

Thèse de Doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur en

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

Spécialité

Molécule et Matière condensée

Par

Jorge Miguel FERNANDES BEIRAMAR

ayant pour titre

**Etude de la promotion des catalyseurs CuZnAl pour la
production d'alcools supérieurs à partir du biosyngaz**

20 décembre 2013

Soutenance publique devant la commission d'examen composée de :

Président du Jury	Mr Pascal Fongarland , Professeur (IRCELyon, Université Claude Bernard Lyon 1)
/ Rapporteur	
Rapporteur	Mr Cuong Pham-Huu , Directeur de recherche CNRS (ECPM, Strasbourg)
Directeur	Mr Andrei Khodakov , Directeur de recherche CNRS (UCCS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq)
Co-directeur	Mme Anne GRIBOVAL-CONSTANT , Maitre de conférences (UCCS, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq)
Membre invité	Mr Franck Dumeignil , Professeur (UCCS, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq)

*Aos meus pais
ao meu irmão
são tudo para mim e
sem quem não seria nada*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe « Energie » du laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181, à l'Université des Technologies et Sciences de Lille. Tous les travaux de recherche menés aux cours de cette thèse ont été financés par le projet européen « Seventh Framework Program » (FP7/2007-2013) sous convention de subvention n ° 241718 EuroBioRef.

En tout premier lieu, je remercie le Pr. Franck Dumeignil, Pr. Pascal Fongarland et le Dr. Pham-Huu pour avoir bien voulu s'intéresser à ce travail en y apportant leurs critiques et suggestions et en acceptant de siéger au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont dans un second temps au Pr. Sébastien Paul, directeur du département Science des Matériaux de l'Ecole Centrale de Lille pour m'avoir accueilli au sein de son unité et Dr. Andrei Khodakov et Dr Anne Griboval-Constant, mon directeur et Co-directeur de thèse, pour leur encadrement, leurs disponibilités, l'aide qu'ils m'ont apporté dans certaines étapes de ce travail de thèse et l'expertise qu'ils m'ont transmise dans leur domaine.

Je remercie mes partenaires de projet, le Dr. Kyriakos Panopoulos, le Dr. Eleni Heracleous et Mlle Eleni Liakakou du laboratoire CERTH à Thessalonique en Grèce pour les discussions scientifiques que nous avons partagées au cours de mon projet de thèse.

Je n'oublierai pas de remercier Mr. Johann Jezequel, Mr. Gérard Cambien, Mr. Olivier Gardoll, Mme Laurence Burylo, Mme Martine Frere-Trentesaux, Philippe Recourt, Paula Abdala et Romain Descamps pour leur aide technique, leurs idées et les discussions fructueuses.

Je tiens tout particulièrement à remercier le Dr. Mirella Virginie pour son aide précieuse et son soutien indéfectible notamment lors de la période de rédaction de cette thèse. Je veux également remercier le Dr. Aurore Butel-Hadj Mahfoud et Mlle Cathy Brabant pour leur grand soutien moral dans les moments de désespoirs.

Je souhaiterai remercier Benjamin Katryniok, Fabien Grasset, Bonnotte, Maryam Karimi-Safarimi, Marcia Araque, Jean-Charles Baps et Mirella Virginie, Benoit Legras, Fangli Jing, Svetlana Heyte pour leur amitié et les bons moments passés à la fois au laboratoire ou en dehors.

Un grand merci à mes autres collègues de l'Ecole Centrale, Pr. Nouria Fatah, Dr. Vitaly Ordonsky, Cyrille Guillon, David Meléndez, Alexey Tyunyaev, Xiaofeng Yi, Samadhan Lomate, Ajay Ghalwadkar, Diego Peña, Kang Cheng, Mengnan Lu, Tong Li, Gaëtan Perrussel, Joëlle Thuriot-Roukos, Chang Liu, Mengdie Cai et Marine Gaillard pour les bons moments passés pendant cette thèse.

Merci également, à Guillaume, Remy, Pam, Lishil, Alexia, Manu, Naren, Stéphane P., Stéphane C., Jie, Jinjuang, Jingping, Khaled, Cyril et Arnaud avec qui j'ai pu également partager de bons moments en congrès ou côtoyer au foot ou au labo.

Pour finir, afin d'être original et ne pas faire comme tout le monde, je souhaite remercier chaleureusement mes parents, mon petit frère et toute ma famille pour leur grand soutien.

Obrigado a todos...

Résumé

Cette thèse porte sur la conception de nouveaux catalyseurs pour la conversion du gaz de synthèse issu de la biomasse en alcools. Il est démontré que les performances des catalyseurs cuivre - zinc dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone dépendent de la dispersion de la phase métallique de cuivre. Les performances catalytiques sont fortement influencées par la promotion avec des métaux. L'activité des catalyseurs promus a été corrélée avec la réductibilité du cuivre ; un taux de réduction plus élevée conduit à des catalyseurs plus actifs. De plus, la promotion avec le fer, le chrome ou le manganèse modifie de manière importante la sélectivité de réaction. Une augmentation spectaculaire de la vitesse d'hydrogénation du monoxyde de carbone a été observée sur les catalyseurs promus avec le fer et a été attribuée à la formation de carbures de fer. La teneur élevée en fer dans ces catalyseurs conduits à une plus grande productivité en alcools qui a été accompagnée d'une activité importante dans la réaction "water-gas-shift". Les catalyseurs ont montré une stabilité relative en présence du gaz de synthèse contenant du soufre.

Mots-clés: Réaction Fischer-Tropsch, catalyseur méthanol modifié, alcools supérieurs, promoteur fer

Abstract

This PhD thesis addresses design of novel catalysts for conversion of syngas obtained from biomass into alcohols. It is shown that the catalytic performance of copper-zinc catalysts in carbon monoxide hydrogenation is principally affected by dispersion of copper metallic phase. The performance of these catalysts is strongly affected by promotion with different elements. The activity of the promoted catalysts was correlated with the reducibility of copper phase; the ease of copper reduction leads to more active catalysts. In addition, promotion with iron, chromium and manganese significantly modifies the reaction selectivity. A spectacular increase in carbon monoxide hydrogenation rate was observed on iron-containing catalysts and was attributed to the formation of iron carbide species. Increasing iron content in the catalysts led to higher alcohols productivity and was also accompanied by significant activity in water gas-shift reaction. The catalysts exhibited relative stability in the presence of sulphur containing syngas.

Keywords: Fischer-Tropsch reaction, modified methanol catalyst, higher alcohols, iron promoters

SOMMAIRE ABREGÉ

Introduction générale p. 1

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs p. 7

Introduction

1. La réaction du gaz de synthèse
2. Conversion catalytique du syngaz : Réaction Fischer-Tropsch
3. Production d'alcools supérieurs

Conclusions

Chapitre II : Préparation, caractérisation des catalyseurs et tests catalytiques p. 59

Introduction

1. Protocole de synthèse du catalyseur pour la production alcools
2. Méthode de caractérisation
3. Unité catalytique utilisée pour la production d'alcools supérieurs

Conclusions

Chapitre III : Etude des voies de synthèse du catalyseur de référence p. 87

Introduction

1. Décomposition thermique
2. Analyse texturale
3. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme oxyde
4. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme réduite
5. Comportement catalytique des catalyseurs de référence

Conclusions

Chapitre IV: Etude de la promotion des catalyseurs de référence

p. 123

Introduction

1. Préparation des catalyseurs promus
2. Analyse élémentaire : ICP-AES
3. Analyse texturale
4. Etude des catalyseurs promus sous leur forme oxyde
5. Analyse des catalyseurs promus sous leur forme réduite par TPR
6. Comportement catalytique des catalyseurs promus

Conclusions

Chapitre V : Etude du rôle du fer dans le gain d'activité

p. 153

Introduction

1. Analyse élémentaire : ICP-AES
2. Morphologie des grains et répartition des métaux
3. Analyse texturale
4. Catalyseurs en phase oxyde
5. Catalyseurs en phase réduite
6. Comportement catalytique
7. Caractérisation après tests
8. Résistance au soufre
9. Discussions

Conclusions

Conclusion général et perspectives

p. 197

Table des Figures

Figure 1 : Les différentes voies de conversions indirectes du méthane ^[6]	14
Figure 2 : Voie thermochimique pour les filières CTL et BTL	16
Figure 3 : Evolution de l'énergie libre standard des produits ^[15]	19
Figure 4 : Probabilité de croissance de chaîne ^[22]	20
Figure 5 : Modes d'adsorption du CO ^[15]	22
Figure 6 : Mode de Chimisorption du CO en fonction du métal et de la température ^[15]	23
Figure 7 : Cycle catalytique du mécanisme carbure ^[38]	24
Figure 8 : Cycle catalytique du mécanisme hydroxy-carbure ^[14]	25
Figure 9 : Cycle catalytique du mécanisme de CO ^[2,39]	26
Figure 10 : Différentes voies pour la production d'éthanol et d'alcools supérieurs ^[57]	32
Figure 11 : Réactions pouvant se produire durant la synthèse d'alcools supérieurs.....	32
Figure 12 : Effet de la nature du promoteur de l'activité catalytique et une sélectivité pour l'éthanol à partir de gaz de synthèse sur un catalyseur Rh/SiO ₂	36
Figure 13 : Mécanisme simplifié de la conversion du syngaz en éthanol sur catalyseur Rh ^[71]	37
Figure 14 : Mécanisme réactionnel d'un catalyseur méthanol modifié ^[54]	39
Figure 15 : Mécanisme réactionnel d'un catalyseur FT modifié et MoS ₂ ^[117,118]	41
Figure 16 : Réacteur Lit Fixe	45
Figure 17 : Réacteur Slurry	46
Figure 18 : Obtention de suspension	63
Figure 19 : Vieillessement, filtration et lavage	64
Figure 20 : Synthèse du catalyseur méthanol par l'oxalate.....	65
Figure 21 : Conditions appliquées lors de l'étape de calcination.....	66
Figure 22 : Schéma d'un plasma pour une analyse ICP-AES.....	67
Figure 23 : Plateforme d'analyse XPS de l'UCCS	71
Figure 24 : Schéma du spectromètre XAS de la ligne SNBL BM01b du synchrotron de l'ESRF de Grenoble	73

Figure 25 : Principe de fonctionnement du MEB associé à une microanalyse X	74
Figure 26 : Unité catalytique pour la conversion du syngaz en alcools supérieurs.....	76
Figure 27 : Remplissage du réacteur catalytique	77
Figure 29 : Chromatogramme obtenu à partir de la colonne CTR I	81
Figure 30 : Analyse ATG du catalyseur de référence par voie carbonate.....	92
Figure 31 : Déconvolution de la dérivée de la perte de masse de la voie carbonate	93
Figure 32 : Analyse ATG du catalyseur de référence par voie oxalate.....	94
Figure 33 : Comparaison des isothermes d'azote entre les voies de synthèse (BET)	96
Figure 34 : Evolution du diamètre de pore et du volume de poreux moyen BJH.....	96
Figure 35 : Profil DRX du catalyseur de référence par voie carbonate et voie oxalate	98
Figure 36 : XANES des catalyseurs de référence et oxydes de cuivre massique	100
Figure 37 : Module de la transformée de Fourier des deux catalyseurs de référence	102
Figure 38 : XPS du niveau 2p du cuivre pour le catalyseur méthanol par voie carbonate.....	103
Figure 39 : XPS des bandes 2p du zinc pour le catalyseur méthanol par voie carbonate	104
Figure 40 : XPS de la bande 1s de l'oxygène pour le catalyseur méthanol par carbonate.....	105
Figure 41 : Profil DRX-H ₂ du catalyseur de référence par voie carbonate.....	107
Figure 42 : TPR des catalyseurs méthanol par voie carbonate et oxalate	109
Figure 43 : Déconvolution de la courbe TPR obtenue par voie oxalate.....	110
Figure 44 : XPS des bandes Cu 2p en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate	111
Figure 45 : XPS des bandes Zn 2p en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate	112
Figure 46 : XPS de la bande O 1s en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate.	112
Figure 47 : Productivité en C ₁ OH et C ₂₊ OH pour les deux voies de synthèse.....	115
Figure 48 : Comparaison des isothermes d'azote entre les catalyseurs promus (BET)	130
Figure 49 : Evolution du diamètre de pore (BJH)	131
Figure 50 : a) et b) Diffractogrammes des catalyseurs promus.....	133
Figure 51 : Dérivées XANES du catalyseur de référence, promus et oxydes de cuivre massique	135

Figure 52 : XANES du catalyseur promu au cobalt au seuil K du cobalt et oxydes de cobalt massique	136
Figure 53 : XANES du catalyseur promu au fer au seuil K du Fer et oxydes de fer massique	137
Figure 54 : Transformée de Fourier du catalyseur de référence et promu.....	138
Figure 55 : Profils TPR des catalyseurs promus	140
Figure 56 : Courbes de désactivation des catalyseurs promus à 280 °C	141
Figure 57 : Courbe de désactivation des catalyseurs promus à 320 °C.....	144
Figure 58 : Corrélation entre la productivité en C ₂₊ OH et la réductibilité du cuivre.....	145
Figure 59 : Distribution des alcools lourds à 320 °C	147
Figure 60 : Homogénéité de la répartition du fer dans le catalyseur Fe-CuZnAl	158
Figure 61 : Distribution de la taille de pore des catalyseurs fer	161
Figure 62 : Profil DRX des catalyseurs promus au fer par voie carbonate et imprégnation..	162
Figure 63 : XANES des catalyseurs promus au fer.....	164
Figure 64 : Dérivées XANES des catalyseurs promus au fer	165
Figure 65 : Transformée de Fourier des catalyseurs 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl....	166
Figure 66 : Spectres XPS du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl après calcination	168
Figure 67 : Spectres XPS des bandes Cu 2p des catalyseurs fer.....	169
Figure 68 : Spectres XPS des bandes Zn 2p des catalyseurs fer	170
Figure 69 : Spectres XPS des bandes O 1s des catalyseurs fer	171
Figure 70 : Profil TPR des catalyseurs fer	173
Figure 71 : Spectres XPS de la bande Cu 2p réduit pour les catalyseurs fer	174
Figure 72 : Spectres XPS de la bande Zn 2p réduit pour les catalyseurs fer	175
Figure 73 : Spectres XPS de la bande O 1s réduit pour les catalyseurs fer	176
Figure 74 : Profils DRX des catalyseurs fer après test.....	182
Figure 75 : Homogénéité de la répartition du fer dans le catalyseur Fe-CuZnAl après test ..	183
Figure 76 : Etude de la désactivation par H ₂ S pour le catalyseur de référence.....	184
Figure 77 : Etude de la désactivation par H ₂ S pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl	185

Table des Tableaux

Tableau 1 : Productivité en alcools supérieurs obtenus pour les différents pilotes existants ^[141]	50
Tableau 2 : Conditions opératoires de l'analyse des effluents gazeux.....	79
Tableau 3 : Conditions opératoires de l'analyse des effluents liquides	80
Tableau 4 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)	97
Tableau 5 : Taille des cristallites CuO pour les deux catalyseurs de référence	99
Tableau 6 : Décomposition spectrale des catalyseurs de référence.....	101
Tableau 7 : Résultats XPS pour le catalyseur méthanol par voie carbonate	105
Tableau 8 : Composition de surface de voie carbonate.....	106
Tableau 9 : Résultats XPS en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate	110
Tableau 10 : Composition de surface après réduction du catalyseur voie carbonate.....	113
Tableau 11 : Comportement catalytique des deux catalyseurs	114
Tableau 12 : Origine des différents précurseurs.....	128
Tableau 13 : Résultats des analyses ICP-AES	129
Tableau 14 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)	131
Tableau 15 : Taille des cristallites du cuivre dans les catalyseurs promus	134
Tableau 16 : Déconvolutions des courbes XANES des catalyseurs promus au fer et au cobalt	137
Tableau 17 : Température de réduction et consommation d'hydrogène	139
Tableau 18 : Résultats catalytiques des catalyseurs promus à 280 °C	142
Tableau 19 : Résultats catalytiques des catalyseurs promus à 320 °C	143
Tableau 20 : Analyse ICP-AES des catalyseurs au fer	157
Tableau 21 : Analyse EDX des catalyseurs au fer	159
Tableau 22 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)	160
Tableau 24 : Résultats de déconvolution des spectres XANES des catalyseurs fer.....	166
Tableau 25 : Résultats des fit EXAFS du catalyseur 5% Fe-CuZnAl.....	167
Tableau 26 : Energies de liaison de Cu 2p, Zn 2P, O 1s des catalyseurs au fer.....	170
Tableau 27 : Composition de surface des catalyseurs promus au fer.....	172

Tableau 28 : Energies de liaison de Cu 2p, Zn 2p, O 1s des catalyseurs au fer.....	175
Tableau 29 : Composition de surface des catalyseurs promus au fer.....	176
Tableau 30 : Résultats catalytiques du catalyseur Fe-CuZnAl et 2.5% Fe-CuZnAl.....	177
Tableau 31 : Résultats catalytiques après ajout de CO ₂ au gaz de synthèse entant	178
Tableau 32 : Résultats catalytiques après modification du rapport H ₂ /CO.....	179
Tableau 33 : Résultats catalytiques après modification de la pression	180
Tableau 34 : Effet du mode d'incorporation du promoteur	181
Tableau 35 : Taille des cristallites métalliques des catalyseurs au fer après test	183

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Depuis plusieurs années et notamment depuis le premier choc pétrolier des années 1970, la production d'énergie est devenue un sujet majeur pour l'économie mondiale ainsi que pour le domaine industriel. De nos jours, face aux besoins énergétiques toujours plus importants, au développement de nouvelles puissances économiques comme la Chine, l'Inde ou le Brésil et à la diminution des ressources fossiles, le développement et la mise en place de procédés alternatifs pour la production d'énergie revêtent une importance capitale. Cependant, cette recherche d'alternative énergétique ne doit pas se faire sans prendre en considération certains paramètres écologiques.

En effet, ces dernières années, la conscience écologique n'a cessé de s'accroître, notamment à cause de l'augmentation des signes évidents du réchauffement climatique. Dans ce contexte, les pays les plus industrialisés ont été contraints de fixer des normes environnementales. C'est ainsi que le monde industriel s'est vu forcé de limiter les émissions de CO₂ (taxe carbone, protocole Kyoto) ou de diminuer les teneurs en soufre présent dans les essences à 10 ppm (Euro VI).

Dans ces circonstances, la production de combustibles liquides à partir de la synthèse Fischer-Tropsch (FT) représente une alternative intéressante par rapport à l'utilisation des combustibles fossiles. Cette voie de production est connue depuis le début du 20^{ème} siècle, mais elle a été très peu utilisée à cause de sa faible compétitivité par rapport aux voies de transformations classiques du pétrole brut. Cependant, certains pays comme l'Allemagne nazie ou l'Afrique du Sud de l'apartheid l'ont intensément utilisée afin de compenser leur manque d'accès aux ressources fossiles et les différents embargos internationaux. Néanmoins, ces dernières années, face à la forte augmentation des prix du baril de pétrole, l'intérêt pour cette réaction a été relancé. Cette réaction consiste à transformer catalytiquement le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂) issus soit de la gazéification du charbon (procédé Coal to Liquid) ou de la biomasse (procédé Biomass to liquid), soit du vaporeformage du gaz naturel (procédé Gas to Liquid), en hydrocarbures et composés oxygénés, produits à haute valeur ajoutée. Parmi les produits économiquement intéressants, figurent le méthanol, les hydrocarbures et les alcools supérieurs.

Les procédés permettant d'obtenir les hydrocarbures et le méthanol par la réaction FT sont très bien maîtrisés ce qui a permis le passage du laboratoire à l'échelle industrielle (Oryx au Qatar ou Lurgi de Methanex au Chili). En revanche, les procédés d'obtention des alcools

Introduction Générale

supérieurs n'ont pas permis le passage à grande échelle et sont restés encore aujourd'hui à l'échelle du gros pilote. La limite de ce procédé réside dans le fait que le produit final résulte dans un mélange alcools/hydrocarbures avec une faible sélectivité et productivité en alcools (entre 15 et 70 %). A titre d'exemple, le procédé de synthèse du méthanol conduit à une sélectivité de 98 %. Les problèmes de désactivation limitent également l'efficacité de ce procédé.

Dans la littérature, on retrouve de nombreuses formulations de catalyseurs pour la synthèse d'alcools supérieurs. Les principaux catalyseurs rencontrés sont soit à base de rhodium, d'oxyde de cuivre (catalyseur de synthèse de méthanol), de sulfure de molybdène ou d'association de plusieurs métaux de transition avec Co ou Fe (catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés). Ils sont également souvent dopés avec des métaux de transitions ou des métaux alcalins.

Les travaux de cette thèse sont donc consacrés au développement d'un catalyseur de synthèse du méthanol promu avec un métal de transition ou alcalin pour la synthèse d'alcools supérieurs par la réaction Fischer-Tropsch, à partir du biosyngaz.

Notre démarche consistera, dans un premier chapitre, à présenter de façon succincte, les procédés XTL, à aborder les principes de la réaction Fischer-Tropsch et de faire le point sur l'état de l'art de la production d'alcools supérieurs, notamment en revenant sur l'aspect historique, les procédés et leurs aspects réactionnels, et les différents catalyseurs utilisés.

Nous décrirons ensuite le protocole de synthèse général des catalyseurs préparés lors de cette étude et les diverses techniques de caractérisation employées. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons également le pilote de type lit fixe ainsi que le protocole de test de réactivité permettant l'évaluation des performances catalytiques pour la réaction Fischer-Tropsch.

