de l'XPS.

La figure 14 représente les valeurs de calcul de vitesse théorique pour chaque échantillon mixte ainsi que les valeurs réelles de leur vitesse en régime stationnaire.

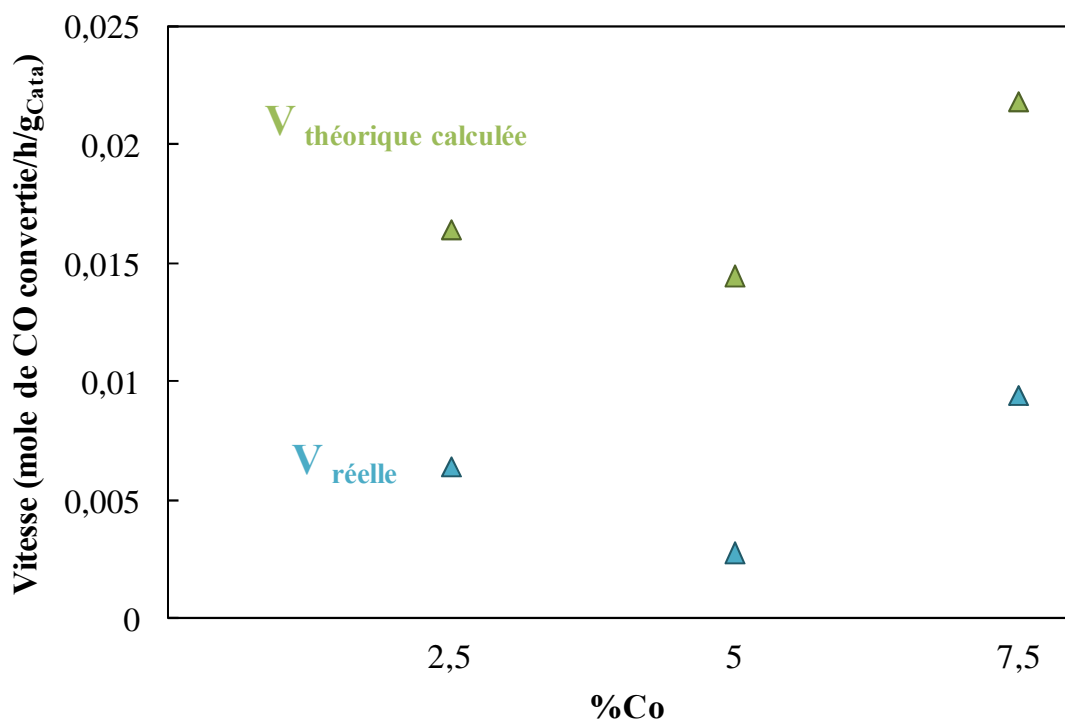


Figure 14 : Vitesse théorique estimée et vitesse réelle des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine en fonction du pourcentage de cobalt introduit dans les matériaux.

Les valeurs reportées sur le graphique montrent que les valeurs de vitesses réelles sont inférieures à celles calculées. Les catalyseurs bimétalliques sont actifs pour la synthèse Fischer-Tropsch avec un rapport H_2/CO de 1 relatif à celui de la biomasse. Cependant, leurs vitesses sont nettement inférieures à celles attendues. Ceci peut être dû à une interaction électronique entre les deux métaux par formation d'un alliage.

I.2.3 Variation du paramètre de température de réaction

Le fer étant connu pour son utilisation à haute température, et les performances catalytiques du catalyseur $10Fe/Al_2O_3$ étant faibles à $220^\circ C$, nous nous sommes intéressés au comportement de ce catalyseur et du catalyseur mixte $5Co5Fe/Al_2O_3$ à plus haute température de réaction.

Le tableau suivant (Tableau 6) rassemble les résultats obtenus en fonction de la température.

Catalyseurs	Ratio H_2/CO	Température ($^\circ C$)	Conversion (%)	GHSV (h^{-1})	Sélectivité CH_4 (%)	Sélectivité CO_2 (%)	Vitesse de consommation ($10^3 mol_{CO} \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}_{cata}$)
$10Fe/Al_2O_3$	2	220	3,1	13900	12	≤ 1	5,5
	2	240	7,6	13300	11,1	≤ 1	14,5
	2	260	16,7	11800	15	1,9	32,5
$5Co5Fe/Al_2O_3$	2	220	7,4	13300	12,5	≤ 1	13,3
	2	240	7,6	12800	36,5	≤ 1	13,5
	1	240	4,8	12800	27,9	≤ 1	8,6

Tableau 6: Performances catalytiques des catalyseurs $10Fe$ et $5Co5Fe$ supportés sur alumine en fonction de la température de réaction et du rapport H_2/CO .

Il est nettement remarquable, que pour un même rapport H_2/CO égal à 2, le fer semble être beaucoup plus actif à une température de $260^\circ C$. Néanmoins, à cette température le fer semble être un peu plus méthanisant et conduit à la formation d'une petite quantité de CO_2 légèrement supérieure à celle obtenue à $220^\circ C$.

A $220^\circ C$ pour un rapport égal à 2, le catalyseur mixte $5Co5Fe/Al_2O_3$ semble mieux convertir le CO comparativement au catalyseur $10Fe$, cependant dans ces conditions opératoires ces deux matériaux présentent des sélectivités en CH_4 et CO_2 identiques. L'augmentation de température de 220 à $240^\circ C$, dans le cas d'un rapport H_2/CO égal à 2, montre pour le catalyseur mixte, peu d'effet sur sa vitesse de réaction ; mais révèle un caractère beaucoup plus méthanisant du matériau avec une sélectivité en méthane 3 fois supérieure, ceci pourrait

être attribué à une désactivation du catalyseur. Pour le catalyseur bimétallique à une température de 240°C, une diminution du rapport H₂/CO de 2 à 1 n'induit pas une forte baisse de la vitesse de réaction contrairement à ce qui est observé à 220°C.

L'élévation de température semble donc avoir un impact positif sur les performances catalytiques du catalyseur monométallique à base de fer. Cependant, cet effet n'est pas observé avec le catalyseur 5Co5Fe/Al₂O₃.

II. Réductibilité et réactivité des catalyseurs supportés sur silice

De manière semblable aux catalyseurs supportés sur alumine, les catalyseurs oxydes calcinés supportés sur silice subissent un traitement réducteur au préalable de l'étude des performances catalytiques. Dans cette partie, nous étudierons la genèse des phases actives observable sur les matériaux supportés sur silice au travers de différentes techniques de caractérisation. Cette étude sera suivie d'une étude de réactivité des différents matériaux catalytiques.

II.1 Nature des phases

II.1.1 Analyse massique des catalyseurs

II.1.1.1 Profil de réduction en température programmée

La figure 15 présente le profil de réduction en température programmée (TPR) des catalyseurs monométalliques ainsi que du catalyseur mixte 5Co5Fe/SiO₂.

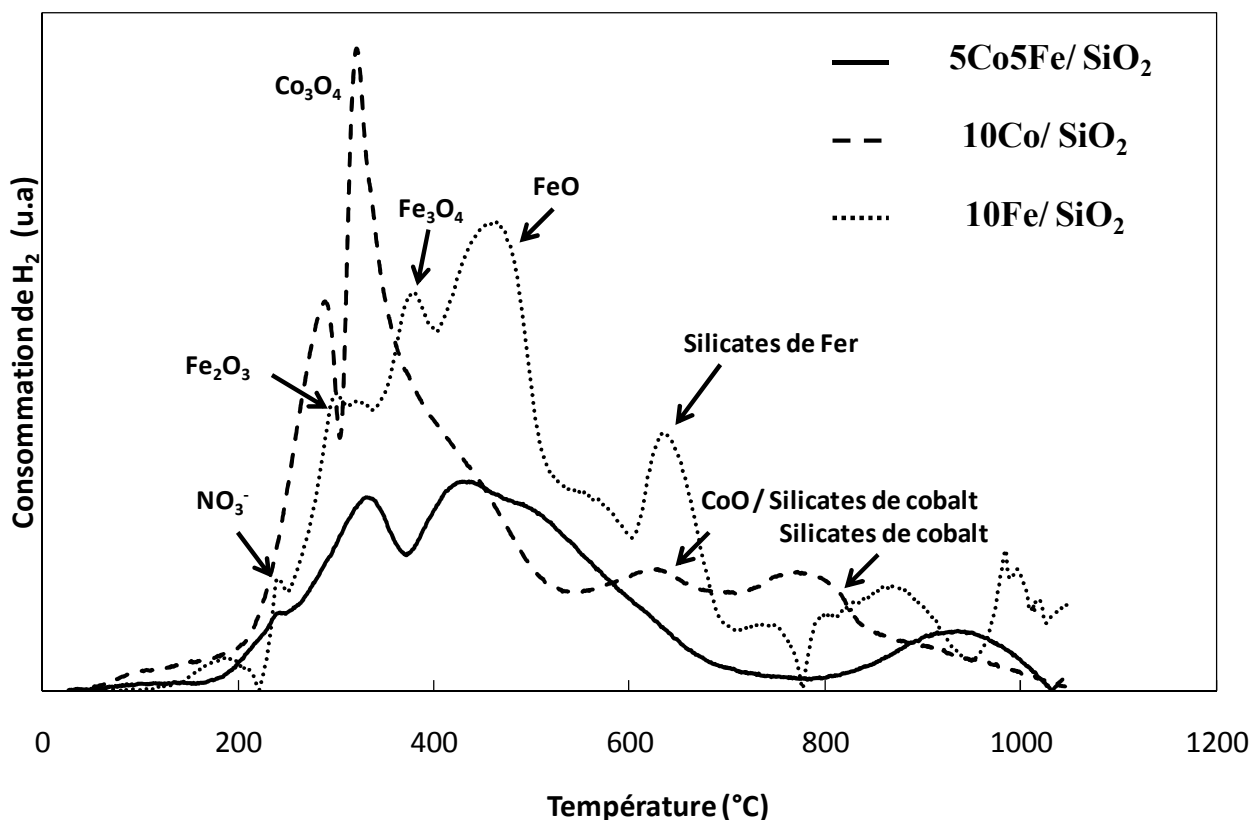


Figure 15 : Profils TPR des catalyseurs 10Co/SiO₂, 10Fe/SiO₂ et 5Co5Fe/SiO₂

Le catalyseur monométallique de cobalt présente entre 200 et 300°C un pic de consommation d'hydrogène caractéristique de la réduction de l'espèce Co₃O₄ en oxyde CoO. Le large pic entre 300 et 500°C est représentatif de la réduction de CoO en cobalt métallique. Ce large pic est caractéristique de la réduction d'un type de silicates de cobalt. Les derniers pics de consommation entre 600 et 800°C représentent les espèces silicates de cobalt les plus réfractaires à la réduction ^[44].

Le premier pic de réduction du catalyseur monométallique 10Fe/SiO₂ apparaît à 296°C et représente la réduction de l'espèce oxydés Fe₂O₃ en Fe₃O₄. Ce pic est suivi d'un épaulement non loin à 378°C, qui montre la transformation de Fe₃O₄ en FeO. Un épaulement aux alentours de 462°C est représentatif du passage de l'état oxyde FeO à l'espèce métallique Fe⁰. Le dernier pic à 634°C représente, comme dans le cas du cobalt, les silicates de fer très réfractaires à la réduction.

Des résidus de nitrates restent visibles pour le catalyseur monométallique de fer après séchage et calcination. On ne peut exclure que le catalyseur mixte présente également des traces de nitrates. Globalement, les espèces métalliques apparaissent à plus basse température sur silice que sur alumine.

Le profil TPR du matériau mixte $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ est une combinaison des profils des catalyseurs monométalliques de fer et de cobalt. L'attribution des pics de réduction aux différentes espèces semble très compliquée à la vue de l'allure du profil.

La figure 16 présente les profils TPR des différents catalyseurs bimétalliques préparés sur silice.

Ces profils semblent exposer comme dans le cas du catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$, des difficultés de distinctions des différentes espèces. Cependant, alors que les matériaux mixtes supportés sur alumine présentaient une allure similaire quasiment superposable notamment à base température, il en est autrement pour les allures présentées ci-dessous.

Globalement, plus la teneur en cobalt est faible dans les matériaux bimétalliques, plus le profil TPR semble se décaler vers les plus hautes températures.

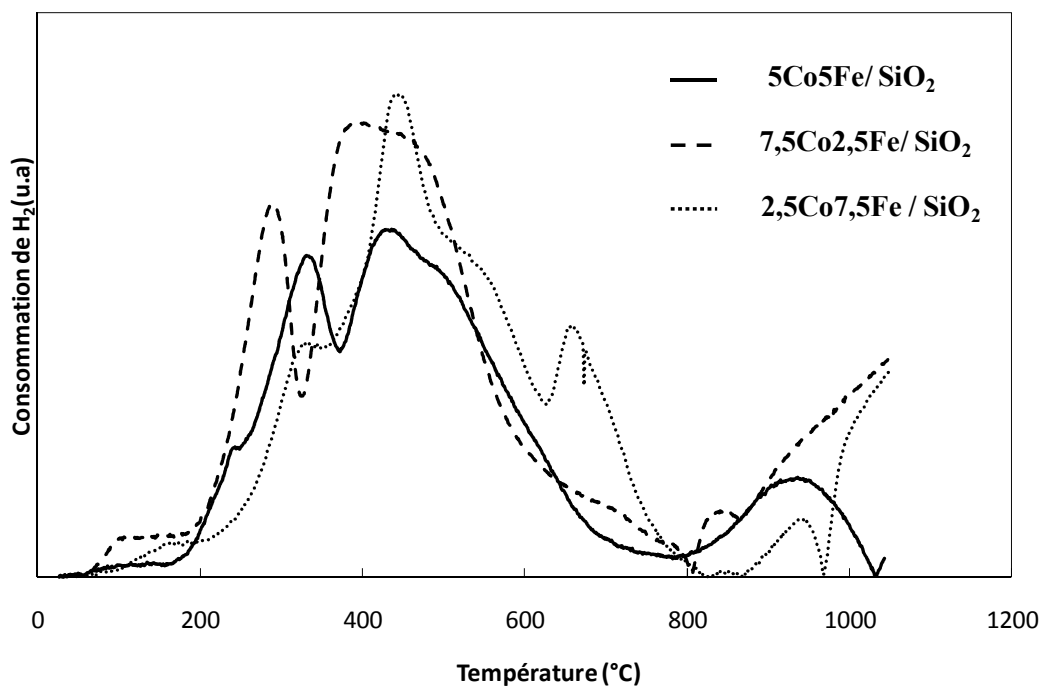


Figure 16: Profils TPR des catalyseurs $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$

II.1.1.2 Etude de la formation des espèces métalliques par mesures magnétiques

La figure 17 rassemble les aimantations mesurées pour les différents échantillons supportés sur silice. Ces aimantations ont été mesurées dans des conditions similaires à celles effectuées sur alumine.

Comme expliqué précédemment, le fer possède également dans cette étude une double aimantation dont le premier saut est attribuable à la formation d'espèces Fe_3O_4 et la seconde à la formation de fer métallique.

Les courbes d'aimantation des matériaux supportés sur silice montrent que le solide $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ se réduit à plus basse température (237°C) que l'ensemble des catalyseurs supportés sur silice. Le solide monométallique de fer se réduit quant à lui à la température la plus haute (407°C). Les matériaux mixtes $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ se réduisent à températures intermédiaires (291 et 367°C).

Les résultats montrent que les catalyseurs se réduisent à plus basse température sur silice que sur alumine.

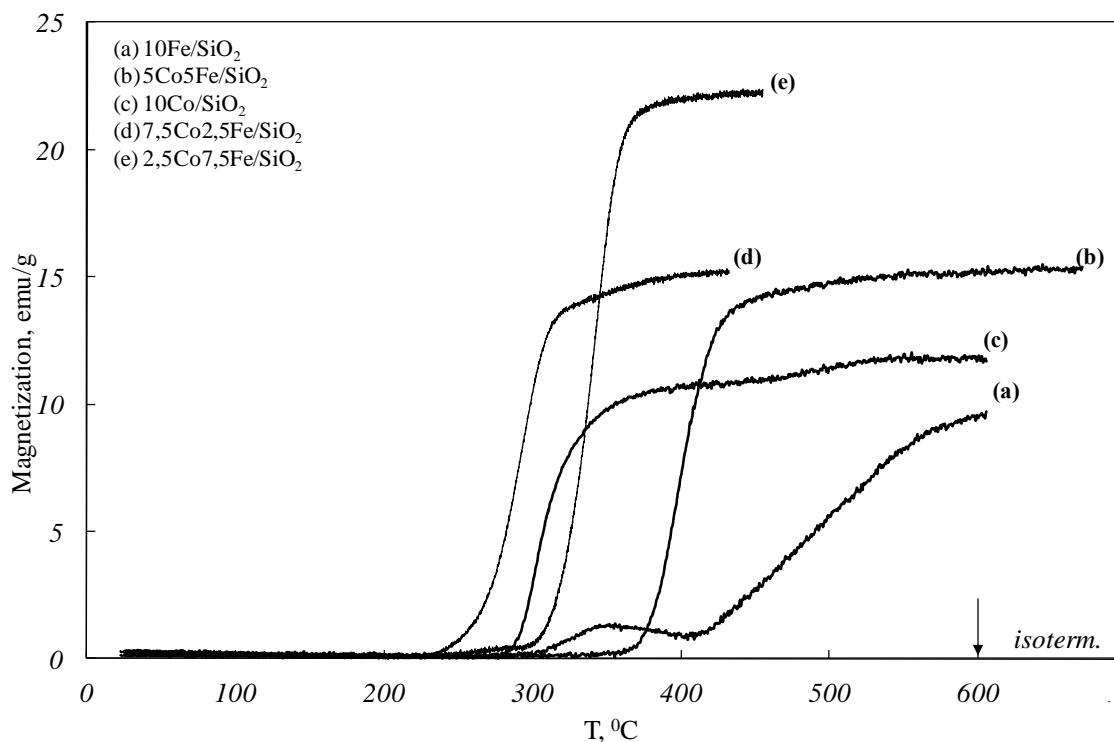


Figure 17 : Courbes d'aimantation des catalyseurs supportés sur silice.

II.1.1.3 Evolution des espèces au cours de la réduction par DRX

Les analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur les matériaux supportés sur silice dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le support alumine. La figure 18 nous donne l'exemple des diffractogrammes obtenus pour le catalyseur monométallique 10Fe/SiO₂.

Le catalyseur monométallique de fer supporté sur silice montre avant réduction la présence majoritaire de l'espèce Fe₂O₃, confirmant les données exposées dans le chapitre III. Au fur et à mesure de la montée en température et de l'exposition à l'hydrogène, les pics situés aux angles 36, 56,5 et 62° disparaissent pour laisser place aux espèces Fe₃O₄ (à partir de 275°C) et FeO (à partir de 300°C). Malgré cette apparition il est nettement remarquable que Fe₂O₃ semble ne pas être totalement réduit et subsiste (pics à 36°). Comme sur alumine, Fe⁰ n'est pas observé même à 400°C.

Cependant, de manière générale et comme les analyses effectuées dans le chapitre III, les diffractogrammes obtenus en réduction sur les échantillons supportés sur silice sont plus amorphes.

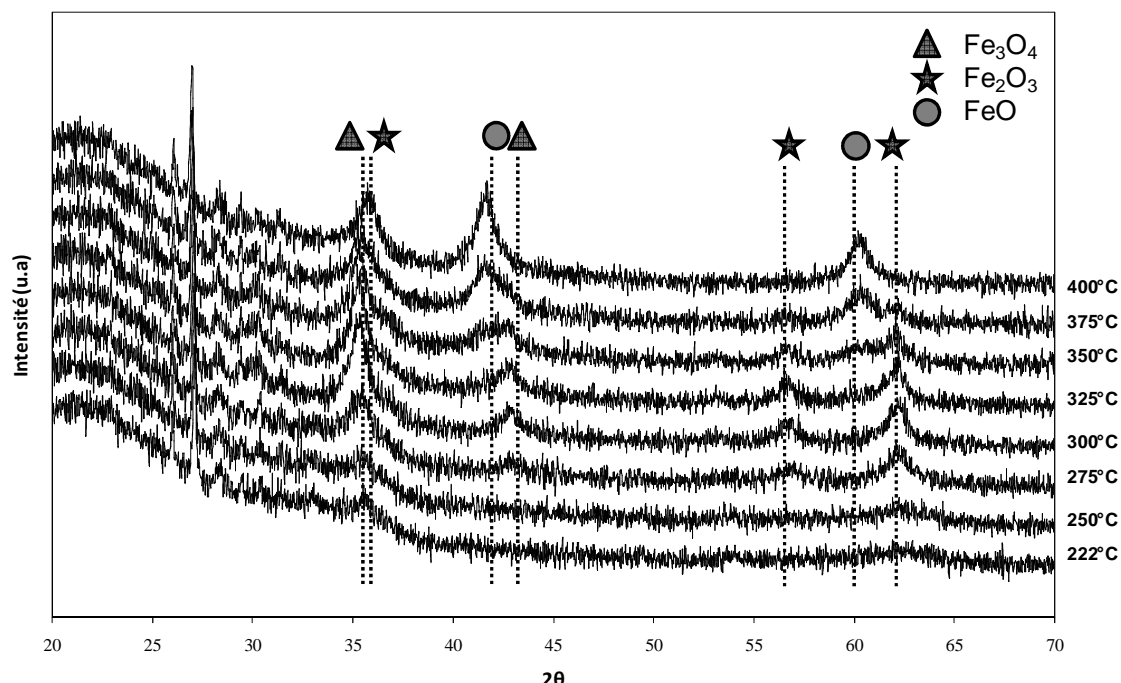


Figure 18: Diffractogrammes DRX sous hydrogène en montée de température du catalyseur 10Fe/SiO₂

Les matériaux mixtes ont également été analysés par DRX semi *in-situ*. Ces derniers donnent cependant peu d'information, les pics restant peu visibles, du à l'amorphisme du support et à une forte dispersion des espèces. Une étude DRX plus approfondie, sera entreprise au cours du chapitre V.

II.1.2 Analyse de surface

L'analyse de surface semi *in-situ* de spectroscopie de photon X des échantillons supportés sur silice a été établie dans les mêmes conditions que les matériaux supportés sur alumine.

II.1.2.1 Les catalyseurs monométalliques

Les figures 19 et 20 représentent les spectres Co2p et Fe2p des matériaux monométalliques supportés sur silice après réduction semi *in-situ*.

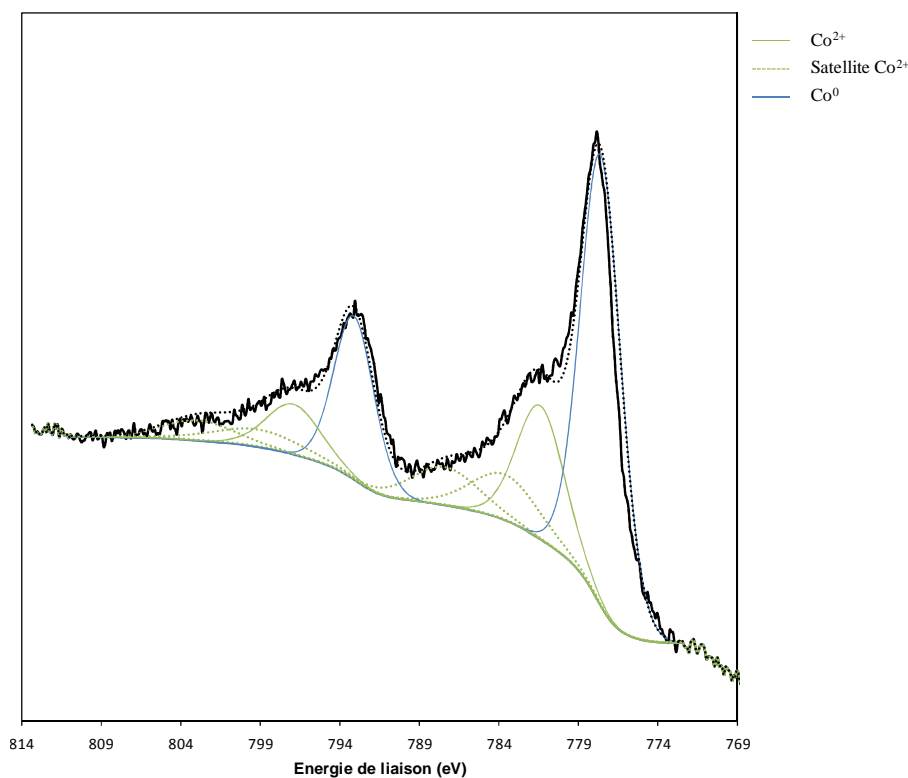


Figure 19 : Spectre XPS de cobalt 2p de l'échantillon 10Co/SiO₂ réduit

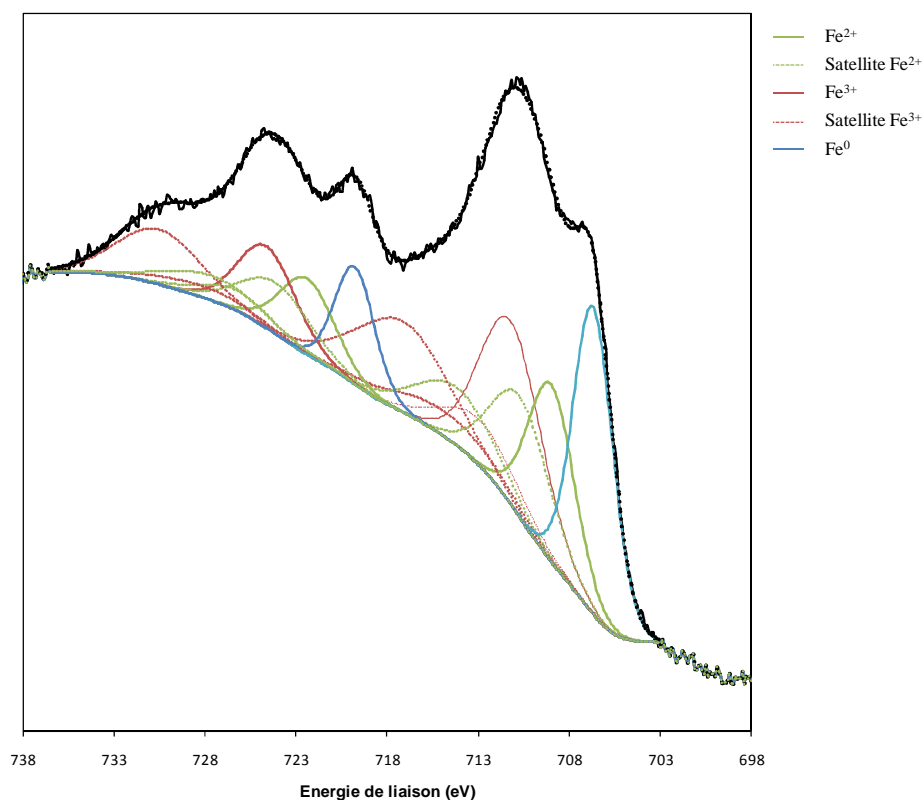


Figure 20 : Spectre XPS de fer 2p de l'échantillon 10Fe/SiO₂ réduit

Le spectre Co2p du matériau monométallique de cobalt présente des pics majeurs aux énergies de liaison correspondantes à 778,7 et 794,3 eV caractéristiques de la présence de cobalt métallique. Le spectre Fe2p du catalyseur 10Fe/SiO₂ présente les pics caractéristiques des espèces Fe³⁺, Fe²⁺ et Fe⁰.

Le tableau suivant (Tableau 7) rassemble la quantification de chaque composante pour chacun des échantillons.

Catalyseurs	%(Co ³⁺)	%(Co ²⁺)	%(Co ⁰)	%(Fe ³⁺)	%(Fe ²⁺)	%(Fe ⁰)
10Fe/SiO ₂	-	-	-	45	35	20
10Co/SiO ₂	-	40	60	-	-	-

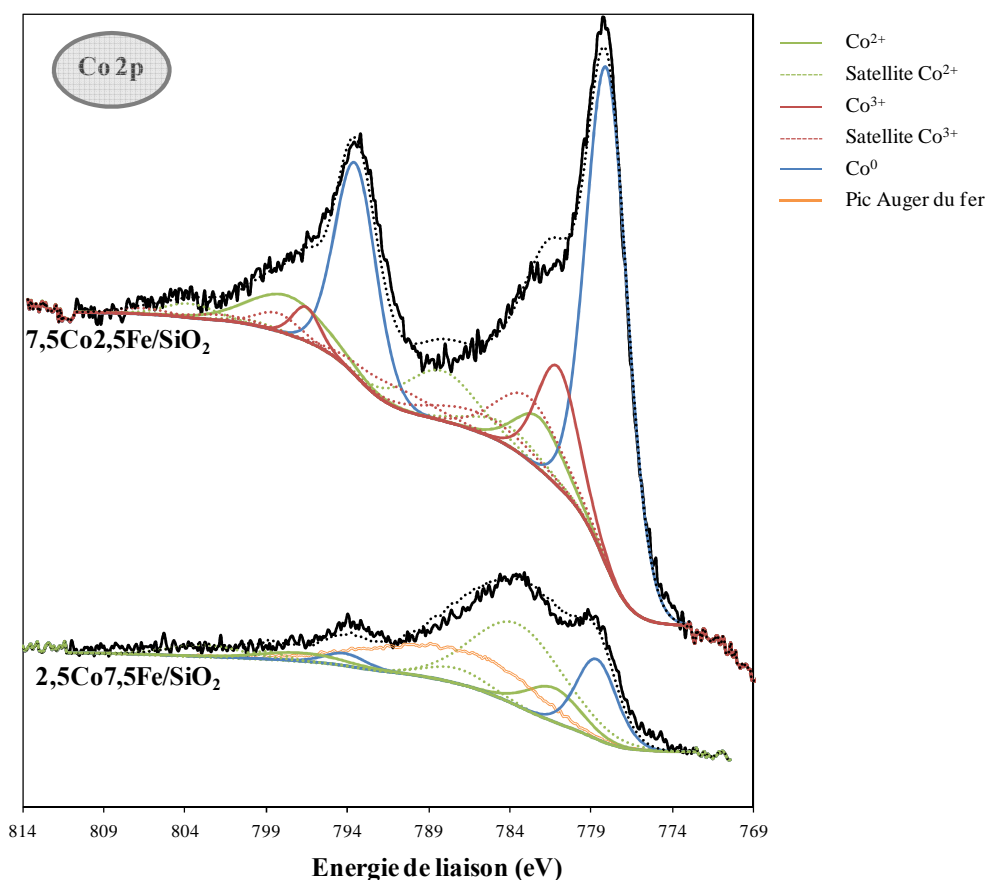
Tableau 7: Tableau récapitulatif des quantifications après réduction semi in-situ des différentes espèces ioniques au sein des catalyseurs monométalliques

Le catalyseur monométallique 10Co/SiO₂ présente un taux de réduction supérieur à celui obtenu sur silice, relativement élevé de 60%. Les 40% restant attribués au Co²⁺ représentent

majoritairement l'oxyde de cobalt CoO non réduit en cobalt métallique. Cependant, une fraction peut être due aux silicates de cobalt réfractaires à la réduction. La proportion d'espèce métallique au sein du catalyseur monométallique de fer est moins importante et représente 20% de la quantification, même si elle reste supérieure à celle obtenue sur alumine. Ceci est en accord avec les interprétations formulées dans le chapitre III, pour lesquelles les particules de fer étaient de très petites tailles et très dispersées après calcination. Le catalyseur 10Fe/SiO₂ présente malgré la réduction effectuée un pourcentage de Fe³⁺ non négligeable associable à la présence d'espèces Fe₂O₃ ou Fe₃O₄.