Au cours du troisième chapitre, nous étudierons le mode de préparation des catalyseurs pour la synthèse du méthanol (voie carbonate et voie oxalate), catalyseurs dits « de référence » constitué de cuivre, zinc et aluminium obtenu par coprécipitation. Nous chercherons à déterminer la voie de synthèse qui permettra d'obtenir le catalyseur le plus performant pour la production d'alcools supérieurs.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la promotion du catalyseur de référence par différents promoteurs de type métaux de transition ou alcalins. Ces nouveaux catalyseurs subiront de nombreuses caractérisations afin d'étudier les différentes modifications de la phase active qui pourraient être engendrées par la promotion. Ces résultats

Introduction Générale

seront corrélés à l'évaluation des performances catalytiques afin d'identifier le catalyseur le plus performant pour la production d'alcools supérieurs.

Enfin, le cinquième chapitre sera consacré à l'étude de l'impact du taux de promoteur sur la production d'alcool. Les catalyseurs à base de fer ont été choisis et leurs taux de promotion seront augmentés dans l'optique de produire plus d'alcools supérieurs. Les effets de la pression et du rapport H_2/CO seront également étudiés. La résistance au soufre de ces catalyseurs sera abordée.

Nous terminerons ces travaux par rappeler les principales conclusions de cette étude et aborderons les perspectives possibles.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

REACTION FISCHER-TROPSCH

ET ETAT DE L'ART SUR LA

PRODUCTION D'ALCOOLS

SUPERIEURS

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Table des Matières : Chapitre I

Introduction	11
1. La réaction du gaz de synthèse	11
1.1. La valorisation du gaz de synthèse	11
1.2. Procédés XTL	13
1.2.1. Filière GTL.....	13
1.2.2. Filière CTL et BTL	15
2. Conversion catalytique du syngaz : Réaction Fischer-Tropsch.....	17
2.1. Petit historique de la réaction Fischer-Tropsch	17
2.2. Réaction mises en jeu	17
2.2.1. Aspect thermodynamique.....	17
2.2.2. Aspect cinétique	19
2.2.3. Mécanismes réactionnels.....	21
2.2.3.1. Mode d’adsorption du gaz de synthèse	22
2.2.3.2. Mécanisme par carbure	24
2.2.3.3. Mécanisme par hydroxy-carbure.....	24
2.2.3.4. Mécanisme par insertion de CO	25
3. Production d’alcools supérieurs.....	26
3.1. Les origines.....	26
3.2. Les voies de production	28
3.2.1. Voie directe : l’hydratation de l’éthylène et la fermentation	28
3.2.2. Voie indirecte : conversion catalytique du syngaz.....	29
3.2.2.1. SEHT	29
3.2.2.2. Lurgi-Octamix	30
3.2.2.3. IFP-Idemitsu	30
3.2.2.4. DOW Chemical	31
3.2.2.5. Ecalene	31
3.3. Réactions mises en jeu et aspects réactionnels	31

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l’art sur la production d’alcools supérieurs

3.4. Les Catalyseurs	34
3.4.1. Catalyseurs métaux nobles	35
3.4.2. Catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés.....	37
3.4.3. Catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés	39
3.4.4. Catalyseurs sulfurés.....	41
3.4.5. Rôle du promoteur.....	42
3.4.6. Effet de la présence de CO ₂ dans le syngaz	44
3.5. Les différents réacteurs rencontrés	45
3.5.1. Le réacteur lit fixe	45
3.5.2. Le réacteur slurry	46
Conclusions	48
Objectifs des recherches réalisés dans le cadre de la thèse	48
Référence Bibliographique.....	51

Introduction

Ces dernières années, la conscience écologique n'a cessé de s'accroître notamment à cause de l'augmentation des signes évidents du réchauffement climatique. Dans ce contexte, il devient nécessaire pour les pays les plus industrialisés de réduire l'importance énergétique des ressources fossiles, telle que le pétrole, le charbon ou le gaz naturel. En effet, actuellement, les combustibles fossiles représentent 70% de l'énergie produite dans le monde ^[1]. Cependant, il existe aujourd'hui de nouveaux procédés qui permettent de produire des sources énergétiques non fossiles et plus respectueuses de l'environnement. L'un de ces différents procédés est le procédé BTL qui consiste à transformer des résidus de biomasse en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), puis, par le biais de la synthèse Fischer-Tropsch (FT), en carburant de synthèse. De plus, cette voie de production permet de produire des carburants de synthèse propres, dépourvus de molécules soufrées ou aromatiques.

Ce chapitre débutera par une brève présentation des procédés XTL (« Gas, Coal, ou Biomass to Liquid ») étant à l'origine de la production de carburant de synthèse. Puis, il se poursuivra par l'exposition de certains enjeux de la réaction Fischer-Tropsch. Enfin, il exposera les principaux points de « l'état de l'art » sur la production d'alcools supérieurs issus de la transformation du gaz de synthèse, alcools permettant de diminuer la quantité de pétrole fossile dans les essences et donc d'élaborer des biocarburants.

1. La réaction du gaz de synthèse

1.1. La valorisation du gaz de synthèse

Depuis le début du XX^{ème} siècle, l'intérêt pour la réaction du gaz de synthèse a subi de nombreuses fluctuations à chaque fois en fonction de la disponibilité et du coût du pétrole.

Par exemple, au cours des années 1930, la montée en puissance de l'Allemagne nazi pousse les pays industrialisés à décréter un total embargo sur les produits pétroliers. L'Allemagne ne possédant pas de réserve propre pour contourner cet embargo, le pays se tourna alors vers l'élaboration de carburant à partir de la transformation du charbon, très présent dans la Ruhr, via le gaz de synthèse. Le procédé utilisé connu comme procédé « Fischer-Tropsch » (filrière CTL) fut un tel succès durant la seconde guerre mondiale, qu'en 1945 la capacité de production atteignit les 600 000 tonnes ^[2]. Au sortir de la guerre et à cause

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

de perspectives alarmantes sur les réserves mondiales de pétrole, les Etats-Unis se sont intéressés à ce procédé. En 1950, des complexes chimiques sont construits au Texas. Mais très vite, cette voie de production est arrêtée par les industriels américains et toutes les recherches découlant de ce procédé sont abandonnées. En effet, la mise en production de nouveaux champs pétrolifère au Moyen-Orient à cette période font chuter le cours du pétrole et rend trop coûteux le procédé Fischer-Tropsch.

Autre exemple, au début des années 60, l'Afrique du Sud en plein apartheid est victime à son tour d'un embargo pétrolier. A l'image de l'Allemagne, l'Afrique du Sud décide d'exploiter ses grandes réserves de charbon et relance le procédé Fischer-Tropsch grâce à la création de la société SASOL afin de produire de l'essence, du gazole et de nombreux intermédiaires chimiques ^[3].

Cependant, après le choc pétrolier de 1973, l'intérêt pour la production de carburant de synthèse fut relancé et le procédé apparut une nouvelle fois comme une alternative crédible au pétrole en tant que source d'énergie et de carbone. En effet, de nombreux programmes de recherche sont lancés notamment pour la production d'hydrocarbures paraffiniques à partir du gaz naturel (filière GTL) et quelques unités industrielles voient le jour en Nouvelle-Zélande (MOBIL), en Afrique du Sud (SASOL II et III) et en Malaisie (SHELL) ^[3-5].

De nos jours, de nombreux projets de développement de biocarburants ont été menés à partir de la transformation de végétaux. La première génération de biocarburants est apparue il y a vingt ans. Son principe consiste à utiliser des plantes riches en sucre (comme la betterave) ou en amidon (comme la pomme de terre) pour produire de l'éthanol. Celui-ci est ensuite mélangé à l'essence dans des proportions variables. Les plantes riches en huile (comme le colza ou le tournesol) peuvent, quant à elles, être transformées en un biodiesel (EMHV) qui est mélangé au diesel classique. Mais très vite le problème de la concurrence avec l'alimentation s'est posé. C'est pourquoi les chercheurs se penchent aujourd'hui sur la production de biocarburants de seconde génération, issus des parties non alimentaires des plantes. On utilise des rémanents forestiers (les parties des arbres non utilisés par l'industrie du bois), des résidus agricoles (comme les tiges de maïs), des cultures à croissance rapide (comme le peuplier et l'eucalyptus), ou des déchets organiques (par exemple, les boues de stations d'épuration). Cette biomasse est ensuite convertie en carburant. La filière n'est pas encore prête pour une utilisation industrielle, mais des démonstrateurs (unités pilotes) existent comme le projet GAYA développé par GDF SUEZ et ses partenaires à Saint-Fons au sud de Lyon.

1.2. Procédés XTL

La transformation du charbon, de la biomasse ou du gaz naturel vise à l'obtention d'un gaz appelé « gaz de synthèse ». Le point crucial dans les filières XTL repose sur la production d'hydrogène qui dans certains cas est en défaut lors de l'obtention du gaz de synthèse.

Ces filières se déclinent sous trois formes selon la nature de la matière première utilisée, CTL pour le charbon, GTL pour le gaz naturel et BTL pour la biomasse. La production de carburants de synthèse par les procédés XTL se déroule toujours en trois phases :

- obtention du gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) à partir d'une source hydrocarbonée
- transformation du gaz de synthèse en oléfines, paraffines et molécules oxygénées
- séparation et transformation par hydrocraquage

1.2.1. Filière GTL

Le gaz naturel est principalement constitué de méthane (CH_4) mais également d'hydrocarbures légers ($\text{C}_2\text{-C}_4$), de dioxyde de carbone, de composés soufrés (H_2S , mercaptans) ainsi que de molécules azotées, chlorées ou de certains métaux. Le gaz naturel peut être valorisé de deux façons, l'une dite par « voie directe » et l'autre par « voie indirecte »^[6] (Figure 1).

Il est possible de transformer le méthane en produit secondaire par activation de la liaison C-H (Éthylène, éthane, HCN...). Cette voie est cependant très peu répandue, car la molécule de CH_4 est très stable et peu réactive. La voie dite « indirecte » est la plus courante, elle passe par une première étape de transformation du méthane en gaz de synthèse. Une fois obtenu, ce mélange gazeux (« syngas en anglais ») l'utilisation d'un catalyseur approprié et dédié à la réaction Fischer-Tropsch, permet d'obtenir un très grand nombre de molécules, telles que des alcanes, alcènes ou alcools^[7]. Avant son utilisation en tant que réactif dans la synthèse Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse peut être principalement obtenu selon trois réactions à partir du méthane : le vaporeformage^[6,8,9], l'oxydation partielle^[6,7] ou le reformage autotherme^[6].

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l’art sur la production d’alcools supérieurs

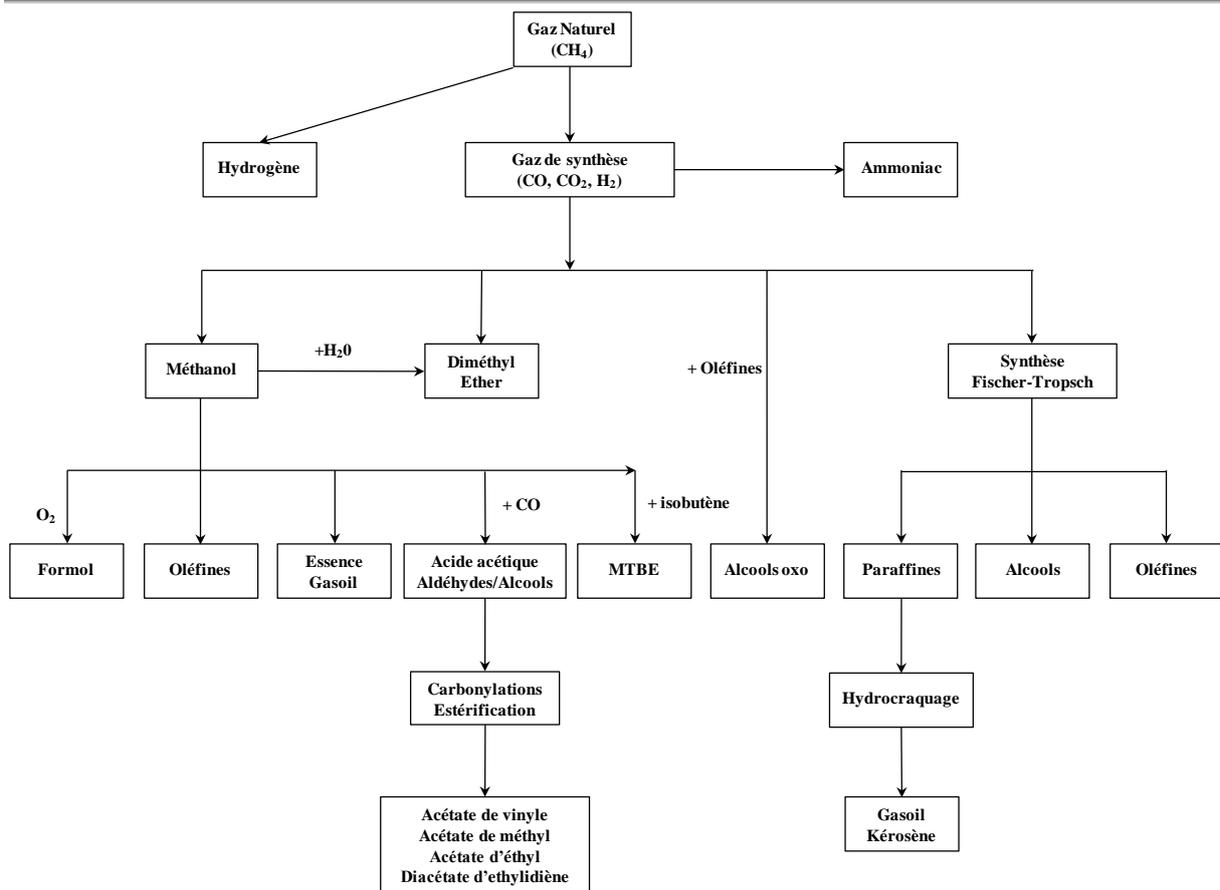


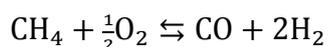
Figure 1 : Les différentes voies de conversions indirectes du méthane ^[6]

Le vaporeformage du méthane (steam-reforming) consiste à transformer des hydrocarbures légers en gaz de synthèse en présence de vapeur d’eau (Equation 1.1). Cette réaction est endothermique et se réalise à température élevée (entre 800 et 1000 °C) et à pression modérée (entre 20 et 30 bar). Ce procédé est largement répandu, car il permet d’obtenir une grande concentration en hydrogène.



Equation 1.1 : Réaction de vaporeformage du méthane

L’oxydation partielle du méthane (Equation 1.2) est un procédé qui permet à la fois de traiter des charges légères et lourdes. La réaction a lieu à haute température (1500 °C) et haute pression (20 à 90 bar). L’intérêt de ce procédé réside dans le fait que le rapport H₂/CO obtenu soit très proche de 2, valeur qui est préconisée pour la synthèse d’hydrocarbures lors de la synthèse Fischer-Tropsch.



$$\Delta_r H_{(298\text{ K})}^0 = -35,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Equation 1.2 : Réaction d'oxydation partielle du méthane

Le reformage autotherme est la combinaison entre le vaporeformage et l'oxydation partielle. Son principal atout est de compenser dans un même réacteur à lit fixe, les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de 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. Ils sont ensuite dirigés vers le réacteur pour la production de gaz de synthèse. Sur cet axe comme sur l'oxydation partielle, l'oxygène obtenu par fractionnement de l'air est un paramètre important dans la maîtrise des coûts de production.

1.2.2. Filière CTL et BTL

En comparaison avec le gaz naturel, le charbon ou la biomasse lignocellulosique (résidus agricoles ou forestiers) sont plus difficiles à transformer. Ces matières fossiles sont transformées par un procédé thermochimique ^[9-12]. Il existe deux voies possibles, une dite par pyrolyse et l'autre par gazéification directe.

La voie pyrolyse est particulièrement adaptée à la conversion de la biomasse, car elle permet un bon contrôle de la transformation. En effet, la pyrolyse de la biomasse permet d'obtenir trois phases différentes au cours de la conversion ^[10,11]. En fonction de la température de conversion utilisée et de la vitesse de chauffe, la pyrolyse peut prendre des orientations différentes et ainsi formée une phase liquide (huile) ou gazeuse (CO, H₂, CO₂, CH₄...) ou même encore du charbon végétal. Les huiles sont obtenues préférentiellement aux alentours de 500 °C avec une rampe de température (100 °C.min⁻¹) et un temps de séjour rapide (inférieur à 2 s) avec un rendement compris entre 50 et 80 %. En ce qui concerne les gaz, ils sont produits à plus haute température (800 °C).

La gazéification (Figure 2) est la voie la plus employée dans la conversion du charbon et de la biomasse. La gazéification est un craquage thermique en présence de vapeur d'eau, d'oxygène ou de CO₂ (Equation 1.3). Cette transformation se fait à très haute température (supérieure à 800 °C). Suivant la nature de la charge et des conditions réactionnelles une quantité non négligeable d'impuretés, telles que des molécules azotés ou soufrés, peuvent être produites et par conséquent doivent être éliminées du gaz de synthèse.

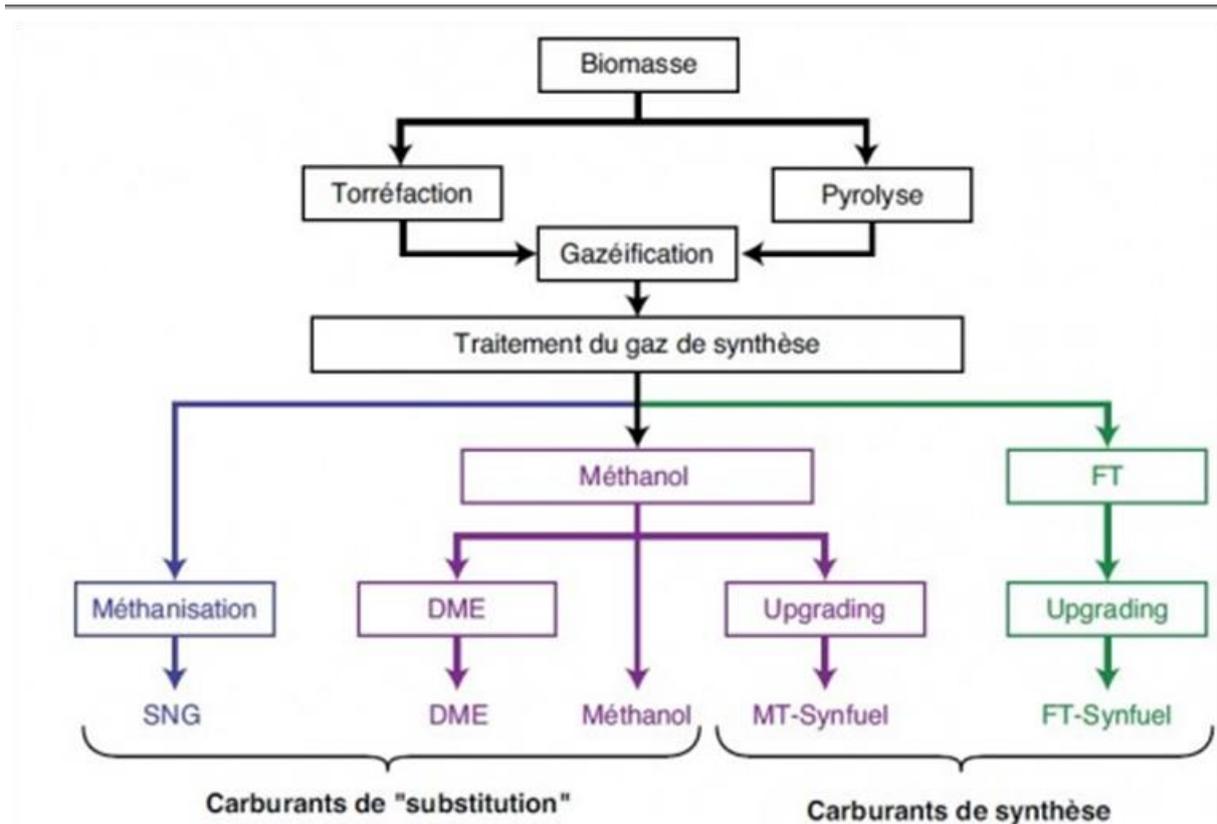
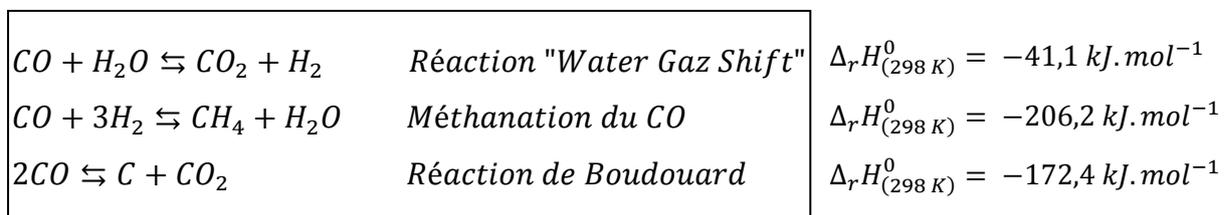


Figure 2 : Voie thermochimique pour les filières CTL et BTL



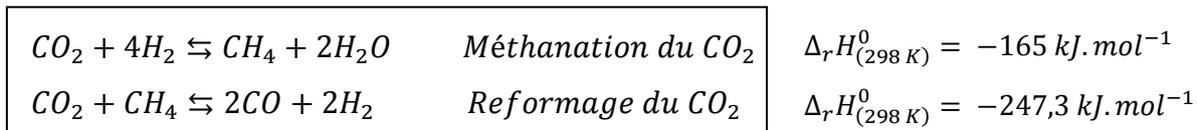
Equation 1.3 : Réaction de gazéification d'une charge carboné

De plus certaines réactions secondaires peuvent se produire pendant la gazéification telle que la réaction de « water gaz shift », la réaction de méthanation ou la réaction de Boudouard (Equation 1.4) qui conduisent à la production de CO_2 ou CH_4 .