II.1.2.1 Les catalyseurs mixtes

La figure 21 illustre les spectres du Co2p et du Fe2p des échantillons bimétalliques 2,5Co7,5Fe/SiO₂ et 7,5Co2,5Fe/SiO₂. Les spectres de l'échantillon 5Co5Fe/SiO₂ sont mis en annexe.



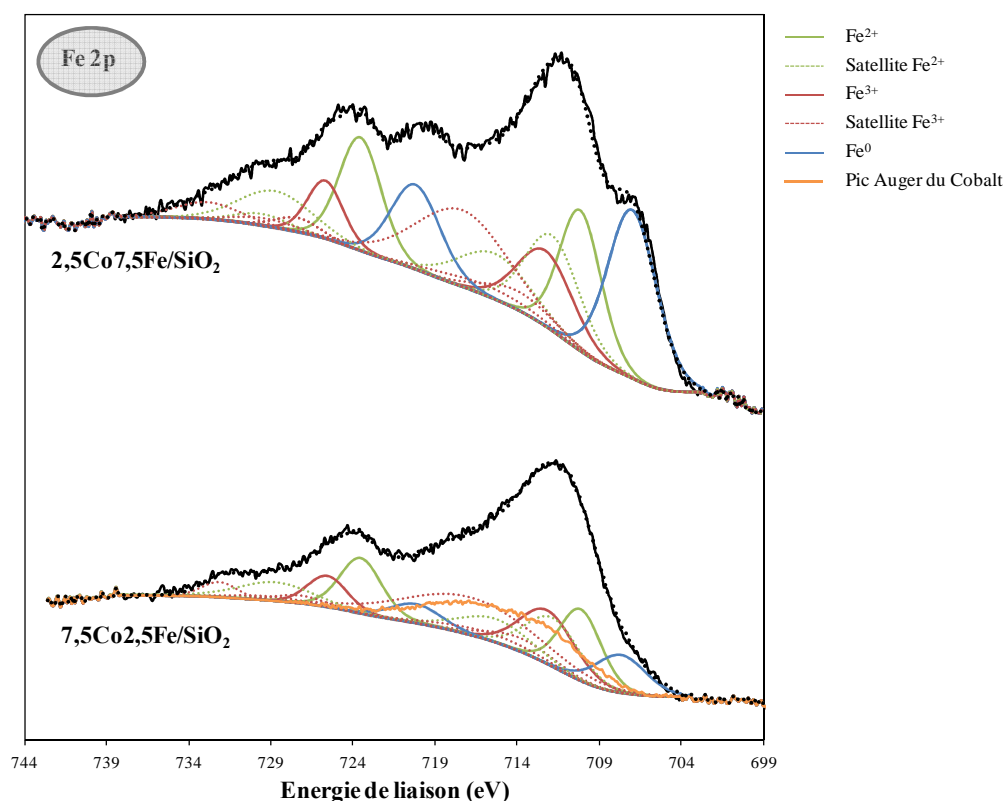


Figure 21 : Spectres XPS du cobalt 2p et du fer 2p des échantillons $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ réduits

Les spectres recueillis pour les catalyseurs mixtes supportés sur silice présentent des allures différentes en fonction des proportions en Co et en Fe. Les proportions de métal déduites sont différentes en fonction des échantillons. Chaque décomposition spectrale a fait l'objet d'une évaluation des proportions des différentes espèces. Le tableau 8 rassemble ces résultats de quantification.

Catalyseurs	%(Co^{3+})	%(Co^{2+})	%(Co^0)	%(Fe^{3+})	%(Fe^{2+})	%(Fe^0)
$10\text{Fe}/\text{SiO}_2$	-	-	-	45	35	20
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	-	76	24	33	32	35
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	-	58	42	39	38	23
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	82	5	13	60	14	26
$10\text{Co}/\text{SiO}_2$	-	40	60	-	-	-

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des quantifications après réduction semi in-situ des différentes espèces ioniques au sein des catalyseurs bimétalliques supportés sur silice.

De manière générale, les résultats montrent que plus la quantité de cobalt contenue dans le catalyseur est importante, plus le pourcentage de cobalt métallique est important lui également, excepté pour le matériau $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. Le matériau mixte contenant la plus

grande quantité de cobalt métallique (42%) est le solide $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, alors que le solide $7,5\text{Fe}2,5\text{Co}/\text{SiO}_2$ n'en contient que le plus petit pourcentage du lot (13%). De façon inattendue, le catalyseur $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ présente une majorité de Co^{3+} après réduction. Il est le seul solide du lot supporté sur silice à présenter la présence de Co^{3+} , cette contribution ne peut être attribuable à la présence de Co_3O_4 qui de façon conventionnelle est constituée de 33% de Co^{3+} pour 66% de Co^{2+} . Le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, quant à lui, trouve sa particularité dans le fait qu'il présente la plus grande quantité de Co^{2+} .

Les résultats concernant l'élément fer montrent que le matériaux mixte $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ présente la quantité la plus importante de fer métallique. Le matériau $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ révèle pour sa quantification du cobalt quelques particularités. En effet, ce solide possède une quantité de Fe^{3+} haute de 60% alors que les autres catalyseurs mixtes décrivent une contribution du Fe^{3+} à hauteur de 30 à 40% environ. Ce solide présente également une faible quantité de Fe^{2+} (14%), alors que les autres solides mixtes présentent comme pour le Fe^{3+} une contribution haute de 30 à 40%.

Le tableau 9 rassemble les taux de réduction calculés ainsi que la dispersion des espèces sur catalyseurs oxydes (présentée au chapitre III) au sein des catalyseurs.

Catalyseurs	Taux de réduction calculé des métaux Co/Fe (%)	Dispersion(%) (Co/Fe)
$10\text{Co}/\text{SiO}_2$	60	8/ -
$7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	13 / 26	10/51
$5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	42 / 23	17 / 33
$2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$	24 / 35	30/27
$10\text{Fe}/\text{SiO}_2$	20	- / 15

Tableau 9 : Taux de réduction et de dispersion des différentes espèces au sein des catalyseurs supportés sur silice.

La figure 22 rassemble les graphiques des pourcentages de réduction et dispersion des catalyseurs oxydes en fonction des proportions en cobalt et en fer.

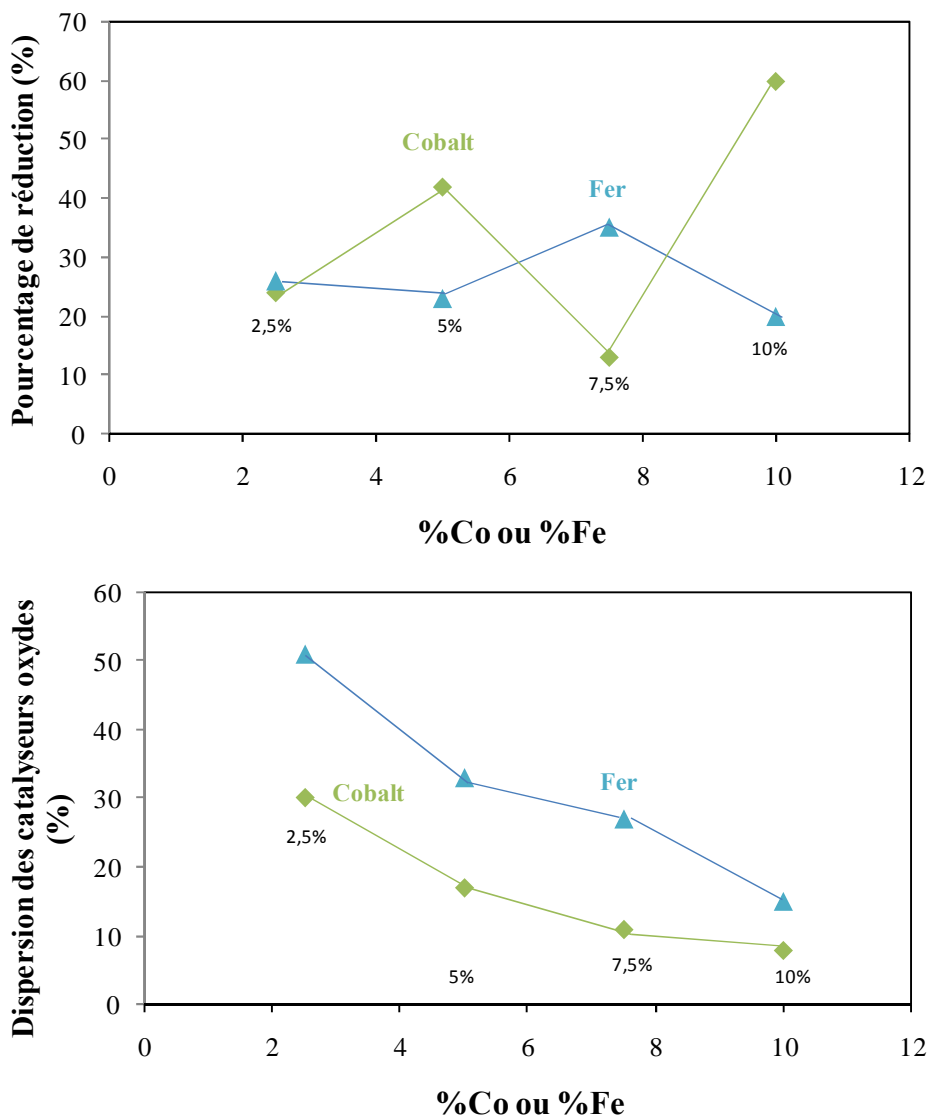


Figure 22 : Taux de réduction et dispersion des différentes espèces au sein des catalyseurs supportés sur silice.

Bien souvent, il est possible comme pour l'étude qui a été menée sur alumine, de déterminer des corrélations et tendances entre le taux de réduction calculé et la dispersion des phases oxydes estimée. Les données précédentes décrivent une dispersion du cobalt voisine pour les catalyseurs $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, cependant leurs taux de réduction sont très différents avec 42% de cobalt réduit pour le matériau $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ contre 13% pour $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. On peut émettre l'hypothèse que la faible réduction du cobalt dans l'échantillon $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ provient peut être de la contribution inattendue et difficilement explicable de l'ions Co^{3+} au sein du matériau.

II.2 Test catalytique en réacteur

L'évaluation des performances catalytiques de certains matériaux supportés sur silice a été réalisée par variation du paramètre de gaz entrant H_2/CO .

II.2.1 Test catalytique Fischer-Tropsch classique ($H_2/CO=2$)

Certains catalyseurs ont été soumis à un test catalytique dans les conditions opératoires classiques de la synthèse Fischer-Tropsch, c'est-à-dire pour un rapport molaire H_2/CO équivalent à 2, une température de 220°C et 20 bar de pression.

Catalyseurs	Conversion (%)	GHSV (h^{-1})	Sélectivité CH_4 (%)	Sélectivité CO_2 (%)	Vitesse de consommation ($10^{-3} mol_{CO} \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}_{cata}$)
$10Co/SiO_2$	8,7	7200	16,8	≤ 1	16
	26	3600	10,3	≤ 1	17
$5Co5Fe/SiO_2$	10,2	7200	38	5	16,5

Tableau 10 : Performances catalytiques des catalyseurs supportés sur silice pour $H_2/CO=2$, 220°C et 20 bar.

Le catalyseur monométallique de cobalt dans les conditions de Fischer-Tropsch classique décrit une activité, avec une vitesse de consommation de CO de $24 \cdot 10^{-3} mol_{CO} \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}_{cata}$. Les résultats montrent que la vitesse de réaction obtenue avec le catalyseur bimétallique $5Co5Fe/SiO_2$ est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le catalyseur monométallique $10Co/SiO_2$, alors que le catalyseur mixte possède deux fois moins de cobalt, avec un taux de réduction de 42% qui reste important. Ces matériaux montrent une sélectivité en méthane différente. Le matériau mixte méthanise un peu plus de deux fois plus que le catalyseur $10Co$ à conversions voisines. La sélectivité en CO_2 est elle aussi exaltée dans ces conditions pour ce catalyseur.

II.2.2 Test catalytique Fischer-Tropsch pour la biomasse ($H_2/CO=1$)

Le tableau suivant (Tableau 11) rassemble quelques résultats relatifs aux tests catalytiques effectués sur les catalyseurs supportés sur silice, pour un rapport H_2/CO égal à 1, à une température de 220°C sous 20 bar de pression.

Catalyseurs	Conversion (%)	GHSV (h ⁻¹)	Sélectivité CH ₄ (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	Vitesse de consommation (10 ⁻³ mol _{CO} ·h ⁻¹ ·g ⁻¹ _{cata})
10Co/SiO ₂	9,4	3600	6	≤1	12,6
7,5Co ₂ ,5Fe/SiO ₂	3,2	19200	nd	nd	7,4
5Co5Fe/SiO ₂	5,2	3600	55	≤1	8

Tableau 11 : Performances catalytiques des catalyseurs supportés sur silice pour H₂/CO=1, 220°C et 20 bar.

Les résultats présentés montrent que le catalyseur monométallique de cobalt supporté sur silice possède une meilleure conversion (9,4%) comparativement au matériau mixte 5Co5Fe/SiO₂ pour une GHSV de 1800h⁻¹. Il semble que le matériau monométallique possède la meilleure vitesse de réaction. Au vue des données obtenues, le catalyseur 5Co5Fe/SiO₂ semble très méthanisant. Il est important de noter contrairement à l'étude faite dans les conditions classiques que le catalyseur bimétallique 5Co5Fe/SiO₂ paraît être 2 fois moins actif que le solide 10Co/SiO₂. Cette diminution par deux peut être reliée à la diminution par deux de charge en cobalt durant la préparation du catalyseur.

A l'image de ce qui a été observé pour le support alumine, les catalyseurs supportés sur silice sont moins actifs pour un rapport 1 comparativement à un rapport 2.

III. Impact de l'ajout d'un agent promoteur

Afin de compléter notre étude concernant la préparation de catalyseur dans le cadre de la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de catalyseurs monométalliques et bimétalliques promus par un agent promoteur. L'ajout d'un composé comme promoteur dans la préparation de catalyseur Fischer-Tropsch permet d'influencer le comportement catalytique en jouant sur les différents aspects se déroulant lors de leur préparation (dispersion des cristallites, réductibilité, stabilité...) [12].

III.1 Choix du promoteur

Les promoteurs couramment étudiés pour préparer des catalyseurs Fischer-Tropsch sont généralement des métaux nobles, des terres rares ou d'autres métaux de transition. Les métaux nobles ne s'oxydent pas lors de la calcination contrairement aux terres rares et aux métaux de transition. Ce n'est que lorsque ces derniers sont sous leurs formes oxydes qu'ils pourront avoir un rôle de promoteur, notamment pour le cobalt.

Le platine, plus connu pour être un métal fortement hydrogénant est présent dans de nombreux catalyseurs de l'industrie pétrolière (reformage catalytique par exemple). Le platine est l'agent promoteur le plus reconnu et employé dans la littérature. De manière générale, la promotion des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt par du platine a une influence sur l'augmentation de la réductibilité des petites particules. Ce promoteur permet également d'augmenter la dispersion du cobalt en surface du catalyseur et par conséquent favorise l'augmentation du nombre de sites actifs ^[16].

III.2 Nature des espèces oxydes

La figure 23 montre les diffractogrammes des différents catalyseurs promus supportés sur alumine à température ambiante. Pour l'analyse, les catalyseurs ont été déposés sur feuille d'or, d'où l'apparition de pics caractéristiques de l'espèce Au. Les analyses ont été réalisées sur les catalyseurs promus après calcination.

Ces diffractogrammes semblent montrer pour les catalyseurs monométalliques la présence majoritaire des espèces Co_3O_4 et Fe_2O_3 . Néanmoins, l'échantillon $10\text{Fe}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reste plus difficile à analyser que son homologue au cobalt. En effet, les pics caractéristiques de l'espèce Fe_2O_3 sont très larges traduisant la formation de petites particules de fer très dispersées.

Les diffractogrammes obtenus pour les matériaux mixtes présentent les pics caractéristiques de la phase Co_3O_4 . De plus, la présence de l'espèce oxyde Fe_2O_3 semble être visible. Les pics de cette espèce sont également très larges traduisant une grande dispersion de l'espèce.

La figure 24 présente les matériaux monométalliques de fer promus supportés sur alumine et silice. Les résultats montrent que l'analyse faite sur silice semble beaucoup plus difficile, du fait de la platitude du diffractogramme. Néanmoins, il semble que les deux catalyseurs présentent les caractéristiques de l'espèce Fe_2O_3 . Le fer semble cependant beaucoup plus dispersé sur silice que sur alumine. La platitude des diffractogrammes sur silice peut être également attribuée au caractère amorphe de la silice.

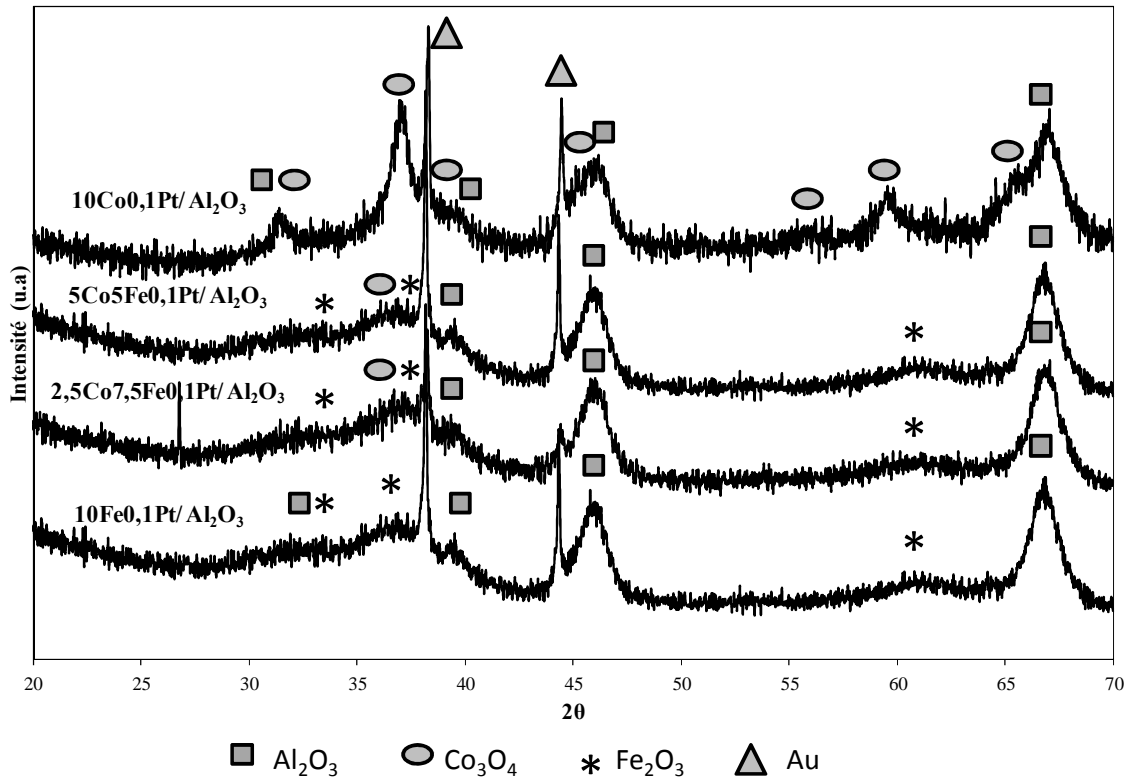


Figure 23 : Diffractogrammes des différents catalyseurs promus au platine supportés sur alumine.

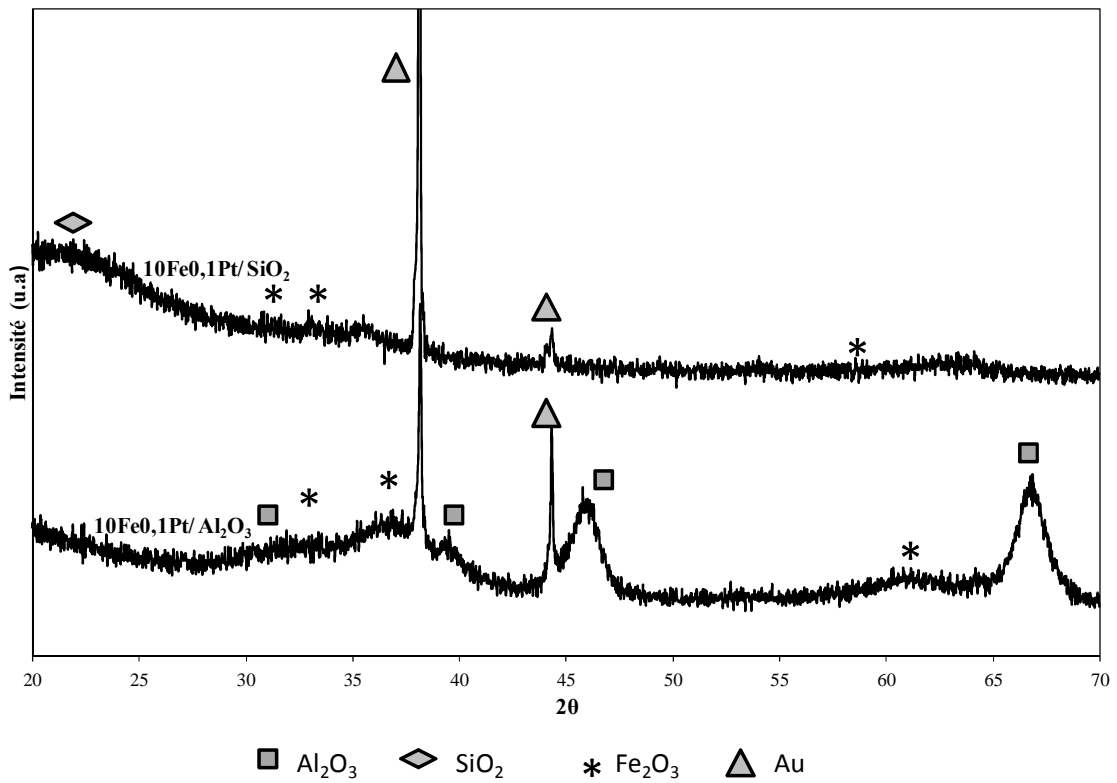


Figure 24 : Comparaison des diffractogrammes des catalyseurs monométalliques de fer promus supportés sur alumine et silice

Dans l'ensemble, les caractérisations DRX ont montré que l'ajout de platine en faible quantité (0,1% en masse) n'influence pas la nature des oxydes obtenus après calcination. En effet, la présence majoritaire dans les catalyseurs des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 a été mise en évidence mais les caractérisations n'ont pas permis de déterminer précisément la taille des particules.

III.3 Réductibilité des catalyseurs promus

L'étude de réductibilité a principalement été menée sur les deux catalyseurs monométalliques $10\text{Co}0,1\text{Pt}$ et $10\text{Fe}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{FePt}0,1/\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'ajout d'un agent promoteur ayant pour but principal, l'aide à la réduction des espèces catalytiques, nous nous sommes donc intéressés à la réductibilité des matériaux promus comparativement aux matériaux non promus.

La diminution de la température de réduction est un paramètre important. En effet, une température de réduction trop élevée peut entraîner un frittage des particules et générer des phases inactives comme des aluminates dues à des interactions métal-support fortes. Ces phénomènes ayant pour conséquences, une baisse des performances catalytiques et une modification de la sélectivité.

III.3.1 Les catalyseurs monométalliques

La figure 25 présente un exemple d'analyses de réduction en température programmée réalisées sous hydrogène dilué pour les matériaux promus supportés sur alumine.

Ces analyses confirment la présence des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 , observée en DRX avant réduction sur les catalyseurs calcinés supportés sur alumine.

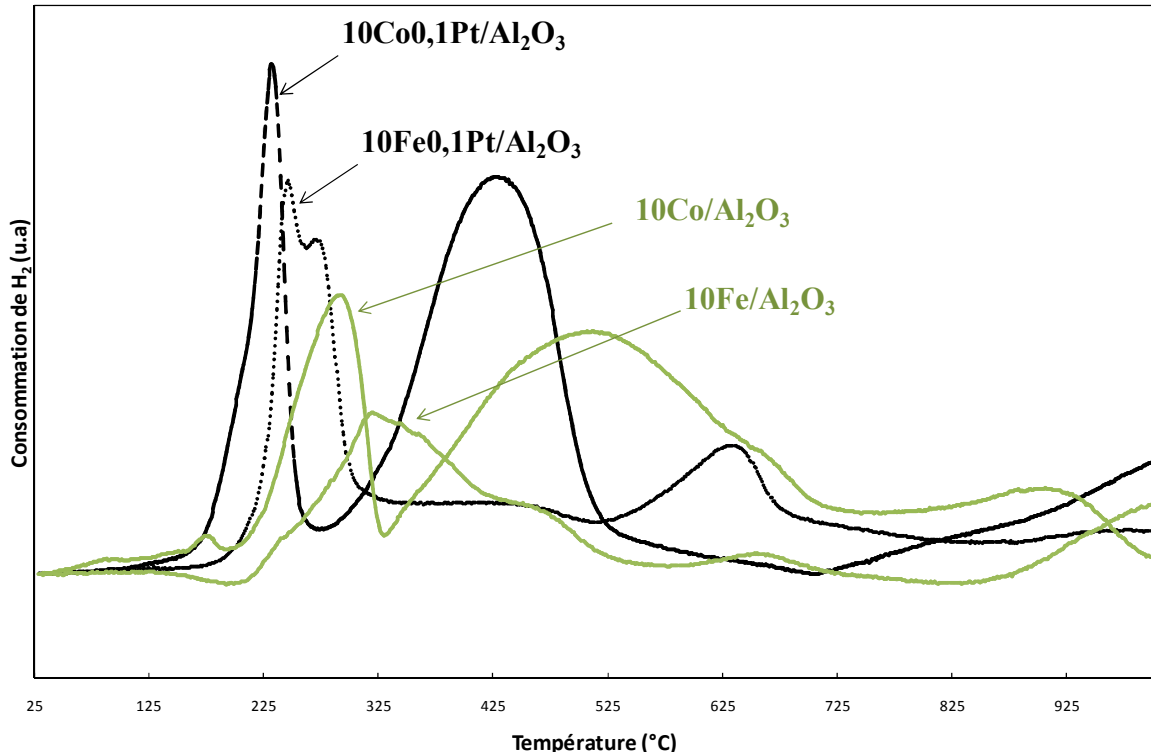


Figure 25: Profil TPR des catalyseurs $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promus et non promus.

La figure suivante (figure 26) issue de la comparaison des figures 1 et 25 résume la réduction des espèces fer et cobalt pour les catalyseurs monométalliques promus et non promus.

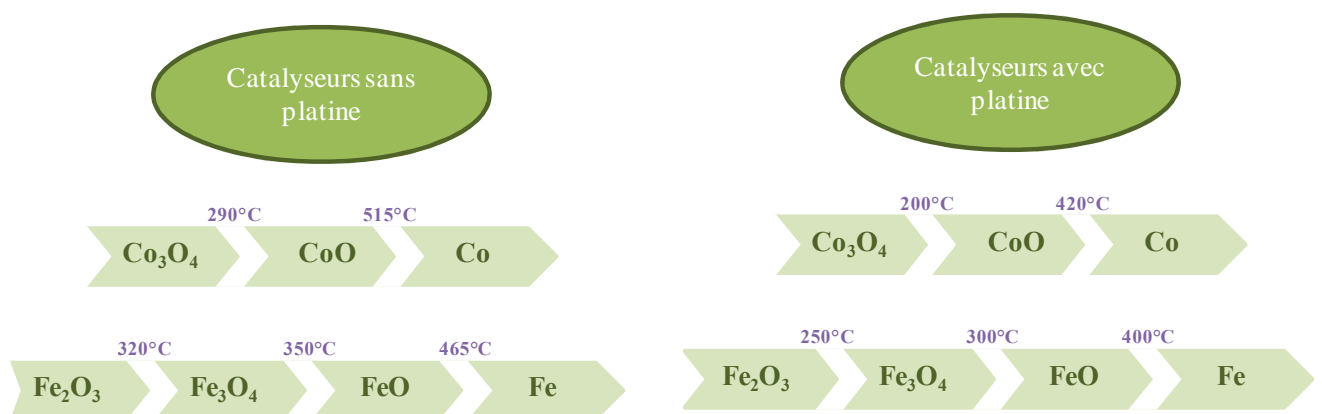


Figure 26 : Réduction des espèces Co et Fe des matériaux monométalliques promus avec et sans platine (relevé au maximum des pics)

On constate que la réduction des espèces se fait de façon générale à des températures beaucoup plus basses lorsqu'il y a présence de platine. En effet, le cobalt métallique est obtenu aux environs de 420°C avec platine, alors que pour les matériaux non promus on l'obtient à 515°C. Il en sera de même pour le fer métallique qui sera obtenu à 400°C au lieu de 465°C pour les matériaux non promus. De plus, il est remarquable que le fer se réduit à plus basse température que le cobalt.

Afin de mieux comprendre l'évolution des espèces présentes au cours de la réduction, des analyses DRX semi *in-situ* sous hydrogène et en montée de température ont été réalisées.

La figure 27 représente un exemple de diffractogrammes semi *in-situ* relatifs à l'échantillon 10Fe0,1Pt/Al₂O₃. La phase Fe₂O₃ est présente à température ambiante jusqu'à la température de 200°C. Cette phase est présente à l'angle 2θ égale à 58°. Ce pic de diffraction laisse place à la formation d'un pic caractéristique de l'espèce Fe₃O₄ entre 250° et 300° à l'angle de 60°. Ces résultats permettent l'observation de l'apparition de l'espèce Fe₃O₄ aux angles 2θ égale à 37 et 50° à la température de 250°C. On peut également observer l'apparition d'un pic caractéristique de l'espèce oxyde FeO à l'angle 2θ= 42° à la température de 250°C.