Equation 1.4 à 1.6 : Réactions secondaires au cours de la gazeification des procédés CTL et BTL

Cependant, le CO_2 produit peut être éliminé en CH_4 par méthanisation. Le méthane produit pouvant lui aussi participer à l'élimination du CO_2 à travers la réaction de reformage, entraînant la production de gaz de synthèse avec un rapport de 1 (Equation 1.8).



Equation 1.7 et 1.8 : Réactions d’élimination du CO₂ issues des réactions secondaires

2. Conversion catalytique du syngaz : Réaction Fischer-Tropsch

La réaction Fischer-Tropsch consiste donc à transformer le gaz de synthèse issu d’un des procédés XTL majoritairement en trois sous-produits : des paraffines, des oléfines ou des molécules oxygénées (principalement des alcools).

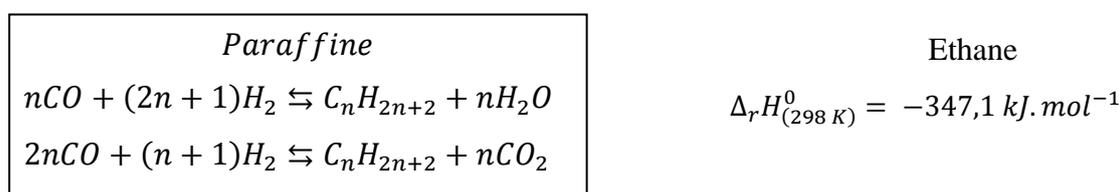
2.1. Petit historique de la réaction Fischer-Tropsch

Cette réaction est connue depuis le début du XX^{ème} siècle. En effet, en 1902, Sabatier et Senderens parviennent à synthétiser du méthane grâce à un catalyseur à base de nickel à partir d’un mélange « CO+H₂ ». C’est à partir des années 1920 que la transformation catalytique du gaz de synthèse prend officiellement le nom de réaction Fischer-Tropsch ou synthèse Fischer-Tropsch. En effet, ces deux scientifiques allemands sont les premiers à synthétiser des hydrocarbures liquides à partir d’un mélange gazeux CO+H₂ en présence d’un catalyseur métallique (fer ou cobalt) ^[2,13]. Au cours des décennies suivantes, l’intérêt du monde scientifique et des industriels pour cette réaction varia beaucoup aux grés des conflits et des menaces de pénurie de brut (cf. 1.1.).

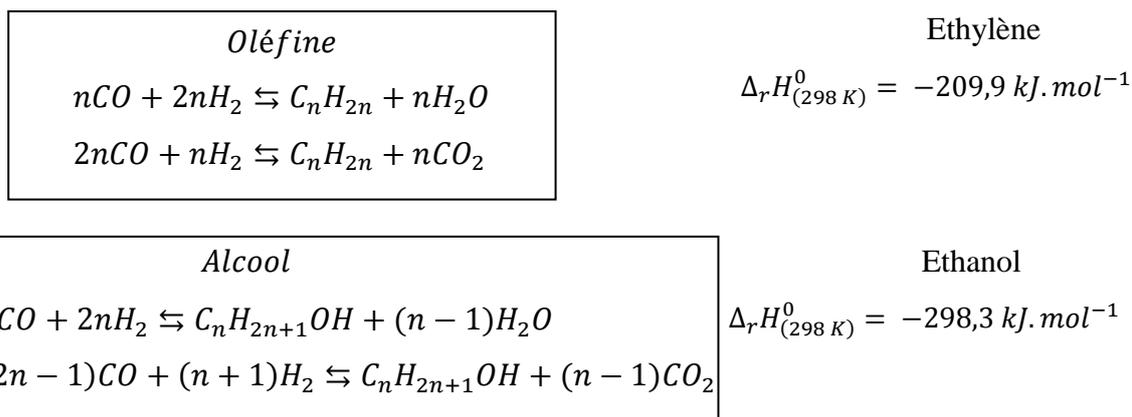
2.2. Réaction mises en jeu

2.2.1. Aspect thermodynamique

La réaction Fischer-Tropsch consiste en un enchainement de réactions très complexes qui déterminent les performances du catalyseur utilisé. Les réactions principales sont présentées dans les équations 1.9 à 1.11.

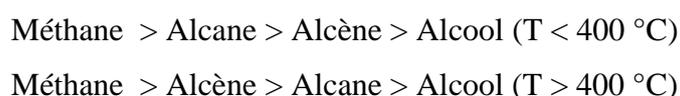


Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l’art sur la production d’alcools supérieurs



Equation 1.9 à 1.11 : Principales réactions catalytiques de la synthèse Fischer-Tropsch

Tous les sous-produits formés (CO₂ et H₂O) peuvent réagir à leur tour avec le CO ou H₂ pour donner des réactions secondaires indésirables comme il a été décrit à travers les équations 1.4 à 1.8. Si ces réactions ont lieu, elles peuvent entraîner un changement du rapport H₂/CO entraînant une variation de sélectivité des produits désirés. De plus, toutes ces réactions sont accompagnées d’un fort dégagement de chaleur, elles sont toutes exothermiques ^[14,15]. En effet, au cours de leurs recherches sur la réaction Fischer-Tropsch, Hindermann *et al.* ont pu mettre en évidence que dans la gamme de températures 190-400 °C (température de réaction classique), la thermodynamique de la réaction était toujours favorable au méthane (Figure 3). Pour une température donnée, sous régime thermodynamique, la probabilité de formation des produits est donc ^[16]:



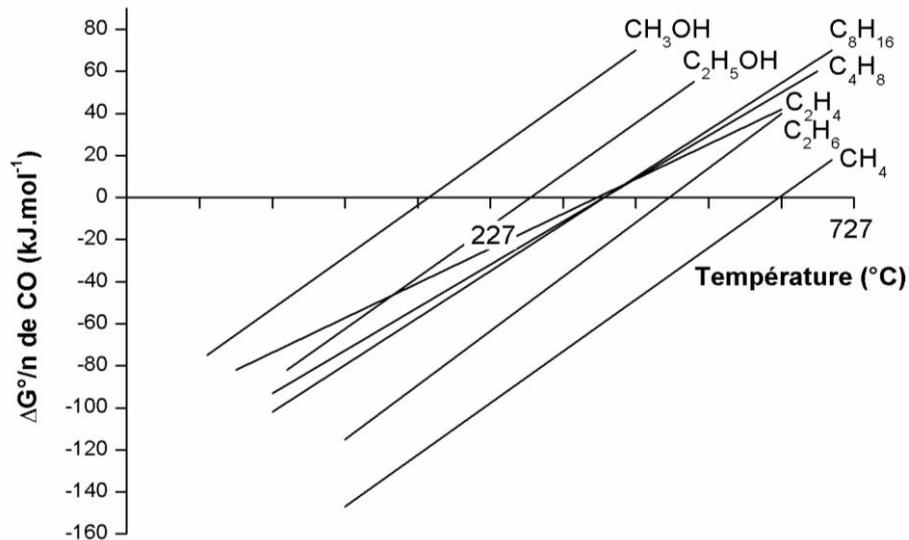


Figure 3 : Evolution de l’énergie libre standard des produits ^[15]

Même si à haute température, le méthane est bien le produit le plus favorable par rapport aux autres molécules, l’obtention de celui-ci n’étant pas la finalité de la réaction Fischer-Tropsch, l’équilibre thermodynamique ne doit pas être atteint.

2.2.2. Aspect cinétique

Les premières études réalisées sur ces phénomènes cinétiques pour la réaction Fischer-Tropsch ont été menées par Herrington ^[17] et Anderson ^[18,19]. En se basant, sur les travaux de Schultz ^[20] et Flory ^[21], ils postulèrent que la distribution d’hydrocarbures était une polymérisation successive de monomères à la surface du catalyseur en supposant que la propagation et la terminaison de cette polymérisation affectaient uniquement l’atome de carbone terminal de la chaîne en croissance. Ce modèle a été largement utilisé par la suite dans la littérature et nommé modèle ASF (Anderson-Schulz- Flory) ^[15,22,23].

Cette représentation simplifiée repose donc sur la compétition entre la réaction de propagation de chaîne (r_p) et la réaction de terminaison de chaîne (r_t). Les deux vitesses de réaction sont liées par le paramètre α , représentant la probabilité de croissance de chaîne :

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

Equation 1.12 : Probabilité de croissance de chaîne

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Si α est indépendant de la longueur du fragment issu de l'insertion précédente, la fraction massique W_n en espèces hydrocarbonées à n atomes de carbone répond à la relation suivante :

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

Equation 1.13 : Fraction massique en espèces hydrocarbonées

La figure 4 résume la distribution massique moyenne des hydrocarbures en fonction de la probabilité de croissance α . Si α tend vers 0, la production sera de faible poids moléculaire moyen. En revanche, si α tend vers 1, les hydrocarbures formés auront un haut poids moléculaire moyen. Pour obtenir de longues chaînes carbonées, il est donc primordial d'obtenir des grandes valeurs de α .

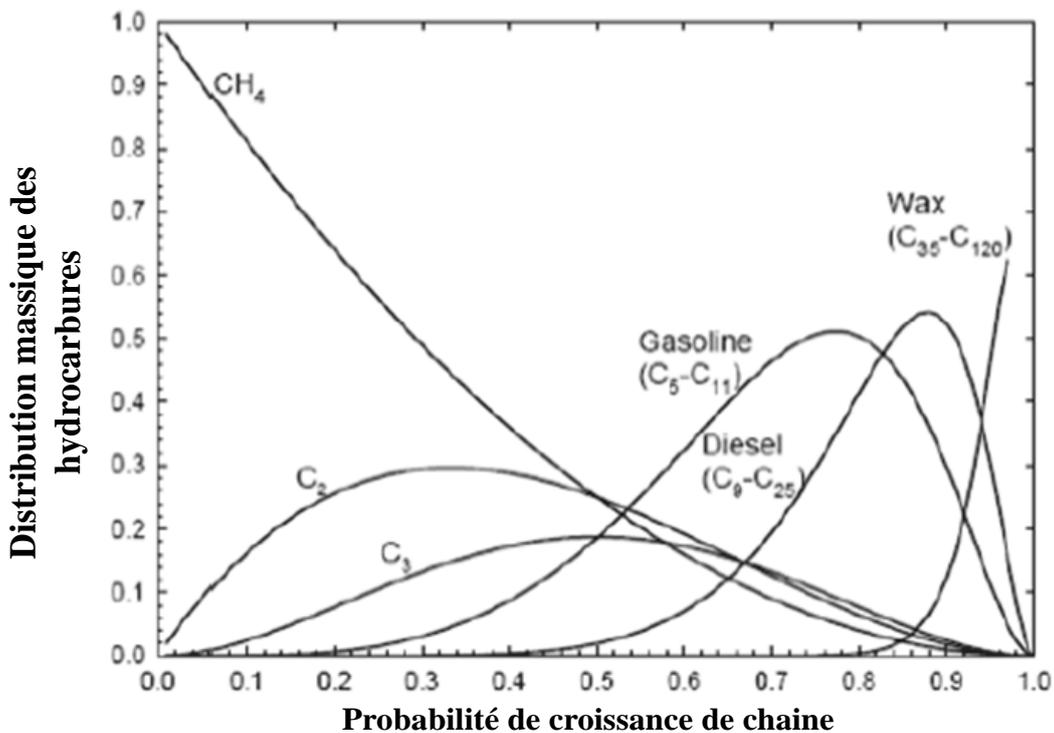


Figure 4 : Probabilité de croissance de chaîne ^[22]

Pour accéder facilement à α , il suffit de passer par un repère logarithmique. La valeur de α est donnée par la pente de la droite obtenue. L'équation précédente devient alors la suivante :

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right)$$

Equation 1.14 : Equation du modele ASF

La valeur de α est fonction du catalyseur employé et des conditions opératoires.

Cependant, certaines études ont montré des déviations au modèle ASF. En effet, le premier type de déviation observé est un excès de méthane s'accompagnant d'un déficit en éthane, d'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 ^[24].

Le deuxième type de déviation est lié à l'influence des paramètres réactionnels sur le facteur de probabilité de croissance de chaîne. Puskas ^[25] démontra que la valeur de α diminuait, lorsque le rapport H₂/CO ou la température de réaction augmentait ou encore lorsque qu'un diluant était 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.

Le troisième type de déviation observé est l'augmentation de la valeur de α avec le nombre de carbone. Ce phénomène se caractérise par l'existence de deux α : l'un pour des courtes chaînes et l'autre pour des longues. Pour certains auteurs ^[26,27], il se caractérise par l'existence de deux sites actifs différents donnant des chaînes courtes et longues. Pour d'autres, ce phénomène s'explique plus par une limitation diffusionnelle ^{[28],[29]}. Cependant, pour Iglesias ^[30], cette déviation s'expliquerait par la réadsorption de produits primaires, comme par exemple les oléfines sur les sites actifs qui pourraient être réintroduites dans la croissance de chaîne.

2.2.3. Mécanismes réactionnels

Le grand nombre de produits obtenus lors de la réaction Fischer-Tropsch rend l'établissement d'un mécanisme réactionnel unique très difficile. En effet, le monde scientifique ne s'accorde pas sur un mécanisme, mais surtout sur l'initiation. Selon les cas, l'étape d'initiation ou le monomère d'insertion sont différents. Par exemple dans un cas, un carbène est considéré (vraisemblablement un -CH₂-), dans un autre c'est un hydroxy-carbure

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

(CHOH) ou encore le CO. Il n'existe donc pas un seul mécanisme de réactions, mais il existe plusieurs chemins réactionnels parallèles [30-32].

2.2.3.1. Mode d'adsorption du gaz de synthèse

Lors de la réaction Fischer-Tropsch, les réactifs viennent s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur. Le type d'adsorption dépend beaucoup des caractéristiques de celui-ci.

L'adsorption de l'hydrogène peut être moléculaire ou dissociative. En général, l'adsorption est dissociative avec la plupart des métaux de transition. Dans les conditions particulières de la réaction Fischer-Tropsch, l'adsorption se fait de manière dissociative linéaire ou pontée et nécessite un ou deux sites actifs [33]. En effet, après avoir procédé à une étude sur les stœchiométries d'adsorption de l'hydrogène et du monoxyde carbone sur un catalyseur à base de cobalt, Reuel et Bartholomew [34] ont pu conclure que l'adsorption d'hydrogène est influencée par la température du milieu. Plus la température du milieu est élevée (supérieur à 100°C) plus l'hydrogène est adsorbé. Cependant, il semble établi que l'H₂ et le CO soient en compétition pour les mêmes sites actifs. Et même si l'adsorption de CO est plus rapide que celle de H₂ (même pour des faibles pressions partielles), il semble pourtant que ce soit l'adsorption du CO, l'étape déterminante de la réaction.

En ce qui concerne le monoxyde de carbone, l'adsorption sur les sites actifs suit trois modèles différents [15,33-35] (Figure 5) :

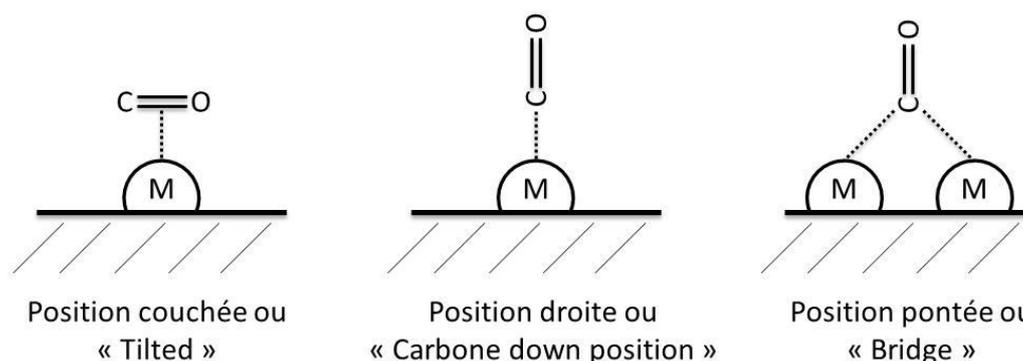


Figure 5 : Modes d'adsorption du CO [15]

Le premier modèle est dit « position couché », une légère différence de charge est à l'origine de ce modèle. Le carbone se fixe sur un site actif avec une charge partielle positive tandis que l'oxygène se fixe sur un site avec une charge partielle négative.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Le second modèle est appelé « position droite », ou modèle de Blyholder. Une synergie électronique s'établit entre le métal et l'atome de carbone.

Le troisième modèle est nommé « position ponté », l'atome de carbone établit un pont avec deux sites actifs différents.

Une fois la molécule de CO adsorbée sur le métal, un mécanisme associatif ou dissociatif peut se produire, cela dépend de la nature du métal présent à la surface ainsi que de la température de réaction (Figure 6). A température ambiante, seule une petite partie des métaux de transition à gauche du tableau périodique produit une dissociation de la molécule de CO. En revanche dans les conditions de la réaction de Fischer-Tropsch, la majeure partie des métaux de transition entraîne une dissociation du CO. De plus, si le métal présent dans le catalyseur possède un haut degré de coordination alors la voie dissociative sera dissociative [36,37].

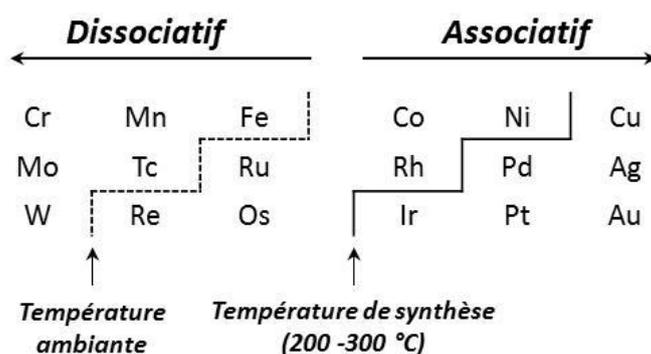


Figure 6 : Mode de Chimisorption du CO en fonction du métal et de la température ^[15]

Il semble donc qu'il existe deux catégories de mécanisme pour expliquer l'assemblage et la croissance de chaînes :

- un mécanisme le long de la surface (polymérisation, condensation)
- un mécanisme à partir de la surface (un ou plusieurs sites actifs)

Parmi les nombreuses recherches menées par la communauté scientifique sur ce point, la combinaison de trois types de mécanismes semblent faire consensus :

- le mécanisme carbure
- le mécanisme hydroxy-carbure
- le mécanisme d'insertion de CO

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

2.2.3.2. Mécanisme par carbure

Ce mécanisme fut proposé par Fischer ^[38] en 1926. Il postula que, dès le début de la réaction, les molécules de CO s'adsorbaient de façon dissociative. Puis, le carbone subissait une hydrogénation pour donner des intermédiaires réactionnels «CH₂». Enfin, par un processus de polymérisation ses intermédiaires se regroupaient pour former des hydrocarbures (Figure 7). Ce mécanisme explique bien la formation d'hydrocarbures, mais pas les autres produits issus de la réaction.

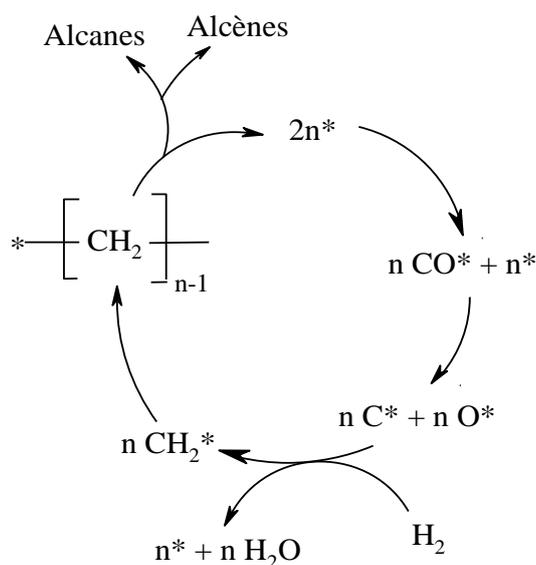


Figure 7 : Cycle catalytique du mécanisme carbure ^[38]

2.2.3.3. Mécanisme par hydroxy-carbure

Afin de pallier aux limitations du modèle proposé par Fischer, Storch *et al.* ^[14] proposèrent un nouveau mécanisme. Pour eux, le CO adsorbé au départ sur le catalyseur ne se dissociait pas, mais réagissait avec l'hydrogène pour former un intermédiaire hydroxyle (oxyméthylène). Ensuite, par polycondensation de ces intermédiaires, les chaînes d'hydrocarboné étaient formées (Figure 8). Ce mécanisme est communément accepté par le monde scientifique, même s'il n'a jamais été possible de prouver l'existence de cet intermédiaire.

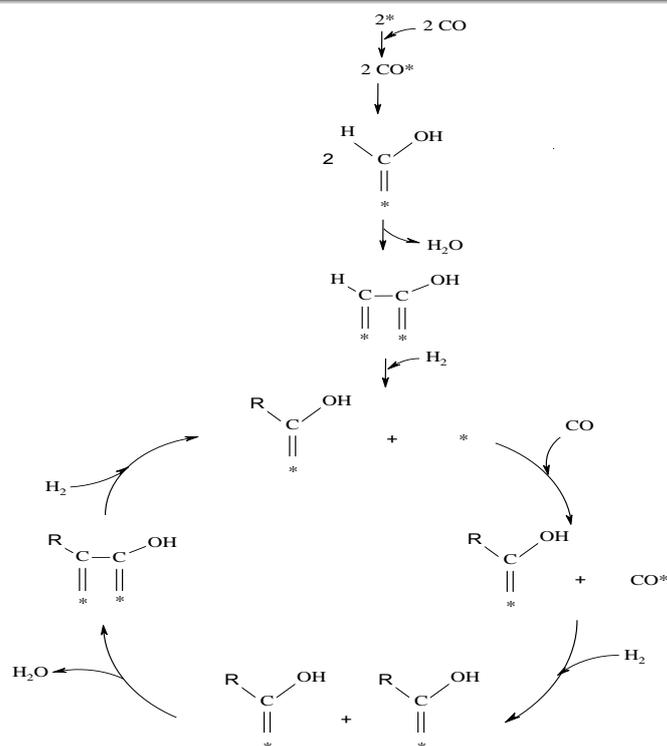


Figure 8 : Cycle catalytique du mécanisme hydroxy-carbure ^[14]

2.2.3.4. Mécanisme par insertion de CO

En 1970, Schulz et Pichler ^[2,39] proposèrent un nouveau mécanisme basé sur l'insertion du CO dans une liaison hydruure (Métal-H) issue de l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur un site actif. L'atome d'oxygène du CO étant éliminé par hydrogénation et déshydratation (Figure 9). En 1990, Dry ^[22] proposa lui aussi un nouveau mécanisme en se basant sur des travaux mener par Heal. Il postula que le groupement méthylène obtenu par le mécanisme carbure ainsi que le CO étaient tous deux des intermédiaires de réaction.

Kiennemann ^[23] a par ailleurs travaillé sur un modèle plus proche de la réalité afin de tenir compte de la formation d'alcane, d'alcènes et d'alcools. Cependant, aucun mécanisme proposé 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.

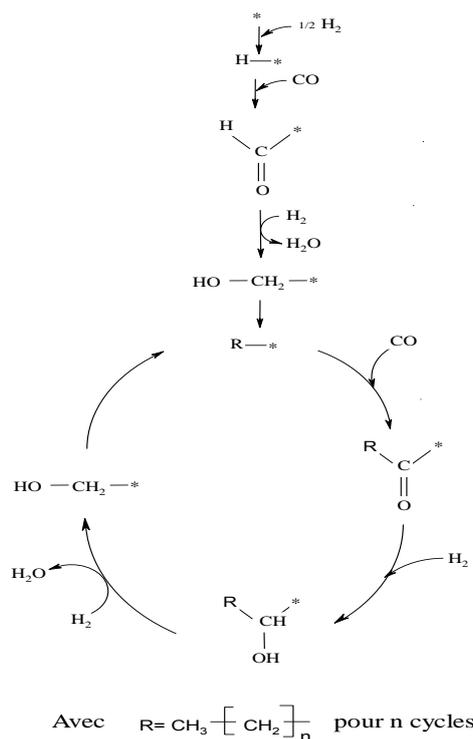


Figure 9 : Cycle catalytique du mécanisme de CO [2,39]

3. Production d'alcools supérieurs

Les alcools sont des molécules très importantes dans le domaine de la chimie. Elles sont utilisées dans de nombreux domaines parfois de façon directe ou parfois de façon indirecte. En effet, les alcools sont utilisés dans l'élaboration de biocarburants, de vernis, de peinture, d'antigel ou d'antiseptique dans le domaine de la médecine.

3.1. Les origines

La production d'alcools supérieurs (AS) à partir du gaz de synthèse est connue depuis le début du siècle dernier. L'intérêt pour la production de ces alcools a beaucoup fluctué au cours des années à l'image de l'intérêt pour la réaction Fischer-Tropsch. Ces alcools peuvent être obtenus à partir de plusieurs procédés catalytiques utilisant le gaz de synthèse comme réactif. Au départ, les alcools supérieurs furent obtenus grâce aux développements du procédé Fischer-Tropsch ou du procédé de synthèse de méthanol. Ces alcools étaient des sous-produits de réaction de ces procédés lorsque les catalyseurs ou les conditions de réactions n'étaient pas optimisés. En 1913, la société BASF fut la première à breveter un procédé permettant la

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

synthèse d'un mélange d'alcool, d'aldéhydes, de cétone et d'autres composés organiques à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Ces composés organiques furent obtenus en utilisant un catalyseur d'oxyde de cobalt alcalinisé sous des pressions de 10-20 bars et à des températures de réaction de 300-400 °C ^[40]. En 1923, Fischer et Tropsch développèrent le procédé « Synthol » pour la production d'alcools. Ils utilisèrent un catalyseur à base de fer pour convertir le syngaz en alcools sous des conditions réactionnels semblables à celles de BASF (100 bars, 400-450 °C). Entre 1935 et 1945, le développement des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de fer et de cobalt permettant l'obtention d'hydrocarbures non oxygénés pour la fabrication de carburant diminua l'intérêt pour les alcools. De plus après la fin de la seconde guerre mondiale et la découverte de nouveaux gisements de pétrole entraînant la chute des prix, tous les projets de recherches furent stoppés ^[41].

Le choc pétrolier de 1970 due à l'embargo des pays de l'OPEP relança l'intérêt pour les carburants alternatifs et notamment les alcools supérieurs pouvant être ajoutés aux carburants traditionnels. Un grand nombre de brevets furent alors déposés pour la synthèse d'éthanol ou des alcools supérieurs comme ceux d'Union Carbide et Sagami Chemical Company avec un catalyseur à base de rhodium ; celui de Süd Chemie avec un catalyseur à base d'oxyde de cuivre et zinc ; celui de Dow Chemical avec un catalyseur à base de molybdène ou encore celui de l'Institut Français du Pétrole avec un catalyseur à base de phase mixte cuivre-cobalt ^[42-44].

Lorsqu'en 1985, le prix du pétrole repartit à la baisse, comme précédemment, le développement des différents projets fut abandonné. A ce jour, aucun catalyseur développé n'a été suffisamment actif ou sélectif pour inciter une société à passer à l'échelle industrielle leur procédé. En revanche, les procédés, conduisant à une production sélective du méthanol à partir du gaz de synthèse, sont eux passés au stade industriel à cause de leur grande sélectivité. En effet, environ 40% de la production de méthanol est utilisé pour la fabrication de vernis ou de laque, d'encre ou de peinture. Le méthanol est transformé en formaldéhyde (molécule plateforme) avant d'entrer dans différents procédés amenant à la fabrication des différents produits précédemment cités.

Bien que certains procédés d'alcools supérieurs soient arrivés à un stade pilote grâce au dépôt de nombreuses publications et brevets ^[45-56], aucun site industriel n'a été construit pour utiliser cette technologie.

3.2. Les voies de production

La production d'alcools peut se faire selon deux voies : la première dite « voie directe » car aucune transformation préalable de matière première n'est nécessaire ; la seconde dite « voie indirecte » car le passage par une étape de gazéification est nécessaire.

3.2.1. Voie directe : l'hydratation de l'éthylène et la fermentation

Les premiers procédés utilisés pour produire des alcools et notamment de l'éthanol ont été l'hydratation de l'éthylène issue du pétrole et la fermentation des sucres issue du maïs ou de la canne à sucre.

Le procédé d'hydratation de l'éthylène permet une production industrielle, car l'éthanol obtenu en fin de procédé est pur ^[45]. Cette technologie a été développée dans les pays riches en pétrole. La fermentation est un procédé biologique qui permet de produire de l'éthanol avec une sélectivité approximative de 14 %. A ce jour ce type de procédé est commercialisé pour l'obtention de biocarburants, mais ce procédé est énergétiquement et économiquement inefficace car il nécessite de nombreuses étapes de distillations ^[46]. De plus, la fermentation n'est pas possible pour les sucres issus des parties linéiques de la biomasse, car elle est principalement composée de sucre pentose. Ce type de sucre n'est pas fermenté par les microorganismes. En raison de ces contraintes, le processus de fermentation est limité dans son application aux seules composantes de la biomasse sélectionnée pour la production d'éthanol. De nouveaux procédés de fermentation pour convertir les sucres à 5 carbones et 6 carbones en éthanol, ainsi que la fermentation du gaz de synthèse obtenu à partir de la gazéification de la biomasse non convertie en éthanol, sont en cours d'élaboration.

La conversion de la biomasse en carburants à alcool mixtes à l'aide du processus de Mix-Alco a été rapportée récemment par Holzapple *et al.* ^[47,48]. Le procédé MixAlco permet de produire des alcools pouvant être introduits dans les carburants, en combinant un processus de transformation biologique (fermentation) et un processus chimique (catalyse). Ces alcools sont obtenus par la transformation de résidu agricole ou des déchets provenant des villes. La biomasse est d'abord traitée à la chaux pour augmenter sa digestibilité. Elle est ensuite introduite dans un fermenteur dans lequel un mélange de différents micro-organismes est présent pour produire de l'acide carboxylique. Ensuite du carbonate de calcium est ajouté à la cuve de fermentation pour neutraliser les acides et former des sels de carboxylate. Le

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

carboxylate dilué est concentré à 19% en utilisant un solvant aminé qui extrait sélectivement l'eau. Le séchage est réalisé en utilisant des évaporateurs multi-effets. Enfin, les sels secs sont thermiquement convertis en cétones qui sont ensuite hydrogénées en alcools. L'hydrogène pour l'hydrogénation des cétones peut être obtenu par la gazéification de résidus non digérés dans le processus de fermentation. Il semble que le produit alcool mixte du processus MixAlco se compose principalement de 2-propanol mélangé avec des alcools supérieurs jusqu'au 7-tridécanol. Le processus est actuellement au stade de l'usine pilote d'une capacité de production de 100 lb / jour et devrait se développer à une plus grande usine qui traitera environ 10 tonnes / j de la biomasse sous peu.

3.2.2. Voie indirecte : conversion catalytique du syngaz

3.2.2.1. SEHT

Snamprogetti, Enichem et Haldor Topsøe développèrent conjointement le procédé SEHT. L'installation du pilote fut mise en service en 1982 à Pisticci en Italie. Il fut exploité de 1982 à 1987 avec une capacité de production de 12,000 tonnes par jours^[49,50]. Le procédé était similaire à celui de la synthèse du méthanol, mais avec un catalyseur différent et une température de réaction plus élevée. Dans ce procédé, le gaz de synthèse était obtenu par l'oxydation partielle du gaz naturel. Les alcools supérieurs étaient produits dans un réacteur à lit fixe adiabatique fonctionnant à des pressions de 180-260 bars et à des températures de 260-420 °C. Le produit de la réaction contenait environ 20 % d'eau. Afin de séparer le mélange d'alcool de l'eau, le mélange réactionnel passait par un ensemble de trois colonnes de distillations. La première colonne permettait de séparer le méthanol et l'éthanol, la seconde était une colonne d'extraction pour éliminer l'eau et la troisième permettait de récupérer les alcools en C₃₊ en utilisant une distillation azeotropique avec du cyclohexane. La teneur finale en eau était inférieure à 0.1 % en masse^[51]. En fin de procédé, la teneur en alcool était de 70 % en masse avec un rapport méthanol/alcools supérieurs de 70/30 en masse. Ce mélange en alcool a été appelé MAS (Méthanol, Alcool Supérieur) et 5 % en volume a été introduit dans l'essence et commercialisé avec succès sous l'appellation « essence SUPER E ». Par la suite, le volume d'alcool a été porté à 10 %, mais à cause du faible coût du pétrole à la fin des années 80, le procédé fut abandonné.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

3.2.2.2. *Lurgi-Octamix*

Ce procédé est également basé sur celui de la synthèse du méthanol, le catalyseur de synthèse du méthanol modifié fonctionnait à basse pression et basse température, catalyseur très proche de celui breveté par la société Süd Chemie ^[42]. L'unité pilote a été installée dans le centre de recherche Julich en Allemagne, en mai 1990. La capacité de production du pilote est de 2 tonnes par jour ^[52]. Ce procédé diffère de celui de la synthèse du méthanol par l'ajout de CO₂ et par la technique de purification des produits. Dans le schéma de ce procédé, le gaz de synthèse est produit par une combinaison de vaporeformage et autothermique reformage du gaz naturel. Puis, un réacteur lit fixe est utilisé pour obtenir les alcools supérieurs. Les conditions opératoires sont de 350 °C pour la température, 100 bars pour la pression, 2600 h⁻¹ pour la vitesse spatiale horaire du gaz. Le rapport molaire H₂/CO du flux entrant est de 2-2.5. Le catalyseur employé est un mélange de phases oxyde de cuivre (25-40 % massique), d'oxyde de zinc (3-18 % massique), d'oxyde d'aluminium (30-45 % massique) qui peuvent être promu par une ou plusieurs autres phases oxydes (Cr, Ce, La, Mn, Th). Dans ces conditions opératoires, le procédé donne un taux de conversion en CO de 21-28 % avec une sélectivité de 66-79 % en alcools et une sélectivité en CO₂ de 17-25 %. Parmi les alcools, la sélectivité en méthanol est de 41-58 %, celle en éthanol est de 1-9 % et celle des C₂₊ est de 12-24 %. La productivité totale en alcools est de 160-200 mg/(g_{cat}.h), la contribution de l'éthanol à ces chiffres est de 32-60 mg/(g_{cat}.h). La teneur en eau du mélange en sortie du procédé n'est que de 1 à 2 %. Pour la purification, deux voies sont possibles, soit par une colonne à distiller pour séparer le méthanol des autres alcools, soit un simple tamis moléculaire afin de sécher le mélange. La teneur en eau tombe alors à 0.1 à 0.3 % en masse ^[51].

3.2.2.3. *IFP-Idemitsu*

L'institut Français du Pétrole (IFP) a beaucoup travaillé sur ce sujet et a déposé de nombreux brevets pour des catalyseurs à base de Cu, Al, Cr, Mn, Fe, Co promus avec différents cations alcalins tels que Li, Na, K, Cs, Ca. L'IFP construit un pilote (IFP-Idemitsu) à Chiba au Japon, utilisant un catalyseur mixte Cu-Co. La capacité de production était de 7000 barils par an ^[50,53]. Dans le procédé IFP-Idemitsu, le gaz de synthèse est obtenu par vaporeformage du gaz naturel puis passe par de multiples réacteurs et enfin par trois colonnes

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

de distillations. La première permet de séparer le méthanol, la seconde permet une distillation extractive avec de l'éthylène glycol et la troisième permet de récupérer l'éthylène glycol. Les mélanges d'alcools supérieurs obtenus sont particulièrement adaptés pour être ajoutés à de l'essence à cause de leur teneur (20-70 % en masse) et de leur pureté (0.2 % en masse d'eau) dans le produit de la réaction ^[51].

3.2.2.4. DOW Chemical

Le procédé Dow fut breveté en 1984 mais ne dépassera jamais le stade du laboratoire. Il est constitué de deux réacteurs hautes pressions. Le premier est un lit fluidisé et le second est lit fixe ^[54]. Le catalyseur de Dow Chemical est un catalyseur contenant 21 % de Mo, 1.5 % K supporté sur du carbone. Les conditions opératoires sont un mélange H₂/CO égal à 0.84, une pression de 72 bars et une température de 262 °C. La conversion en CO est de 23.4 % avec une distribution en alcool de 25 % en mole de méthanol, de 12.4 % en éthanol, de 6 % en propanol et de 2.3 % de C₄₊ ^[55]. Malgré ces résultats et sa bonne résistance au soufre, le méthanol est l'alcool majoritaire, de plus du CO₂ est produit en grande quantité.

3.2.2.5. Ecalene

Le procédé Ecalene a été développé par la société Power Energy Fuel ^[56]. La capacité de production de ce pilot est de 500 gallons par jour. Le catalyseur de ce procédé est un catalyseur MoS₂ avec des tailles de particule nanométrique. Le procédé Ecalene nécessite la présence d'une petite quantité de soufre mélangé au gaz de synthèse ou directement ajouté dans le réacteur. Les conditions opératoires sont de 200-300 °C pour la température et de 35-205 bars pour la pression. La productivité maximale atteinte en alcools supérieurs est de 400 mg/g_{cat}h.

3.3. Réactions mises en jeu et aspects réactionnels

A partir du gaz de synthèse, il est donc possible d'obtenir de l'éthanol ou des alcools supérieurs, soit de façon directe, soit en passant par un intermédiaire comme le méthanol (Figure 10).

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

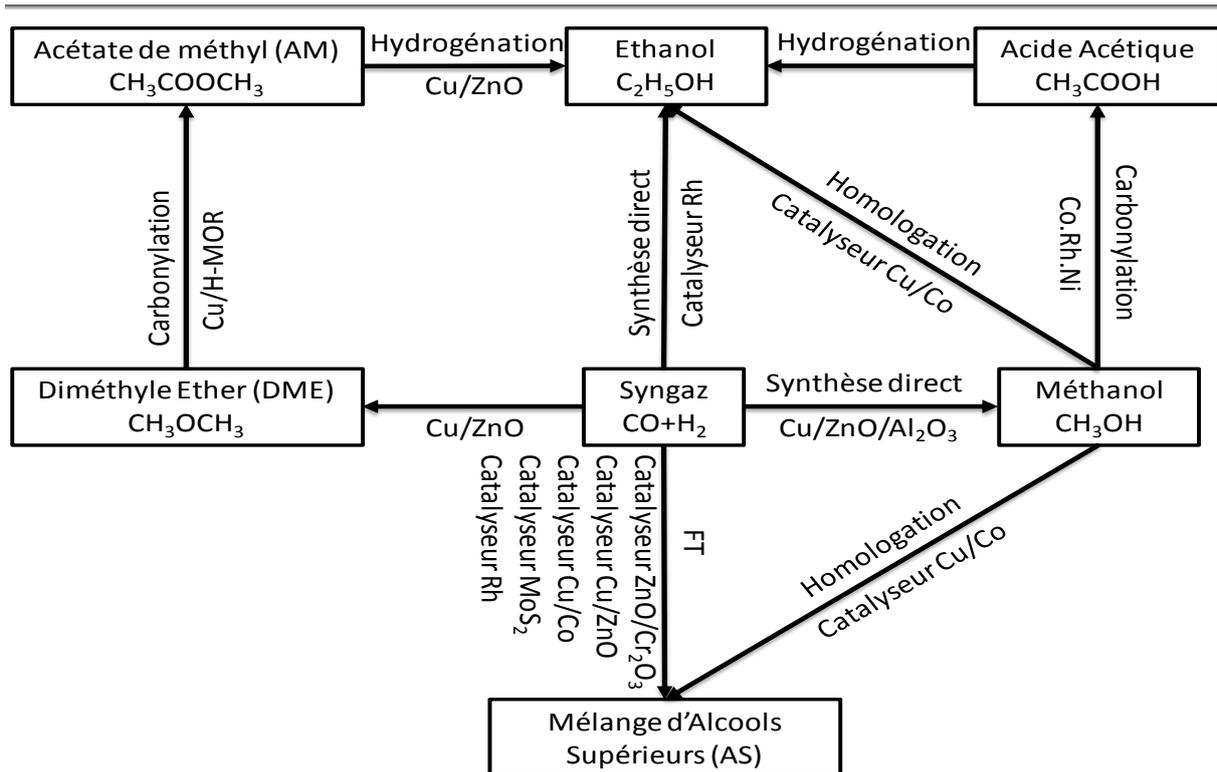
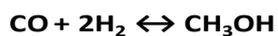
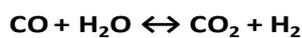


Figure 10 : Différentes voies pour la production d'éthanol et d'alcools supérieurs ^[57]

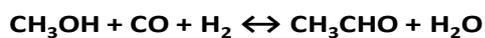
La production de ces alcools met en jeu de nombreuses réactions et entraîne l'obtention de nombreux produits qui sont régis par des contraintes cinétiques et thermodynamiques (Figure 11).



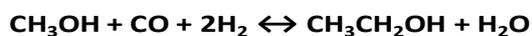
Synthèse Méthanol



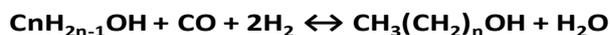
Water Gas Shift



CO beta addition (aldéhyde)



Homologation du Méthanol



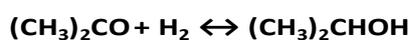
Homologation Alcool Supérieur



Condensation et Déshydratation



Synthèse DME



Synthèse d'iso-alcools



Synthèse méthyl ester

Figure 11 : Réactions pouvant se produire durant la synthèse d'alcools supérieurs

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

La réaction de formation du méthanol n'est favorable qu'à haute pression et basse température. En revanche, à haute pression, la formation des alcools supérieurs est favorable par rapport au méthanol et minimise la formation d'hydrocarbures. L'autre paramètre important afin de favoriser la formation des alcools est le rapport H_2/CO , plus il est proche de 1 et plus la formation des alcools supérieurs sera favorable. En effet, des rapports de flux H_2/CO inférieurs à 1 favorisent l'insertion de CO et donc la croissance de chaîne carbonée [50].