Il est important de noter que ces analyses ont été réalisées sous un flux d'hydrogène non pur, d'où la réduction non complète des espèces. Cependant cette technique de caractérisation reste très intéressante et dans notre cas les résultats corroborent bien l'évolution des espèces fer constatées en TPR.

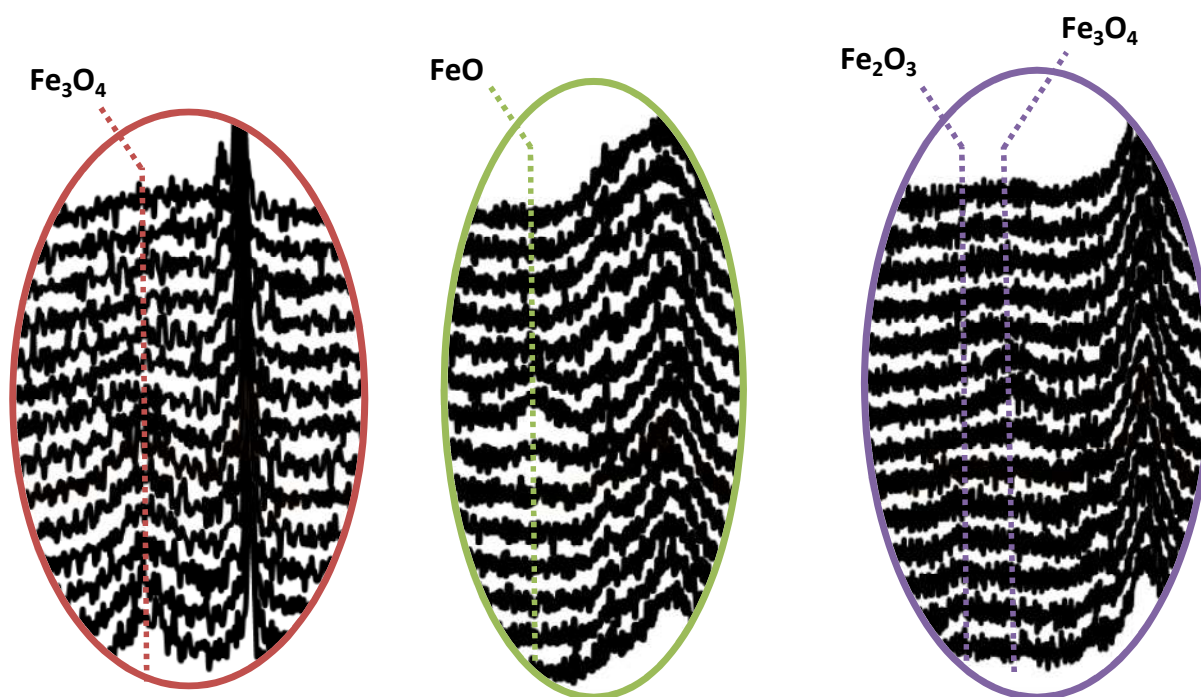
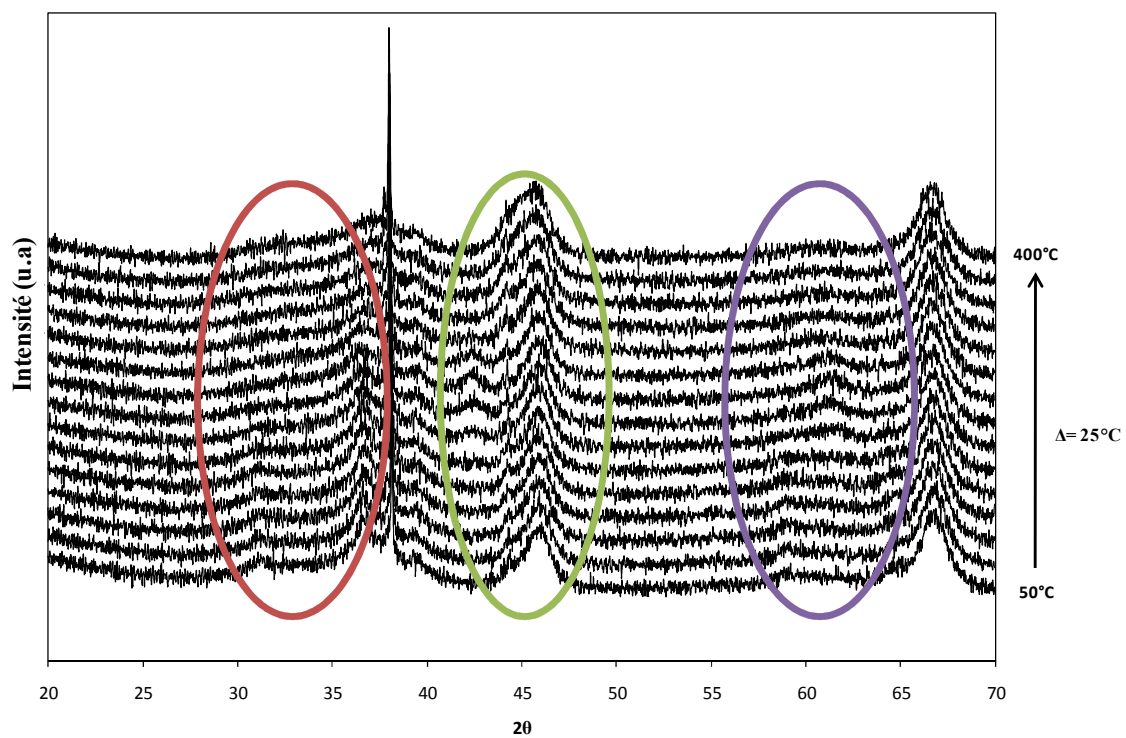


Figure 27 : Diffractogrammes DRX sous hydrogène en montée de température du catalyseur
10Fe₀,1Pt/Al₂O₃

La figure 28 présente les spectres XPS du Co2p des échantillons $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et son homologue promu $10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement réducteur (cf chapitre II).

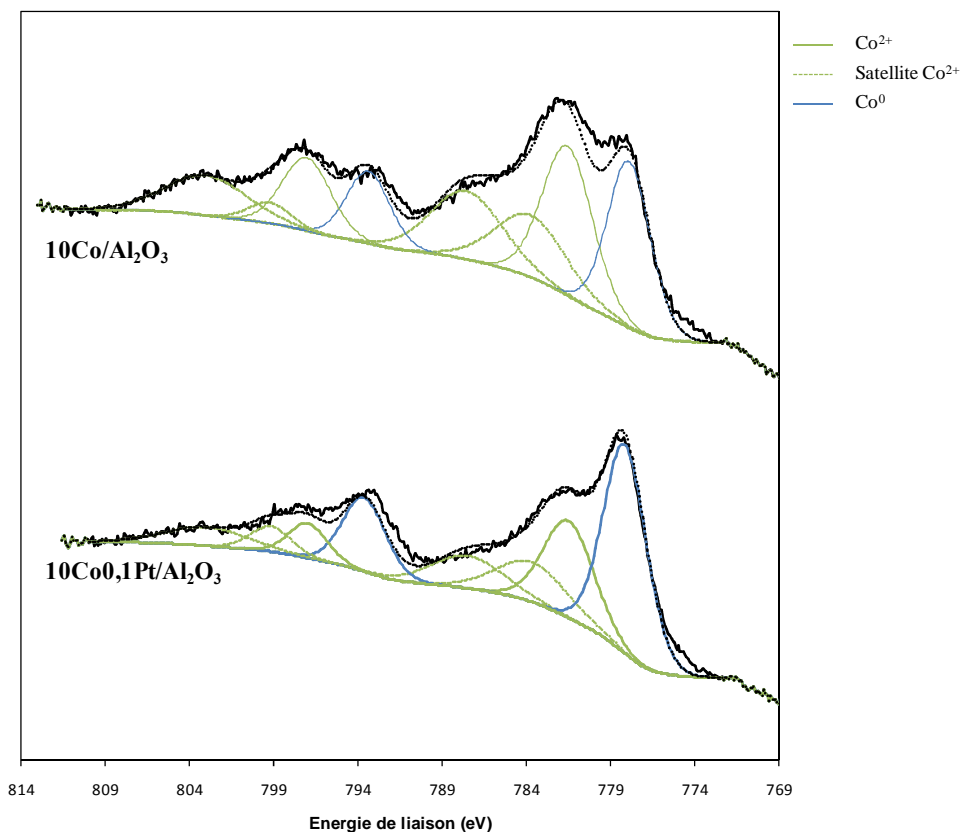


Figure 28 : Spectre Co2p des catalyseurs $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après réduction.

Cette figure permet de déterminer l'effet potentiel du platine après réduction. Au vue des photopics présentés, il est indéniable que le platine a réalisé l'effet escompté. Il est largement remarquable à l'œil nu que la promotion au platine permet l'obtention d'un photopic de cobalt métallique plus important.

Le tableau suivant (tableau 12) permet de comparer les quantifications des espèces présentes sur les catalyseurs précédents.

Catalyseurs	%(Co^{3+})	%(Co^{2+})	%(Co^0)
$10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	53	47
$10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	71	29

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des quantifications après réduction semi in-situ des différentes espèces ioniques au sein des catalyseurs monométalliques de cobalt promu et non promu au platine.

En effet, les valeurs de quantification montrent clairement que la présence du platine permet une meilleure réduction du cobalt pour cet exemple.

III.3.2 Les catalyseurs mixtes

La figure 29 prouve que les conclusions apportées sur les catalyseurs monométalliques sont extensibles aux matériaux mixtes.

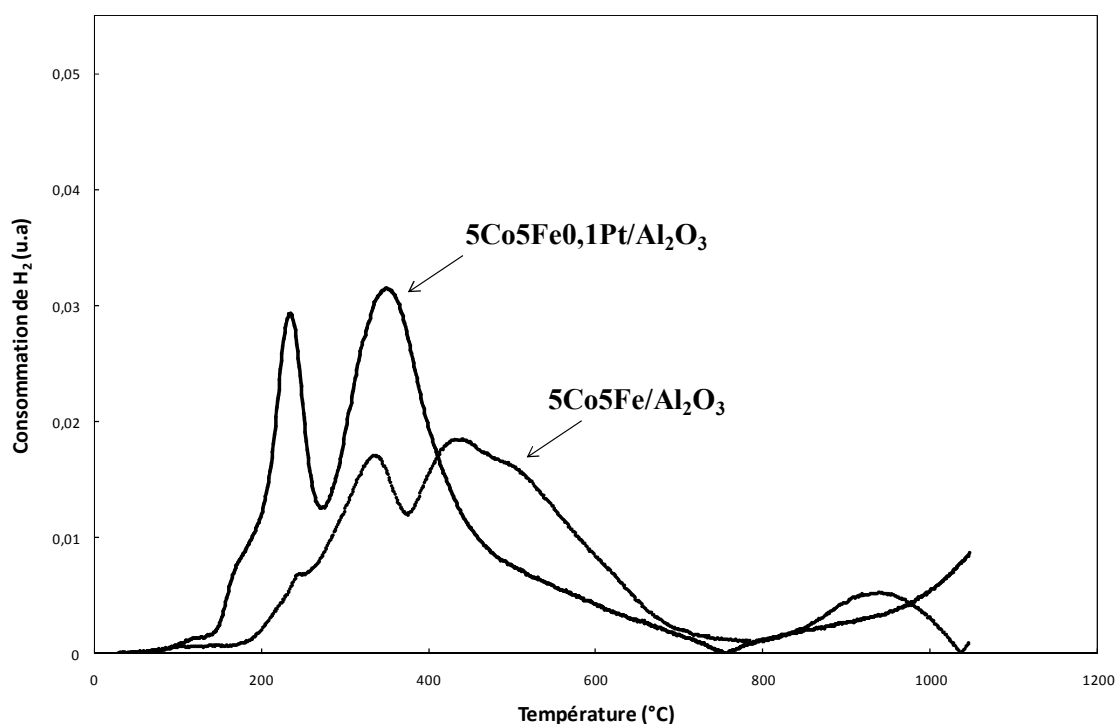


Figure 29: Profil TPR des catalyseurs $5\text{Co}5\text{Fe}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En effet, la figure ci-dessus présentant le profil TPR des catalyseurs $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promu et non promu, prouve que l'introduction de platine en faible charge induit une diminution de température de réduction des espèces cobalt et fer des matériaux mixtes. L'évaluation des températures de réduction de façon précise reste difficile pour les matériaux mixtes, la complexité des profils TPR ne permettant pas de distinguer les espèces fer et cobalt, il est donc difficile de déterminer le nombre de degré Celsius gagné par la promotion.

III.4 Apport de la promotion

De manière générale, l'analyse des catalyseurs promus calcinés a permis l'identification des phases oxydes et a révélé la présence majoritaire des phases Co_3O_4 et Fe_2O_3 sur les catalyseurs monométallique et le catalyseur 5Co5Fe supportés sur alumine. De façon attendue, aucune différence n'a été observée sur l'identification des phases oxydes des catalyseurs promus comparativement aux catalyseurs non promus.

L'apport de la promotion ne se révèle que lors de l'analyse des matériaux promus après réduction semi *in-situ*. En effet, les caractérisations ont montré que la réduction des espèces se produit à plus basse température en présence de platine et ceci pour l'ensemble des espèces oxydes notamment sur le matériau 5Co5Fe/ Al_2O_3 . De plus, la présence de platine a montré également son effet sur l'augmentation des quantités d'espèces métallique après réduction.

La promotion au platine de nos catalyseurs a donc permis dans son ensemble une diminution de la température de réduction des espèces ainsi qu'une augmentation des espèces métalliques actives nécessaire au meilleur déroulement des tests catalytiques sur les catalyseurs monométalliques. Notre étude a également permis de montrer, que les observations faites sur les catalyseurs monométalliques étaient extensibles au solide 5Co5Fe/ Al_2O_3 , décrivant ainsi une réduction des espèces Co et Fe à plus basse température dans les catalyseurs mixtes.

IV. Discussion des principaux résultats, genèse des phases actives sur alumine et silice

IV.1 Décomposition des oxydes en phases actives et réductibilité

Nous avons étudié le comportement après traitement thermique réducteur de catalyseurs préparés avec différents rapport Co/Fe préalablement calcinés. Cette investigation s'inscrit à la suite de l'étude réalisée dans le chapitre III. En effet, l'étude d'identification de la nature des phases oxydes présentes sur les catalyseurs après calcination ainsi que l'analyse de dispersion des différentes phases en surface constitue une suite de connaissances indispensables à compréhension de l'effet du traitement thermique réducteur et à la genèse de phases actives pour la synthèse Fischer-Tropsch. La mise en œuvre de différentes techniques

de caractérisation semi *in-situ* ou *in-situ* permet donc d'approfondir nos recherches de germination de phases actives présentes au sein des matériaux après traitement réducteur.

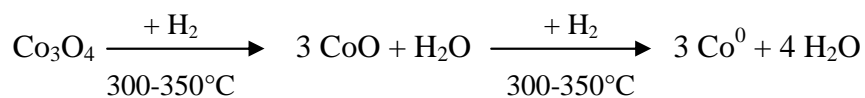
IV.1.1 Les espèces actives pour les catalyseurs Fischer-Tropsch au sein des matériaux monométalliques

Au cours des chapitres précédents, nous avons étudié la transformation des espèces présentes au sein des catalyseurs depuis l'étape de calcination jusqu'à l'étape de réduction. Tous ces paramètres étudiés vont nous permettre de discuter et de proposer une genèse des phases actives pour le cobalt et le fer, dans un premier temps dans le cas le plus simple des catalyseurs monométalliques

La genèse des phases actives lors de la préparation de catalyseurs monométalliques à base de cobalt est très connue de la littérature. Elle relève d'une somme de mécanismes physico-chimiques se produisant entre la phase métal et le support. Les premières interactions entre le précurseur de cobalt et le support sont de nature électrostatique. Nos profils TPR ont montré pour les matériaux monométalliques la présence d'aluminates ou de silicates réfractaires à la réduction, plus marquée pour les aluminates. De plus, les matériaux monométalliques présentent après décomposition spectrale des spectres XPS suite au prétraitement réducteur, un pourcentage de Co^{2+} et Fe^{2+} non négligeable qui peut être relié à la présence de ces aluminates ou silicates réfractaires à la réduction. Che ^[17] a proposé une interprétation de ce phénomène reposant sur des concepts de chimie de coordination inter-faciale. Ces études sont décrites dans divers travaux sur silice ^[18] et sur alumine ^[19-21]. Che suggère donc qu'en l'absence d'ions chélatants, un complexe de cobalt (II) coordiné par six molécules d'eau $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se forme et interagit avec la surface du support par échange d'un ou plusieurs ligands. La nature de ces complexes semblerait dépendre de la nature des charges en surface (pour exemple Al^{3+} , AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$...). Après calcination, le catalyseur présente une phase d'oxyde de cobalt plus ou moins dispersée. Cette phase oxyde se présente sous la forme de nombreuses cristallites de cobalt agglomérées les unes aux autres pour former des particules. Ces cristallites sont des phases de types spinelles composées d'ions Co^{2+} et Co^{3+} ^[22]. Elles se caractérisent par un empilement compact de type cubique à faces centrées où les cations divalents et trivalents occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques de la maille. La germination de ces particules consiste, dans un premier temps, en une

dissémination de ces cristallites sur divers sites actifs de l'alumine où les deux entités sont en forte interaction ^{[23][24]}. Ceci se caractérisant par des substitutions des ions Co^{3+} par ions Al^{3+} dans la phase spinelle ou encore par une migration du Co^{2+} dans la matrice de l'alumine ^[24]. Ces échanges d'ion étant responsable d'une diminution de la réductibilité des espèces comme nous avons pu le voir sur nos profils TPR réalisés. En effet, l'évolution des espèces cobalt et fer au cours des traitements réducteur en température programmée, pour les catalyseurs monométalliques, a permis de déterminer de façon précise les températures auxquelles les espèces sont réduites. Ces températures relatées de façon précise dans la partie I.1.1.1 et II.1.1.1 de ce chapitre sont en partie en accord avec l'étude de Sara Lögdberg ^[24]. Néanmoins, quelques différences demeurent. Les passages CoO à Co^0 , Fe_3O_4 à FeO et FeO à Fe^0 pour les catalyseurs supportés sur alumine sont plus élevées de respectivement 42°C , 82°C et 12°C comparativement à nos mesures. La réduction des espèces sous hydrogène, est tributaire de la température de réduction et également du programme de température, notamment concernant la rampe de température empruntée lors de l'expérience TPR ^[26]. Ces changements de température de réduction décelée entre notre étude et celle citée a peut être pour origine la différence de programme de température empruntée. Ces phénomènes sont essentiellement du au fait que ces espèces possèdent une affinité particulière avec les supports oxydes ^[26]. De plus, les informations que nous avons recueillies au cours des TPR, nous permettent de dire que la réduction des espèces sur silice se fait à plus basse température que sur alumine.

Une décomposition spectrale des spectres Co_{2p} et Fe_{2p} des catalyseurs monométalliques a permis de déterminer de manière quantitative les taux de réduction des espèces contenues dans nos matériaux. Cette étude de surface a montré que les catalyseurs monométalliques à base de cobalt sont essentiellement constitués de cobalt métallique et de Co^{2+} représentatif de l'espèce CoO en accord avec les analyses DRX effectuées. Néanmoins, ces quantités de Co^{2+} peuvent également être reliées comme nous l'avons évoqué précédemment à la formation d'aluminates ou de silicates. Des analyses structurales par DRX ^[27] et EXAFS ^[28] sur un catalyseur Co/SiO_2 ont permis de mettre en évidence la présence de CoO apparaissant lors de la réduction de Co_3O_4 en cobalt métallique sous dihydrogène (équation1), ce qui a été confirmé au cours de notre étude.



Equation 1 : Réaction de réduction du Co_3O_4 en Co^0 .

La réduction de Co_3O_4 en CoO sur silice ne demande pas de conditions sévères de réduction [29]. Sous flux d'hydrogène à 400°C , (température à laquelle nous effectuons la réduction pour l'analyse de surface), le CoO apparaît rapidement à la surface de catalyseur Co/SiO_2 et $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [30-33]. La formation d'eau néfaste pour l'aspect cinétique de la réaction, trois fois supérieure pour la transformation de l'oxyde CoO en cobalt Co^0 dépend principalement de la taille des particules. En effet, la transformation sera facilitée pour les grosses particules Co_3O_4 [34]. Pour les catalyseurs supportés, une trop grande dispersion du cobalt en surface nuira à sa réduction en Co^0 [35-38]. Notre catalyseur monométallique de cobalt supporté sur alumine présente un pourcentage de cobalt métallique équivalent à 29% alors que son homologue supporté sur silice présente 60% de Co^0 . Ce phénomène de meilleure réductibilité révélée sur silice est également observable pour les catalyseurs monométalliques à base de fer.

Les matériaux $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou SiO_2 décrivent après réduction la présence minoritaire de fer métallique mais également la présence non négligeable et majoritaire de Fe^{3+} et Fe^{2+} , caractéristique d'un mélange d'espèces Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Ces observations sont valables quelque soit le support utilisé, néanmoins de grandes différences sont observables en terme de quantification. Le catalyseur supporté sur alumine présente un faible pourcentage de fer métallique correspondant à 4% seulement, sur silice sa contribution est à hauteur de 20%. De manière générale, nous pouvons conclure que les catalyseurs monométalliques supportés sur silice présente une meilleure réductibilité en espèces métalliques que leurs homologues supportés sur alumine. De plus, pour ces matériaux supportés sur alumine, il est remarquable que plus les espèces oxydes sont dispersées, plus la réduction de ces dernières est difficile. De manière relative, les matériaux monométalliques à base de cobalt synthétisés montrent après réduction la germination de phase métallique de cobalt combinée à une phase de Co^{2+} . Les catalyseurs monométalliques à base de fer révèlent un comportement plus complexe dans la genèse de ses phases actives par la présence des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} et Fe^0 , quelque soit le support employé.

La température est le paramètre opératoire prépondérant lors de la réduction des catalyseurs Fischer-Tropsch supportés à base de cobalt. Elle possède une influence directe sur la structure cristallographique de la particule de cobalt réduite. Le cobalt métallique connu pour être l'espèce active des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt, possède plusieurs variétés allotropiques [39-41]. Dans le cas des catalyseurs $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la structure cristallographique du cobalt métallique est majoritairement de type hexagonale compacte « hc » lorsque la réduction est conduite à une température inférieure à 400°C [39,40]. Au dessus de 425°C , la

structure cubique faces centrées « cfc » prédomine pour ces mêmes matériaux catalytiques^[39,40]. Une dernière variété dite « ϵ » est rencontrée dans le cadre de préparation par décarbonylation de $\text{Co}_x(\text{CO})_y$ ^[41]. Les variétés « hc » et « cfc » du cobalt métallique restent les phases actives les plus connues. Les catalyseurs Fischer-Tropsch préparés sur un support de type alumine, dont la structure cristallographique du Co^0 est de type « cfc », sont moins actifs que les catalyseurs où le cobalt métallique se trouve sous la forme « hc »^[40]. En conséquence, pour accroître l'activité des catalyseurs supportés à base de cobalt, il est impératif que la température de réduction n'excède 400°C .

La genèse de la phase active des catalyseurs monométalliques à base de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch fait l'objet de nombreux débats controversés comparativement aux catalyseurs à base de cobalt. Néanmoins, Burton H. Davis^[41] apporte quelques explications claires et plausibles sur la forme active de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch. La figure 30 présente un schéma représentatif des changements de phases du fer durant l'activation et la réaction Fischer-Tropsch.

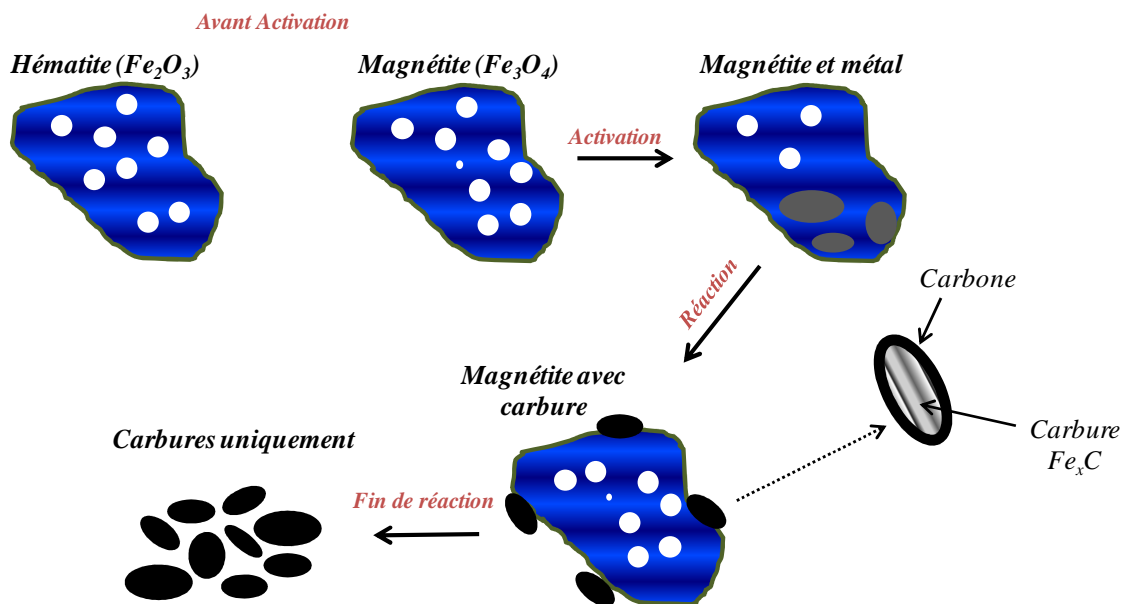


Figure 30 : Schéma représentatif des changements de phases du fer durant l'activation et la réaction Fischer-Tropsch^[43].

Comme nous l'avons montré dans le chapitre III, la phase majoritairement présente après calcination est Fe_2O_3 . Celle-ci est réduite au contact de l'hydrogène en espèce oxyde Fe_3O_4 , comme nous l'avons montré au travers des analyses TPR et DRX. Cependant, nous avons montré précédemment que les analyses de surface présentaient parfois l'espèce Fe_3O_4 avant

réduction. En effet, les quantifications d'espèces relatives aux analyses de surface réalisées sur catalyseurs oxydes (cf Chapitre III) ont montré la présence en surface d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , or les ions Fe^{2+} ne peuvent être attribués qu'à la présence de l'espèce Fe_3O_4 , l'espèce Fe_2O_3 étant strictement constitué d'ion Fe^{3+} . L'activation du catalyseur à travers le traitement réducteur préalable à l'analyse XPS a montré la formation d'espèces métalliques de fer non majoritaire et ce quelque soit le support utilisé, bien que certains supports comme la silice orienteront plus ou moins la formation de fer métallique. Malgré la réduction et la formation d'espèce métallique, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont toujours présents en surface quelque soit le support employé. Cette information est relative à la présence persistante de l'espèce Fe_3O_4 qui a été confirmé par analyse DRX dont les diffractogrammes montrent la présence de cette espèce jusqu'à plus de 500°C . Des études menées sur le comportement du fer lors de la synthèse Fischer-Tropsch, confirment notre hypothèse de présence de magnétites à l'issue de la réduction. Il semble donc que la phase active pour les catalyseurs monométalliques à visée Fischer-Tropsch est la combinaison de magnétite, de fer métallique et de carbure de fer créé au tout premier instant de la synthèse. Ces espèces métalliques sont au cours de la synthèse progressivement transformées en carbure de fer.

Ces hypothèses avancées concernant la genèse des phases actives s'avèrent valables pour les catalyseurs monométalliques. Cependant dans le cadre de notre étude des catalyseurs bimétalliques, la germination des phases peut être différente selon la teneur variable en Co et Fe des matériaux et le caractère particulier de certains de ces matériaux.

IV.1.2 Les espèces actives pour les catalyseurs Fischer-Tropsch au sein des matériaux bimétalliques

A l'instar de l'étude ci-dessus, nous avons cherché à déterminer le comportement de nos catalyseurs mixtes de leurs états calcinés à leurs états réduits, afin de comprendre l'évolution des espèces qui les constituent. Au travers de différentes techniques de caractérisation *in-situ* et semi *in-situ*, nous avons tenté d'identifier les phases Co et Fe présentes à l'issue de l'étape de réduction et ainsi définir quels types de phases actives sont présentes sur nos catalyseurs bimétalliques.

L'évolution des catalyseurs mixtes au cours du traitement réducteur suivi par magnétisme a montré des aimantations à plus basse température pour les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}$ et

7,5Co2,5Fe sur alumine et silice. L'aimantation mesurée représente la somme des aimantations du cobalt et du fer présents dans les catalyseurs, ce qui rend difficile l'interprétation.

Des profils larges en TPR ont été obtenus par Bragança ^[44] au cours de son étude sur les synthèses de nanoparticules bimétalliques Co-Fe, chargées à 25% en métal supporté sur silice mésoporeuse. Les nanoparticules bimétalliques CoFe supportées sur silice révèlent que le cobalt contenu dans ces nanoparticules semble se réduire à plus haute température comparativement aux nanoparticules monométalliques. L'augmentation de température de réduction peut s'expliquer notamment par une interaction possible entre les particules de cobalt et un oxyde de fer non réduits ^[45]. Nos données TPR montrent également que nos catalyseurs bimétalliques subissent des interactions avec le support. En effet, pour une température supérieure à 750°C, les matériaux mixtes décrivent des pics de consommation d'hydrogène caractéristiques de la réduction d'aluminates et de silicates. Les aluminates semblent néanmoins beaucoup plus marqués que les silicates. La quantification XPS après décomposition des espèces Co et Fe sur les deux supports présente l'identification d'ions Fe²⁺ et Co²⁺ après réduction à 400°C. Concernant le cobalt, l'espèce Co²⁺ résiduelle peut être attribuée à la présence de l'oxyde CoO non réduit ou encore à la présence d'aluminates réfractaires à la réduction, rejoignant les observations précédemment faites sur les profils TPR. Le fer identifié après réduction est observable sous 3 formes : sa forme métallique, Fe²⁺ et Fe³⁺. La forme Fe³⁺ est caractéristique des Fe₂O₃ et Fe₃O₄. La forme Fe²⁺ quant à elle, est attribuable à l'espèce Fe₃O₄ ou encore aux aluminates ou silicates de fer. La pénétration d'ion fer, notamment Fe²⁺, au sein des lacunes tétraédriques des spinelles déficientes Al₂O₃ est très souvent observable dans l'élaboration de catalyseur à base de fer ^[25,46].