Il existe au moins trois voies de conversion du syngaz en éthanol ou en alcool supérieur (Figure 11) :

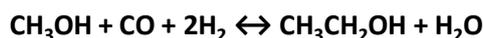
- Equation 1-15 : conversion directe du syngaz en éthanol



$$\Delta H_{298}^\circ = -253.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -221.1 \text{ kJ/mol}$$

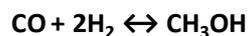
- Equation 1-16 : homologation du méthanol



$$\Delta H_{298}^\circ = -165.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -97 \text{ kJ/mol}$$

- Procédé multi étape ENSOL, dans lequel du gaz de synthèse est converti en méthanol (Equation 1-17) sur un catalyseur de synthèse de méthanol commercial ; suivi en deuxième étape par Carbonylation du méthanol en acide acétique (Equation 1-18) ; enfin, hydrogénation de l'acide acétique en éthanol (Equation 1-19).



$$\Delta H_{298}^\circ = -90.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -25.1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -123.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -77 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -41.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -19.9 \text{ kJ/mol}$$

Parmi ces trois voies, seul l'homologation du méthanol et le procédé ENSOL sont allés jusqu'au stade pilote mais les sélectivités ou les rendements en éthanol obtenus étant trop faibles, ces réactions n'ont jamais été commercialisées. En revanche, la voie de synthèse directe en éthanol a été très étudiée. En effet, selon le type de catalyseur, il a été démontré

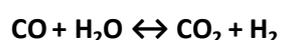
Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

qu'en plus des réactions déjà décrites plus haut, il pouvait se produire des réactions secondaires comme la méthanation (Equation 1.5) ou la production d'eau (Equation 1.4) (réaction water gas shift). Ces deux réactions influent toutes deux sur la quantité d'hydrogène dans le milieu, la première entraîne une forte exothermicité dans le système pouvant conduire à un emballement, la seconde entraîne un déficit en hydrogène dans le milieu faisant chuter le rapport H_2/CO en dessous de 1 et pouvant entraîner une désactivation du catalyseur ou une modification des sites actifs par dépôt de coke. Pour la synthèse d'alcools supérieurs, le rapport H_2/CO doit être compris entre 1 et 2.



$$\Delta H_{298}^\circ = -205.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -141.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -41.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -28.6 \text{ kJ/mol}$$

3.4. Les Catalyseurs

La synthèse d'alcools à partir du gaz de synthèse étant connue depuis le début du siècle dernier, de nombreuses recherches ont donc été menées et de nombreux catalyseurs ont été étudiés. Ces catalyseurs peuvent être placés dans deux catégories différentes, celle conduisant par « voie directe » à l'obtention des alcools supérieurs ou celle passant par l'homologation du méthanol. Ensuite ces catalyseurs peuvent être classés dans des sous catégories, les catalyseurs à base de « métaux nobles » ou ceux à base de « métaux non nobles ».

Les catalyseurs à base de métaux noble sont principalement des catalyseurs à base de rhodium et les principaux alcools produits sont l'éthanol et toutes les molécules oxygénées en C_2 . Les catalyseurs à base de métaux non nobles appartiennent à quatre familles différentes : les catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés ; les catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés ; et enfin les catalyseurs à base de MoS_2 . Les principaux produits oxygénés formés par ces derniers sont un mélange d'alcools allant du C_1 au C_6 .

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

3.4.1. Catalyseurs métaux nobles

Dans la littérature, il existe de nombreux travaux qui font référence à l'utilisation de catalyseurs à base de rhodium pour la production d'éthanol ou d'alcools supérieurs ^[58-71]. Ces catalyseurs sont préparés par imprégnation. La solution contenant le Rh peut être imprégnée sur toute sorte de support.

Ichikawa *et al.* ^[58] sont les premiers à tenter d'étudier ces catalyseurs. Ils cherchèrent à découvrir quel était le type de support le plus approprié pour obtenir une meilleure activité en alcools. Pour cela, trois séries de catalyseurs ont été préparés (Cluster Rh₆ supporté sur différents supports) : la première avec des supports faiblement basiques tels que La₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ et ThO₂ ; la seconde avec des supports fortement basiques tels que MgO et ZnO ; la troisième avec des supports acides tels que Al₂O₃, V₂O₅, SnO₂ et WO₃. Tous les tests ont montré un grand rendement en éthanol. Il s'est avéré que les supports très basiques conduisent à l'obtention du méthanol comme produit majoritaire. Pour les supports acides, des quantités non négligeables en méthane et en hydrocarbure ont été obtenues.

Gronchi *et al.* ^[59] a étudié l'effet de la dispersion de Rh sur des catalyseurs supportés sur V₂O₅ et ZrO₂ à une température de 220 ° C et à pression atmosphérique. Afin d'ajuster la dispersion de Rh, il a fait varier le taux de Rh entre 0,2 et 1 %. Il a donc pu observer qu'à basse température, la taille des particules de Rh augmentait ainsi que le nombre de sites actifs permettant l'insertion des molécules de CO. En conséquence, une grande sélectivité en l'éthanol est observée par rapport au CO₂. Le catalyseur 1%Rh/V₂O₅ présente une sélectivité ~35 % en éthanol mais la réaction produit majoritairement des hydrocarbures C₁-C₄ (>50 %).

La figure 12 montre l'effet du type de promoteur sur l'activité catalytique et la sélectivité en éthanol pour un catalyseur Rh/SiO₂ ^[62-65].

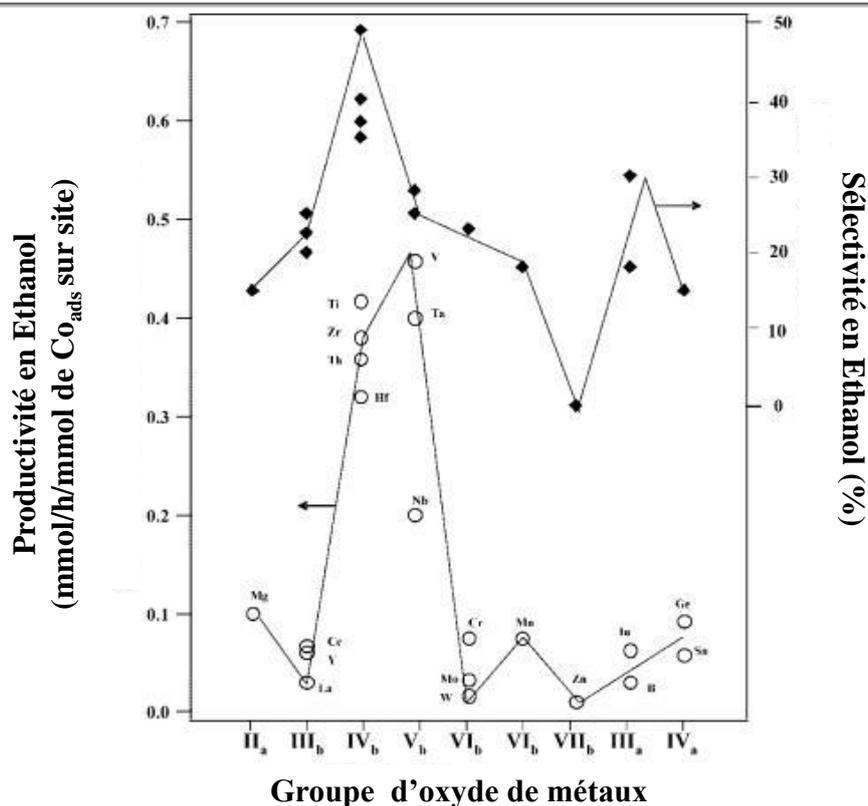


Figure 12 : Effet de la nature du promoteur de l'activité catalytique et d'une sélectivité pour l'éthanol à partir de gaz de synthèse sur un catalyseur Rh/SiO₂

Comme on le voit, des promoteurs tels que Zr, Ti et V présentent une activité catalytique élevée pour la formation d'éthanol, alors que La, Ce et Y présentent une sélectivité élevée en éthanol. L'ajout d'un second promoteur, tel que Li, Na ou K, peut permettre d'améliorer la sélectivité en C₂-oxygénés en supprimant la sélectivité en hydrocarbures. Des promoteurs tels que Cr, Mn, Zn, présentent des productivités et sélectivités en éthanol faibles. Les plus grandes sélectivités en éthanol ont été observées pour des catalyseurs promus par du Mn et Li ou Na ^[69,70].

Les conditions opératoires jouent également un rôle important dans l'activité catalytique et la sélectivité en éthanol. Récemment, Hu *et al.* ^[70] ont testé sur un réacteur multi lit fixe une série de catalyseur Rh-Mn/SiO₂. La réaction a été effectuée à des températures comprise entre 265 et 300 °C et des pressions comprises entre 40 et 55 bars en utilisant un rapport H₂/CO égal à 2 et une GHSV de 3750 h⁻¹. Dans ces conditions, la réaction produit un mélange de CH₄, CO₂, de méthanol, d'éthanol et C₂+ hydrocarbures et composés oxygénés. Le méthane et l'éthanol étant les principaux produits. Les auteurs ont observé que l'augmentation de la température de réaction de 280 à 300 °C, augmente la conversion de CO de 25% à 40%,

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

mais la sélectivité en méthane, un produit indésirable, a également augmenté de 38% à 48%. Ils ont constaté que la température de réaction a une influence plus importante que la pression sur la sélectivité des produits. Lorsque le rapport H_2/CO a été réduit de 2 à 1, la conversion du CO a également diminué. Cela a également diminué la sélectivité en éthanol et augmenté les C_{2+} hydrocarbures.

Le mécanisme réactionnel de formation de l'éthanol pour un catalyseur à base de rhodium est le suivant : il implique l'adsorption du CO en position « Tilted », le carbone se liant avec l'atome Rh et l'oxygène se liant avec le métal de promotion du catalyseur ^[67,71]. Ce mode d'adsorption n'est possible que s'il y a une grande interaction entre le Rh et le métal promoteur. Selon plusieurs auteurs, le site actif possède une géométrie très particulière $[(Rh^0Rh^+)-O-(M^{n+})]$ dans laquelle une partie de Rh est présent sous forme Rh^+ et le promoteur (Mn^+) est en contact étroit avec ces espèces Rh. Le CO adsorbé sur le Rh^+ est ensuite hydrogéné pour former une espèce CH_x qui ensuite vient insérer sur le carbone d'une seconde molécule de CO adsorbé. L'hydrogénation de ces espèces intermédiaire conduit à la formation d'éthanol (Figure 13)

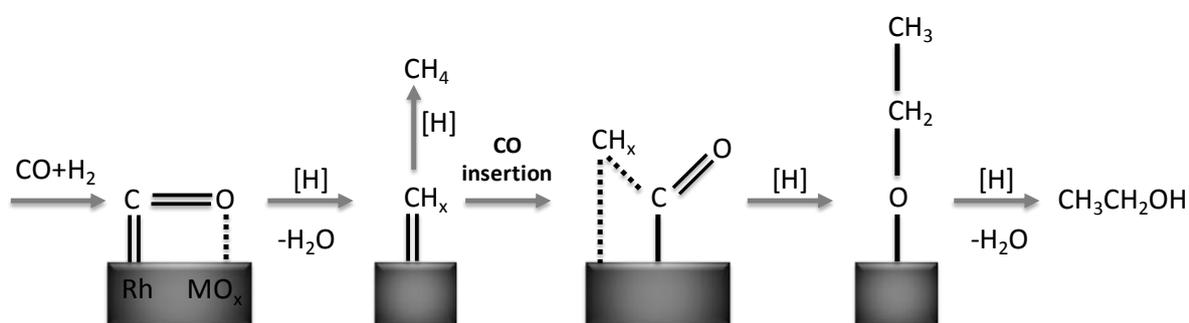


Figure 13 : Mécanisme simplifié de la conversion du syngaz en éthanol sur catalyseur Rh ^[71]

3.4.2. Catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés

Pour la synthèse du méthanol, il existe deux types de catalyseurs commerciaux. Le premier catalyseur est un mélange d'oxyde de zinc, d'oxyde de chrome et de cuivre libre, « catalyseur synthèse du méthanol haute température ». Le second catalyseur est un mélange de cuivre métallique et d'oxyde de zinc, « catalyseur synthèse du méthanol basse température ». Ce genre de catalyseur initialement dédié à la synthèse du méthanol s'est avéré très intéressant pour la synthèse d'alcools supérieurs. En effet, les produits secondaires de la

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

réaction conduisent à un mélange d'alcools, notamment lorsque des traces de résidu alcalin issues des agents précipitant tels que NaOH ou NaCO₃ se retrouvent piégés dans le catalyseur. Partant de cette observation, des recherches plus approfondies ont été menées sur la promotion des catalyseurs méthanol ZnO/Cr₂O₃ et Cu/ZnO par promoteur alcalin tels que Li, Na, K et Cs.

Le catalyseur synthèse du méthanol haute température est obtenu par coprécipitation, d'une solution contenant les métaux précurseurs et une solution précipitant tel que le carbonate de sodium. Les conditions réactionnelles de ce catalyseur sont 350-450 °C pour la température et 120-300 bars pour la pression. Le produit de réaction du gaz de synthèse avec ce catalyseur et dans ces conditions opératoires donne donc un mélange méthanol et une petite quantité d'alcools C₂-C₄ (isobutanol produit majoritaire) [41-43,72-78]. Lorsque ce catalyseur est promu par du K ou Cs, la productivité et la sélectivité en isobutanol augmente [75]. Si une petite quantité de Pd est également ajoutée la sélectivité est encore une fois augmentée [77,78]. Malgré ces résultats intéressants, les hautes températures et pressions de travail de ce type de catalyseur entraînent également une grande production d'hydrocarbures.

Pour éviter ces contraintes, un nouveau catalyseur basse pression a été développé. Le catalyseur synthèse de méthanol basse température, CuZnO, est également obtenu par coprécipitation de carbonate de sodium [81-83] mais peut être également obtenu par coprécipitation avec de l'acide oxalique [83-85]. Les conditions réactionnelles sont plus douces que celles du premier catalyseur, la température de réaction étant comprise entre 275 et 350 °C et la pression entre 50 et 100 bars. Pour ce catalyseur et dans ces conditions plus douces, la promotion avec du potassium ou du césium donne un mélange d'alcools linéaires et ramifiés allant de C₁ à C₆ et une faible quantité d'hydrocarbures. Le rendement maximum en éthanol obtenu est compris entre 20 et 70 mg/g_{cat}.h.

Certains auteurs ont cherché à améliorer ces résultats en changeant la nature du support, remplaçant le ZnO par MgO, CeO₂, ou MnO afin de rendre le catalyseur plus basique [86-88]. La présence de MnO dans la formulation du catalyseur améliore le taux de production d'éthanol. Parmi les divers promoteurs alcalins utilisés, le Cs a montré les meilleures performances catalytiques [90,91]. Xu *et al.* [92,93] ont étudié des catalyseurs CuMnZrO₂ promus avec du fer. Ce type de catalyseur s'est montré intéressant car le taux de conversion d'environ 50 % est l'un des plus élevés, rapporté dans la littérature. La sélectivité en alcool obtenue est de 26 % dont le produit majoritaire est l'éthanol.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Le mécanisme réactionnel pour un catalyseur de synthèse du méthanol modifié est présenté dans la figure 14 ^[87]. Il est possible de former des espèces formyles à partir de CO et de H₂. Après des hydrogénations successives, ces formyles sont transformés en formaldéhyde puis en méthanol. Il est également possible qu'une espèce formyle réagisse avec un autre formyle (formé par le syngaz ou à partir du méthanol) afin de produire une espèce acétyle. L'hydrogénation des acétyles conduit alors à la formation d'éthanol. A leur tour, les acétyles peuvent réagir avec un formyle pour donner du propanol ou avec un autre acétyle pour former un butanol par une réaction de condensation de type aldol (Figure 14).

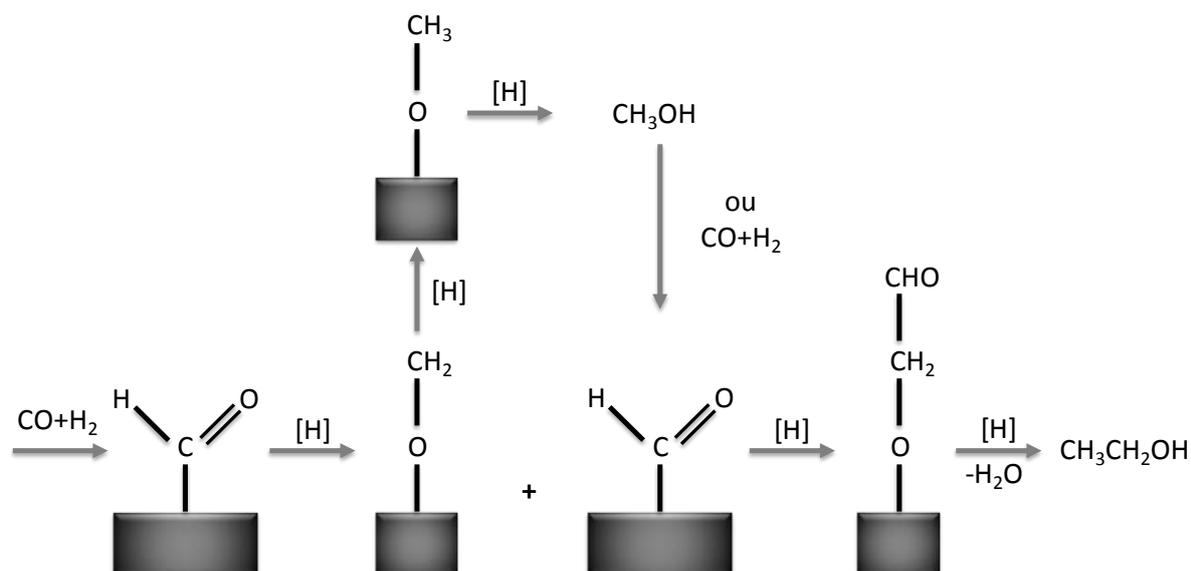


Figure 14 : Mécanisme réactionnel d'un catalyseur méthanol modifié ^[54]

3.4.3. Catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés

Les catalyseurs Fischer-Tropsch sont traditionnellement constitués par des atomes de cobalt, de fer supporté sur silice ou alumine et promu ou non par du cuivre ou du potassium. Ces catalyseurs sont synthétisés par imprégnation (à sec ou à humidité naissante) de la solution métallique sur un support SiO₂ ou Al₂O₃ pour le cobalt ou par coprécipitation pour le fer. Ces catalyseurs sont connus pour produire principalement des hydrocarbures et du méthane ainsi qu'une petite quantité de composés oxygénés dont certains alcools. Cependant, il est possible d'augmenter la proportion de molécules oxygénées en utilisant des promoteurs alcalins tels que Li, K, Cs, ou des promoteurs métalliques comme Cu, Mo, Mn, Re, Sr. Ceci a pu être mis en évidence avec un catalyseur au cobalt. En effet, Tukeuchi *et al.* ^[95] ont réussi à augmenter l'activité catalytique et notamment la sélectivité en éthanol d'un catalyseur

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Co/SiO₂ grâce à la promotion en Re et Sr. Ils se sont également aperçus que les produits oxygénés obtenus suivaient une distribution ASF comme pour les hydrocarbures. La caractérisation de ces catalyseurs a mis en évidence le rôle de ces promoteurs et leur influence sur le cobalt. La promotion de ce catalyseur entraîne une meilleure dispersion du cobalt à la surface du catalyseur. D'autres auteurs, comme Matsuzaki *et al.* [96,97], ont observé cet effet des promoteurs sur le cobalt. Ce dernier a également avancé l'importance du type de précurseur utilisé. En effet, après avoir synthétisé de nombreux catalyseurs avec différents promoteurs, les meilleures sélectivités ont été obtenues lorsque le précurseur du cobalt et du promoteur était de même nature (carbonyle ou acétate).

L'IFP-Energie Nouvelle est une entreprise qui à mener le plus de recherches sur la production d'alcools supérieurs à partir de catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés [53,100-105]. En effet, l'IFP a déposé de nombreux brevets sur des catalyseurs de phase mixte Cu-Co. Ils peuvent contenir également d'autres métaux comme le Cr, Zn, V, Mn. Les promoteurs alcalins sont généralement du K, Cs, Ca, La. Ces catalyseurs sont synthétisés par coprécipitation d'une solution mixte de Cu et Co et les promoteurs sont par la suite ajoutés par imprégnation. Les conditions opératoires du procédé IFP-Idemitsu (cf. 3.2.2.3), dans lesquelles ont été testés ces catalyseurs, sont : 230-350 °C pour la température, 50-150 bars pour la pression, 4000-8000 h⁻¹ pour la GHSV avec un grand nombre de rapport H₂/CO différents. Grâce à ces catalyseurs, l'IFP a bien réussi à produire des alcools supérieurs (linéaire et ramifiés) et notamment à augmenter la sélectivité et la productivité en éthanol (100 à 300 mg/g_{cat}.h). Cependant, la production d'hydrocarbures et de CH₄ reste très importante.