Les taux de réduction ont été calculés pour le cobalt et le fer à l'aide des données XPS et ce pour les deux supports. Sur le support alumine le cobalt est toujours mieux réduit comparativement au fer, excepté pour le catalyseur 2,5Co7,5Fe. Sur silice cette tendance n'est pas admise et l'on observe même une tendance inverse pour les matériaux 2,5Co7,5Fe et 7,5Co2,5Fe. De plus, l'ajout d'une petite quantité de cobalt, en parallèle d'une diminution proportionnelle du fer supporté sur alumine, favorise la réduction du fer. Sur silice, cette interprétation n'est valable que lorsque le métal secondaire est le fer. De manière générale, il semble que les catalyseurs mixtes soient mieux réduits sur silice que sur alumine comme pour les matériaux monométalliques. La réductibilité étant étroitement liée à la dispersion des

oxydes, nous avons pu montrer sur le support alumine que plus les phases oxydes étaient dispersées, plus ces phases étaient réduites à l'issue du traitement réducteur.

Les analyses de surface, bien que déterminant de façon simple la présence de cobalt métallique et de fer métallique, semblent définir quelques particularités pour certains matériaux mixtes. Notre attention s'est portée sur le catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un premier temps. Malgré l'erreur relative portée par le calcul, les proportions en Co^{2+} (89%) et Fe^{2+} (43%) sont les plus importantes sur l'ensemble des échantillons supportés sur alumine. La même observation est réalisée sur le solide $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ pour le cobalt. Une explication relative au Fe^{2+} a pu être apportée par une stabilisation de cette espèce au contact de SiO_2 au cours de la réduction de $\text{F}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ [47]. Outre le fait, que ces espèces peuvent être attribuées à la présence résiduelle d'oxyde ou encore au comportement réfractaire des aluminates ou silicates, ces proportions peuvent également être reliées à la substitution de Fe^{2+} par Co^{2+} au sein du spinelle Fe_3O_4 après calcination (cf chapitre III) qui après réduction nous permettrait d'obtenir un alliage CoFe partiellement réduit qui semblerait contenir du Co^{2+} et Fe^{2+} . De plus, les particularités révélées sur les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}$ dans leur état oxyde par l'hypothèse de la présence d'un oxyde mixte de type CoFe_2O_4 semble se confirmer après réduction. Ces hypothèses sont étayées par une étude menée sur des catalyseurs de type $40\%\text{Fe}60\%\text{Co}15\%\text{SiO}_21,5\%\text{K}$ [48], qui montre par différentes techniques de caractérisation (DRX, ATG, SEM....) la formation d'oxyde mixte de type CoFe_2O_4 combinée aux espèces spinelles Fe_3O_4 et Co_3O_4 après calcination (à 600°C). L'étape ultime de réduction de ces catalyseurs réalisée à 300°C , décrit des catalyseurs constitués de fer métallique, de Fe_3O_4 résiduels, ainsi que de l'oxyde CoO et de cet alliage réduit. La présence de ces espèces corrobore quelque peu nos résultats pour lesquels le fer et le cobalt sous leurs formes Fe^{2+} et Co^{2+} peut être attribuées à la présence de CoO et Fe_3O_4 . L'unique différence repose sur la présence de cobalt métallique en surface. Cependant cette observation n'est pas si éloignée des interprétations de Mizaei [48], qui défend le fait que cet oxyde mixte est un équilibre de réduction qui peut être converti en deux molécules de fer métallique et une molécule de cobalt métallique. Si nos catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, qu'ils soient supportés sur silice ou alumine décrivent ce modèle, le cobalt métallique mesuré en surface serait majoritairement induit par cet équilibre. La réduction de l'oxyde mixte CoFe_2O_4 a décrit à plusieurs reprises une réduction non complète à l'issue d'un traitement réducteur compris entre 300 et 400°C [48,49].

La genèse des phases actives propres aux matériaux mixtes semblent complexes par le biais de caractérisation semi *in-situ*. Néanmoins, quelques observations concernant les espèces présentes en surface ont pu être faites. Une étude *operando* complémentaire à ce chapitre concernant la genèse des phases actives sera décrite dans le chapitre suivant afin de comprendre exactement le comportement de nos matériaux mixtes au cours de réduction et de la réaction Fischer-Tropsch.

IV.2 Corrélations rencontrées entre résultats de caractérisations et performances catalytiques en synthèse FT

Après avoir étudié la germination des différentes phases au cours de l'étape ultime de réduction, il semble indispensable de tenter de trouver des relations potentielles entre les interprétations réalisées à l'issue des caractérisations et les résultats de synthèse Fischer-Tropsch.

IV.2.1 Les catalyseurs monométalliques

IV.2.1.1 $H_2/CO=2$, $P=20\text{bar}$

L'étude des performances des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine à 220°C , a montré que le catalyseur $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est beaucoup moins actif que son homologue au cobalt et que sa vitesse de consommation de CO est 10 fois moins importante que celle de l'échantillon $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le calcul du taux de réduction effectué a laissé paraître une meilleure réduction du cobalt et une très faible réduction du fer. Le faible taux de réduction du fer semble influencer grandement les performances catalytiques du catalyseur $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Bien que la détermination de la phase active du fer pour la synthèse Fischer-Tropsch soit très controversée dans la littérature et que la présence de l'espèce Fe_3O_4 soit nécessaire pour la formation des carbure de fer actif en réaction, des études ont montré que l'apparition de fer métallique était favorable à la réaction^[41]. Néanmoins, ce faible pourcentage peut être relié à la température de réduction. En effet, les mesures magnétiques ont montré pour le catalyseur monométallique de fer possède une première aimantation à 350°C relative à l'espèce Fe_3O_4 . La seconde aimantation représentative de la formation de particules de fer métallique n'a lieu qu'aux alentours de 420°C . Notre traitement thermique réducteur ayant lieu qu'à 400°C , le

catalyseur monométallique de fer n'est sans doute pas assez réduit pour l'obtention d'une meilleure activité.

L'étude du catalyseur $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (n'étant que peu actif à 220°C) a été étendue à son comportement catalytique en condition de variation de température pour un rapport équivalent à 2. Cette étude semble montrer que le catalyseur monométallique de fer sur alumine est plus actif à 260°C . Pirola^[50] a montré dans une de ses études que l'activité d'un catalyseur à 10% en masse de fer supporté sur silice était optimum à une température de 250°C . De plus, d'autres études^[52,53], ont montré l'intérêt d'une température proche de 250°C , dans le cas de catalyseur monométallique à base de fer, définissant ainsi un bon compromis entre la conversion du monoxyde de carbone et la sélectivité en hydrocarbures.

Le dépôt de cobalt sur les supports alumine et silice est très intéressant afin de comparer les supports utilisés. Le catalyseur $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ semble posséder une meilleure activité que l'échantillon $10\text{Co}/\text{SiO}_2$. Indépendamment de l'activité, la meilleure réduction du cobalt a été révélée pour le catalyseur supporté sur silice (60% contre 29% sur alumine). Nos travaux illustrent une dispersion de l'oxyde de cobalt de 8% sur silice pour le catalyseur monométallique de cobalt alors que sur alumine, elle est de 14%. Les travaux de Bessell^[49] ont montré de manière générale, que la dispersion du cobalt à la surface de différents supports (Silice, alumine, zéolite, mordenite, bentonite,...) n'était pas une condition suffisante pour justifier du caractère actif d'un catalyseur. Cependant, les observations faites pour le dépôt de cobalt sur silice et alumine au cours de ces travaux décrivent, une dispersion moindre pour le catalyseur Co/SiO_2 ainsi qu'une activité inférieure à $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces remarques corroborent donc nos observations.

IV.2.1.1 $\text{H}_2/\text{CO}=1$, $P=20\text{bar}$

Dans ces conditions opératoires, le catalyseur $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reste toujours plus actif que le solide $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Notre catalyseur monométallique de fer supporté sur alumine présente un taux de réduction très faible de l'ordre de 4%. Duvenhage et Coville^[54] définissent que les catalyseurs monométalliques de fer testés à 220°C , présentant un taux de réduction très faible, favorisent la production d'oléfine, ce qui n'a pas été observé ici.

Globalement, les matériaux monométalliques sont moins actifs en rapport 1 qu'en rapport 2.

IV.2.2 Les catalyseurs mixtes

IV.2.2.1 $H_2/CO=2$, $P=20\text{bar}$

Dans ces conditions classiques de synthèse, le matériau catalytique $5Co5Fe/Al_2O_3$ présente une activité intermédiaire aux catalyseurs monométalliques supportés sur alumine. Cependant, il a été observé une vitesse de réaction similaire pour les solides $10Co/SiO_2$ et $5Co5Fe/SiO_2$, d'autre part le catalyseur mixte présente une forte sélectivité en méthane.

L'augmentation de la température de réaction à 240°C dans le cadre d'une synthèse Fischer-Tropsch dite classique pour le catalyseur mixte $5Co5Fe/Al_2O_3$, ne présente pas de meilleure activité, mais oriente la réaction vers la formation de méthane. En effet, la sélectivité en méthane est trois fois plus importante à 240°C qu'à 220°C , ceci peut être dû à une désactivation du catalyseur mixte.

IV.2.2.2 $H_2/CO=1$, $P=20\text{bar}$

De manière attendue, le matériaux mixte $7,5Co2,5Fe$ sur alumine présente la seconde meilleure vitesse de réaction. Les quantifications XPS ont permis de montrer que ce catalyseur présente le meilleur taux de réduction de cobalt (25%) comparative aux autres mixtes, ce pourcentage étant très proche de celui du catalyseur monométallique de cobalt supporté sur alumine (29%). Le solide $7,5Co2,5Fe/Al_2O_3$ représente donc le catalyseur mixte ayant le plus grand nombre de sites actifs de cobalt. De plus, le remplacement d'une petite quantité de cobalt par une petite quantité de fer au sein de catalyseur mixte, renvoie de façon systématique à une meilleure vitesse de consommation et activité FT comparativement à d'autres matériaux mixtes ^{[45][55]}. Coville et Duvenhage ^[45], ont permis de déterminer l'augmentation du nombre de sites actifs pour l'ajout de 0,1% de fer à un catalyseur Co/TiO_2 . De façon inattendue, le catalyseur $2,5Co7,5Fe/Al_2O_3$ révèle une vitesse de consommation de CO supérieure à celle du catalyseur $5Co5Fe$ sur alumine. Néanmoins, le matériau $2,5Co7,5Fe$ présente le meilleur taux de réductibilité du fer pour les matériaux supportés sur alumine. Cet enrichissement de fer en surface semble défavorable à la réaction Fischer-Tropsch ^[24].

Ishihara ^[55], a montré pour des catalyseurs mixtes supportés sur titane, une meilleure activité du catalyseur $50\%Co50\%Fe$ comparativement aux matériaux $25\%Co75\%Fe$ et $75\%Co25\%Fe$, mais une réactivité toujours moindre comparativement aux catalyseurs Co/TiO_2 . Notre catalyseur mixte $5Co5Fe$ paraît être beaucoup plus méthanisant que les

matériaux monométalliques. Le calcul des tailles de particule (cf Chapitre III) a décrit pour ce catalyseur une taille de cristallite d'oxyde de cobalt de 7 nm et une taille de cristallite de fer de 2nm. Ces tailles sont inférieures à celles calculées pour les catalyseurs monométalliques de cobalt et de fer qui présentent respectivement des tailles équivalentes à 11 et 6 nm. Les cristallites de cobalt doivent mesurer une taille minimum afin de stabiliser le domaine contenant les sites actifs pour la synthèse Fischer-Tropsch. Les calculs théoriques montrent que les cristallites avec des défauts de surface sont plus actives en synthèse Fischer-Tropsch et la sélectivité est alors orientée vers la formation d'hydrocarbures lourds ^[55,58]. Les petites particules possèderaient moins de défaut de surface et orienteraient donc la sélectivité vers la production de méthane. Le caractère méthanant des petites particules de cobalt en conditions FT a également été rapporté par Bezemer ^[53], qui conclut par la même occasion sur la production amoindrie d'hydrocarbures à longues chaînes.

Les vitesses de réaction théoriques des catalyseurs mixtes calculées à partir des données relatives aux matériaux monométalliques au prorata de la constitution de chaque catalyseur bimétallique, sont supérieures aux vitesses réelles enregistrées pour l'ensemble des mixtes au cours des tests catalytiques réalisés pour un rapport de 1. Cet écart de vitesse montre que nos matériaux mixtes ne semblent pas être au maximum de leurs performances. Cette différenciation peut trouver son origine dans la formation d'interaction Co-Fe ayant des impacts différents selon les catalyseurs mixtes sur la réductibilité des espèces Co et Fe, mais également sur la dispersion des espèces oxydes. Ces phénomènes sont susceptibles d'engendrer certains effets en surface ^[45,55], tels que les enrichissements en fer ou la formation de particule type « coreshell », créant des sites actifs plus moins favorables pour la réaction de Fischer-Tropsch ou de Water Gas Shift.

L'étude des capacités catalytiques dans les conditions de la biomasse a été étendue aux tests des matériaux supportés sur silice. Le catalyseur monométallique de cobalt 10Co/SiO₂ et le catalyseur monométallique 5Co5Fe/SiO₂ semblent posséder des activités proches pour un rapport H₂/CO égal à 2. Cependant l'échantillon 5Co5Fe/SiO₂ est plus méthanisant que le matériau monométallique de cobalt. L'augmentation de la quantité de fer au sein d'un catalyseur mixte du type Co-Fe/SiO₂ augmente la sélectivité en méthane ^[55].

De manière générale, il semble que le catalyseur monométallique 10Co soit toujours plus performant que le catalyseur 10Fe, notamment sur alumine. Que l'on soit supporté sur alumine ou silice, le catalyseur mixte 5Co5Fe paraît porter un caractère tout à fait particulier

pendant la réaction, allant même parfois jusqu'à égaler les performances du catalyseur monométallique 10Co sur silice pour un rapport H_2/CO de 2. La diminution du rapport vers un rapport représentatif de la biomasse ($H_2/CO = 1$), montre une diminution des performances de l'ensemble des catalyseurs. Dans l'ensemble, les matériaux mixtes présentent des activités catalytiques intermédiaires.

Conclusion

Dans ce chapitre, les caractérisations physico-chimiques *ex-situ* et semi *in situ* mises en œuvre ont permis l'étude de la genèse des phases actives des catalyseurs bimétalliques Co-Fe supportés sur alumine et sur silice. Cette étude s'inscrit à la suite du chapitre III dans lequel nous avons identifié les phases oxydes présentes sur nos échantillons.

Nos résultats ont montré que les matériaux monométalliques sont partiellement réduits. En effet, les catalyseurs $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $10\text{Co}/\text{SiO}_2$ présentent respectivement en surface des teneurs de 29% et 60% en Co^0 , le reste correspondant aux ions Co^{2+} . Concernant les matériaux monométalliques à base de fer, les quantifications de surface ont montré la présence majoritaire des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et minoritaire de Fe^0 , respectivement de 4% pour $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et 20% pour $10\text{Fe}/\text{SiO}_2$. L'activité des catalyseurs monométalliques à base de cobalt obtenue est liée au taux de réduction du cobalt et est cohérente avec l'activité observée dans la littérature pour ces catalyseurs classiques dans nos conditions de test. Pour les catalyseurs monométalliques à base de fer, l'activité reste faible à 220°C et 20 bars.

Les matériaux bimétalliques ont montré globalement la présence en surface des mêmes entités que les catalyseurs monométalliques. Cependant, les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ sont particuliers. En effet, dans le chapitre III, nous avons vu dans ces matériaux la présence d'un alliage CoFe. Cet alliage CoFe_2O_4 est obtenu par substitution d'un ion Fe^{2+} au sein d'un spinelle Fe_3O_4 par un ion Co^{2+} . Après réduction un pourcentage de Co^{2+} non réduit très important est observé en surface, qui peut être corrélé à la présence de cet alliage en plus de la présence de l'oxyde CoO. La comparaison des deux supports employés, a permis de mettre en avant, la meilleure réductibilité observée sur silice comparativement à l'alumine pour les monométalliques comme pour les catalyseurs mixtes.

Les catalyseurs mixtes supportés sur alumine restent toujours moins actifs que les catalyseurs monométalliques à base de cobalt. La diminution d'activité observée par rapport à $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est nettement plus importante que celle attendue en considérant le taux moins important de cobalt présent dans les catalyseurs bimétalliques. Cette baisse d'activité peut être attribuée à la présence de l'alliage pour les catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La formation de type core-shell de particules de cobalt recouvertes de fer ne peut être exclue ainsi qu'une perte de cobalt sous forme d'aluminate dans le support. Avec le support silice, l'activité obtenue avec le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ est voisine de celle obtenue avec le catalyseur monométallique $10\text{Co}/\text{SiO}_2$ pour un rapport H_2/CO égal à 2. Ceci peut être

attribué au taux de réduction du cobalt en surface de 42% qui est le taux le plus élevé obtenu pour les catalyseurs bimétalliques que ce soit sur le support alumine ou silice.

REFERENCE

- [1] P. Arnoldy, J.A. Moulijn, *J. Catal* 93 (1985), 38.
- [2] B. Rebours, « Etat de l'art sur la caractérisation de l'aluminium en substitution dans une spinelle Co_3O_4 », note technique IFP.
- [3] W. Chu, P.A. Chernavskii, L. Gengembre, G.A. Pankina, P. Fongarland, A.Y. Khodakov, *J. Catal.* 252 (2007), 215.
- [4] D. G Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan, *J. Phys. Chem.* 94(1990), 819.
- [5] T. Yamashita, P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008), 2441.
- [6] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997), 16.
- [7] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann, *Catal. Today.* 39 (1998), 329.
- [8] S. Lögdberg, D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås, E.A. Blekkam, A. Holmen, *Appl. Catal. B.* 89 (2009), 167.
- [9] A. Jean-Marie, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, F. Diehl, *Catal. Today.* 171 (1) (2011), 180.
- [10] 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 *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), 3956.
- [11] X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie, *Fuel Processing Technology* 91 (2010), 379.
- [12] E. Van Steen, M. Claeys, *Chem. Eng. Techno. Rev.* 31 (2008), 655.
- [13] A.A. Mirzaei, A.B. Babaei, M. Galavy, A. Youssefi, *Fuel Process Techno.* 91 (2010), 335.
- [14] Thèse de doctorat "Propriétés catalytiques et versatilité des catalyseurs à base de cobalt pour le procédé Fischer-Tropsch. » H.Karaca (Décembre 2009).
- [15] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Frongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007), 1692.
- [16] M. Romming, D.G. Nicholson, A. Holmen, *Catal Lett.* 72 (2001), 141.
- [17] M. Che "New catalytic Aspects of Heteropolyacids and Related Compounds- To the Molecular Design of Practical Catalyst in New Frontiers in Catalysis, Parts A-C (Studies in surface science and catalysis)" Ed. L. Guzzi et al (1992).
- [18] E. Van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. De Lange, C.T. O'Connor, *J. Catal.* 162 (1996), 220.
- [19] J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Langmuir.* 18 (2002), 417.
- [20] J. Vakros, K. Bourikas, S. Perlepes, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Langmuir.* 20 (2004), 10542.

- [21] T. Ataloglou, C. Foutzoula, K. Bourikas, J. Bourikas, J. Vakros, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, *Appl. Catal. A*. 288 (2005), 1.
- [22] R.L. Chin, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 86 (1982), 360.
- [23] C. Marcilly, "Oil and Gas Science and technologie", *Rev. IFP* 39 (2) (1984), 189.
- [24] C. Zhenxing « Maitrise de la taille des particules métalliques dans les catalyseurs Ni/SiO₂ – Préparation en deux étapes de germination et croissance. Préparation à base de complexes nickel éthylène diamine », thèse de doctorat (1992) UPMC.
- [25] S. Lögdberg, D. Tristantini, O. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järas, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Appl. Catal. B*. 89 (2009), 167.
- [26] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A*. 326 (2007), 17.
- [27] H. Xiong, Y. Zhang, S. Wang, J. Li, *J. Catal. Com.* 6 (2005), 512.
- [28] A. Bensaddik, B. Ernst, F. Garin, G. Marie, A. Kiennemann, *J. Phys. IV*. 6 (1996), 545.
- [29] Y. Li, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang, J. Liu, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009), 7186.
- [30] Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 48(4) (1975), 1163.
- [31] J. Grimblot, A. d'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufils, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 6 (1975), 71.
- [32] J. Grimblot, A. d'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufils, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 7 (1975), 151.
- [33] J. Grimblot, A. d'Huysser, J.P. Bonnelle, J.P. Beaufils, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 8 (1976), 437.
- [34] A.M. Saib, M. Claeys, E. Van Steen, *Catal. Today*. 71 (2002), 395.
- [35] E. Van Steen, G.S.Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. De Lange, C.T. O'Connor, *J. Catal.* 162 (1996), 220.
- [36] C. Aaserud, A.M. Hilmen, E. Bergene, S. Eri, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Lett.* 94 (2004), 171.
- [37] D.I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel, *Appl. Catal. A*. 268 (2004), 51.
- [38] P. Dutta, N.O. Elbashir, A. Manivannan, M.S. Seehra, C.B. Roberts, *Catal. Lett.* 98 (2004), 203.
- [39] P.H. Emmett, J.F. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929), 3249.
- [40] O. Ducreux, "Modifications structurales sous atmosphères réactionnelles de catalyseurs à base de cobalt" Thèse de doctorat (1999) UPMC/ENSPM.
- [41] D.P. Dinega, M.G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999), 1788.

- [42] B.H. Davis, *Catal. Tod.* 141 (2009) 25.
- [43] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Khôler, M.S. Harrington, M.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1993), 185.
- [44] L.F.F.P.G. Bragança, R.R. Avilez, M.I.P. Da Silva, *Coll. Surf. A. Physico. Eng. Asp.* 358 (2010), 79.
- [45] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A.* 153 (1997), 43.
- [46] A. Moen, D.G. Nicholson, M. Rønning, H. Emerich, *J. Mater. Chem.* 8 (1998), 2533.
- [47] J.W. Niemantsverdriet, A.M. Van Der Kraan, W.N. Delgass, *J. Catal.* 89 (1984), 138.
- [48] A.A. Mirzaei, A.B. Babaei, M. Galavy, A. Youssefi, *Fuel. Process. Techno.* 91 (2010), 335.
- [49] C. Cabet, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Lakamp, G. Pourroy, *J. Catal.* 173 (1998), 64.
- [50] S. Bessell, *Appl. Catal. A.* 96 (1993), 253.
- [51] C. Pirola, C.L. Bianchi, A. Di Michele, S. Vitali, V. Ragaini, *Catal. Com.* 10 (2009), 823.
- [52] M.E. Dry, in: I.T. Horvarth (Ed.), *Encyclopaedia of Catalysis*, J. Wiley and Sons, New York, (2003) 247.
- [53] G.P. Vaan Deer Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (3–4) (1999), 255.
- [54] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), 3956.
- [55] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 289 (2005), 231.
- [56] T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, *Appl. Catal.* 30 (1987), 225.
- [57] Z.P. Liu, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), 11568.
- [58] J.Y. Park, Y.J. Lee, P.R. Karandikar, K.W. Jun, K.S. Ha, H.G. Park, *Appl. Catal. A.* 412 (2012), 15.
- [59] H. Karaca « Propriétés catalytiques et versatilité des catalyseurs à base de cobalt lors du procédé Fischer-Tropsch. », thèse de doctorat (2009) UCCS
- [60] D. Song, J. Li, *J. Mol. Cat. A Chem.* 247 (2006), 206.

CHAPITRE V

**Etude *Operando* des catalyseurs monométalliques et
bimétalliques supportés sur alumine et silice**

SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE V

Introduction	199
I Etude <i>Operando</i> de l'évolution des espèces lors du prétraitement réducteur	200
I.1 Conditions du traitement thermique	200
I.2 Evolution des espèces pour les matériaux monométalliques	201
I.3 Evolution des espèces pour les matériaux mixtes	203
I.3.1 Le catalyseur 5Co5Fe/SiO ₂	203
I.3.2 Le catalyseur 5Co5Fe/Al ₂ O ₃	206
II Etude <i>Operando</i> de l'évolution des phases actives en conditions de réaction FT	207
II.1 Détermination des conditions de réaction	208
II.2 Evolution des phases actives	209
II.2.1 Expérience <i>Operando</i> en synchrotron	209
II.2.1.1 Le catalyseur monométallique 10Co0,1Pt/Al ₂ O ₃	209
II.2.1..2 Le catalyseur mixte 5Co5Fe/Al ₂ O ₃	210
II.2.2 Expérience <i>Operando</i> suivie par aimantation	213
II.3 Evaluation des performances catalytiques lors de l'expérience <i>operando</i> menée en synchrotron	215
II.3.1 Le catalyseur monométallique 10Co0,1Pt/Al ₂ O ₃	215
II.3.2 Le catalyseur mixte 5Co5Fe/Al ₂ O ₃	216
III Discussion	217
Conclusion	221

Introduction

La composition des catalyseurs Fischer-Tropsch de notre étude, a révélé des différences notables après traitement thermique pour les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. Des particularités dans les catalyseurs mixtes ont été mises en évidence durant le suivi *ex-situ* par différentes méthodes de caractérisation. Les informations *in-situ* et semi *in-situ* recueillies confirment l'originalité de certains catalyseurs bimétalliques après traitement réducteur par la présence d'un alliage Fer-Cobalt non réduit complètement semble-t-il. Ces caractérisations physico-chimiques, permettent de répondre à quelques questions, mais ne répondent pas complètement aux questions de modifications structurales envisageables des matériaux au cours du traitement et de la réaction. De ce fait, des caractérisations *Operando* des structures catalytiques en cours de réduction et réaction sont d'un intérêt majeur.

Le suivi *Operando* de la réaction Fischer-Tropsch est un défi expérimental en raison des conditions de réaction sévères de la synthèse (haute température, haute pression, milieu multiphasique...). Les expériences *Operando* peuvent permettre d'accéder à une meilleure compréhension de l'évolution des phases au cours des différentes étapes de la réaction par suivi d'analyses DRX à bas angle ou encore par spectroscopie XAS effectuées au synchrotron ou par mesures magnétiques *operando*. Cette étude permettra également de comprendre le comportement et l'impact de l'alliage détecté au cours de la synthèse.

I. Etude Operando de l'évolution des espèces lors du prétraitement réducteur

L'étude présentée est réalisée sur les catalyseurs monométalliques $10\text{Co}_0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et bimétalliques $5\text{Co}5\text{Fe}$ (Al_2O_3 et SiO_2) ainsi que sur le matériau $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$.

L'évolution structurale des matériaux en conditions Fischer-Tropsch a été suivie par DRX *Operando* et parfois même par XAS *Operando* lors des expériences en synchrotron réalisées sur la ligne SNBL BM01b de l'ESRF (Grenoble).

I.1 Conditions du traitement thermique

Les expériences menées en synchrotron, sont réalisées en réacteur capillaire de 2 mm de diamètre (Cf Chapitre II). La quantité de catalyseur requise varie selon le support employé (Alumine 12 à 15mg, Silice 7 à 10 mg). La figure 1 présente le protocole d'activation utilisé pour les catalyseurs à pression atmosphérique.

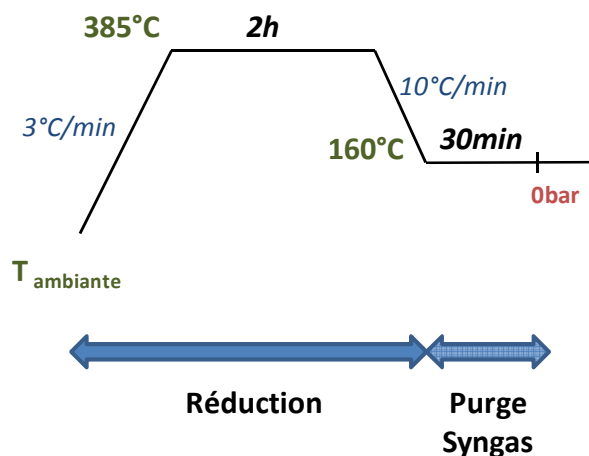


Figure 1 : Protocole d'activation appliqué aux différents catalyseurs

Les faibles quantités employées lors de l'étude de la réactivité en réacteur capillaire, ne permettent pas de déterminer de façon stricte le temps d'activation. La finalisation de la réduction est déterminée en fonction des observations DRX, c'est-à-dire notamment lorsque la phase métallique du cobalt (très visible) est obtenue et que son pic caractéristique n'évolue plus. De manière générale, les matériaux ont tous subi en moyenne une période de deux heures d'activation sous hydrogène pur.

Il est important de noter que les réductions ont été réalisées à 386°C, mais cette température de consigne correspond en réalité à une température réelle de 350°C. Le mode de chauffage étant une buse, un gradient de température déficient est induit créant cette différence de température entre la température de consigne et la température réelle de réduction. De plus, lors de nos expériences *operando*, nous n'avons pu réaliser nos réductions à 400°C comme pour les tests en laboratoire, car soumis à cette température, le capillaire fragilisé se brise. Le compromis d'une température inférieure, égale à 350°C est plus adapté aux capillaires employés.

Dans la suite de ce chapitre pour plus de facilité, les figures sont exposées avec les températures de consignes.

I.2 Evolution des espèces pour les matériaux monométalliques

Le protocole d'activation ci-dessus a été appliqué au catalyseur 10Fe/SiO₂. Durant les expériences de suivies de réduction réalisées en laboratoire, l'évolution de ce catalyseur n'était pas facilement caractérisable, notamment à cause de son support amorphe.

La figure 2 présente le profil DRX du matériau monométallique de fer supporté sur silice.

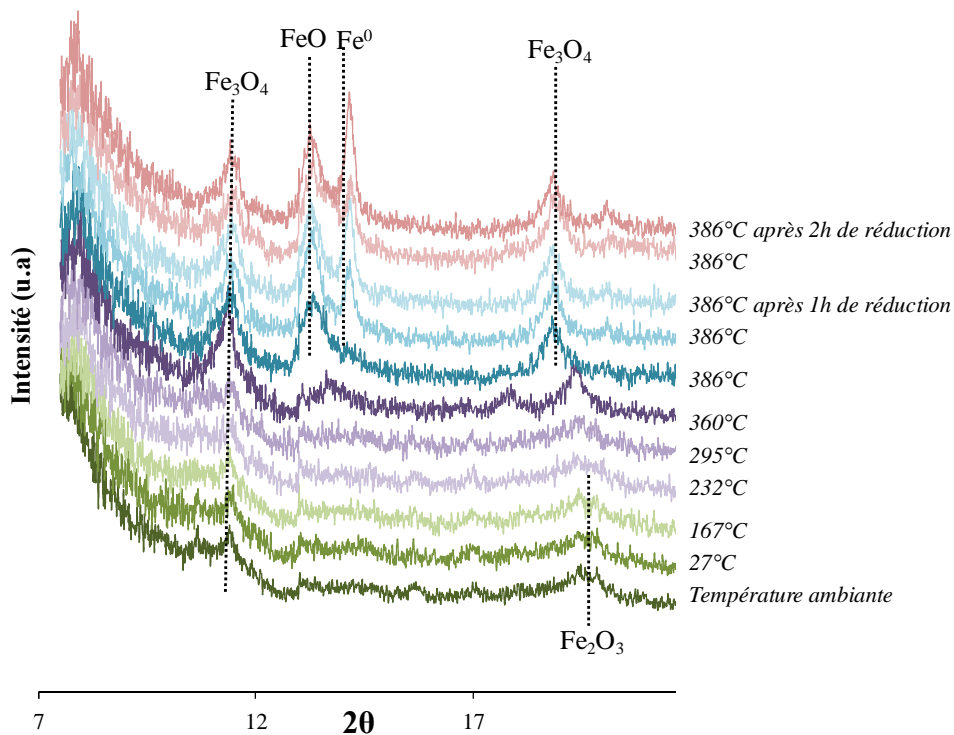


Figure 2 : Profil DRX de l'évolution de la structure du catalyseur 10Fe/SiO₂ au cours de la réduction ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$)

Les informations recueillies montrent qu'avant réduction le diffractogramme présente à 2θ égal à 20° environ, la présence de l'espèce Fe_2O_3 . L'espèce Fe_3O_4 semble également être présente sur le catalyseur oxyde. La phase Fe_2O_3 disparaît à partir de 290°C au cours de la montée en température pour laisser place à Fe_3O_4 . L'espèce Fe_3O_4 bien qu'apparut environ à partir de 386°C (pic à 19°), était déjà présente dès la température ambiante. Ce spinelle se réduit conjointement en l'espèce FeO à partir de 360°C . Cependant, l'espèce fer métallique est visible à l'issue de plusieurs minutes de réduction à 386°C . Ces températures d'apparition des différentes phases sont en accord avec celles obtenues par les analyses DRX semi *in-situ* exposées dans la partie II.1.1.3 du chapitre IV.

La figure 3 présente le profil DRX du matériau monométallique de cobalt supporté sur alumine promu au platine.

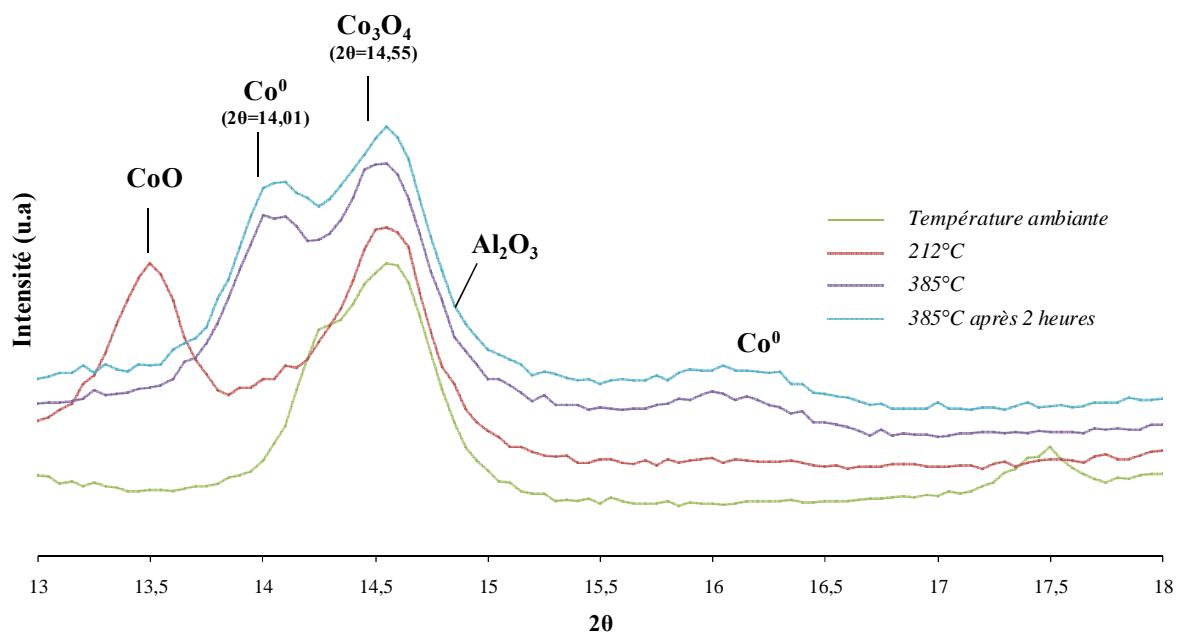


Figure 3 : Profil DRX de l'évolution de la structure du catalyseur $10\text{CoO}, 1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la réduction ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$)

Les données montrent à température ambiante les caractéristiques de l'espèce Co_3O_4 notamment à $2\theta = 14,55^\circ$. Dès 200°C , l'espèce CoO apparaît à $2\theta = 13,5^\circ$ suite à la réduction progressive de l'espèce Co_3O_4 . La finalisation du programme de réduction décrit à partir de 320°C environ aux angles $14,01^\circ$ et $16,2^\circ$, la présence de l'espèce cobalt métallique, nécessaire au bon déroulement de la synthèse. A l'issue du traitement thermique, il semble cependant qu'à l'angle $14,55^\circ$, l'espèce spinelle Co_3O_4 demeure. Néanmoins, il ne semble pas

subsister d'oxyde de type CoO. Après deux heures de réduction, les espèces en présence sont donc le Co^0 et une quantité de Co_3O_4 non réduite.

Les matériaux monométalliques promus ou non promus, montrent la présence majoritaire des espèces Fe_2O_3 et Co_3O_4 à température ambiante, confirmant les données *ex-situ* exposées dans le chapitre III. Le traitement réducteur infligé a décrit la transformation de ces espèces prédominantes en espèces réduites Fe_3O_4 , FeO et CoO. Le cobalt et le fer semble être réduit sous leur forme métallique à l'issue du traitement, cependant ces espèces ne sont pas majoritaires en fin de réduction.

Ces informations peuvent constituer une base solide quant à la compréhension des données *Operando* pour les catalyseurs bimétalliques cobalt-fer. De plus, ces données au cours de la réduction apportent plus d'informations que les données recueillies pour les analyses DRX exposées dans le chapitre IV. Les températures d'apparition des différentes espèces décrites en synchrotron sont en accord avec les températures observées en laboratoire.

I.3 Evolution des espèces pour les matériaux mixtes

I.3.1 Le catalyseur 5Co5Fe/SiO₂

Comme pour les matériaux monométalliques, les catalyseurs bimétalliques ont été soumis au protocole d'activation *Operando*. La figure 4 présente le profil DRX du matériau mixte déposé sur silice 5Co5Fe/SiO₂ au cours du traitement réducteur.

Les premières données recueillies à base température confirment les interprétations faites durant le chapitre III. En effet, le solide 5Co5Fe/SiO₂ présenté ci-dessus, semble être principalement constitué des entités Fe_2O_3 et Co_3O_4 , mais présente également à température ambiante la présence de la phase Fe_3O_4 , ce qui coïncide avec les analyses XPS qui ont montré la présence d'espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} en surface sur l'ensemble des catalyseurs oxydes.

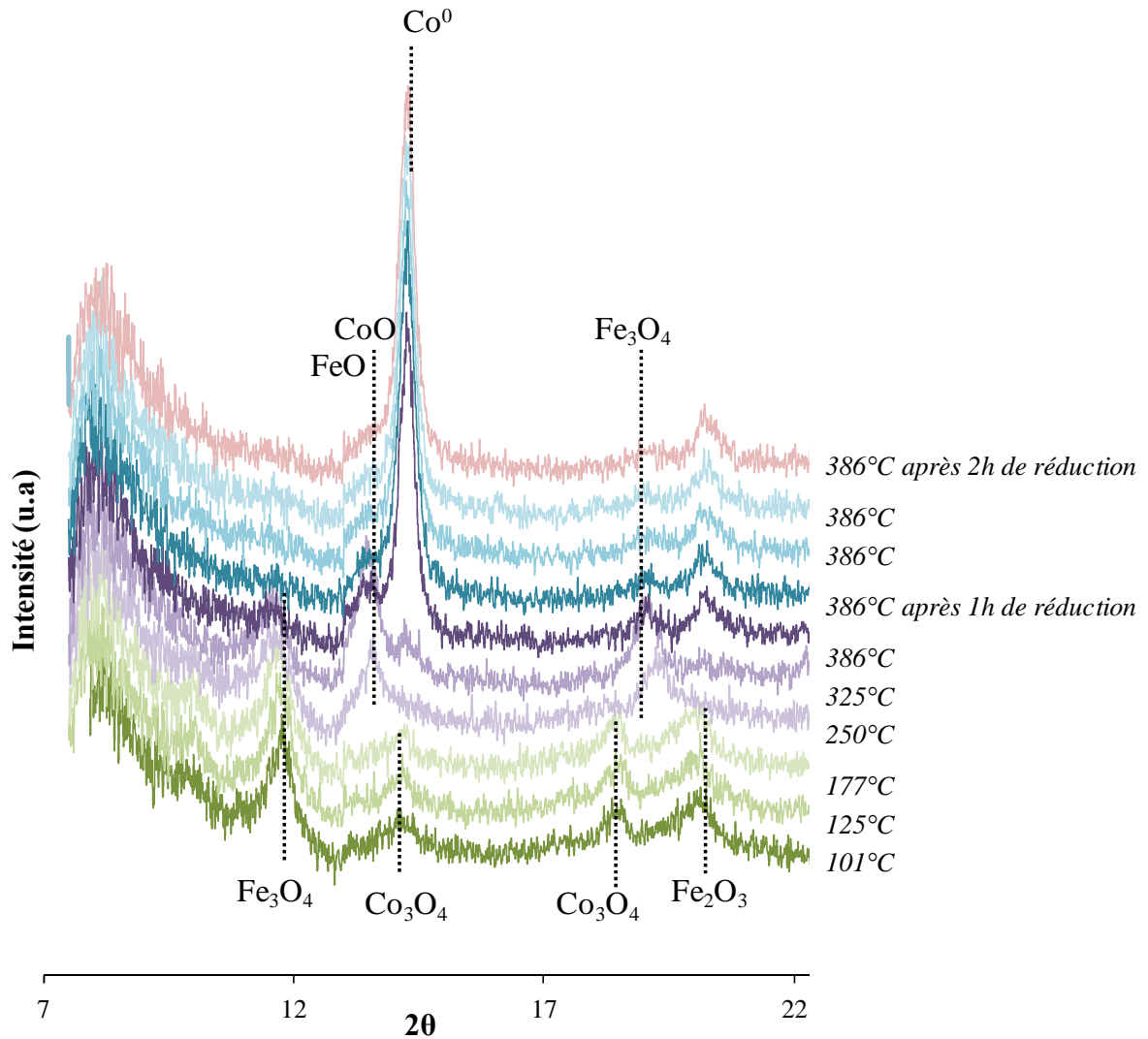


Figure 4 : Profil DRX de l'évolution de la structure du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ au cours de la réduction ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$)

Des entités réduites des espèces fer et cobalt apparaissent progressivement au cours du traitement sous hydrogène. La disparition de l'espèce Fe_2O_3 à partir de 250°C à l'angle de 19° environ, favorise l'évolution du pic caractéristique de Fe_3O_4 à l'angle de 18° . A partir de 325°C , un large pic aux alentours de l'angle $13,5^\circ$ se forme, représentant semble-t-il, la formation de particules oxydes CoO , mais également la formation de l'oxyde FeO . Ce pic disparaît rapidement à l'arrivée du palier de température pour laisser place à $14,01^\circ$ à la formation d'espèce métallique de cobalt. Malgré l'absence de pic représentatif de fer métallique, on ne peut exclure sa présence, un de ces pics peut être visible sous le pic du cobalt métallique notamment, ou encore les particules de fer métallique peuvent être très dispersées au point de ne pas avoir accès à son information sur les diffractogrammes. L'épaule à la gauche du pic de Co^0 présent après réduction peut être le signe révélateur

de la présence de fer sous sa forme FeO. A l'issue de la réduction, il semble donc que les espèces présentes en majorité sont le cobalt métallique ainsi que le fer sous sa forme métallique ou sous sa forme oxyde FeO.

Ces diffractogrammes DRX apportent donc plus de précision concernant les espèces présentes après réduction et complètent les données des analyses de surface présentées dans le chapitre IV.

Le protocole d'activation des matériaux de notre étude bien que suivi par DRX, a également pour certains matériaux été accompagné d'analyse XAS. Les analyses XAS ont été effectuées au seuil du cobalt (7709 eV) et du fer (7112 eV).

Une décomposition spectrale des spectres XANES du cobalt a pu être effectuée pour le catalyseur 5Co5Fe/SiO₂ dans le but de déterminer la contribution des différentes espèces au sein du catalyseur grâce aux logiciels IFFEFIT et ATHENA. Les calculs de combinaison linéaire nécessaires à la décomposition s'appuient sur les spectres de différentes références utilisées (voir Chapitre III page 98). Une décomposition spectrale a pu être réalisée pour chaque spectre recueilli au cours de la montée en température, ce qui nous permet de déterminer l'évolution des espèces au cours de la montée en température.

La figure 5 présente l'évolution et la quantification des espèces cobalt en fonction de la température de réduction au sein du matériau 5Co5Fe/SiO₂.

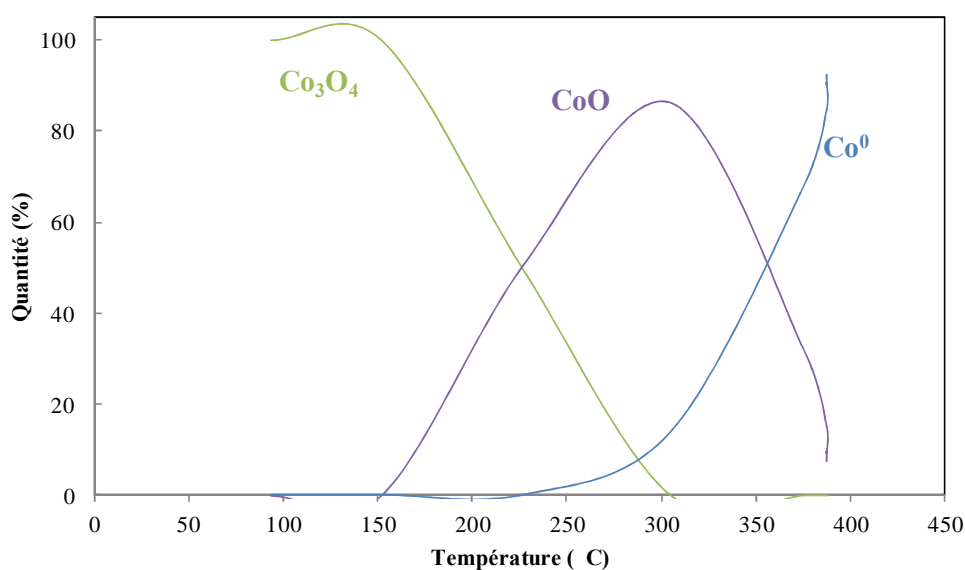


Figure 5: Estimation de l'évolution des espèces cobalt obtenue par décomposition des spectres XANES du catalyseur 5Co5Fe/SiO₂ durant le prétraitement réducteur.

Cette estimation montre pour ce catalyseur mixte la décroissance des espèces Co_3O_4 à partir de 150°C au profit de la formation de l'espèce réduite CoO , qui elle-même atteint son maximum à 300°C . La formation d'espèce métallique de cobalt commence à 240°C environ et ne cesse de croître jusqu'à 400°C . Cette description nous montre clairement qu'à l'arrivée au palier de réduction, les espèces présentes sont le cobalt métallique de façon très majoritaire, accompagné d'une très petite quantité d'oxyde CoO pour ce solide, confirmant les données obtenues par DRX.

I.3.2 Le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure 6 présente le profil DRX du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours du protocole d'activation.

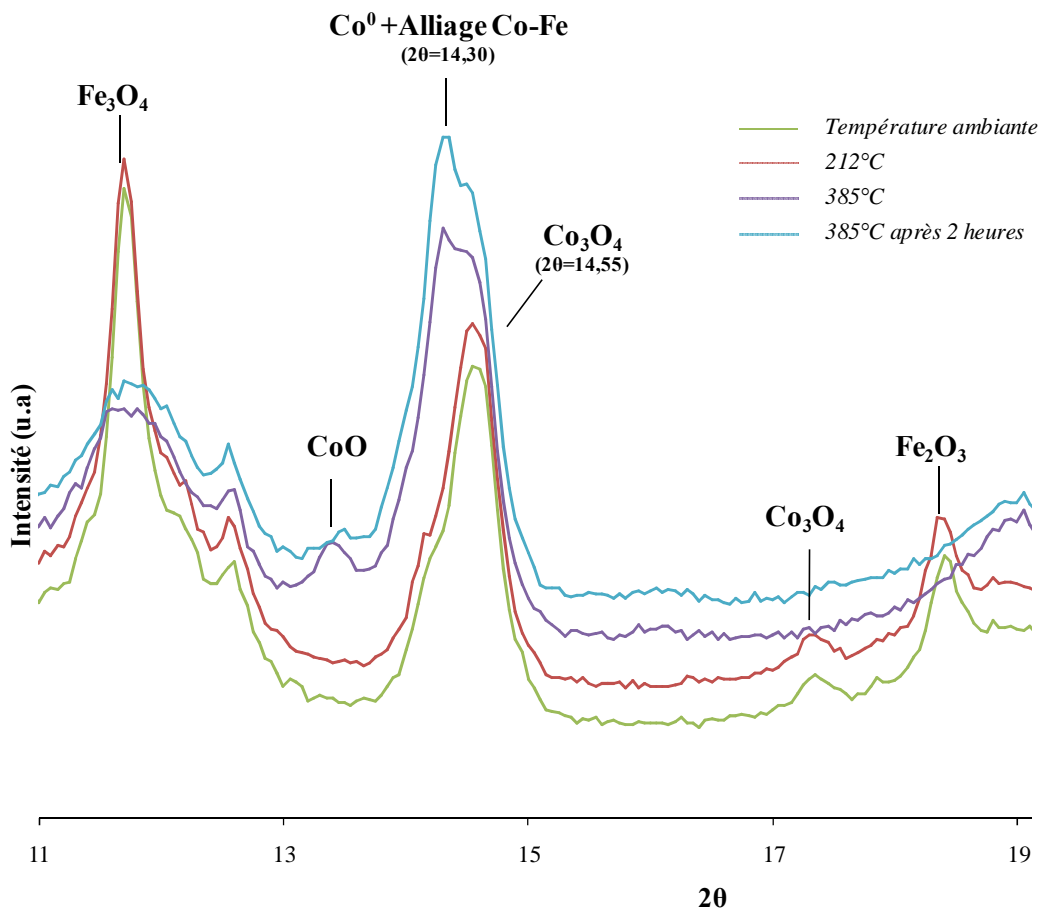


Figure 6 : Profil DRX de l'évolution de la structure du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la réduction ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$)

Le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente dans son état oxyde les espèces Co_3O_4 , Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . A partir de 210°C , l'espèce Fe_2O_3 disparaît peu à peu à l'angle $2\theta = 19^\circ$. L'entité Fe_3O_4 disparaît également progressivement, mais semble subsister à l'issue du traitement réducteur. L'oxyde CoO fait son apparition après 200°C et semble disparaître avant la fin du traitement à l'angle $13,5^\circ$. Le pic caractéristique à $14,55^\circ$ de Co_3O_4 semble, malgré la disparition de son homologue à $17,5^\circ$, être toujours présent en fin de réduction. Les analyses XPS exposées au Chapitre IV, ne présentaient pas après réduction la présence de l'oxyde Co_3O_4 , ceci est probablement dû à la température qui égalait 400°C dans la chambre de réduction du spectromètre XPS.

La figure présentée pose notre attention sur le pic représentatif du cobalt métallique normalement obtenu à l'angle $14,01^\circ$ à l'instar du matériau de cobalt monométallique de référence présenté dans la partie précédente (I.2) ou du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ (I.3.1). En effet, la figure 5 représentant le profil de réduction du matériau mixte supporté sur alumine $5\text{Co}5\text{Fe}$, montre que le pic caractéristique du cobalt métallique ne se situe pas à l'angle $14,01^\circ$ mais à $14,30^\circ$. Ce déplacement d'angle est significatif de la présence d'un cobalt métallique dit classique mais également d'un cobalt métallique incluse dans un milieu différent de celui du catalyseur monométallique. Cette observation peut être reliée aux particularités révélées pour ce catalyseur au cours des chapitres III et IV, dans lesquels ce catalyseur présentait un environnement EXAFS particulier pour ses atomes de cobalt, ainsi qu'une présence massive de Co^{2+} à l'issue d'une réduction semi *in-situ* XPS. Ce déplacement d'angle renforce donc ces interprétations dans la direction de la présence d'un alliage Co-Fe partiellement réduit au sein du catalyseur.

II. Etude Operando de l'évolution de la phase active en conditions de réaction Fischer-Tropsch

Après le suivi *Operando* du prétraitement réducteur par DRX et spectroscopie XAS, la continuité de notre étude *Operando* s'inscrit dans l'étude de l'évolution des espèces catalytiques durant la synthèse Fischer-Tropsch. Cette étude sera complétée par une série d'expérience *Operando* suivie par aimantation à l'Université de Moscow.

Le but de cette partie est de comprendre l'évolution des espèces au cours du test catalytique notamment pour les catalyseurs bimétalliques, afin de tenter de corréler les premiers résultats catalytiques aux comportements structuraux des matériaux.

II.1 Détermination des conditions de réaction

Le but de l'expérience repose sur le rapprochement le plus réel possible des conditions opératoires de laboratoire. En effet, le protocole d'activation et de test catalytique a été réalisé dans un souci d'identification au protocole utilisé en laboratoire.

La figure 7 présente le protocole d'expérience *Operando* employé pour l'ensemble des matériaux catalytiques de notre étude.

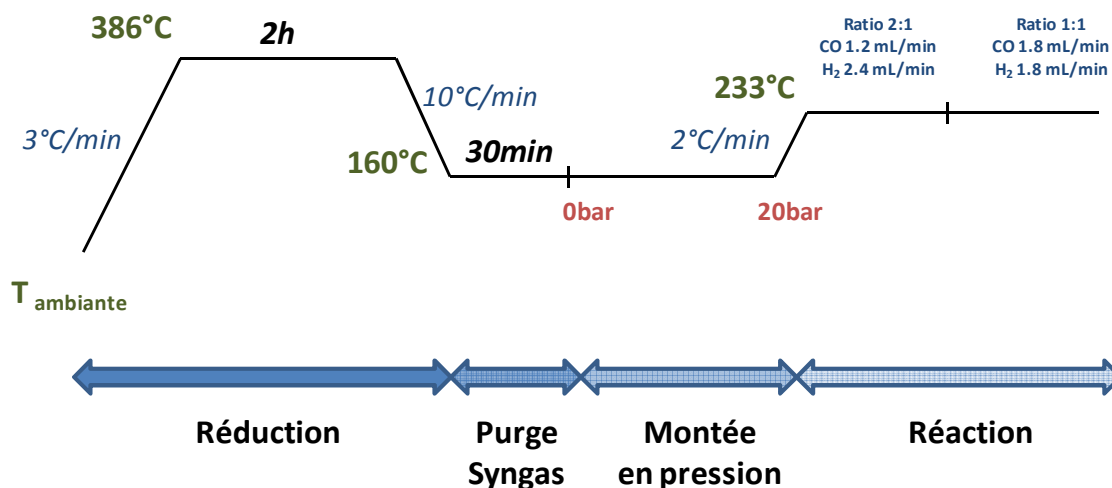


Figure 7 : Protocole de d'activation et test *Operando* appliqué aux différents catalyseurs

La réaction est précédée d'une montée en pression atteignant 20s à 160°C . Cette montée en pression est déterminante pour le réacteur capillaire, qui peut se rompre sous l'effet de cette pression. La pression de synthèse atteinte, le réacteur capillaire est alors soumis à une montée en température progressive pendant laquelle la synthèse Fischer-Tropsch débute.

Les catalyseurs testés ont été soumis en premier lieu à un rapport H_2/CO classique équivalent à 2 puis au rapport relatif à la biomasse équivalent à 1.

II.2 Evolution des phases actives

II.2.1 Expérience *Operando* en synchrotron

Une analyse structurale menée notamment par DRX *operando* a été réalisée dans le but d'étudier l'évolution des phases actives au cours du temps réactionnel.

II.2.1.1 Catalyseur monométallique 10Co_{0,1}Pt/Al₂O₃

Le temps 0 constituant le point initial de la mise en régime sous les conditions de 220°C et un rapport classique H₂/CO = 2, la figure suivante (figure 8) présente différents diffractogrammes DRX recueillis au cours de la synthèse Fischer-Tropsch pour le matériau 10Co_{0,1}Pt/Al₂O₃.

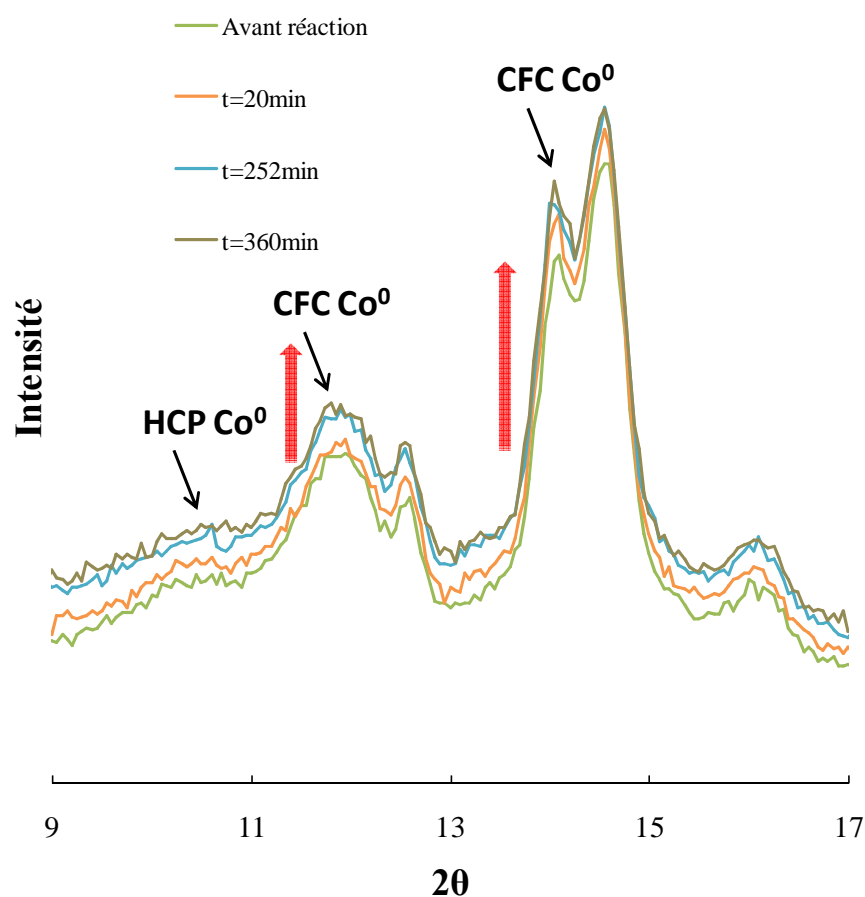


Figure 8 : Profil DRX superposé de l'évolution de la structure du catalyseur 10Co/Al₂O₃ au cours de la synthèse Fischer-Tropsch pour un rapport H₂/CO de 2 et une température de 233°C ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$).

Le catalyseur 10Co0,1Pt/Al₂O₃ présente les pics caractéristiques des phase cubiques centrées (CFC) et hexagonales compactes (HCP) de la phase métallique du cobalt. A la vue de ces diffractogrammes, nous pouvons affirmer que la phase cubique est majoritaire comparativement à la phase hexagonale.

Durant les premières minutes sous conditions réactionnelles et ce uniquement pour les cristallites de forme cubique, le pic métallique augmente en intensité progressivement alors que leur largeur à mi-hauteur ne diminue que très peu. Ce double phénomène est relié à l'augmentation de la taille des particules de cobalt métallique, dont le modèle d'estimation d'augmentation de ce type de particule à partir de données DRX *operando* se nomme « Whole Pattern Matching »^[1].

Les catalyseurs à base de cobalt supporté sur alumine sont des matériaux stables sous atmosphère hydrogène à une température de 220°C. La température ne semble pas être le motif de changement structural observé^[2]. Ce phénomène peut être attribué aux interactions possibles entre le cobalt et le milieu réactionnel (eau, produits de réaction,...)

Cette variation de taille des particules métalliques de cobalt est à l'origine des phénomènes de frittage. Ce processus est connu sous deux formes^[3,4] :

- ✓ Le mécanisme de migration : fusion de deux particules entrant en contact.
- ✓ Le mécanisme « Ostwald ripening » : augmentation de la taille d'une particule par migration atomique.

Le frittage métallique est source de désactivation du catalyseur^[5,6]. De plus, la nature de la phase métallique est susceptible d'influencer les performances du catalyseur.

Le profil DRX du catalyseur 10Co0,1Pt/Al₂O₃, ne semble pas montrer la présence de carbure de cobalt au cours de synthèse Fischer-Tropsch. Les carbures de cobalt de type Co₂C sont visibles sous les pics situés à 13,1° et 13,6°.

II.2.1.2 Catalyseur bimétallique 5Co5Fe/Al₂O₃

La figure 9 ci-dessous présente différents diffractogrammes DRX recueillis au cours de la synthèse Fischer-Tropsch pour le matériau mixte 5Co5Fe/Al₂O₃ pour un rapport H₂/CO classique connu de la littérature équivalent à 2.