Les résultats obtenus par l'IFP sont confirmés par d'autres auteurs qui ont également travaillé sur des catalyseurs Cu-Co [106-116]. En se basant sur les différents résultats de ces études et notamment sur les différentes caractérisations, il existe un lien direct entre le rendement et la sélectivité en alcools supérieurs et les propriétés physico-chimique comme la taille des particules métalliques, la dispersion de celles-ci ou les propriétés d'oxydoréductions. La synergie entre le Cu et le Co est l'aspect le plus important [111,116].

Le mécanisme réactionnel simplifié pour les catalyseurs FT modifiés est présenté ci-dessous : l'hydrogénation d'espèce formyle formé par l'adsorption du gaz de synthèse peut produire des espèces alkyles. L'insertion d'une molécule de CO entre la liaison métal-alkyle

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

peut entraîner la formation d'un intermédiaire acyle. L'hydrogénation de ce dernier entraînant la formation de l'éthanol (Figure 15).

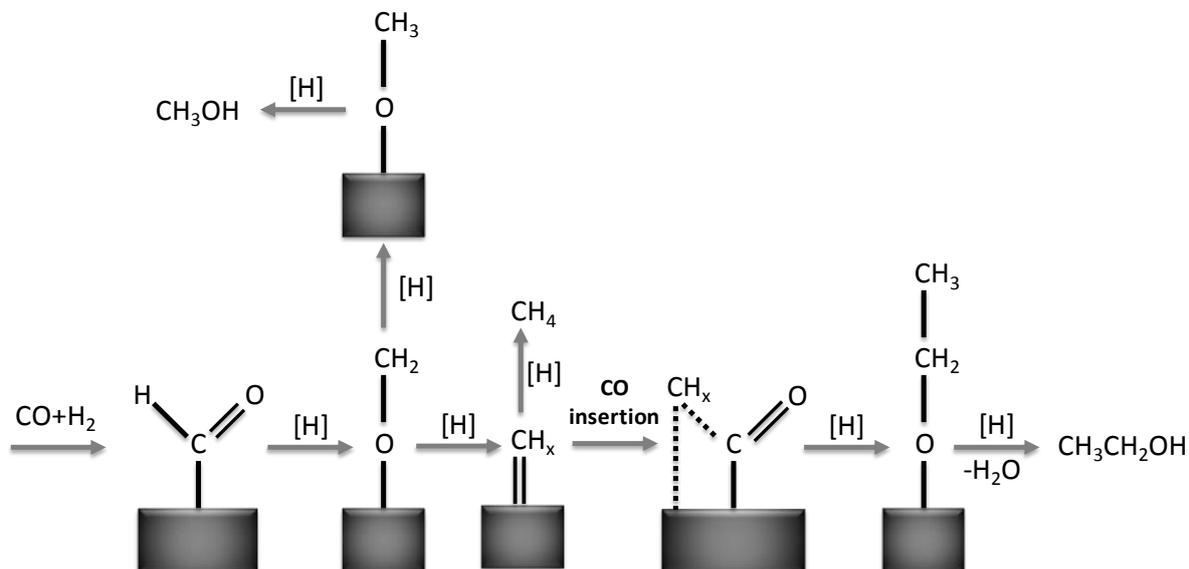


Figure 15 : Mécanisme réactionnel d'un catalyseur FT modifié et MoS_2 ^[117,118]

3.4.4. Catalyseurs sulfurés

Les catalyseurs à base de molybdène sont principalement utilisés dans la pétrochimie comme dans l'hydrodésulfuration. Ces catalyseurs ont été testés pour la production d'alcools supérieurs notamment à cause de la présence de faible quantité de soufre dans le gaz de synthèse. Les catalyseurs MoS_2 non promus produisent uniquement des hydrocarbures et principalement du méthane. The Dow Chemical Company ^[55] (cf. 3.2.2.4) et Union Carbide Corporation ^[118] ont été les premiers à tenter d'étudier ces catalyseurs. Au cours de leurs recherches, ils découvrirent que la promotion du catalyseur MoS_2 supporté ou massique pouvait amener à l'obtention d'alcools. Par la suite d'autres chercheurs se sont intéressés à ces catalyseurs ^[120-124]. Li *et al.* ^[122-124] ont étudié l'effet de la promotion du catalyseur MoS_2 avec du Rh. La promotion a bien permis d'obtenir une activité en alcool intéressante. Dans certains cas, la sélectivité en éthanol a pu atteindre les 40 % et une productivité totale en alcool de l'ordre de 100 à 400 $\text{mg/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Pour expliquer ceci, l'auteur affirme que la promotion entraîne une meilleure dispersion de Mo. Le MoS_2 se caractérise par une configuration en feuillet hexagonal ou les promoteurs se fixeraient sur les bords. Il pense également que cette bonne dispersion pourrait entraîner une orientation perpendiculaire des feuillets avec le support et une stabilisation des espèces cationiques et métalliques de Rh.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Une autre équipe ^[127-129] a étudié l'effet de la promotion d'un catalyseur MoS₂ supporté sur du charbon actif et promu par du Co et du K ou Cs. La promotion a également montré une augmentation de l'activité catalytique dans le sens des alcools. L'étude a montré que la promotion avec le potassium était plus intéressante qu'avec le césium, car le rendement en alcool était plus important. Grâce aux caractérisations, l'auteur a pu observer la présence deux phases de cobalt différentes, une phase Co₃S₄ et une phase Co₉S₈. Cette dernière phase est présente en plus grande quantité sur le catalyseur promu au Cs entraînant une désactivation de celui-ci beaucoup plus rapide.

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel des catalyseurs MoS₂, ils suivent le même type de mécanisme que les catalyseurs Fischer-Tropsch modifié (cf. 3.4.3).

3.4.5. Rôle du promoteur

Les promoteurs alcalins ont été très largement utilisés dans les différentes familles de catalyseurs permettant la synthèse d'alcools supérieurs ^[41-43,72,130-132]. Ces promoteurs influencent fortement l'activité catalytique, la sélectivité des différents produits de réaction et le temps de vie des catalyseurs. L'ajout de ces promoteurs basiques peut neutraliser l'acidité de surface des catalyseurs supprimant ainsi des réactions secondaires comme des isomérisations ou des déshydratations.

Dans les réactions d'hydrogénation du CO, il est communément admis que les molécules de CO adsorbées de façon dissociative sont responsables de la formation hydrocarbures tandis que celles adsorbées de façon associative favorisent la formation d'alcools ^[15,42]. Pour les catalyseurs de production d'alcools supérieurs, l'ajout de promoteur alcalin peut réduire la disponibilité de l'hydrogène ou bloquer les sites actifs pour l'adsorption dissociative du CO, ce qui augmente l'interaction entre le CO et la surface. Par conséquent, si le CO s'adsorbe de façon associative, il sera directement hydrogéné en alcool. Les différentes études montrent que la promotion par un alcalin augmente la production d'alcools supérieurs dans l'ordre suivant : Li < Na < K < Cs < Rb ; classement qui correspond également à leur ordre de basicité. Généralement, la promotion alcaline se fait par ajout d'une petite quantité de promoteur ce qui augmente la vitesse de réaction. Mais si la quantité est trop importante alors le promoteur peut venir bloquer la majeure partie des sites actifs faisant baisser la surface BET et par la même occasion, l'activité.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Pour les catalyseurs de synthèse du méthanol promus par du potassium, plusieurs études ont démontré que l'augmentation du taux de promotion entraîne une diminution continue de la sélectivité en éthanol. En ce qui concerne la sélectivité des autres alcools, celle du méthanol suit une tendance totalement inverse des autres alcools. La sélectivité en méthanol commence par diminuer en passant par un minimum à 1 % en masse puis sa sélectivité remonte. Le taux de promotion influe de façon plus importante sur l'isobutanol (maximum sélectivité entre 1 et 3 % en masse selon les catalyseurs) ^[76,133]. Aquino et Cobo ^[110] ont également observé ce type d'évolution avec le taux de promotion pour les catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés Cu-Co supporté sur Al₂O₃. Les travaux menés sur le taux de promotion par les différents auteurs semblent indiquer que le méthanol et l'éthanol soient des précurseurs pour la formation des alcools en C₃₊. Pour eux, une fois formé le méthanol et l'éthanol peuvent être hydrogénés pour former un aldéhyde et un acétaldéhyde, puis en passant par une condensation de type aldol sur un site actif rendu basique par la présence du promoteur peuvent former des C₃₊.

Lorsque l'on regarde l'effet du taux de promotion sur les autres familles de catalyseurs, on se rend compte que l'évolution est différente. En effet, le taux de promoteur augmente le rendement et la sélectivité de tous les alcools ^[95,121,128]. Il est également intéressant de voir que l'augmentation des sélectivités en alcools s'accompagne à l'inverse d'une diminution de la sélectivité en hydrocarbure. A la lumière de ces résultats, les auteurs de ces études pensent que l'éthanol et les autres alcools sont formés selon des voies différentes, par exemple par un mécanisme d'insertion de CO couplé avec un mécanisme de condensation (aldol). Pour les catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés un maximum de sélectivité est atteint lorsque le taux de promotion est ~10 % en masse. Pour les catalyseurs MoS₂ un maximum de sélectivité est atteint à ~20 % en masse.

Par conséquent, on peut conclure que la promotion alcaline améliore faiblement le rendement en éthanol pour les catalyseurs de synthèse du méthanol. Pour les catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés et les catalyseurs MoS₂, il est nécessaire de réaliser une étude approfondie afin de trouver le taux optimum de promotion pour avoir le maximum de sélectivité en éthanol et alcools supérieurs.

3.4.6. Effet de la présence de CO₂ dans le syngaz

Le gaz de synthèse issu de la conversion de la biomasse contient des quantités non négligeables de CO₂. Dans certains cas le taux de CO₂ peut aller jusqu'à 25 %, cette valeur dépend du type de gazéifieur utilisé. Les catalyseurs utilisés pour la synthèse d'alcools supérieurs doivent donc être capables de tolérer ces proportions de CO₂.

Dans la littérature, il existe très peu d'étude sur cette tolérance au CO₂ pour les catalyseurs de synthèses d'alcools supérieurs. Parmi les études retrouvées, la plupart se rapportent aux catalyseurs de synthèse du méthanol. Klier *et al.*^[134] pensent que pour un catalyseur Cu-ZnO le CO₂ joue le rôle de promoteur pour la synthèse de méthanol mais seulement si la concentration est faible (2-4%). Cependant, plus la concentration en CO₂ augmente et plus l'activité en alcool diminue. Les résultats de Klier sont confirmés par Chinchen *et al.*^[135]. Après avoir marqué une molécule de CO₂ au ¹⁴C et l'avoir suivie au cours de la réaction. Chinchen affirme lui aussi que le CO₂ avec un catalyseur du type Cu-ZnO est bien un promoteur du méthanol. Le méthanol est formé par un intermédiaire formate après hydrogénation de ce dernier. Forzatti *et al.*^[136] se sont eux intéressés au catalyseur synthèse du méthanol ZnO-Cr₂O₃. La présence de CO₂ dans le gaz de synthèse influence négativement la production d'alcools.

En ce qui concerne les catalyseurs Fischer-Tropsch modifiés, il est intéressant de savoir que dans le procédé IFP-Idemitsu^[100,101], du CO₂ (13 %) est introduit dans le réacteur en même temps que le gaz de synthèse. Quand on se penche sur les résultats catalytiques, on s'aperçoit que le procédé donne des sélectivités en C₃₊ relativement élevé. Cependant, Boz^[109] à travers son étude montre que lorsque la teneur en CO₂ est progressivement augmentée, la sélectivité en alcool diminue.

Les catalyseurs MoS₂ semblent être les catalyseurs les moins sensibles à la présence de CO₂. Gang *et al.*^[120] rapportent également dans son étude une diminution de la sélectivité avec l'augmentation du taux de CO₂.

L'impact du CO₂ sur la sélectivité en alcools n'est pas encore bien connu. Cependant, il est possible de penser que la présence de CO₂ dans le gaz de synthèse n'est pas une bonne chose pour le catalyseur. En effet, si la quantité de CO₂ présente est trop grande, il est possible qu'une grande quantité d'eau soit produite à travers la réaction inverse de Water Gas Shift. Cette eau pouvant ensuite conduire à une désactivation du catalyseur.

3.5. Les différents réacteurs rencontrés

3.5.1. Le réacteur lit fixe

Le réacteur lit fixe est le premier type de réacteur avoir été utilisé pour la réaction 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 en 1955 (Figure 16).

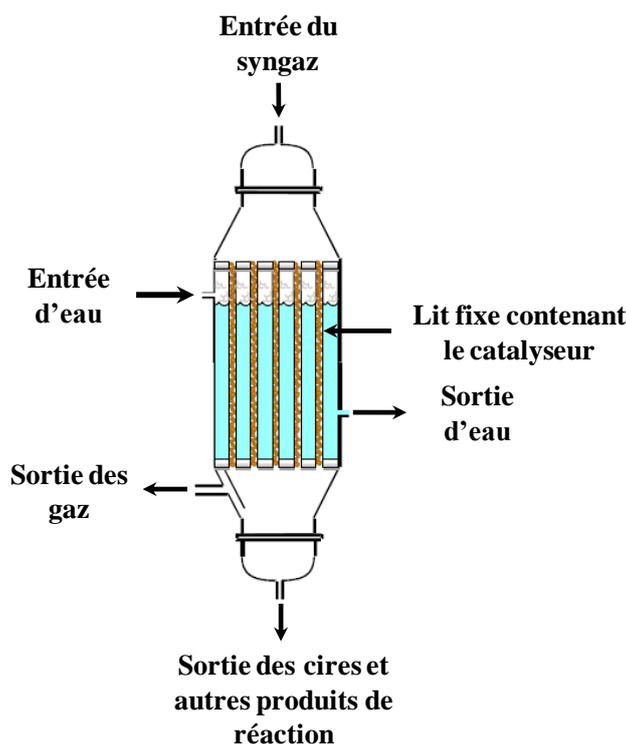


Figure 16 : Réacteur Lit Fixe

Ce modèle de réacteur permet de travailler à pression modérée et à des températures relativement basses (200-250 °C). Il se présente sous forme d'une enceinte contenant de multiples tubes en parallèles remplis de catalyseur ^[16,137,138]. La réaction du gaz de synthèse étant potentiellement très exothermique, selon le type de catalyseur, un système de refroidissement d'eau, en parallèle aux tubes contenant le catalyseur est installé. Un maximum de chaleur est ainsi évacué en vaporisant l'eau de ce circuit.

L'avantage de ce type de réacteur est sa grande simplicité de fonctionnement. Il est assez simple de récupérer les gaz de réaction ainsi que les produits lourds tels que les cires, les coupes diesels ou essences. De plus ce réacteur permet de limiter l'érosion du catalyseur

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

du fait de son confinement surtout à des températures faibles. Enfin, il est assez facile de retranscrire les développements catalytiques réalisés en laboratoire à l'échelle industrielle.

Malgré ces avantages, certains industriels hésitent à utiliser un réacteur lit fixe à cause de son coût très élevé. L'utilisation d'un réacteur lit fixe entraîne également des problèmes techniques qu'il faut résoudre comme une perte de charge non négligeable, des problèmes de diffusion de la chaleur, ou la possibilité de bouchage avec certains catalyseurs (catalyseur fer à $T > 260$ °C). Le dernier inconvénient est le chargement et déchargement du réacteur. En effet pour réaliser ceci, il est nécessaire de stopper totalement l'unité. Le comportement du catalyseur utilisé, notamment la vitesse de désactivation, doit être parfaitement connue afin qu'il puisse être utilisé le plus longtemps possible.

3.5.2. Le réacteur slurry

Le premier réacteur slurry est apparu durant les années 50 grâce à Kölbel *et al.*^[137,139,140]. Après 30 ans de développement, la société SASOL fut la première à employer de type de réacteur à l'échelle industrielle (Figure 17).

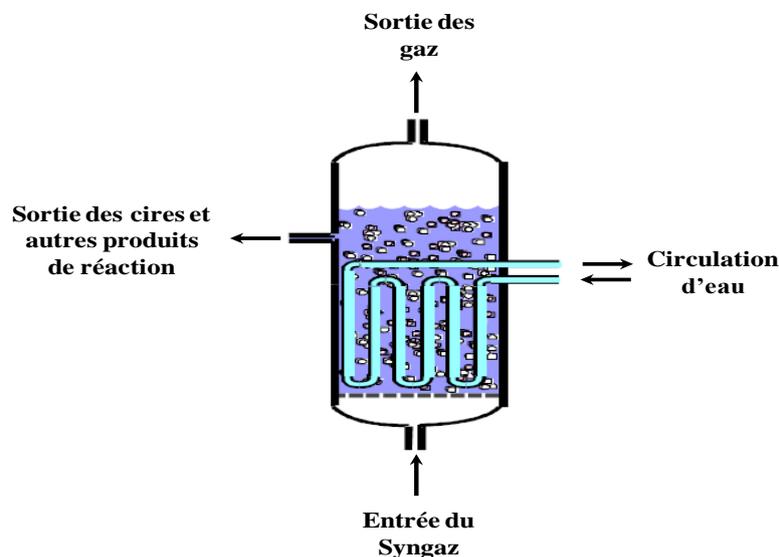


Figure 17 : Réacteur Slurry

La particularité de ce réacteur réside dans son mode de fonctionnement. En effet, les particules du catalyseur sont mises en suspension dans un mélange de cire, ceci permettant un meilleur contrôle thermique de la synthèse et autorise une synthèse à haut taux de conversion avec de forts débits gazeux de syngaz et à moyenne température. Le mode de chargement du

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

réacteur permet un mélange homogène entre le catalyseur et les réactifs ce qui limite les problèmes de diffusion. De plus, le recyclage du catalyseur est beaucoup plus facile, car il peut se faire en continu. Les pertes de charge sont également limitées. Enfin, la construction de ce genre de réacteur est plus économique de l'ordre de 45 % par rapport un réacteur lit fixe.

Malgré ces avantages, aussi bien au niveau économique qu'au niveau procédé, le réacteur slurry présente certains inconvénients qu'il faut prendre en compte. Le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle est plus compliqué. De plus, la concentration de la phase active du catalyseur est limitée (valeur optimale) à cause des phénomènes d'attrition du catalyseur. Enfin, la problématique la plus importante pour ce type de réacteur réside dans la séparation du catalyseur des produits de réaction notamment, encore une fois à cause de l'attrition du catalyseur. Aujourd'hui de plus en plus de procédés industriels utilisent ce type de réacteur, car ces dernières années les industriels ont fait de gros efforts pour améliorer les procédés de séparation.

Conclusions

La demande énergétique mondiale ne cesse de croître et les perspectives d’exploitation du pétrole brut étant fluctuante, différents groupes industriels cherchent donc à développer des nouveaux procédés de production de carburants. Aujourd’hui, il existe certaines alternatives comme les procédés XTL qui permettent la production de biocarburant. Ces procédés connaîtront très probablement un grand essor dans les années à venir.

Dans ce chapitre, dans un premier temps, nous avons essayé de présenter de façon succincte, les procédés XTL, procédés qui permettent d’obtenir le gaz de synthèse par transformation du charbon, du gaz naturel ou de la biomasse. Puis, nous avons abordé la réaction Fischer-Tropsch, réaction qui exploite le gaz de synthèse. Enfin, nous avons fait le point sur l’état de l’art de la production d’alcools supérieurs, notamment en revenant sur l’aspect historique, les procédés et leurs aspects réactionnels, et les différents catalyseurs étudiés.

Objectifs des recherches réalisés dans le cadre de la thèse

Les différentes recherches menées aux cours de cette thèse ont été financées à partir d’un projet européen, le projet « EuroBioRef ». Ce projet a pour but l’ « Elaboration d’une Bio-Raffinerie Européenne Intégrée à tous les Niveaux pour un Traitement Durable de la Biomasse ». Le développement et la mise en œuvre des procédés de bio-raffinerie constituent les fondements majeurs de l’établissement d’une économie durable basée sur les bio-ressources. Dans le projet EuroBioRef, les différents acteurs devaient développer un nouveau concept de bio-raffinerie intégrée et diversifiée, multi-bio-ressources (non-alimentaires), multi-procédés (chimiques, biochimiques, thermochimiques) et multi-produits (kérosènes et produits chimiques).

Nous avons vu au cours de ce chapitre bibliographique qu’à ce jour, il n’était pas de procédés industriels capables de produire des alcools supérieurs à grande échelle. Nous avons également vu qu’il existait quatre grandes familles de catalyseurs utilisés permettant d’obtenir les alcools supérieurs (Tableau 1). Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons décidé d’élaborer un nouveau catalyseur à base de cuivre, métal peu onéreux et plus sélectif en produit oxygéné en comparaison avec les autres catalyseurs utilisés, afin de tenter d’améliorer les taux de productivité en alcools lourds pour ce type de catalyseurs.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Les objectifs principaux de cette thèse sont les suivants :

- Développer de nouveaux catalyseurs du type CuZnAl, catalyseur de base pour la synthèse de méthanol, efficaces pour la synthèse d'alcools supérieurs à partir du gaz de synthèse.
- Etudier l'influence de la promotion avec des métaux de transition sur la structure et les performances catalytiques de ces nouveaux catalyseurs afin d'identifier les promoteurs qui impactent le plus l'activité et la sélectivité de la réaction.
- Dans les catalyseurs promus avec le fer, évaluer l'influence du taux de promoteur et des conditions opératoires (rapport H_2/CO , ajout de CO_2 , pression, exposition au soufre) sur les performances catalytiques et la stabilité.