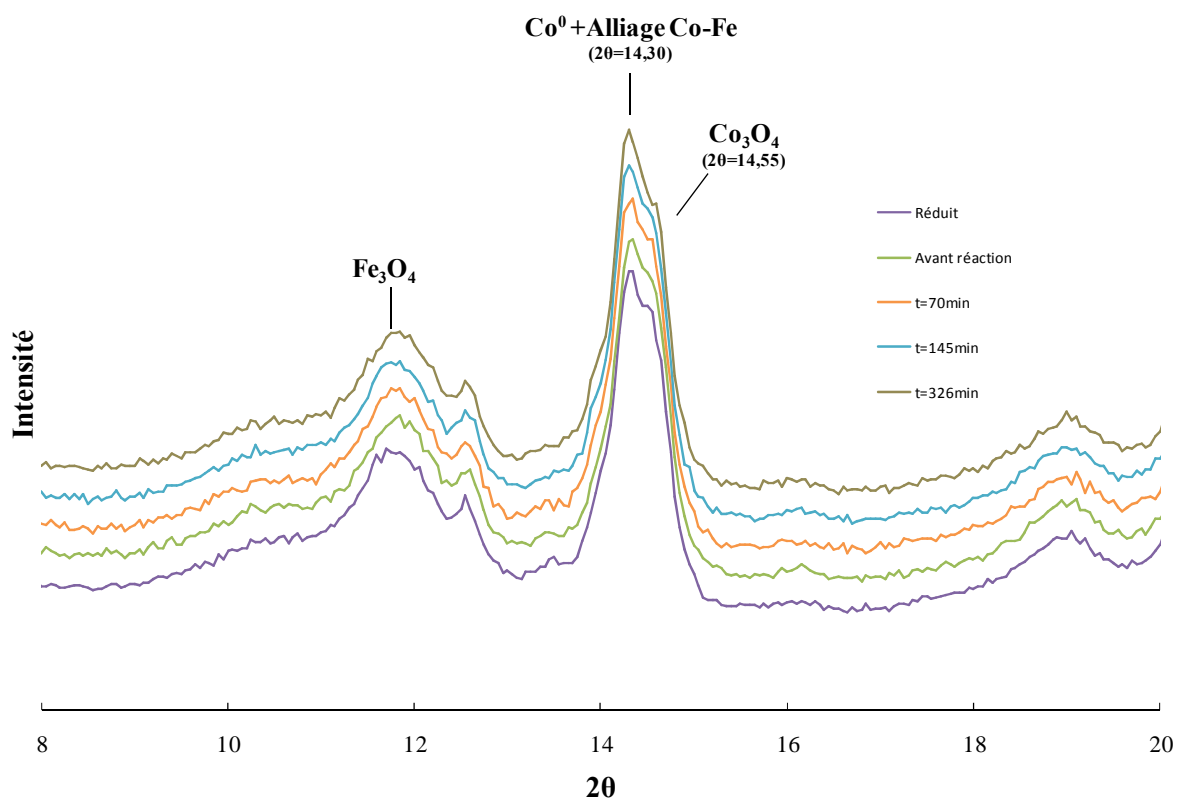


Figure 9 : Profil DRX de l'évolution de la structure du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la synthèse Fischer-Tropsch pour un rapport H_2/CO de 2 ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$).

A première vue, les différents diffractogrammes du catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ supporté sur alumine ne présentent aucune différence. Cette observation a été réalisée sur l'ensemble des matériaux mixtes testés de façon *Operando* dans notre étude.

La figure 10 présente la superposition des diffractogrammes présentés ci-dessus pour différents temps de réaction. Ce graphique montre comparativement à la figure 8 représentative de la superposition des diffractogrammes enregistrés au cours de la synthèse du catalyseur $10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que le pic caractéristique de l'espèce cobalt métallique et du cobalt inclus dans l'alliage CoFe ($14,30^\circ$) ne subit aucun changement. Or, il est connu et nous l'avons montré au travers de notre figure 8, que les catalyseurs monométalliques Fischer-Tropsch classiques montrent bien souvent au cours de la synthèse une diminution de la largeur à mi-hauteur et une diminution d'intensité du pic caractéristique de l'espèce Co^0 situé à $14,01^\circ$.

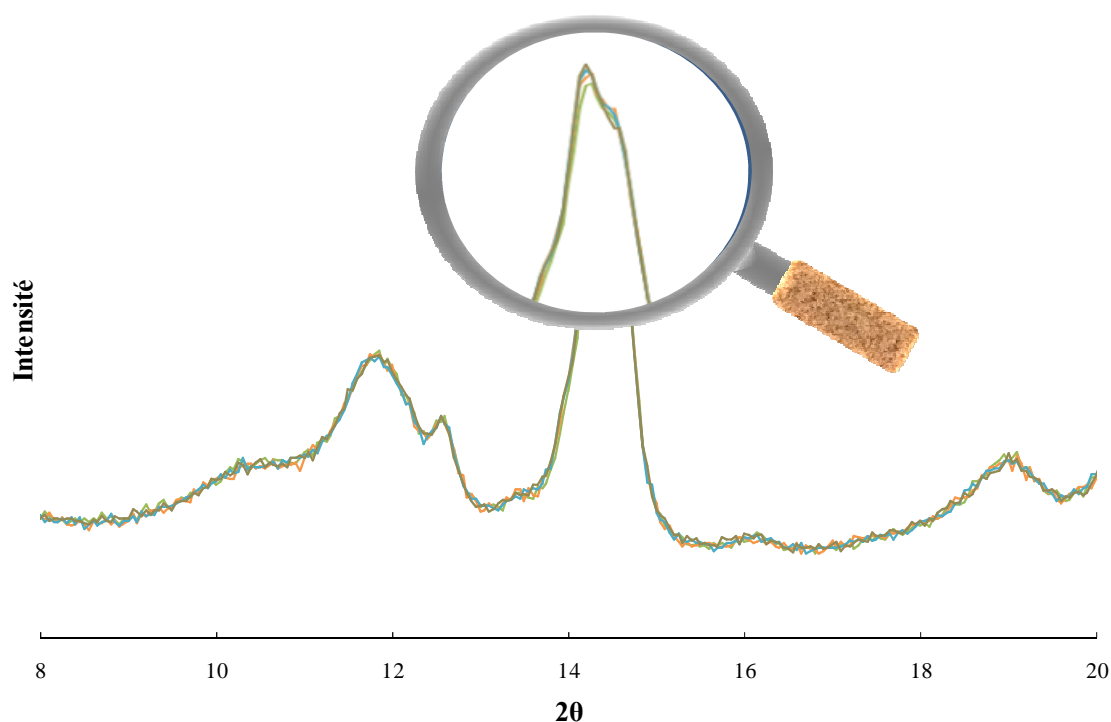


Figure 10: Profil DRX superposé de l'évolution de la structure du catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de la synthèse Fischer-Tropsch pour un rapport H_2/CO de 2 ($\lambda=0,5 \text{ \AA}$).

Ces diminutions sont peu visibles voir non visibles pour notre catalyseur bimétallique $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, comme le montre la figure 10. Il semblerait donc que notre matériau mixte ne soit pas ou peu soumis au phénomène de frittage des particules métalliques de cobalt, qu'elles soient contenues dans l'alliage CoFe ou qu'elles soient de nature métallique classique, comparativement aux matériaux monométalliques. De plus, nous ne pouvons établir aucune conclusion concernant le frittage potentiel des particules de fer qui ne semblent pas visible sur les profils DRX.

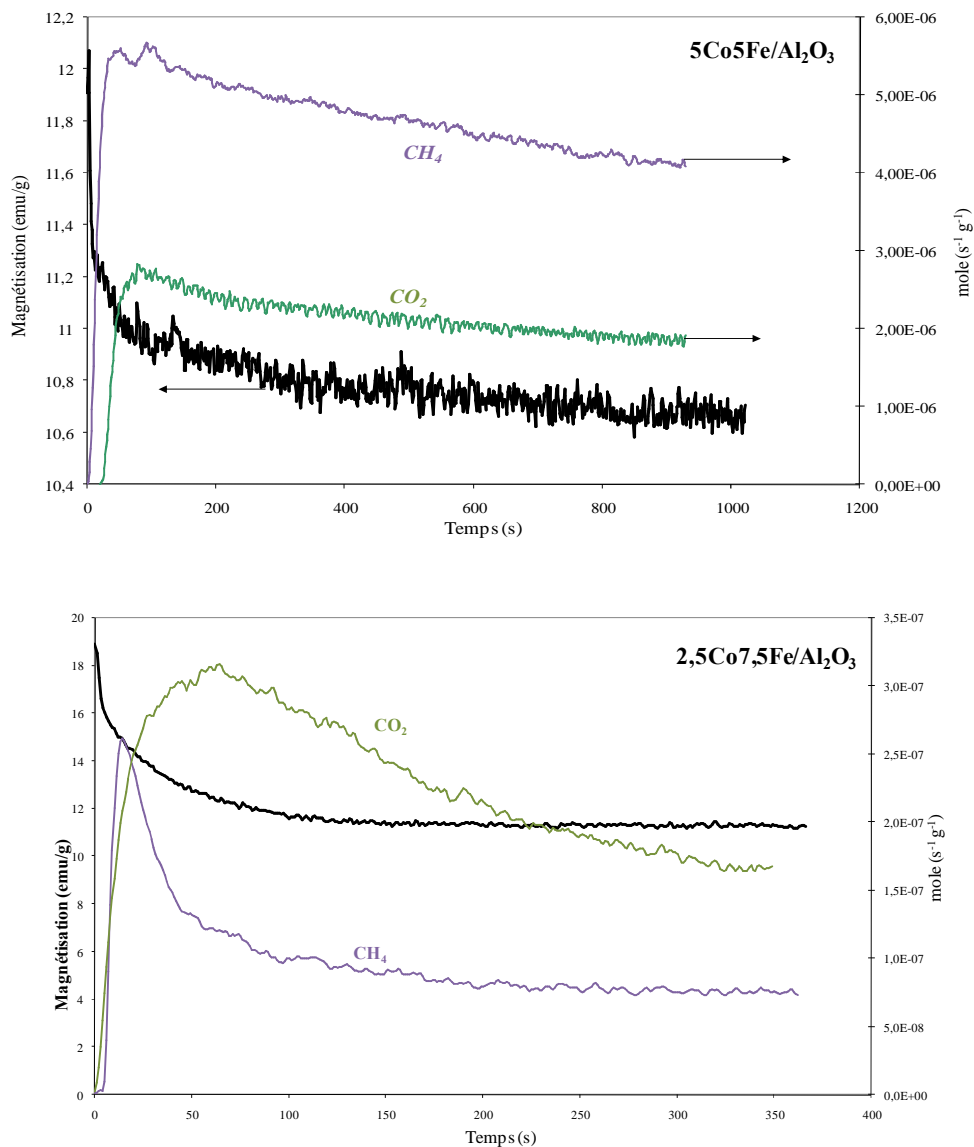
Le matériau testé $5\text{Co}5\text{Fe}$ sur alumine en étude *Operando* ne subit aucun changement de profil structural notable lors du passage d'un rapport H_2/CO classique égal à 2 à un rapport relatif à la biomasse de 1.

Ce phénomène de faible sensibilité au frittage peut être attribué à la présence de l'alliage Co-Fe sur ce catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant une faible sensibilité au frittage des particules métalliques de cobalt a également été décelée pour les matériaux $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ qui ne présentent pas de caractéristiques spécifiques d'un alliage CoFe.

II.2.2 Expérience *Operando* suivie par aimantation

Les expériences *Operando* menées à l'ESRF ont été complétées par une série de tests effectués à l'Université de Moscou par suivi d'aimantation. Le dispositif mis en place, décrit dans le chapitre II, a permis de mesurer l'aimantation des catalyseurs au cours de la synthèse Fischer-Tropsch. Ces synthèses ont été réalisées dans des conditions similaires à celles utilisées pour les campagnes à l'ESRF. Les conditions opératoires de la synthèse restant également les mêmes, les tests ont donc été réalisés pour une température de 220°C à 20 bars de pression pour un rapport H₂/CO équivalent à 1.

La figure 11 présente le suivi de l'aimantation mesurée pour les catalyseurs 5Co5Fe/Al₂O₃, 2,5Co7,5Fe/Al₂O₃, 2,5Co7,5Fe/SiO₂ et 7,5Co2,5Fe/SiO₂ ainsi que la mesure du méthane synthétisé et du monoxyde de carbone pour chaque catalyseur.



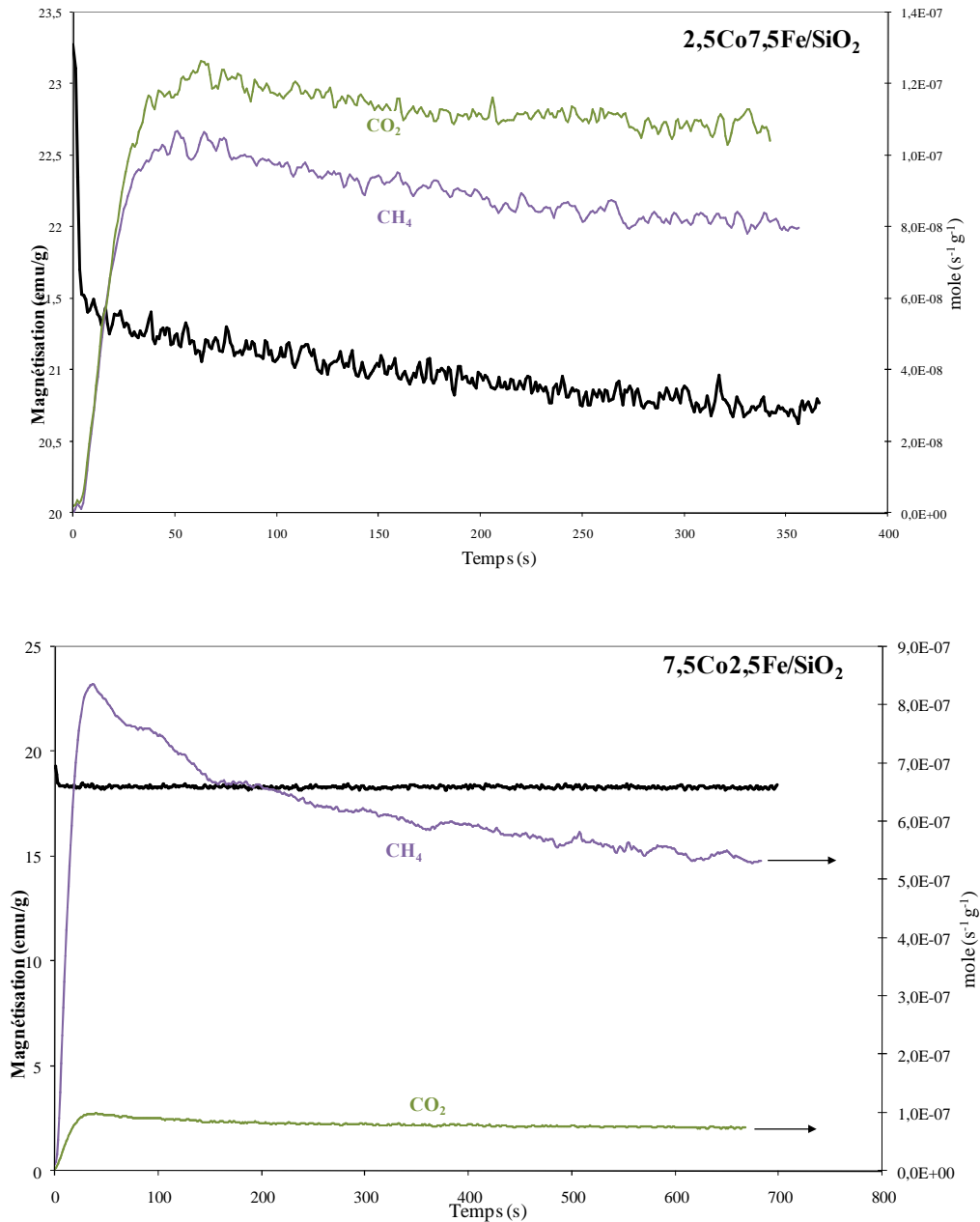


Figure 11 : Suivi de l'aimantation, du méthane formé et du monoxyde de carbone durant la synthèse Fischer-Tropsch pour le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$.

Les informations à retirer de ces graphiques reposent notamment sur la mesure d'aimantation. En effet, dans le cas de notre catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ l'aimantation diminue au cours de la synthèse Fischer-Tropsch. Cette diminution est synonyme de la formation de carbure, bien que nous ne l'ayons pas mis en évidence sur les différents diffractogrammes ou d'oxydation. Ce phénomène est également observable sur les matériaux $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$. Autrement dit, ce phénomène est observable uniquement sur les matériaux

pour lesquels nous avons émis l'hypothèse de la présence d'un alliage Co-Fe. Excepté ces matériaux, l'ensemble des catalyseurs de notre étude présente une aimantation stable au cours du test catalytique comme le solide $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$.

Comparativement aux interprétations faites au cours du chapitre IV, le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente un caractère plus méthanant que les autres matériaux mixtes.

II.3 Evaluation des performances catalytiques lors de l'expérience *Operando* menée en synchrotron

Afin d'évaluer les performances catalytiques lors des expériences *Operando* et de corréler les caractérisations *Operando* à l'activité, la réaction a été suivie par micro-GC. Les matériaux ont été testés avec une GHSV de 17500 h^{-1} .

II.3.1 Le catalyseur monométallique $10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure 12 présente la conversion du catalyseur $10\text{Co}0,1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durant le test *Operando*.

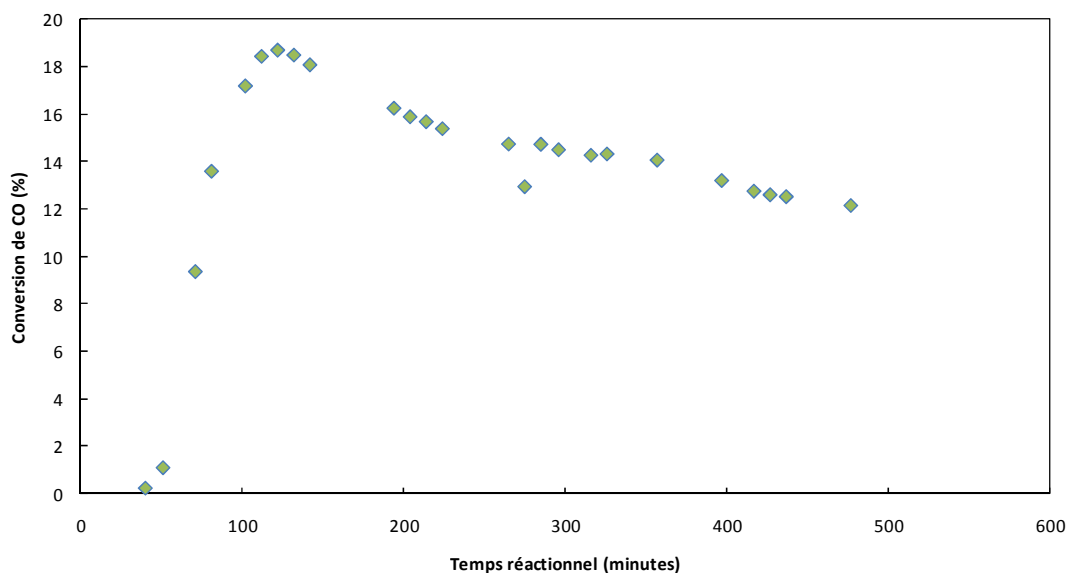


Figure 12 : Performances catalytiques du catalyseur $10\text{Co}0,1\text{Pt}$ sur alumine lors de l'étude *Operando* en réacteur capillaire pour un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

En régime permanent, la conversion moyenne de CO semble être d'environ 15%. L'activité décroît progressivement après 350 minutes sous conditions réactionnelles. Cette perte d'activité coïncide avec l'apparition progressive des phénomènes d'augmentation en intensité

et diminution de largeur à mi-hauteur du pic caractéristique de la phase métallique CFC du cobalt, caractérisant le frittage des particules de cobalt. De ce fait, le frittage semble en cause lors de la désactivation initiale du catalyseur en conditions réalistes de la synthèse Fischer-Tropsch. De plus, la nature de la phase métallique de cobalt (HCP ou CFC) semble intervenir dans le devenir de l'activité.

Overett et ses collaborateurs^[7,8] ont montré à l'aide de caractérisation *ex-situ* que le frittage de la phase métallique du cobalt se produit rapidement pendant les premiers jours de leur test et diminue progressivement après 10 à 20 jours. Le frittage est responsable de 25 à 40% de la perte d'activité catalytique induisant une diminution d'accessibilité des sites actifs.

II.3.1 Le catalyseur bimétallique 5Co5Fe/Al₂O₃

La figure 13 présente les performances catalytiques du catalyseur 5Co5Fe/Al₂O₃ pour les rapports H₂/CO équivalent à 1 et 2.

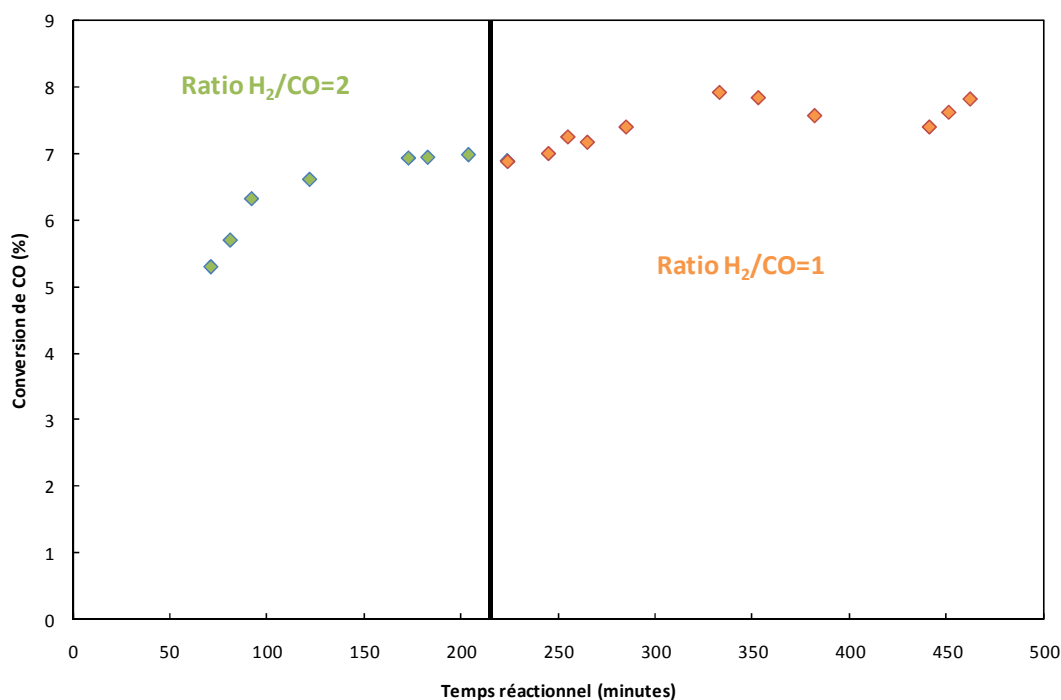


Figure 13 : Performances catalytiques du catalyseur 5Co5Fe sur alumine lors de l'étude Operando en réacteur capillaire.

Le catalyseur mixte 5Co5Fe semble montrer une activité légèrement meilleure pour un rapport 1. Aucune perte d'activité n'est observable en 500min de réaction, contrairement au

catalyseur 10Co0,1Pt/Al₂O₃. La diminution d'aimantation détectée au cours des expériences *Operando*, traduisant la formation de carbure, peut être à l'origine de l'augmentation d'activité. En effet, considérant que les carbures de fer sont des espèces actives pour la réaction contrairement aux carbures de cobalt, la formation de carbures au cours de la réaction semble être favorable pour le catalyseur 5Co5Fe/Al₂O₃. Il semblerait donc que la formation de carbures soit principalement celle de fer, car Machocki ^[9] a montré que la formation de carbure de cobalt de type Co₂C apparaît après une longue période d'induction dans le cas de catalyseurs de type CoFe, traduisant que la carburisation du cobalt de ce type de catalyseur est un processus lent.

III. Discussion

L'étude *Operando* présentée ci-dessus, nous a permis de conforter les observations obtenues au cours de la réduction et décrites dans la chapitre IV et d'apporter des informations supplémentaires en conditions de synthèse Fischer-Tropsch.

Dans le chapitre III, nous avons vu que dans les catalyseurs oxydes, les espèces majoritaires sont Co₃O₄ et Fe₂O₃ après calcination. Les analyses XPS et XAS effectuées sur ces catalyseurs oxydes nous ont alors permis de décrire le comportement différent des matériaux 2,5Co7,5Fe/Al₂O₃ et SiO₂ et 5Co5Fe/Al₂O₃. En effet, ces catalyseurs présentent sous leur état oxyde une majorité de Fe²⁺ ainsi que de Co²⁺ en surface (cf chapitre III). L'étude de la genèse des phases actives lors de la réduction effectuée *Operando* sur le montage en synchrotron, a mis en évidence le comportement particulier de ces mêmes catalyseurs durant les caractérisations semi *in-situ*.

Le traitement réducteur de l'étude *Operando*, a montré pour les catalyseurs monométalliques la présence respective des espèces Co⁰, Co₃O₄ et Fe⁰, FeO et Fe₃O₄ après réduction. L'étude du catalyseur 10Co0,1Pt/Al₂O₃ au cours de la réaction, a montré une désactivation du catalyseur après 350 minutes de réaction. Cette désactivation peut être reliée au fait qu'au cours de la réaction les analyses DRX semblent présenter une variation des tailles de particule métallique de cobalt de type CFC, par une diminution légère d'intensité et de largeur à mi-hauteur des pics représentatifs de cette phase. Cette variation est à l'origine des phénomènes de frittage de particule ^[3,4] et semble confirmer la désactivation du catalyseur ^[5,6].

Après traitement réducteur à 385°C (température réelle 350°C) en étude *operando* du catalyseur mixte 5Co5Fe/Al₂O₃, les espèces décelées sur ce catalyseur particulier sont Fe₃O₄, CoO, Co⁰ et l'alliage CoFe. La réduction du fer métallique ne s'avère pas visible sur les diffractogrammes recueillis. De plus, Duvenhage et Coville ^[1], ont pu constater que la réduction du fer, dans le cadre de catalyseur bimétallique cobalt-fer, était négativement influencée par le cobalt métallique présent. Il se peut donc dans notre cas que la réduction du fer ait été influencée par la présence de notre cobalt métallique distinctement présent comme le montre le profil DRX du catalyseur 5Co5Fe/Al₂O₃ au cours de la réduction (figure 6). Cependant, au cours du chapitre IV, nous avons pu remarquer que l'ajout d'une quantité de cobalt en parallèle d'une diminution de la quantité de fer a un effet positif sur la réductibilité du fer pour nos catalyseurs supportés sur alumine. Ces observations vont à l'encontre des observations faites par Duvenhage et Coville. L'effet du cobalt sur la présence de fer métallique engendre deux phénomènes simultanée que sont la disproportionnalité en Fe²⁺, ainsi que la réduction du Co²⁺ en faveur de création d'espèce métallique de fer ^[11,12].

Les analyses DRX enregistrées durant le traitement réducteur de l'étude *Operando* du catalyseur 5Co5Fe/Al₂O₃, nous ont montré notamment que les diffractogrammes présentent après réduction, les caractéristiques d'un pic de cobalt métallique à 14,30°, or le pic du cobalt métallique est habituellement relevé à 14,01°. Ce déplacement semble indiquer la présence de cobalt métallique mais également la présence de cobalt métallique réduit dans un environnement différent, tel que les alliages CoFe. Cette observation renforce le fait qu'un alliage CoFe semble être présent sur ce catalyseur. Cabet ^[13] a montré que le type d'alliage CoFe₂O₄ se réduit de façon partielle lors du traitement thermique activant de la synthèse Fischer-Tropsch, et que la suite du phénomène de réduction a lieu lors de la synthèse. Cette réduction engendre lors de la synthèse la création de site fer métallique favorisant ensuite la formation de carbure de fer. Il est notable, que les mesures magnétiques *operando* effectuées ont révélé pour nos matériaux 5Co5Fe/Al₂O₃, 2,5Co2,5Fe/Al₂O₃ et 2,5Co7,5Fe/SiO₂ semblant contenir l'alliage une diminution de l'aimantation mesurée au cours de la synthèse caractérisant la formation de carbure, bien qu'aucun carbure de fer et de cobalt n'ai été observé sur les diffractogrammes DRX au cours de la réaction. Ce phénomène de création de carbure peut sans doute être relié à la réduction de l'alliage CoFe lors de la réaction induisant la création de site Fe⁰ propice à la formation de carbure. De manière générale, les catalyseurs à base de fer changent beaucoup structurellement durant la synthèse Fischer-Tropsch et ceci de façon très complexe, comparativement aux catalyseurs à base de cobalt. La majorité des

espèces fer se transforme dans ce cas en carbure de fer. Shroff ^[14] conclut même que la transformation de l'espèce Fe_3O_4 en carbure est un pré-requis de la synthèse Fischer-Tropsch. Les carbures de cobalt sont souvent non identifiés contrairement à leurs homologues de fer lors des différentes analyses, et ce à cause de leurs mauvaises stabilités à température ambiante ^[16]. Dans le cas de catalyseur au fer, il a été montré que l'addition d'une faible quantité de cobalt permet la diminution de la formation des carbures de fer ^[10,15].

Une étude ^[16] menée sur des catalyseurs bimétalliques de type Co-Fe supportés sur silice à visée Fischer-Tropsch possédant les mêmes caractéristiques (présence de l'alliage CoFe_2O_4), a permis de développer les transformations subies par le catalyseur au cours des différentes étapes. La figure 14 illustre les différentes transformations révélées par l'auteur.

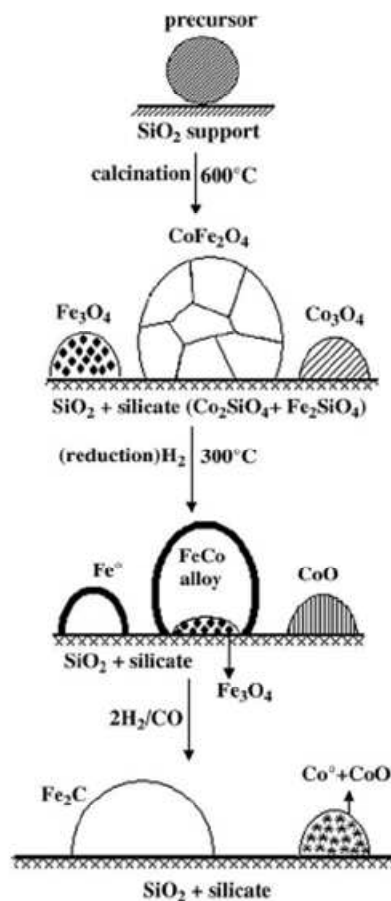


Figure 14 : Schéma des phases de transformation potentiellement probablement sur les matériaux bimétalliques possédant un alliage ^[16].