Le chapitre I fait l'état de l'art dans le domaine de valorisation du gaz de synthèse issu de ressources fossiles et renouvelables, sur les catalyseurs, le mécanisme, la cinétique, ainsi que sur les réacteurs catalytiques. Il existe de nombreux catalyseurs permettant d'obtenir des alcools supérieurs, élaborés avec des métaux, des carbures et des sulfures de métaux. Après notre réflexion sur le choix du type de catalyseur le plus judicieux à utiliser, nous avons décidé de partir sur un catalyseur dit de référence pour la synthèse du méthanol CuZnAl.

Le chapitre II de ce manuscrit est consacré à la présentation du protocole de synthèse des différents catalyseurs testés au cours de notre étude et à la mise en œuvre d'un test catalytique de type lit fixe. Les différentes techniques de caractérisation ex-situ et in-situ employées sont exposées dans ce chapitre.

Le chapitre III porte sur l'étude de la voie de synthèse du catalyseur de référence, catalyseur de synthèse du méthanol, à travers de nombreuses caractérisations et de tests catalytiques comparatifs afin de déterminer la voie de préparation la plus simple possible et la plus efficace pour la production d'alcools supérieurs.

Le chapitre IV décrit les catalyseurs CuZnAl promus avec des différents métaux, leur structure et les performances catalytiques dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Le chapitre V présente les résultats obtenus après l'augmentation du taux de promotion des catalyseurs CuZnAl avec le fer.

Le dernier chapitre résume les conclusions et les perspectives de cette thèse.

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

Tableau 1 : Productivité en alcools supérieurs obtenus pour les différents pilotes existants ^[141]

Procédé	Pays	Catalyseur	Température °C	Pression bars	Rapport H ₂ /CO	Produits % en pds	Productivité en C ₂₊ OH (mg/g _{cat} .h)	Conversion et Sélectivité
Lurgi-Octamix	Allemagne	Synthèse méthanol modifié	250-420	50-100	1-1,2	53,5% MeOH 41,9% C ₂ -C ₆	32	X _{CO} =20-60%
Union Carbide	USA	Rhodium	300-350	69-172	n,d	n,d	n,d	S _{EtOH} =60%
Sagami research center	Japon	Rhodium	200-300	51	1,4	Principalement MeOH, EtOH et CH ₄	n,d	X _{CO} =14% S _{EtOH} =61%; S _{XOH} =90%
IFP-Idemitsu	France	Cu-Co	260-320	59-100	2	30-50% C ₂ -C ₄	134	X _{CO} =12-18% S _{XOH} =70-75%
Hoechst	Allemagne	Rhodium	275	100	n,d	n,d	n,d	S _{EtOH} =74,5%
Snamprogetti	Italie	Synthèse méthanol modifié	260-420	180-264	0,5-3	20-40% C ₂ -C ₄	n,d	X _{CO} =17% S _{XOH} =71%
Texaco	USA	Fischer-Tropsch Modifié	220-240	456	n,d	12-39% composés oxygénés non alcool	n,d	X _{CO} =40% S _{XOH} =75%
DOW	USA	MoS ₂ Modifié	299-310	103-138	1,1-1,2	30-70% MeOH	n,d	X _{CO} =10-40% S _{XOH} =85%
Ecalene	USA	MoS ₂ Modifié	200-300	35-205	1,1-2	5-25% MeOH 45-70% EtOH	400	X _{CO} =10-55% S _{XOH} =85%

Référence Bibliographique

- [1]. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf> (consulté en novembre 2012)
- [2]. H. Schulz, Appl. Catal. A : Gen. 186, (1999), 3-12
- [3]. http://www.sasolwax.com/sasol_%28Afrique_du_sud%29-lan-fr.html/ (consulté en octobre 2011)
- [4]. D. Ballerini, « Le plein de biocarburants ? Enjeux et réalités » Technip (2007)
- [5]. J. L. Bodin, H. Niefenecker, C. Stephan « L'énergie dans le monde : Bilan et perspectives » EDS Sciences (2007)
- [6]. P. Chalmette, Rev. IFP, 51, (1996), 711
- [7]. A. C. Vosloo, Fuel Processing Technology, 71, (2001), 149
- [8]. A. Rajoy, « Le gaz naturel. Production, traitement, transport », Technip (1994)
- [9]. « La conversion chimique du gaz : acteurs, évolution récente et perspective », IFP (1999)
- [10]. http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/ (consulté en novembre 2011)
- [11]. A. Cybulski, R. Edvisson, S. Irandoust, B. Anderson, Chem Eng Sci, 48 (1993), 3463-3478
- [12]. L. Van de Steene, G. Philippe, « Le point sur la gazéification de la biomasse », bois énergie n°1 (2003), 24-28
- [13]. <http://www.fischer-tropsch.org/> (consulté en mars 2010)
- [14]. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, "Fischer-Tropsch and related syntheses", Wiley, (1951), N.Y
- [15]. J. P. Hindermann, G. J. Huchings, A. Kiennemann, Catal. Rev. Sci. Eng. 35, (1993), 1-127
- [16]. A. A. Adesina, Appl. Catal., A, 138, (1996), 345-367
- [17]. E. F. G. Herington, Chem. Ind., 65, (1946), 346-347
- [18]. R. A. Friedel, R. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 72, (1950), 1212-1215 & 2307
- [19]. R. B. Anderson, R. A. Friedel, H. H. Storch, J. Chem. Phys., 19, (1951), 313-319
- [20]. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. Abt B, 30, (1939), 379
- [21]. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 58, (1936), 1877
- [22]. M. E. Dry, Catal. Today, 6, (1990), 183-206
- [23]. A. Kiennemann, S. Boujana, C. Diagne, P. Courty, P. Chaumette, Surf. Sci. Catal., 61, (1991), 243-250

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [24]. H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner, *Brennst. Chem*, 48, (1967), 78-87
- [25]. J. Puskas, R. S. Hurlbut, *Catal. Today*, 84, (2003), 99-109
- [26]. C. N. Satterfield, G. A. Huff, *J. Catal.*, 73, (1982), 187-197
- [27]. L. Koenig, J. Gaube, *Chem. Ing. Technol.*, 55 (1983), 14-22
- [28]. R. J. Madon, S. C. Reyes, E. Iglesia, *J. Phys. Chem.*, 95, (1991), 7795-7804
- [29]. E. W. Kuipers, I. H. Vickenburg, H. Osterbeeck, *J. Catal.*, 152, (1996), 137-146
- [30]. E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon, *J. Catal.* 129, (1991), 238-256
- [31]. H. Schulz, M. Claves, *Appl. Catal. A*, 186, (1999), 71
- [32]. M. Claves, E. Van Steen, *Fischer-Tropsch technology* (Eds. A. P. Steynberg, M. E. Dry), *Surf. Sci. Catal.*, 152, (2004), 601
- [33]. J. P. Hindermann, *Université Louis Pasteur*, (1981), Strasbourg
- [34]. C. Reuel, C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 85, (1984), 78-88
- [35]. M. J. Heal, E. C. Leisegang, R. G. Torrington, *J. Catal.*, 51, (1978), 314-325
- [36]. A. De Koster, R. A. Van Senten, *Surf. Sci*, 233, (1990), 366-380
- [37]. V. Ponec, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 64, (1991), 117-157
- [38]. F. Fischer, H. Tropsch, *Brenn. Chem.*, 7, (1926), 97
- [39]. H. Pichler, H. Schulz, *Chem. Ing. Tech.*, 42, (1970), 1162
- [40]. R. G. Herman, *Chap. 7 – Classical and non-classical routes for alcohol synthesis. New trends in CO activation*, L. Guzzi, ed. Elsevier, (1991), N-Y, 265-349
- [41]. P. Forzatti, E. Tronconi, I. Pasquon, *Rev. Sci. & Eng.*, 33, (1991), 109-168
- [42]. X. Xiaoding, E. B. M. Doesburg, J. J. F. Scholten, *Catal. Today*, 2, (1987), 125
- [43]. K. A. N. Verkerk, B. Jaeger, C. Finkeldei, W. Keim, *Appl. Catal. A: Gen.*, 186, (1999), 407-431
- [44]. J. G. Highfield, *Tren. Phys. Chem.*, 5, (1995), 91-156
- [45]. C. M. Fougret, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.*, 207, (2001), 295-301
- [46]. J. R. Rostrup-Nielsen, *Science*, 308, (2005), 1421
- [47]. M. T. Holzapple, R. R. Davison, M. K. Ross, S. Aldrett-Lee, S. Adelson, W. Kaar, D. Gaskin, H. Shirage, N. Chang, V. S. Chang, M. E. Loescher, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 79, (1999), 1599
- [48]. M. T. Holzapple, R. R. Davison, *Method for conversion of biomass to chemicals and fuels*, US Patent 6043392, (mars 2000)
- [49]. H. B. M. Olayan, *Ener. Prog.*, 7, (1989), 9-17
- [50]. P. Courty, P. Chaumette, C. Raimbault, P. Travers, *Rev. IFP*, 45, (1990), 561-578

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [51]. J. M. Fox, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, (1993), 169-212
- [52]. H. Goehna, P. Koenig, "The Octamix process" Indirect liquefaction, *Proc. Contract. Rev. Meet. (CONF-891131—DE90 008422)*, (1989), 59-83
- [53]. P. Courty, D. Durant, A. Sugier, E. Fremund, "Process for manufacturing a mixture of methanol and higher alcohols from synthesis gas", U. S. Patent 4.659.742, (avril 1987)
- [54]. S. C. Nirula, *Dow/Union Carbide Process for Mixed Alcohols from syngas*, SRI International, Menlo Park, CA, (1994), PEP Rev. no. 85-1-4
- [55]. G. J. Quarderer, G. A. Cochran, "Catalytic process for producing mixed alcohols from hydrogen and carbon monoxide", *PCT Int. Pat. publ. No. WO84/03696*, (septembre 1984)
- [56]. G. R. Jackson, D. Mahajan, "Method for production of mixed alcohols from synthesis gas", U.S. Patent 6,248,796, (juin 2001)
- [57]. J. Lin, C. Bouillon, F. Wyckoff, *Chem. Eng. Trans.*, 29 (2012), 1021-1026
- [58]. M. Ichikawa, K. Shikakura, M. Kawai, *J. Mol. Catal.*, 11, (1981), 167-179
- [59]. P. Gronchi, E. Tempsti, C. Mazzocchia, *Appl. Catal., A*, 120, (1994), 115-126
- [60]. K. P. De Jong, J. H. E. Glezer, H. P. C. E. Kuipers, A. Knoester, C. A. Emeis, *J. Catal.*, 124, (1990), 520-529
- [61]. D. Yu-Hua, C. De-Na, T. Khi-Rui, *Appl. Catal.*, 35, (1987), 77-92
- [62]. N. L. Holy, T. F. Carey, *Appl. Catal.*, 19, (1985), 219-223
- [63]. K. Takeuchi, T. Matsuzaki, H. Arakawa, T.-A. Hanaoka, Y. Sugi, *Appl. Catal.*, 48, (1989), 149-157
- [64]. R. P. Underwood, A. T. Bell, *J. Catal.*, 109, (1988), 61-75
- [65]. P.-Z. Lin, D.-B. Liang, H.-Y. Luo, C.-H. Xu, H.-W. Zhou, S.-Y. Lin, *Appl. Catal., A*, 131, (1995), 207-214
- [66]. H. Y. Luo, W. Zhang, H. W. Zhou, S. Y. Huang, P. Z. Lin, Y. J. Ding, L. W. Lin, *Appl. Catal., A*, 214, (2001), 161-166
- [67]. R. Burch, M. J. Hayes, *J. Catal.*, 165, (1997), 249-261
- [68]. Y. Izumi, H. Kurakata, K. Aika, *J. Catal.*, 175, (1998), 236-244
- [69]. M. Ojeda, M. L. Granados, S. Rojas, P. Terreros, F. J. Garcia-Garcia, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal., A*, 261, (2004), 47-55
- [70]. J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D. C. Elliott, D. J. Stevens, J. F. White, *Catal. Today*, 120, (2007), 90-95
- [71]. T. Koerts, R. A. Van Santen, *J. Catal.*, 134, (1992), 13-23

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [72]. R. G. Herman, *Catal. Today*, 55, (2000), 233-245
- [73]. A. Beretta, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, I. Pasquon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, (1996), 2154-2160
- [74]. A. Beretta, E. Micheli, L. Tagliabue, E. Tronconi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, (1998), 3896-3908
- [75]. D. M. Minahan, W. S. Epling, G. B. Hoflund, *Appl. Catal., A*, 166 (1998), 375-385
- [76]. W. S. Epling, G. B. Hoflund, D. M. Minahan, *Appl. Catal., A*, 183, (1999), 335-343
- [77]. G. B. Hoflund, W. S. Epling, D. M. Minahan, *Catal. Lett.*, 62, (1999), 169-173
- [78]. T. Jiang, Y. Niu, B. Zhong, *Fuel Process. Technol.*, 73, (2001), 175-183
- [79]. M. Xu, E. Iglesia, *J. Catal.*, 188, (1999), 125-131
- [80]. K. Klier, A. Beretta, Q. Sun, O. C. Feeley, R. G. Herman, *Catal. Today*, 36, (1997), 3-14
- [81]. J. L. Li, T. Inui, *Appl. Catal., A*, 137, (1996), 105-117
- [82]. C. Baltés, S. Vukojevic, F. Schuth, *J. Catal.*, 258, (2008), 334-344.
- [83]. Y. Kawamura, K. Yamamoto, N. Ogura, T. Katsumata, A. Igarashi, *J. Power Sources*, 150, (2005), 20-26
- [84]. Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, *Appl. Catal., A*, 158, (1997), 105-120
- [85]. Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W.-H. Fan, J.-F. Deng, *Appl. Catal., A*, 177, (1999), 177-184
- [86]. M. Xu, M. J. L. Gines, A. Hilmen, B. L. Stephens, E. Iglesia, *J. Catal.*, 171, (1997), 130-147
- [87]. M. Xu, E. Iglesia, *Catal. Lett.*, 51, (1998), 47-52
- [88]. C. R. Apesteguia, B. De Rites, S. Miseo, S. Soled, *Catal. Lett.*, 44, (1997), 1-5
- [89]. K. J. Smith, R. B. Anderson, *J. Catal.*, 85, (1984), 428-436
- [90]. J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, A. Guerrero-Ruiz, R. G. Herman, K. Klier, *J. Catal.*, 163, (1996), 418-428
- [91]. M. Kulawska, J. Skrzypek, *J. Chem. Eng. Process.*, 40, (2001), 33-40
- [92]. R. Xu, C. Yang, W. Wei, W. Li, Y. Sun, T. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 221, (2004), 51-58
- [93]. R. Xu, W. Wei, W. Li, T. Hu, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 234, (2005), 75-83
- [94]. M. Ding, M. Qiu, T. Wang, L. Ma, C. Wu, J. Liu, *Appl. Ener.*, 97, (2012), 543-547
- [95]. K. Takeuchi, T. Matsuzaki, T.-A. Hanaoka, H. Arakawa, Y. Sugi, K. Wei, *J. Mol. Catal.*, 55, (1989), 361-370
- [96]. T. Matsuzaki, K. Takeuchi, T.-A. Hanaoka, H. Arakawa, Y. Sugi, *Appl. Catal., A*, 105, (1993), 159-184

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [97]. T. Matsuzaki, K. Takeuchi, T.-A. Hanaoka, H. Arakawa, Y. Sugi, *Catal. Today*, 31, (1996), 3-10
- [98]. V. A. de la Pena O'Shea, N. N. Menéndez, J. D. Tornero, J. L. G. Fierro, *Catal. Lett.*, 88, (2003), 123-128
- [99]. W. Chu, R. Kieffer, A. Kiennemann, J. P. Hindermann, *Appl. Catal., A*, 121, (1995), 95-111
- [100]. A. Sugier, E. Feund, "Process for manufacturing alcohols, particularly linear saturated primary alcohols, from synthesis gas", U.S. Patent No. 4.122.110, (octobre 1978)
- [101]. A. Sugier, E. Feund," Process for manufacturing alcohols and more particularly saturated linear primary alcohols from synthesis gas", U.S. Patent No. 4.291.126, (septembre 1981)
- [102]. A. Sugier, E. Feund, J. F. Le Page, "Production of alcohols from synthesis gases", U.S. Patent No. 4.346.179, (août 1982)
- [103]. P. Courty, D. Durant, A. Sugier, A. Forestière, P. E. Grandville, "Process of use of a catalyst for synthesizing saturated primary aliphatic alcohols", U.S. Patent No. 4.675.343, (juin 1987)
- [104]. P. Courty, P. Chaumette, D. Durant, C. Verdun, "Process for manufacturing a mixture of primary alcohols from a synthesis gas, in the presence of a catalyst containing copper, cobalt, zinc and at least one alkali and/or alkaline earth metal", U.S. Patent No. 4.780.481, (octobre 1988)
- [105]. P. Chaumette, P. Courty, D. Durant, P. Grandvallet, C. Travers, "Process for synthesizing a mixture of primary alcohols from a synthesis gas in the presence of a catalyst containing copper, cobalt, zinc and aluminum", U.S. Patent No. 4.791.141, (décembre 1988)
- [106]. J. Wang, P. A. Chernavskii, Y. Wang, A. Y. Khodakov, *Fuel*, 103, (2013), 1111-1122
- [107]. J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.* 286, (2012), 51-61
- [108]. G. G. Volkova, T. M. Yurieva, L. M. Plyasova, M. I. Naumova, V. I. Zaikovskii, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 158, (2000), 389-393
- [109]. I. Boz, *Catal. Lett.*, 87, (2003), 187-189
- [110]. A. Aquino, A. Cobo, *Catal. Today*, 65, (2001), 209-216
- [111]. J. Llorca, N. Homs, O. Rosell, M. Seco, J. L. G. Fierro, P. R. Piscina, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 149, (1999), 225-232
- [112]. V. Madhavi, M. H. Peyrovi, M. Islami, Y. Mehr, *Appl. Catal., A*, 281, (2005), 259-265

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [113]. V. Madhavi, M. H. Peyrovi, *Catal. Commun.*, 7, (2006), 542-549
- [114]. W. Huang, K.-C. Xie, Y.-B. Bai, L.-H. Yin, *J. Nat. Gas Chem.*, 8, (1999), 196-202
- [115]. N. Mouaddib, V. Perrichon, G. A. Martin, *Appl. Catal., A*, 118, (1994), 63-72
- [116]. S. Velu, K. Suzuki, S. Hashimoto, N. Satoh, F. Ohashi, S. Tomura, *J. Mater. Chem.*, 11, (2001), 2049-2060
- [117]. M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *J. Catal.*, 272, (2010), 287-297
- [118]. T. Y. Park, I.-S. Nam, Y. G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, (1997), 5246-5257
- [119]. N. E. Kinkade, "Process for producing alcohols from carbon monoxide and hydrogen using an alkali-molybdenum sulfide catalyst, PCT. Int. Pat., Publ. No. WO85/03073, (juillet 1985)
- [120]. L. Gang, Z. Chengfang, C. Yanqing, Z. Zhibin, N. Yianhui, C. Linjun, Y. Fong, *Appl. Catal., A*, 150, (1997), 243-252
- [121]. J. Bao, Y. Fu, Z. Sun, C. Gao, *Chem. Commun.*, 9, (2003), 746-747
- [122]. Z.-R. Li, Y.-L. Fu, M. Jiang, T.-D. Hu, T. Liu, Y.-N. Xie, *J. Catal.*, 199, (2001), 155-161
- [123]. Z.-R. Li, Y.-L. Fu, M. Jiang, T.-D. Hu, T. Liu, Y.-N. Xie, *Appl. Catal., A*, 220, (2001), 21-30
- [124]. Z.-R. Li, Y.-L. Fu, M. Jiang, *Appl. Catal., A*, 187, (1999), 187-198
- [125]. G.-Z. Bian, L. Fan, Y.-L. Fu, K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, (1998), 1736-1743
- [126]. G.-Z. Bian, L. Fan, Y.-S. Ma, *Catal. Today*, 51, (1999), 187-193
- [127]. J. Iranmahboob, H. Toghiani, D. O. Hill, F. Nadim, *Fuel Process. Technol.*, 79, (2002), 71-75
- [128]. J. Iranmahboob, D. O. Hill, H. Toghiani, *Appl. Catal., A*, 231, (2002), 99-108
- [129]. J. Iranmahboob, H. Toghiani, D. O. Hill, *Appl. Catal., A*, 247, (2003), 207-218
- [130]. R. J. O'Brien, L. Xu, R. D. Milburn, Y. Li, K. J. Klabunde, B. H. Davis, *Top. Catal.*, 2, (1995), 1-15
- [131]. S. J. Pratt, D. A. King, *Surf. Sci.*, 540, (2003), 185-206
- [132]. J. S. Lee, S. Kim, Y. G. Kim, *Top. Catal.*, 2, (1995), 127-140
- [133]. J. G. Nunan, C. E. Bogdan, K. Klier, K. J. Smith, C. W. Young, R. G. Herman, *J. Catal.*, 116, (1989), 195-221
- [134]. K. Klier, V. Chatikavanji, R. G. Herman, G. W. Simmons, *J. Catal.*, 74, (1982), 343-360

Chapitre I : Etude Bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur la production d'alcools supérieurs

- [135]. G. C. Chinchén, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 30, (1987), 333-380
- [136]. P. Forzatti, E. Tronconi, I. Pasquon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 33, (1991), 109-168
- [137]. B. Jäger, R. L. Espinoza, *Catal. Today*, 23, (1995), 17-28
- [138]. R. L. Espinoza, A. P. Steynberg, B. Jäger, A. C. Vosloo, *Appl. Catal.*, A, 186, (1999), 13-26
- [139]. H. Kölbl, P. Ackermann, F. Engelhardt, *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem*, 9, (1956), 153-156
- [140]. H. Kölbl, P. Ackermann, F. Engelhardt, *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochem*, 9, (1956), 303-307
- [141]. P. L. Spath, D. C. Dayton, (2003), Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas (technical report NREL/TP-510-34929). Colorado, National Renewable Energy Laboratory

CHAPITRE II

PROTOCOLES ET TECHNIQUES **OPERATOIRES**

Table des Matières: Chapitre II

Introduction	63
1. Protocole de synthèse du catalyseur pour la production alcools	63
1.1. Préparation par carbonate	63
1.2. Préparation par oxalate	64
1.3. Etape de calcination	65
1.4. Etape de réduction	66
2. Méthodes de caractérisations	66
2.1. Analyse élémentaire : Spectrométrie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).....	66
2.2. Analyses texturale : méthode BET et BJH	68
2.3. Analyse thermogravimétrique.....	68
2.4. La réduction en température programmée (TPR)	69
2.5. Diffraction des rayons X (DRX).....	69
2.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	70
2.7. Spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS)	72
2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	73
2.9. DRX in-situ.....	75
3. Unité catalytique utilisé pour la production d'alcools supérieurs	75
3.1. Présentation de l'unité catalytique.....	75
3.2. Chargement du réacteur lit fixe	77
3.3. Mise en condition du catalyseur avant test	78
3.4. Système analytique	79
3.5. Estimation des performances catalytiques	80
3.5.1. Calcul de la conversion de CO.....	80
3.5.2. Calcul des sélectivités en hydrocarbures et en alcools.....	82
3.6. Evaluation du bilan carbone	83

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

Conclusions	84
Référence Bibliographique.....	85

Introduction

Dans cette étude, les catalyseurs pour la production d'alcools supérieurs ont été préparés par deux méthodes différentes, la première dite par voie carbonate et la seconde dite par voie oxalate.