Ce modèle développé dans ce schéma semble être globalement compatible avec les observations que nous avons pu faire sur les matériaux mixtes présentant un alliage CoFe. De plus, ce modèle semble selon nos observations s'étendre aux catalyseurs supportés sur

alumine. En effet, sur les trois catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et SiO_2 et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dont nous avons fait l'hypothèse d'un alliage de type CoFe_2O_4 , nous avons pu déterminer à l'aide des caractérisation *ex-situ* relatés dans le chapitre III que nos catalyseurs semblaient être majoritairement constitués des espèces Co_3O_4 , Fe_2O_3 mais également la présence décelée en surface de la phase Fe_3O_4 . Ce chapitre V, nous a permis de déterminer la présence de l'espèce Co^0 après réduction malgré une absence relative de pic caractéristique distinct de Fe^0 pour le catalyseur $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cependant, nous n'avons pu exclure la présence résiduelle des espèces Co_3O_4 et Fe_3O_4 , non présentes sur ce modèle après réduction. Malgré l'absence de pic révélant la présence de CoO à l'issue de la réduction de l'étude *Operando*, l'oxyde CoO , semble être décelable après réduction en surface (Cf chapitre IV analyse XPS).

A l'issue de la réaction, les études d'aimantation ont montré la formation de carbure pour ces catalyseurs particuliers. De manière générale, il semble donc que le modèle développé par Mirzaei qui présente également la formation de carbure, soit associable à notre étude.

Dans l'ensemble, nos catalyseurs bimétalliques ont montré un atout indéniable comparativement au catalyseur monométallique de cobalt. En effet, bien que le cobalt soit sensible au phénomène de frittage ^[2], nos catalyseurs bimétalliques ont montré une très faible sensibilité à ce phénomène visible sur les diffractogrammes recueillis au cours de la synthèse. Cette observation a été confortée par le comportement catalytique de nos catalyseurs qui ne présente pas de perte d'activité contrairement au catalyseur monométallique présenté. Cependant, le fer est plus sensible au phénomène de ré-oxydation comparativement au cobalt, expliquant le plus souvent une perte rapide d'activité ^[3]. De plus, la perte d'activité des catalyseurs à base de fer, a pu être observée par le frittage des particules de fer ^[17,18]. La ré-oxydation des espèces fer et le frittage des particules de fer ne semblent donc pas influencer le déroulement de la synthèse dans le cas de nos catalyseurs bimétalliques.

CONCLUSION

Les caractérisations *Operando* ont permis de mettre en évidence le comportement particulier des catalyseurs bimétalliques synthétisés ($2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$) par la présence d'un alliage CoFe sur ces catalyseurs bimétalliques lors de la réaction Fischer-Tropsch dans les conditions réalistes de synthèse. Les résultats recueillis dans la littérature semblent, de plus être cohérents avec les expériences *Operando* menées pour notre étude.

Nous avons constaté au cours de l'analyse des résultats, une réduction partielle de l'espèce spinelle mixte CoFe au cours de la réduction pour les catalyseurs bimétalliques. Néanmoins aucun changement de structure n'est visible pour l'ensemble de nos catalyseurs durant le test catalytique. De plus, aucune oxydation des phases actives n'a été observée en surface. Il est également remarquable comparativement aux solides monométalliques, que nos catalyseurs bimétalliques sont peu sensibles au phénomène de frittage des particules, ce qui confère à nos catalyseurs mixtes un caractère particulier.

En conclusion, par ces expériences *Operando* nous avons apportés certaines réponses aux questions qui subsistaient suite à l'étude des phases actives (cf Chapitre IV). Nous avons pu aboutir à l'identification des phénomènes se produisant à l'échelle des espèces fer et cobalt non distinguables par les méthodes *ex-situ* et *in-situ*.

REFERENCE

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica. B.* 192 (1993), 55.
- [2] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* 212 (2001), 3.
- [3] M.E. Dry, *Catal. Today.* 71 (2002) 227.
- [4] S. Lögdberg, D. Tristantini, Ø. Borg, L. Ilver, B. Gevert, S. Järås, E.A. Blekkan, A. Holmen, *Appl. Catal. B.* 89 (2009), 167.
- [5] G. Jacobs, P.M. Patterson, Y.Q. Zhang, T.K. Das, J. Li, B.H. Davis, *Appl. Catal. A.* 233 (2002), 215.
- [6] T.K. Das, G. Jacobs, P.M. Patterson, W.A. Conner, J. Li, B.H. Davis, *Fuel. Process.* 82 (2003), 805.
- [7] M.J. Overett, B. Breedts, E. du Plessis, W. Erasmus, J. van de Loosdrecht, *ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints* 53 (2008), 126.
- [8] M. Jacoby, *C&E News.* 86 (2008), 36.
- [9] A. Machocki, *Appl. Catal.* 70 (1991), 237.
- [10] D.J. Davenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A.* 289 (2005), 231.
- [11] A. Malats, I. Riera, G. Pourroy, P. Poix, J. Alloy. *Comp.* 202 (1993), 113.
- [12] S. Lakamp, G. Pourroy, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem.* 34 (1997), 295.
- [13] C. Cabet, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Lakamp, G. Pourroy, *J. Catal.* 173 (1998), 64.
- [14] M.D. Shroff, D.S. Kalakkad, K.E. Coulter, S.D. Kohler, M.S. Harrington, N.B. Jackson, A.G. Sault, A.K. Datye, *J. Catal.* 156 (1995), 185.
- [15] J.A. Amelse, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *J. Catal.* 72 (1981), 95.
- [16] A.A. Mirzaei, A.B. Babaei, M. Galavy, A. Youssefi, *Fuel. Process. Techno.* 91 (2010), 335.
- [17] S. Li, R.J. O'Brien, G.D. Meitzner, H. Hamdeh, B.H. Davis, E. Iglesia, *Appl. Catal. A* 219 (2001), 215.
- [18] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *Appl. Catal. A* 298 (2006), 211.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse a concerné l'étude de catalyseurs bimétalliques pour la synthèse Fischer-Tropsch à partir d'un syngaz relatif aux caractéristiques de la biomasse ($H_2/CO \leq 1,7$). Plus précisément, il a été possible de déterminer les paramètres structuraux des catalyseurs mixtes synthétisés au cours de leur préparation, notamment après calcination et au cours de l'ultime étape de réduction. Une étude des performances catalytiques a également été entreprise afin d'essayer de corrélérer les différents paramètres structuraux et la réponse catalytique des différents catalytiques. L'ensemble de l'étude a été menée pour des catalyseurs supportés sur silice et alumine afin de comparer les spécificités que confèrent les deux supports.

Après avoir exposé un état de l'art de la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biomasse et la préparation de catalyseurs s'y rapportant, nous avons entrepris une démarche, qui dans un premier temps, nous conduit à la préparation de matériaux monométalliques de référence de cobalt et de fer déposés sur silice et alumine. Ces matériaux constitués principalement des espèces Co_3O_4 et Fe_2O_3 après calcination, sont préparés par une méthode classique d'imprégnation par humidité naissante et ont subi des traitements thermiques de séchage à $100^\circ C$ et de calcination à $400^\circ C$. La figure 1 présentée ci-dessous schématise globalement le comportement des catalyseurs monométalliques.

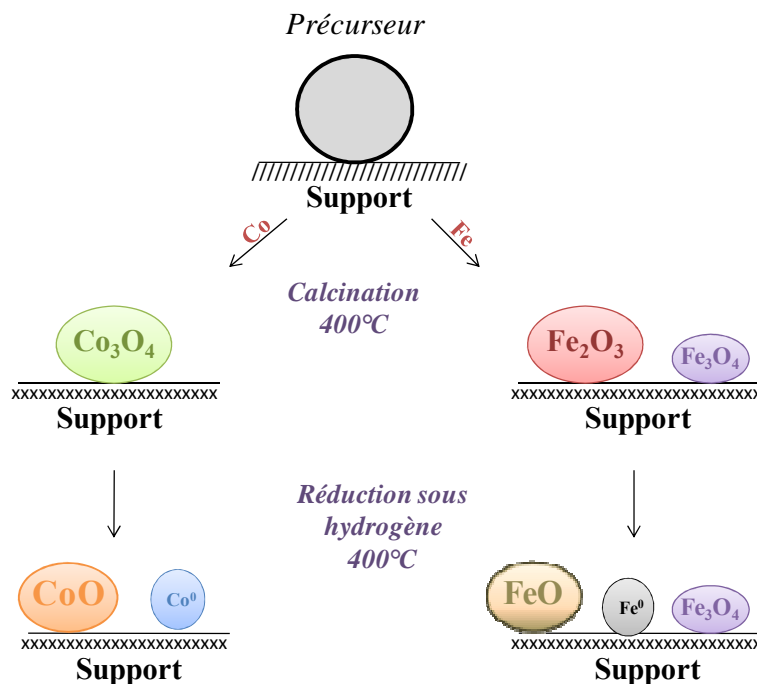


Figure 1 : Schéma du comportement des catalyseurs monométalliques au cours des étapes de calcination et réduction.

Les matériaux monométalliques à base de cobalt sont classiquement constitués après réduction des espèces CoO et Co^0 , le cobalt métallique étant la phase active nécessaire à la réaction Fischer-Tropsch. Les échantillons monométalliques à base de fer, constitués après calcination des espèces Fe_2O_3 principalement et d'une minorité de Fe_3O_4 , semble présenter après réduction un système un peu plus complexe que pour le cobalt. En effet, ce type de matériau est constitué d'une part d'oxyde de fer de type FeO et Fe_3O_4 et d'une part de fer métallique quelque soit le support employé. Aux vues des études exposées dans la littérature, l'espèce Fe_3O_4 alliée à la forme métallique du fer semble être indispensable au bon déroulement de la réaction Fischer-Tropsch. Les informations relatives à ces catalyseurs, tant calcinés que réduits ont constitué des données de référence pour l'interprétation des caractérisations par TPR, XPS, XANES, DRX des catalyseurs mixtes.

Dans un second temps, nous avons préparés des matériaux mixtes constitués de cobalt et de fer. Les préparations réalisées en variant le rapport Co/Fe , décrivent un comportement différent selon le rapport Co/Fe . En effet, les différentes caractérisations réalisées après calcination et en cours de réduction ont permis de révéler deux comportements distincts de nos matériaux mixtes, un premier comportement que nous noterons plus « classique » et se rapprochant de celui des matériaux monométalliques et un second plus particulier révélant la présence d'un alliage CoFe .

Les matériaux mixtes révélant un comportement dit « classique », sont les matériaux $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7,5\text{Co}2,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ et $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$, les plus chargés en cobalt. La figure 2 schématise globalement le comportement de ces catalyseurs de leur préparation à leur réduction. Composés des deux phases oxydes majoritaires Co_3O_4 et Fe_2O_3 après calcination, ces catalyseurs mixtes décrivent comme les matériaux à base de fer une contribution d'ion Fe^{2+} et Fe^{3+} en surface, propice à la présence de l'espèce Fe_3O_4 . Après réduction, les espèces métalliques Co^0 et Fe^0 ainsi que les espèces oxydes FeO et CoO semblent faire leurs apparitions, bien que l'espèce fer métallique ne soit pas visible sur les spectres DRX recueillis au cours de la réduction pour l'étude *Operando* menée à Grenoble mais uniquement révélé par les analyses semi *in-situ* de surface de ces catalyseurs. A l'issue de la réduction, on ne peut exclure à priori la présence des oxydes simples FeO et CoO ainsi que celle de l'espèce Fe_3O_4 . De plus, pour certains catalyseurs de ce type les analyses DRX effectuées en synchrotron, montrent après réduction la présence résiduelle de pics caractéristiques de l'espèce Co_3O_4 .

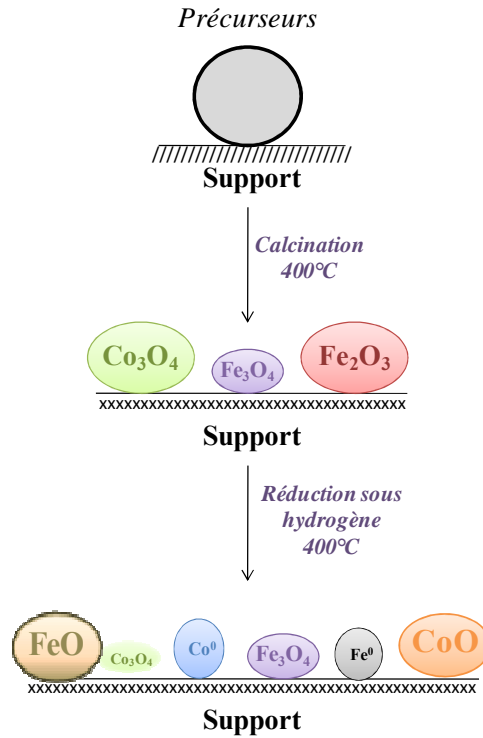


Figure 2 : Schéma du comportement des catalyseurs bimétalliques dit « classiques » au cours des étapes de calcination et réduction.

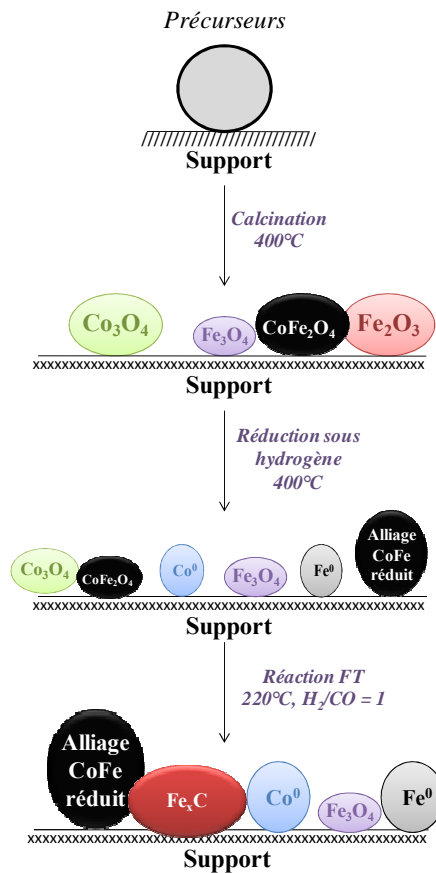


Figure 2 : Schéma du comportement des catalyseurs bimétalliques dit « classiques » au cours des étapes de calcination et réduction.

Une attention plus particulière fut apportée aux catalyseurs $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$ pour lesquels différentes caractérisations ont confirmé la présence avérée d'un alliage CoFe. La figure 3 expose le schéma du comportement de ces catalyseurs de la calcination à la genèse de leurs phases actives, en finissant par leurs comportements après réaction. Après calcination, ces catalyseurs présentent une constitution quasiment identique à celle des autres catalyseurs mixtes dit « classiques » hormis la présence de particules oxydes mixtes CoFe. La formation de particules CoFe après calcination a été révélée par les analyses EXAFS, qui ont montré des valeurs de coordination des atomes de cobalt différentes des valeurs données dans la littérature pour l'espèce Co_3O_4 . De plus, le spectre d'absorption XANES au seuil du cobalt du catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a mis en avant la présence massive de Co^{2+} , non significative d'aluminate ou d'oxyde de cobalt, corrélée par les analyses de surface, nous orientant vers la présence d'une espèce spinelle de type CoFe_2O_4 . L'étude *Operando* montre qu'à l'issue de la réduction, l'alliage CoFe semble être réduit. Les études comparatives à la notre exposées dans la littérature, tendent à laisser croire que cette oxyde ne se réduit que partiellement durant la réduction, la suite de la réduction se déroulant au cours de la réaction. Le comportement de nos catalyseurs mixtes contenant l'alliage CoFe au cours de la réaction Fischer-Tropsch suivie par aimantation a révélé une diminution d'aimantation au cours de réaction, caractéristique de la formation de carbure. La formation de carbure est avérée uniquement sur ces catalyseurs.

Le comportement catalytique des matériaux monométalliques évoque une performance plus accrue pour les matériaux à base de cobalt, notamment sur alumine. De manière générale, la diminution du rapport H_2/CO montre un impact sur les performances de l'ensemble des catalyseurs.

Les catalyseurs bimétalliques présentent une activité en conditions de réaction Fischer-Tropsch, bien que celle-ci soit faible. Néanmoins, le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ qu'il soit supporté sur silice ou alumine, semble être le catalyseur mixte le plus intéressant concernant l'activité en réaction Fischer-Tropsch. Nos solides mixtes se distinguent par le fait qu'ils soient peu sensibles au phénomène de frittage des particules métalliques de cobalt, bien que ce phénomène s'est révélé visible sur nos catalyseurs monométalliques de cobalt.

Une étude établie sur la variation de la température de réaction, montre que le catalyseur à base de fer est plus actif à 240°C qu'à 220°C pour un rapport classique de 2. Cependant, dans le même cas, le catalyseur mixte $5\text{Co}5\text{Fe}$ supporté sur alumine n'a présenté aucune

amélioration notable. Il semble donc que l'augmentation de la température de réaction n'ait pas d'influence majeure sur l'activité du catalyseur de type 5Co5Fe.

Globalement, nos matériaux mixtes présentent une activité pour la réaction Fischer-Tropsch et révèlent une faible sensibilité aux phénomènes de frittage, ce qui est un atout indéniable dans le cadre de la réaction, pour laquelle la désactivation du catalyseur sera moindre. Cependant, il semble indispensable de poursuivre cette étude par une étude plus approfondie en conditions de test catalytique à plus haute température dans le cas d'un syngaz relatif à celui de la biomasse. De plus, il semblerait intéressant et judicieux pour poursuivre cette étude, de préparer de nouveaux matériaux mixtes cobalt-fer en ne faisant varier qu'un seul métal, afin de déterminer l'impact exact de l'augmentation du second métal sur le métal principal (celui qui ne varie pas) au niveau des données de dispersion, tailles de cristallites ou encore réductibilité.

Les catalyseurs bimétalliques ont été jusqu'à aujourd'hui, peu étudiés dans la littérature et les résultats sont restés très controversés. Mon travail a donc permis à une meilleure compréhension de la genèse des phases actives des catalyseurs mixtes Co-Fe.

ANNEXES

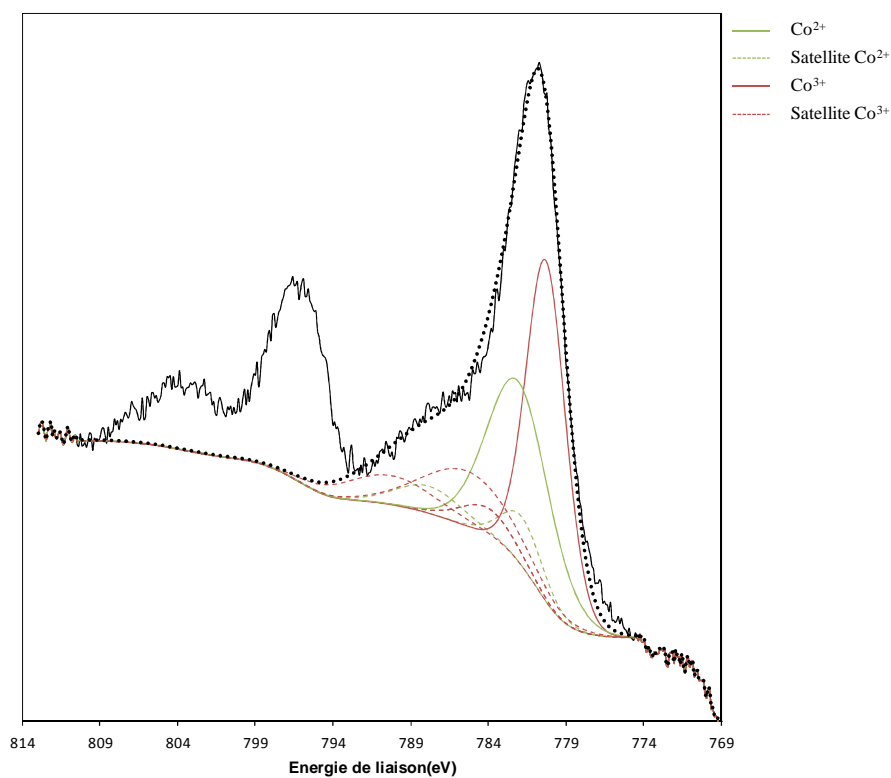
ANNEXE 1 : Décomposition XPS des spectres Co2p et Fe2p des catalyseurs oxydes

Figure 1 : Spectre Co2p du catalyseur oxyde 10Co/Al₂O₃

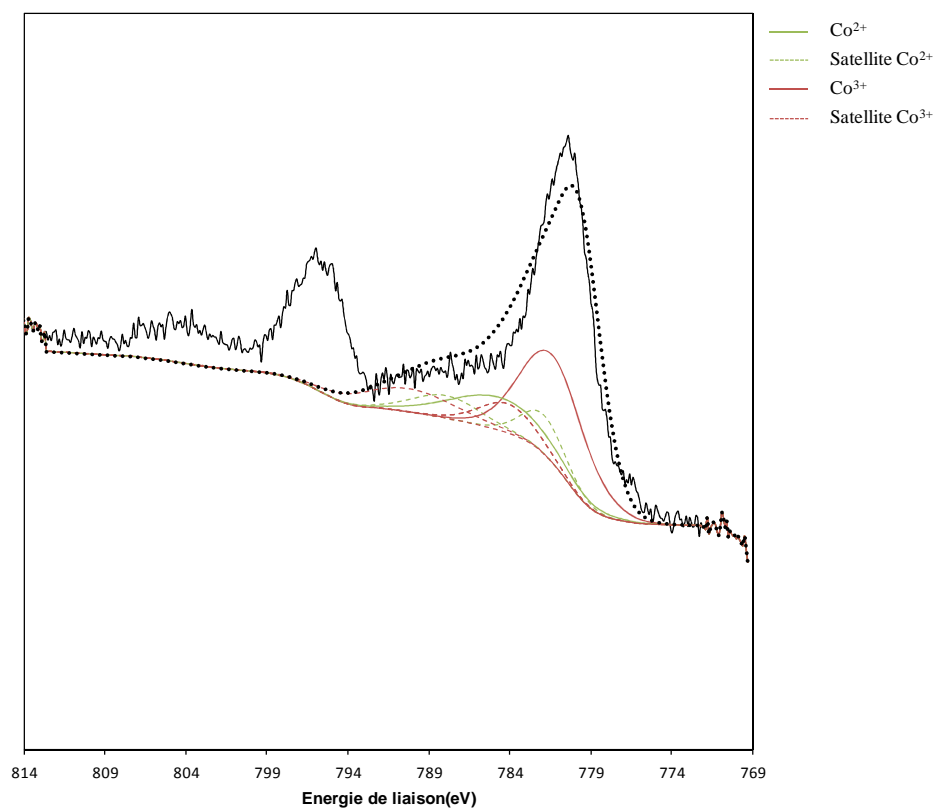


Figure 2 : Spectre Co2p du catalyseur oxyde 10Co/SiO₂

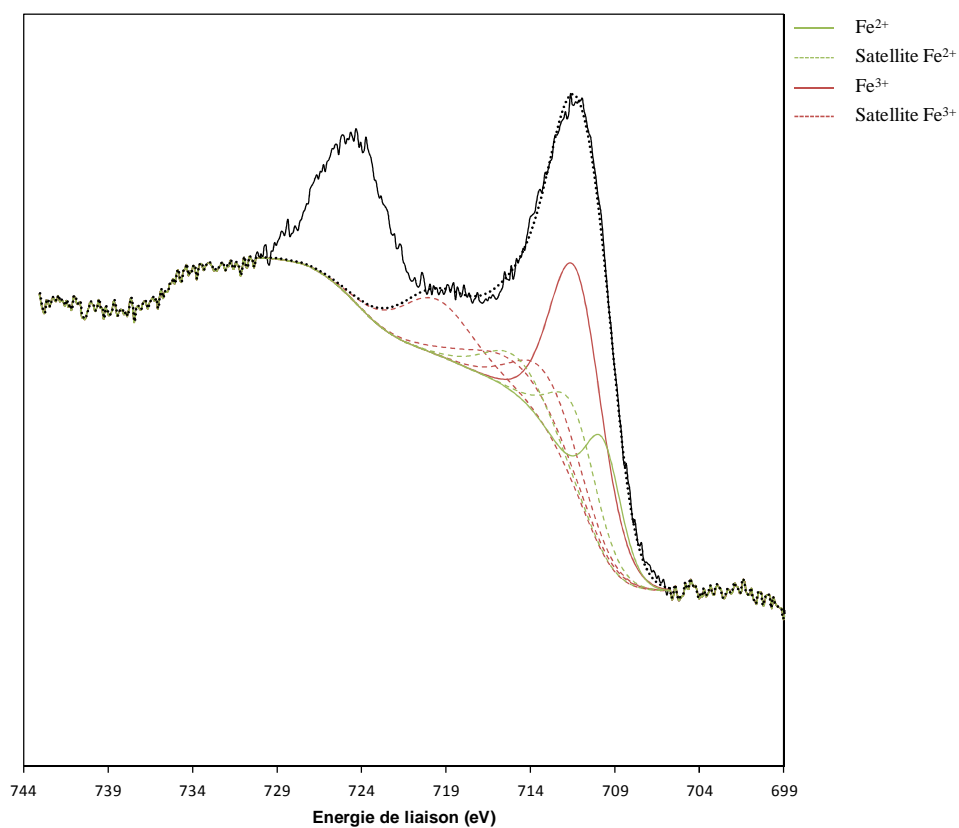


Figure 3 : Spectre Fe2p du catalyseur oxyde 10Fe/Al₂O₃

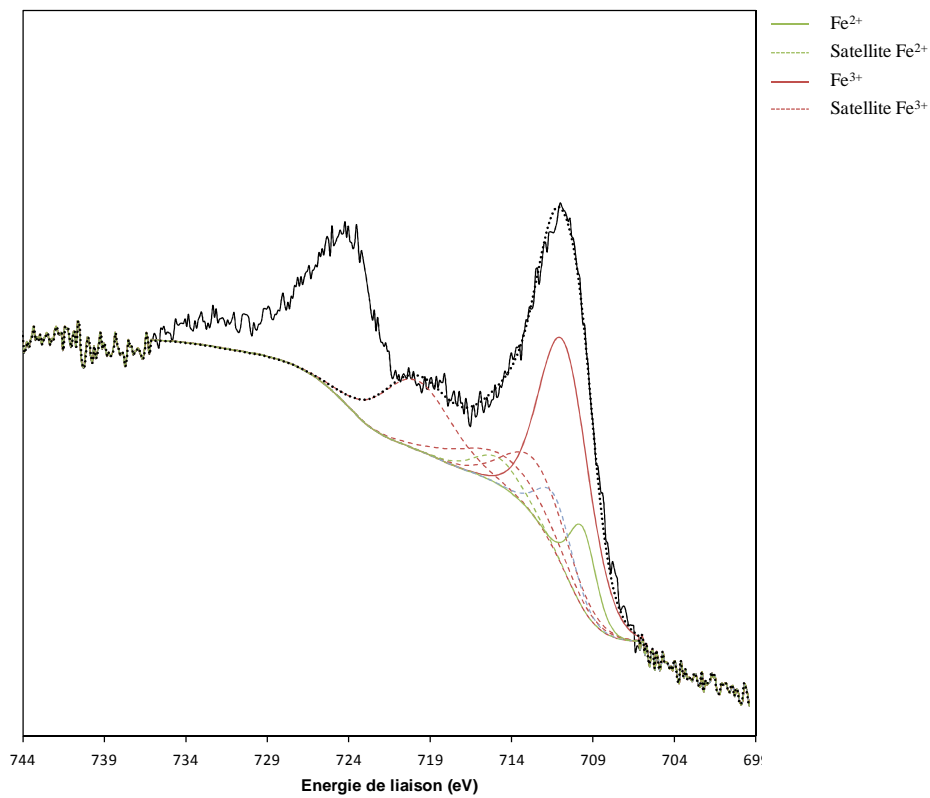


Figure 4 : Spectre Fe2p du catalyseur oxyde 10Fe/SiO₂

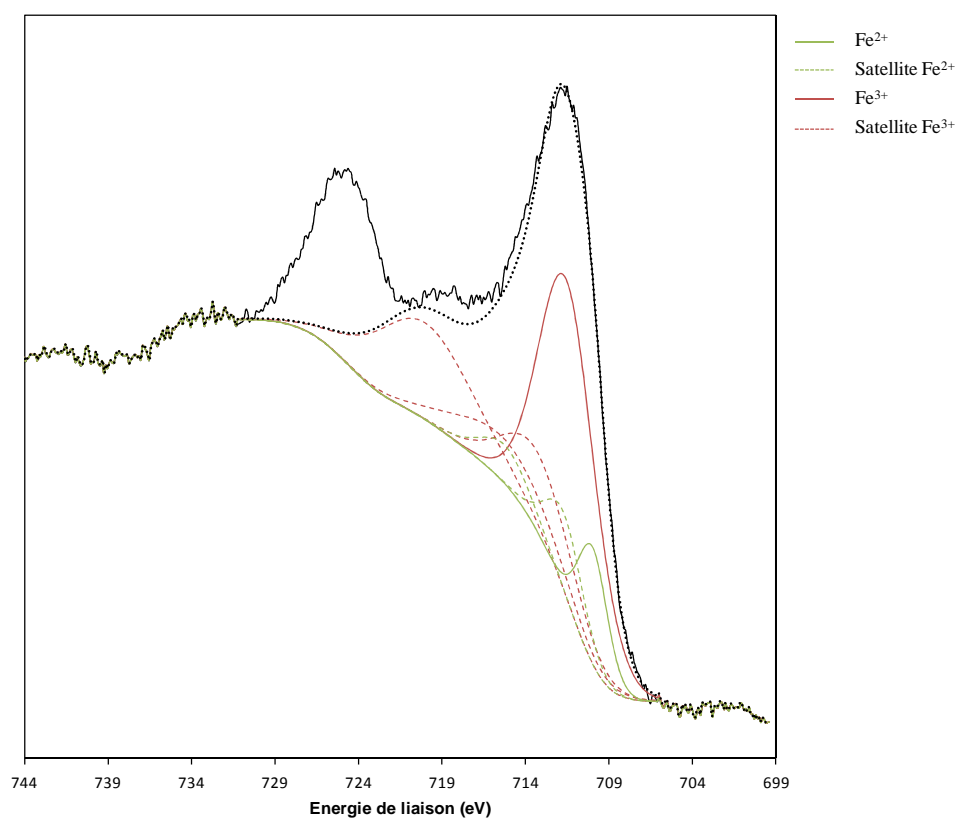
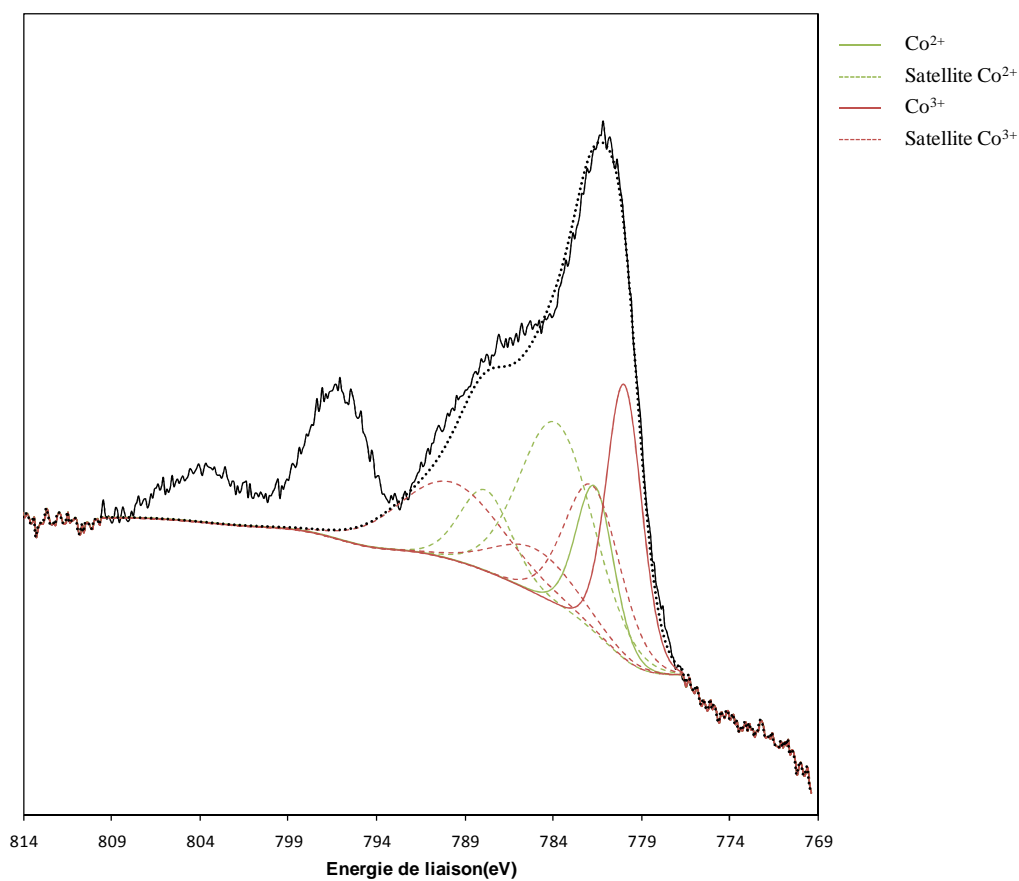


Figure 5 : Spectres Co_{2p} et Fe_{2p} du catalyseur oxyde 5Co₅Fe/Al₂O₃

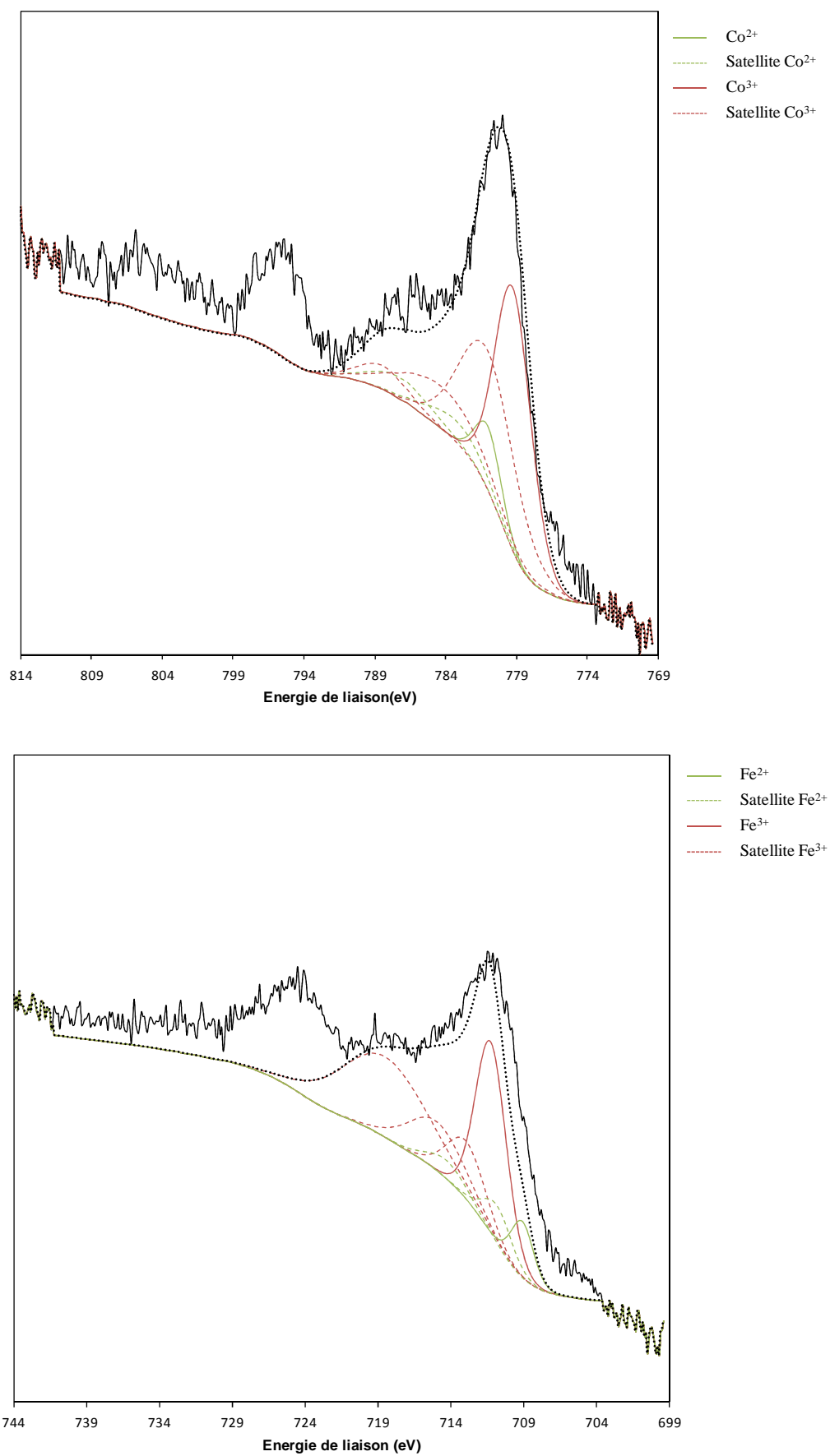


Figure 6 : Spectres Co_{2p} et Fe_{2p} du catalyseur oxyde 5Co5Fe/SiO₂

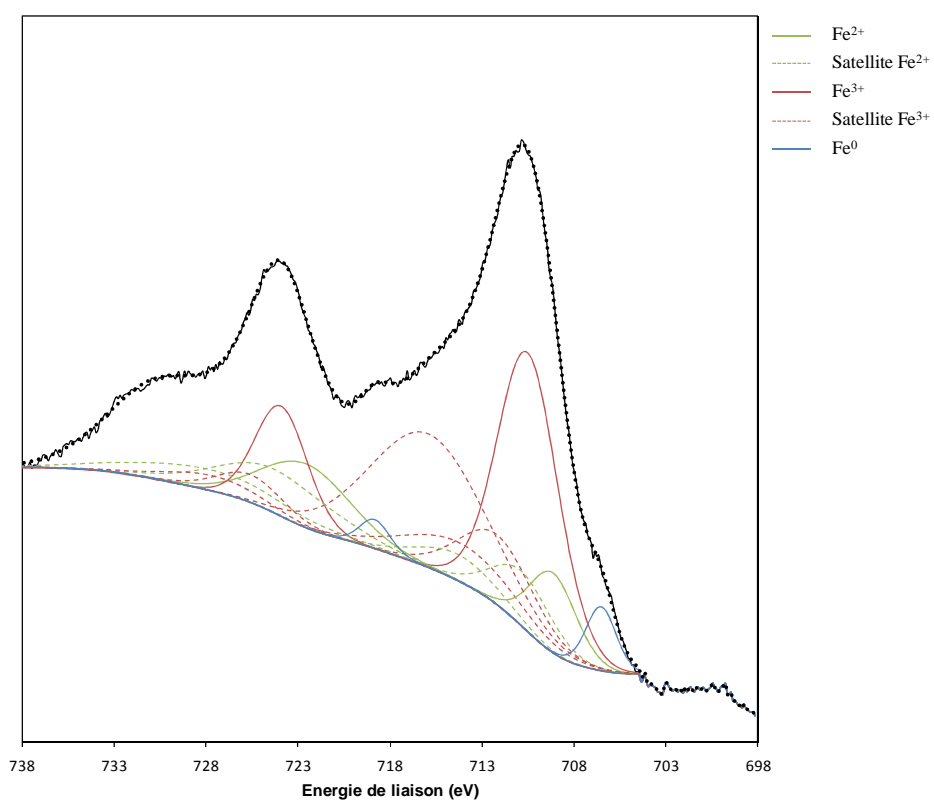
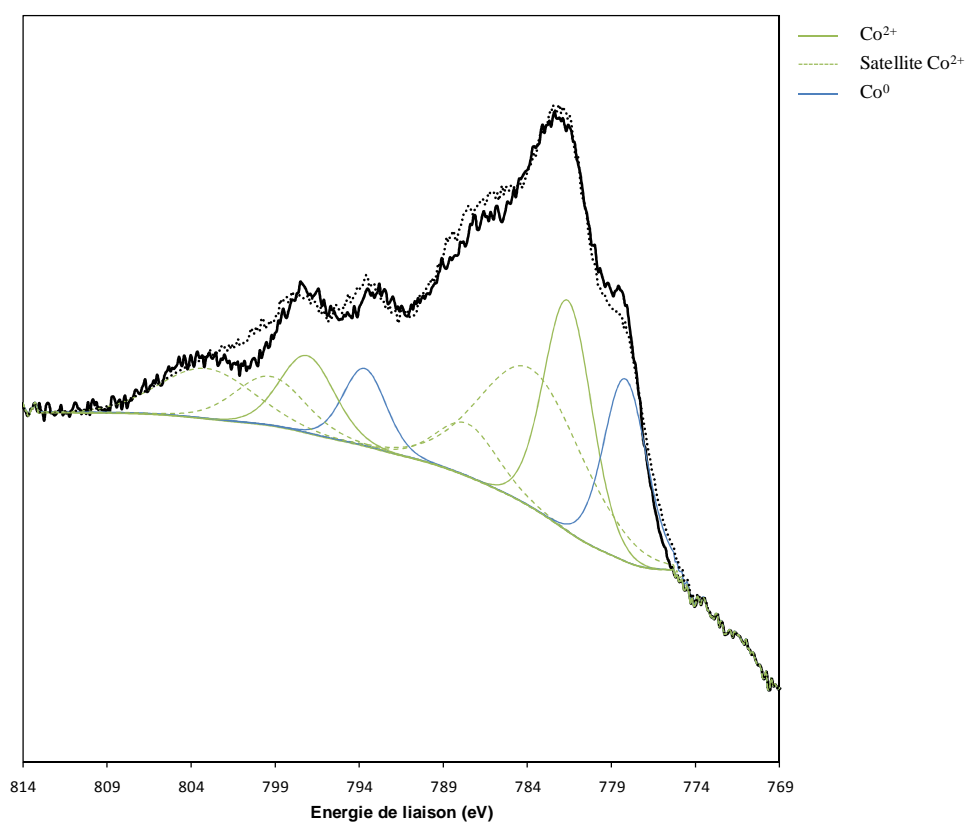
ANNEXE 2 : Décomposition des spectres XPS des catalyseurs réduits.

Figure 6 : Spectres Co_{2p} et Fe_{2p} du catalyseur réduit 5Co5Fe/Al₂O₃

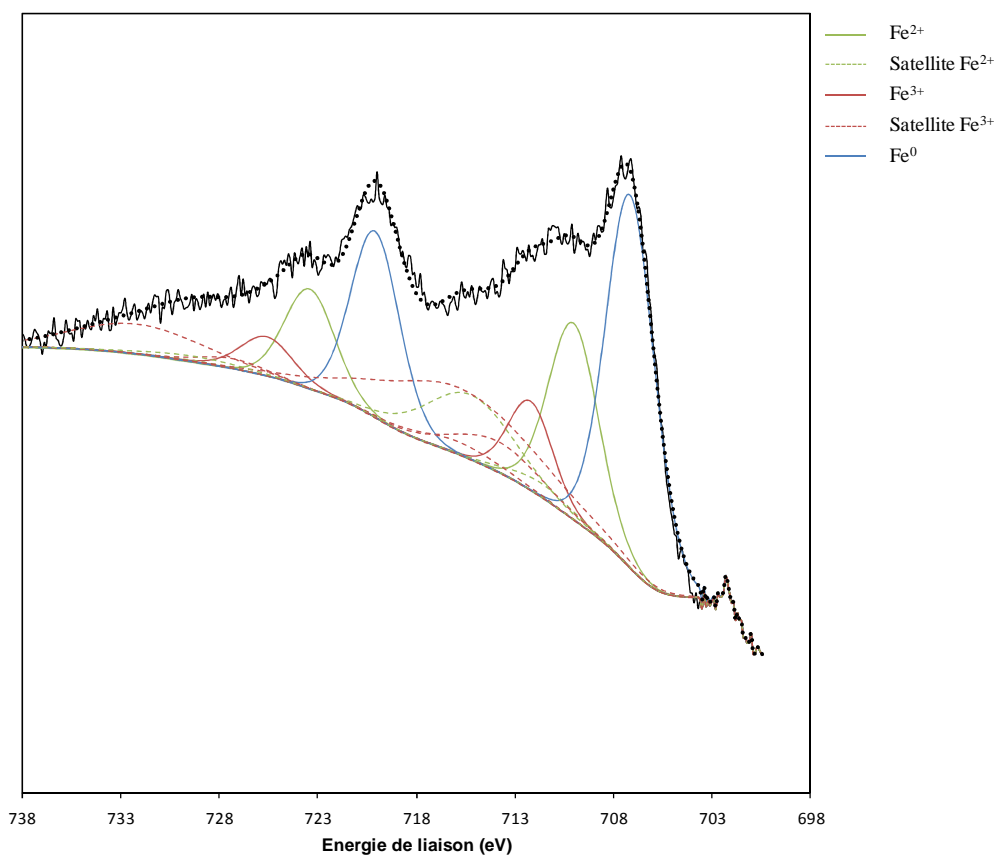
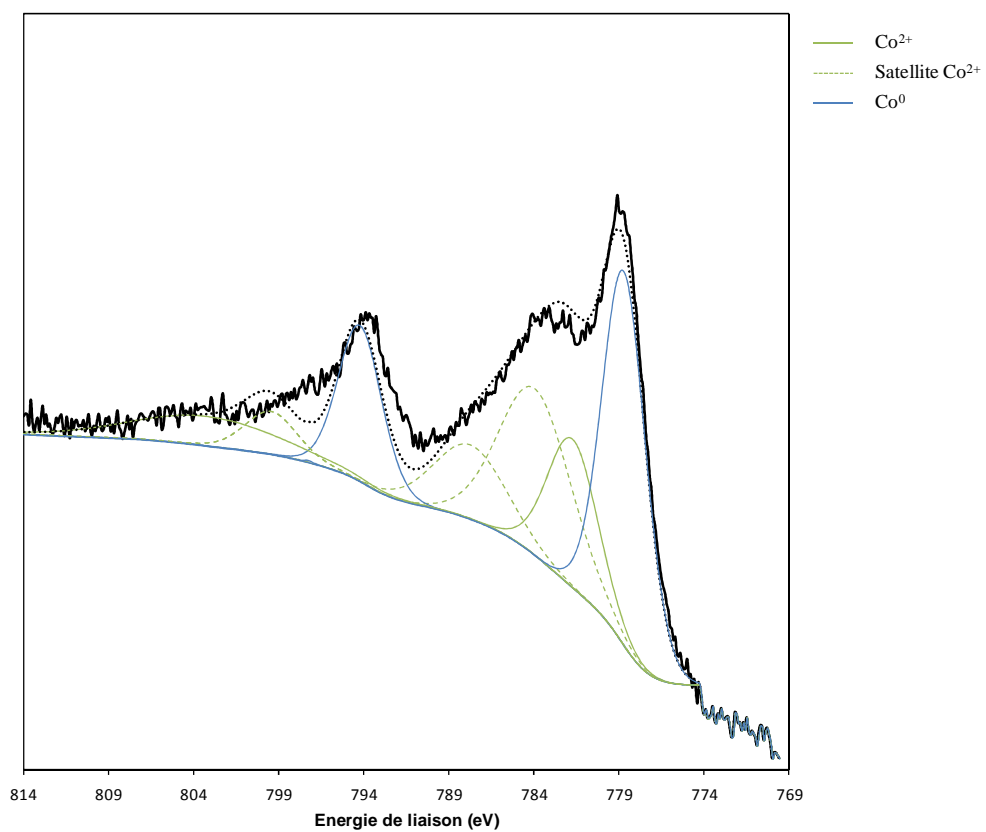
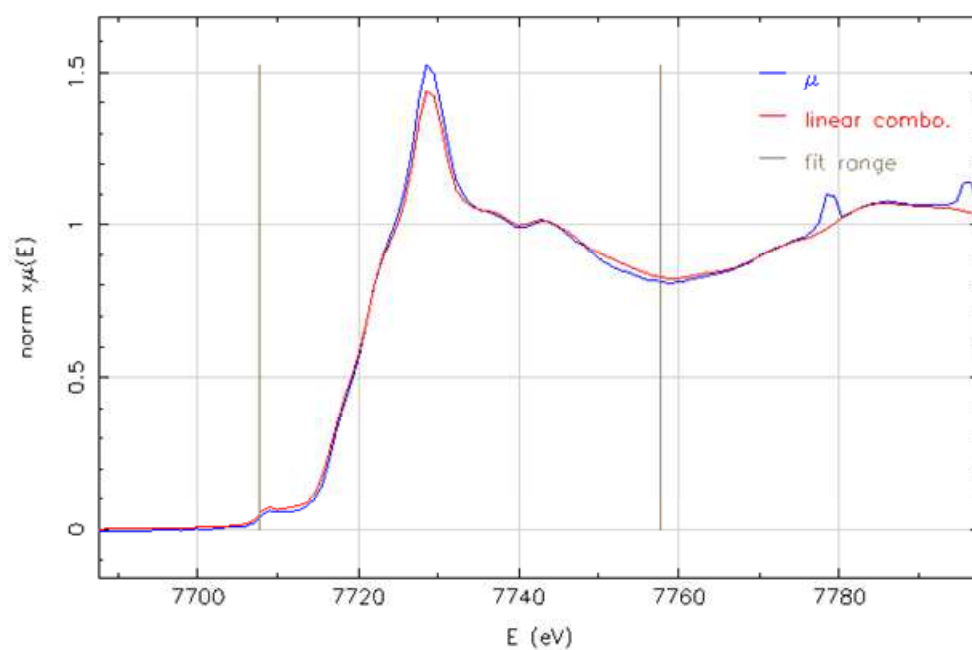


Figure 7 : Spectres $\text{Co}2p$ et $\text{Fe}2p$ du catalyseur réduit $5\text{Co}5\text{Fe}/\text{SiO}_2$

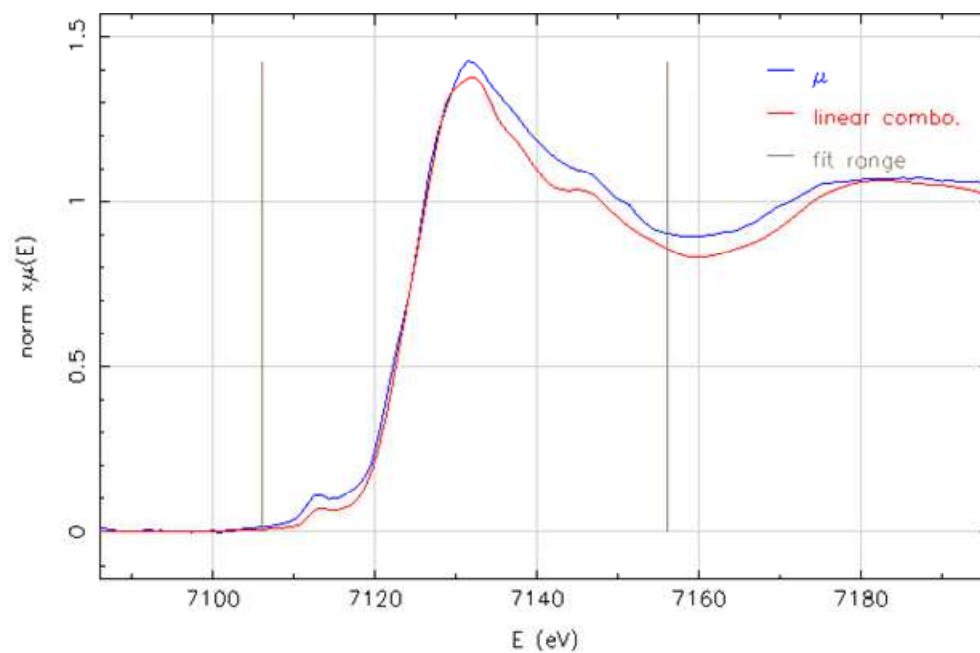
ANNEXE 3 : Exemples de fits réalisés pour la décomposition des catalyseurs oxydes durant l'analyse de combinaison linéaire des spectres XANES.

- Exemples de fits pour les catalyseurs oxydes supportés sur alumine

✓ $10\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

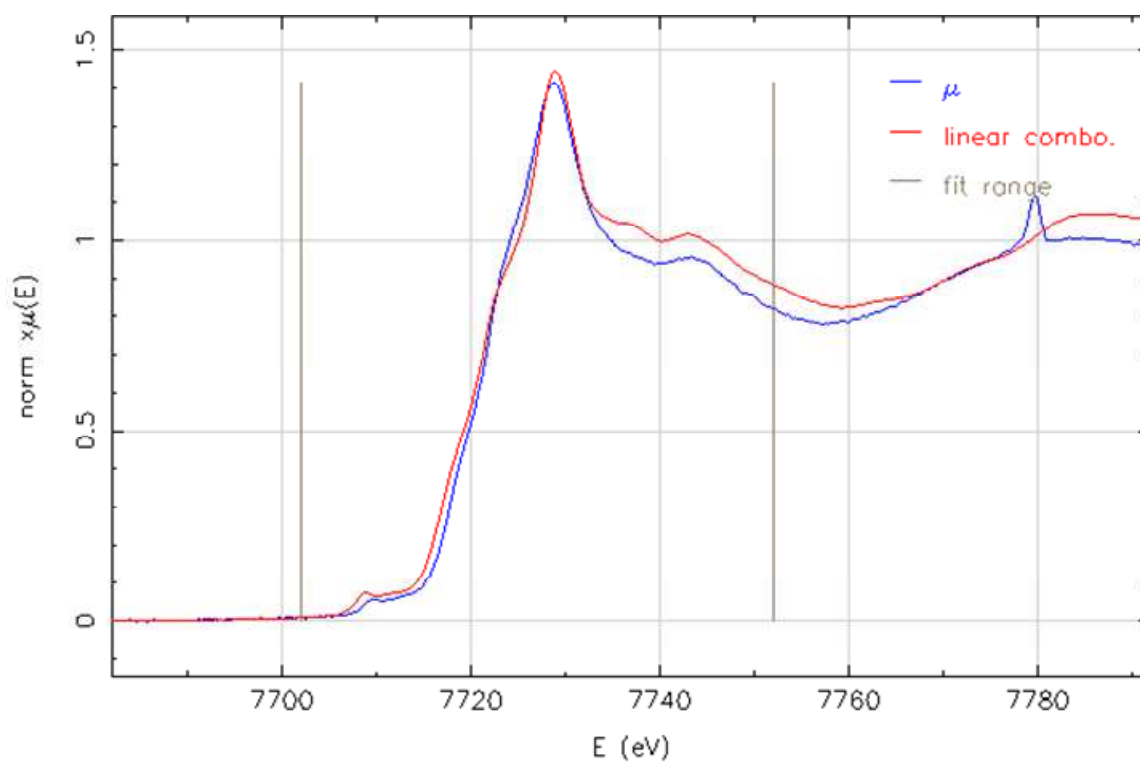


✓ $10\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

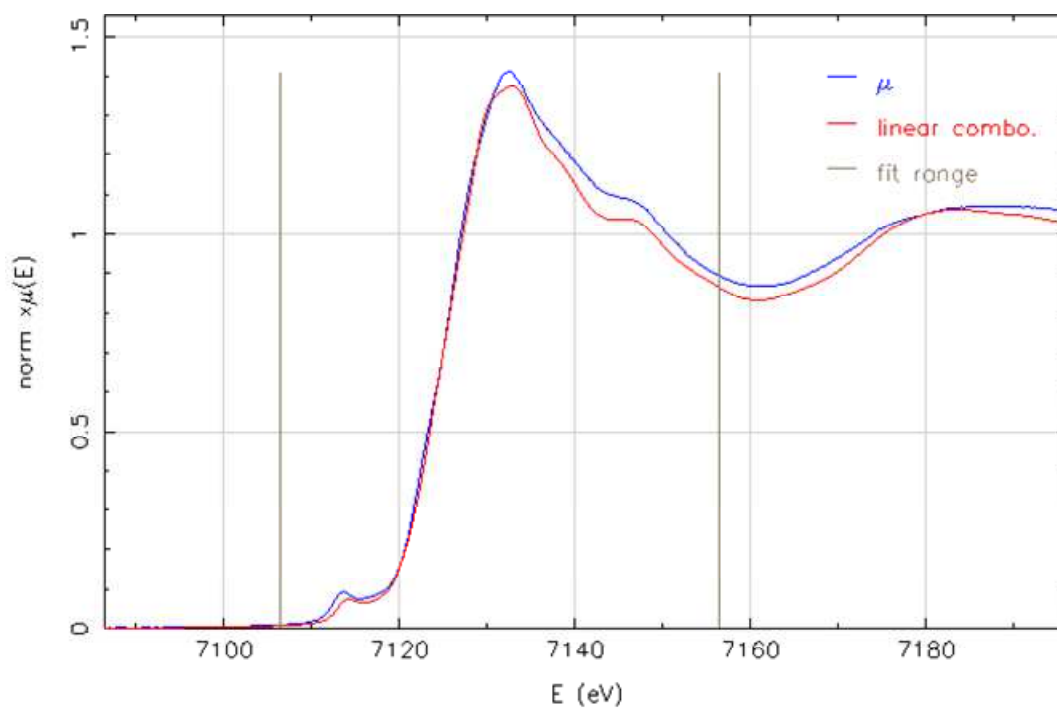


- Exemples de fits pour les catalyseurs oxydes supportés sur silice

✓ Espèce cobalt au sein du catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$



✓ Espèce fer au sein du catalyseur $2,5\text{Co}7,5\text{Fe}/\text{SiO}_2$



Optimisation de catalyseurs pour la synthèse Fischer-Tropsch à partir de biosyngaz

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur la préparation de catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de cobalt et de fer supportés sur alumine et silice pour la synthèse Fischer-Tropsch. Les catalyseurs notés $x\text{Co}y\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou SiO_2 ont une teneur massique globale de 10% pour différentes valeurs du rapport Co/Fe (x et $y = 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10$ et $x+y = 10\%$). Ainsi, ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation à sec et caractérisés à différentes étapes de leurs préparations par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques.

L'axe majeur de cette étude concerne la germination des phases oxydes et la genèse des phases actives des matériaux mixtes, les échantillons monométalliques représentant des références solides pour cette étude. Par le biais de décompositions de spectres XANES et d'analyses de surface poussées, nous avons mis en avant la présence d'un alliage CoFe sur certains catalyseurs mixtes après calcination pour les faibles teneurs en cobalt. L'étude de la dispersion des phases oxydes a conduit à montrer que le fer est toujours mieux dispersé que le cobalt quelque soit le catalyseur ou le support utilisé. De plus, sur le support alumine les matériaux sont mieux dispersés, avec des tailles de cristallites plus faibles.

L'originalité de ces travaux repose sur l'établissement d'une étude *Operando*, durant laquelle nous avons pu confirmer la particularité de nos matériaux mixtes CoFe. En effet, ces derniers, présentent une faible sensibilité aux phénomènes de frittage des particules métalliques de cobalt, contrairement aux matériaux monométalliques. Par ailleurs les matériaux mixtes présentent une activité intermédiaire à celle des matériaux classiques monométalliques pour la réaction Fischer-Tropsch.

Mots clés : réaction FT, catalyseur bimétallique, cobalt, fer, biomasse, alumine, silice.

Optimization of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis from biosyngas

The work exposed in this manuscript concerns the preparation of monometallic and bimetallic catalysts containing cobalt and iron supported on alumina and silica for the synthesis Fischer-Tropsch. The catalysts denoted $x\text{Co}y\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ or SiO_2 have a total mass content of 10% for various values of the Co/Fe ratio (x and $y = 0 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10$ and $x+y = 10\%$). Thus, these catalysts were prepared by wetness impregnation and were characterized at different stages of their preparations by various physicochemical and spectroscopic techniques of characterization.

The major part of this study concerns the germination of the oxides phases and the genesis of the active phases of mixed materials. The samples monometallic represent the solid references for this study. From decompositions of XANES and XPS spectra, we proposed the presence of a CoFe alloy on mixed catalysts after calcination for the low cobalt contents. A better dispersion is observed for iron compared with cobalt whatever the support used. Moreover, on the alumina support, iron and cobalt are better dispersed with lower crystallite sizes.

The originality of this work consists with the *Operando* study, which allowed to confirm the characteristic of our mixed materials CoFe. Indeed, the latter, have a low sensitivity of sintering of the cobalt metal particles, contrary to materials monometallic. These mixed materials present an intermediate activity compared with those of monometallic materials for the Fischer-Tropsch reaction.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, bimetallic catalyst, cobalt, iron, alumina, silica.