1. Protocole de synthèse du catalyseur pour la production alcools

1.1. Préparation par carbonate

Le catalyseur de référence est le catalyseur de synthèse du méthanol, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par coprécipitation suivant le protocole décrit par plusieurs auteurs dans la littérature [1,2]. Tout d'abord, deux solutions aqueuses contenant les réactifs sont préparées. Dans la première solution, les nitrates de cuivre [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$)], de zinc [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$)], et d'aluminium [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)] sont dissous dans l'eau distillée. La seconde solution contient du carbonate de sodium [Na_2CO_3 (1 mol.L^{-1})] afin de servir d'agent de précipitation. L'étape suivante consiste donc à introduire simultanément grâce à deux pompes péristaltiques (à débit constant de 5 ml.min^{-1}), les deux solutions dans un récipient en verre contenant préalablement 200 ml d'eau déminéralisée et sous une forte agitation (Figure 18).

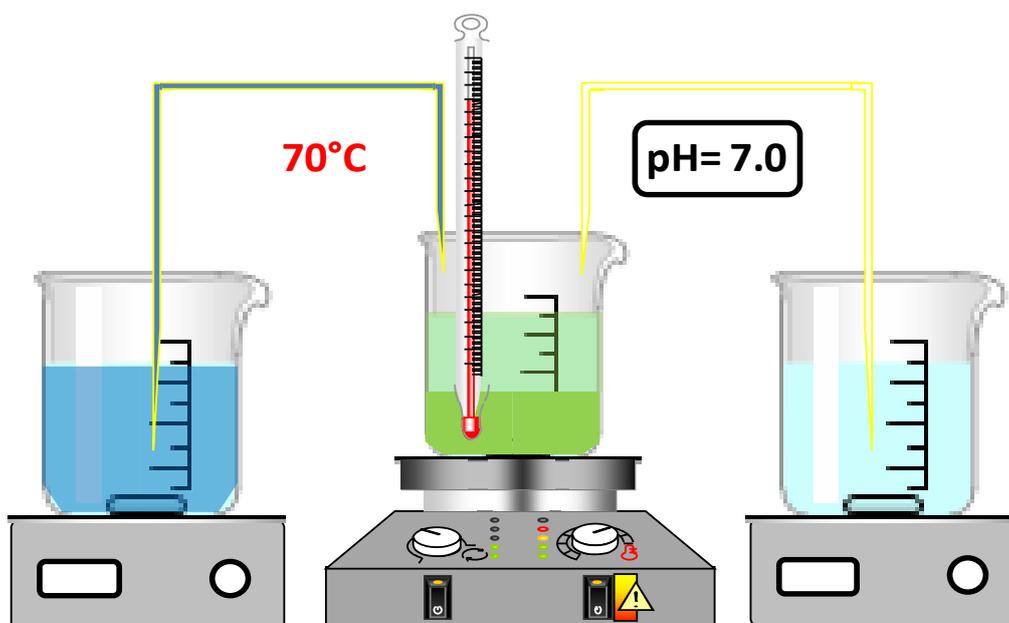


Figure 18 : Obtention de suspension

Pendant le processus de précipitation, le pH (pH=7), la température (70 °C) et le temps du vieillissement sont contrôlés. Tandis que la solution de nitrate de métal est pompée en continu, la solution de carbonate de sodium est ajoutée pour maintenir un pH constant ($\pm 0,1$ unité). La coprécipitation est arrêtée lorsque 40 ml d'une solution de nitrate de métal ont été ajoutés.

La phase de maturation consiste à laisser reposer la suspension pendant 4 heures dans le bécher tout en maintenant la température constante à 70 °C. L'étape suivante est la filtration et le lavage du précipité (Figure 19).

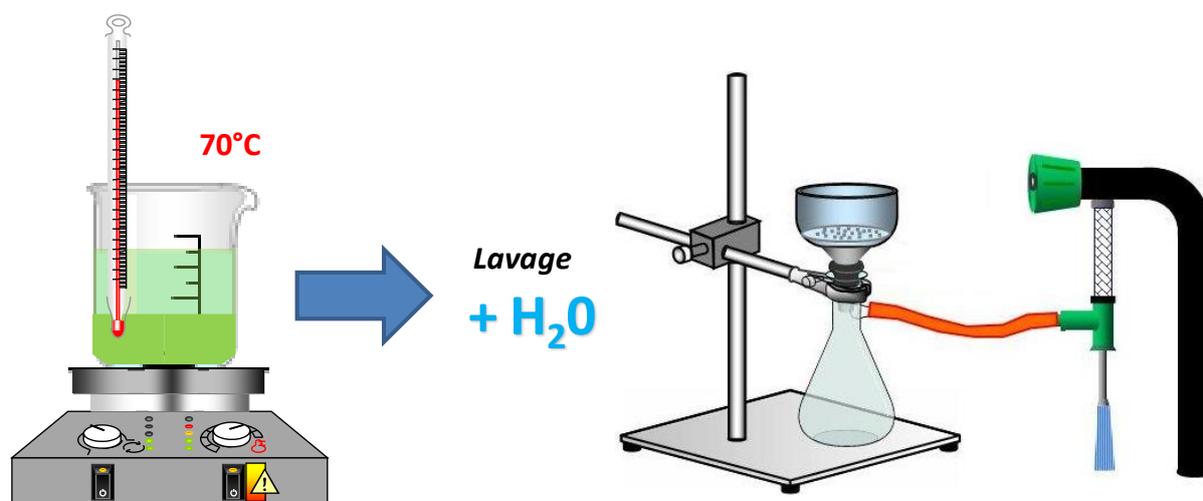


Figure 19 : Vieillissement, filtration et lavage

La suspension est filtrée grâce à un montage système de Buchner et lavée à l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer au maximum les ions sodium ainsi que l'excès de carbonate. Enfin, le séchage du précipité est effectué à l'étuve, à une température de 80 °C pendant 12 heures afin d'éliminer toute l'eau présente. Le précipité est ensuite conditionné et stocké avant de subir un traitement thermique ou des caractérisations nécessitant le catalyseur frais tel que l'analyse de thermogravimétrie (ATG).

1.2. Préparation par oxalate

La première étape de préparation des catalyseurs est identique à celle utilisée par la voie carbonate. La proportion de chaque métal reste inchangée c'est-à-dire 6/3/1 en proportion molaire. Tout d'abord, le mélange de nitrates ainsi que de l'acide oxalique (agent précipitant, 20% en excès) sont dissous dans l'éthanol absolu ^[3,4]. Ensuite, les deux solutions sont mélangées très rapidement, à température ambiante et sous agitation vigoureuse. La

suspension résultante est séparée par centrifugation grâce à un évaporateur rotatif à 50 °C (Figure 20). Enfin, le précipité est placé toute la nuit dans une étuve à 110 °C pour séchage. Finalement, comme décrit précédemment, le précipité est conditionné et stocké.

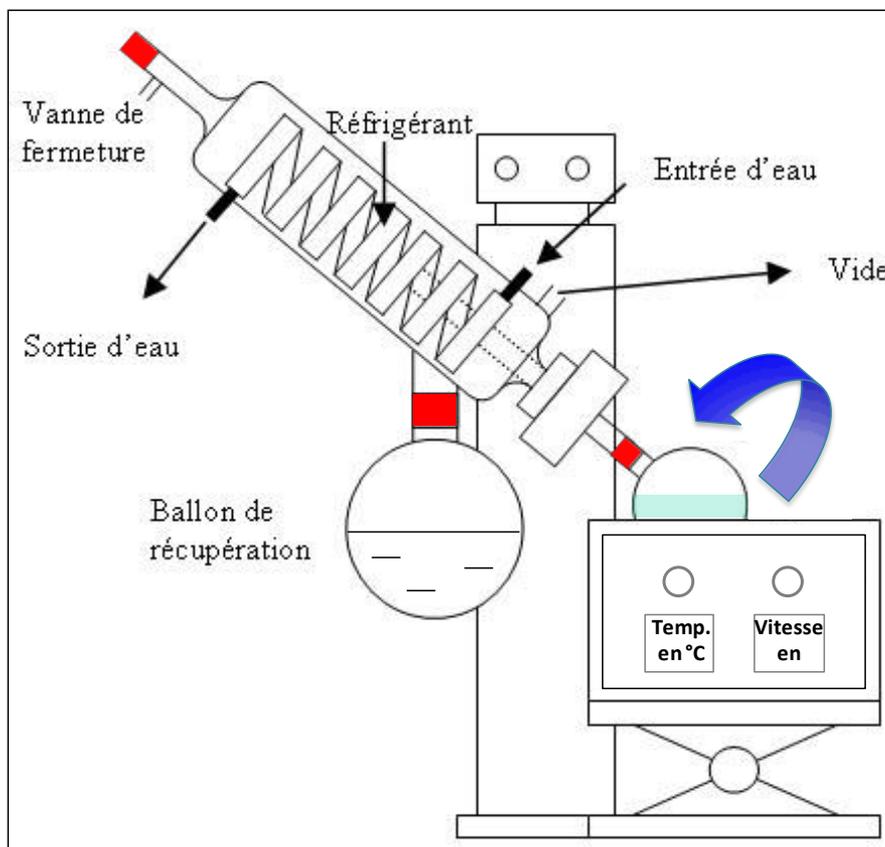


Figure 20 : Synthèse du catalyseur méthanol par l'oxalate

1.3. Etape de calcination

Une fois le séchage du catalyseur réalisé, il faut impérativement procéder à un prétraitement oxydant. Ce processus a pour but la décomposition des précurseurs métalliques (nitrates) afin d'obtenir le cuivre ainsi que tous les autres métaux sous forme d'oxyde. La calcination est réalisée à l'aide d'un réacteur en pyrex et elle dépend de paramètres tels que le débit d'air, la température du palier, la montée en température ainsi que la durée de celui-ci. Les conditions de calcinations employées pour les différents catalyseurs sont résumées grâce à la figure 21.

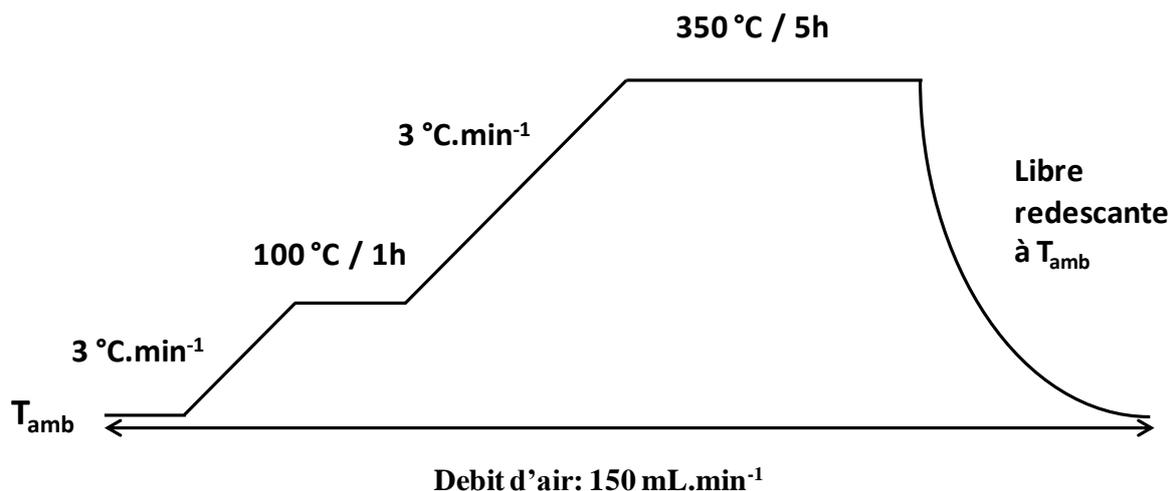


Figure 21 : Conditions appliquées lors de l'étape de calcination

1.4. Etape de réduction

La dernière étape pour obtenir un catalyseur actif pour la conversion catalytique du syngaz est celle de la réduction. Cette étape est un prétraitement dit réducteur, car elle permet le passage de la phase oxyde de cuivre en phase cuivre métallique. Le cuivre au degré d'oxydation zéro est la phase active du catalyseur. La réduction s'effectue directement sur l'unité catalytique grâce à un réacteur en acier inoxydable sous flux constant d'hydrogène pur (40 mL.min^{-1}). Le protocole de température est constitué en deux parties. Dans un premier temps, la température est fixée à 100 °C pendant une heure avec une montée de 3 °C.min^{-1} . Ensuite, la température est portée à 350 °C avec une montée de 3 °C.min^{-1} pendant 5 heures afin de finaliser la réduction.

2. Méthodes de caractérisations

2.1. Analyse élémentaire : Spectrométrie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES)

La spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique de caractérisation dite élémentaire car elle permet de remonter aux teneurs de chaque élément constituant le catalyseur analysé. Cette technique permet donc de vérifier que les teneurs réelles obtenues sont en accord avec les teneurs théoriques choisies pour la

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

synthèse du catalyseur. Elle est d'autant plus importante dans notre cas car la voie de synthèse utilisée est la coprécipitation, nécessitant des étapes de lavage et de filtration.

L'analyse ICP-AES se réalisant à l'état liquide, tous les catalyseurs ont été dissous dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0.8 mol/L. Dans le cas de la voie de synthèse oxalate, la dissolution a été complétée par un bain à ultrason. L'échantillon liquide est transformé en aérosol (composé de gouttelettes microniques) par un nébuliseur. Cet aérosol est ensuite envoyé dans une torche à plasma d'argon à une température de l'ordre de 6000 à 10000 °C. Cette dernière doit être suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, l'intensité lumineuse étant directement proportionnelle à la quantité de l'élément présente dans l'échantillon, ce qui permet une analyse quantitative. Une calibration doit donc être réalisée pour chaque élément que l'on souhaite doser.

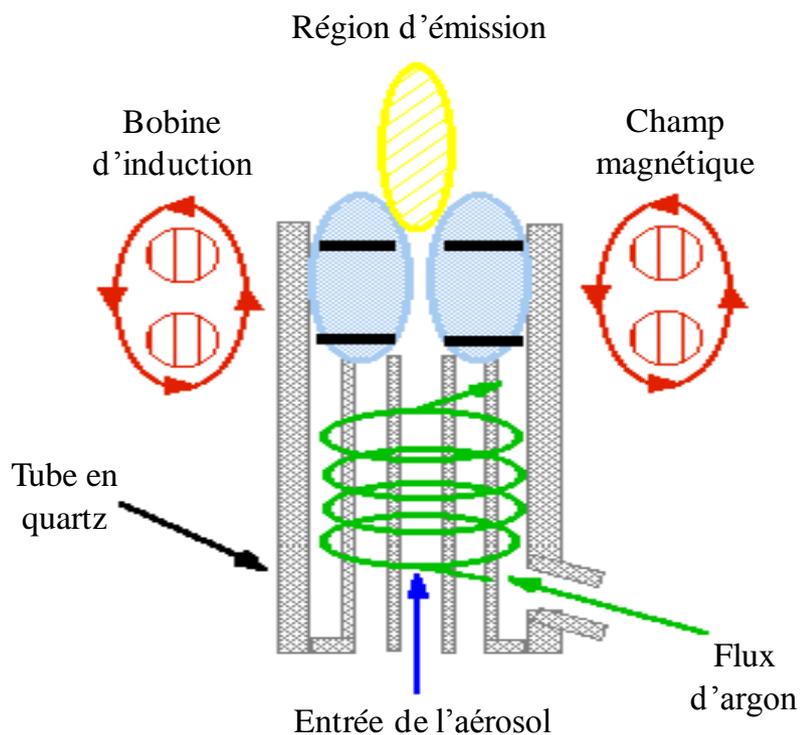


Figure 22 : Schéma d'un plasma pour une analyse ICP-AES

2.2. Analyses texturales : méthode BET et BJH

La surface spécifique (S_{BET}), correspondant à la surface de catalyseur directement disponible à l'adsorption de molécules environnantes, peut être obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption en utilisant l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) ^[5] ou V (cm^3/g) est le volume d'azote chimisorbé, P (mmHg) est la pression d'équilibre, P_0 (mmHg) est la pression de vapeur saturante, C est la constante BET caractéristique de la chaleur d'adsorption du couple adsorbat- adsorbant et V_m (cm^3/g) est le volume de la monocouche.

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été enregistrés sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les catalyseurs ont été pesés (environ 150 mg) avec une balance Mettler AG204 de précision à $\pm 10^{-4}$ g. Les mesures d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées à -196 °C par injection automatique d'azote. Le catalyseur est préalablement dégazé sous vide pendant 3 heures à 150 °C. L'isotherme est réalisé en 64 points.

$$V = \frac{V_m * C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)} \quad S_{\text{BET}} = 4.35 * V_m \quad (\text{Eq. 1})$$

Il est également possible d'établir le profil de répartition poreuse des catalyseurs en traçant l'évolution de la dérivée du volume poreux à la désorption en fonction du diamètre des pores par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) ^[6].

2.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique thermique qui consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle est également couplée à une analyse calorimétrique différentielle permettant de suivre le flux de chaleur échangé entre l'échantillon et la cellule de mesure.

Les échantillons ont été analysés à l'aide de l'instrument de la marque TA instruments (model 2960 SDT, V3.0F). La décomposition thermique du catalyseur frais a été réalisée sous flux d'air ($50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) et dans la gamme de température allant de 20 à 500 °C (rampe 3 °C. min^{-1}).

2.4. La réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet d'obtenir le profil de réduction du catalyseur en fonction de la température. Elle permet d'identifier les espèces réductibles et leur nature présentes à la surface du catalyseur. L'analyse des pics de réduction couplée à la quantité d'hydrogène consommée permet de déterminer les températures de réduction ainsi que la stœchiométrie de la réduction.

L'équipement utilisé est un Autochem II Micrometrics. L'échantillon (0.1 g) est dégazé à 120 °C pendant une heure sous argon (10 °C.min⁻¹, 50 mL.min⁻¹) et ramené à température ambiante. La réduction est réalisée sous un flux 5 vol% H₂ dans l'argon avec un débit de 50 mL.min⁻¹. La montée en température de l'ambient à 450 °C se fait avec une rampe de 6 °C.min⁻¹.

2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique de caractérisation qui permet de connaître l'arrangement des atomes dans la structure cristalline. La machine comporte trois éléments : un filament en tungstène (source d'émission d'électron), d'un étage d'accélération électrostatique et d'une anticathode de cuivre. Le rayonnement X est obtenu lorsque l'électron émit par le filament vient percuter la cathode de cuivre pour une longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K α . L'échantillon qui est mobile au cours de l'analyse va émettre à son tour un rayonnement réfléchi. Les raies émises peuvent être constructives alors un pic de diffraction sera observé ou les raies seront destructives et aucun pic ne sera observé. Ce rayonnement réfléchi obéit à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} * \sin \theta = n * \lambda \quad (\text{Eq. 2})$$

d_{hkl} = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n = ordre de réflexion (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X

Cette technique permet également de déterminer la taille des particules ou cristallites présentes à la surface du catalyseur en utilisant l'équation de Scherrer :

$$d_{hkl} = \frac{K * \lambda}{b * \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

K = Constante (~1)

b = Largueur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction

Les diffractogrammes ont été obtenus sur diffractomètre D8 Advance diffractometer (Bruker AXS) avec une source CuK α radiation ($\lambda = 1.5506 \text{ \AA}$) comme source de rayon X. L'analyse a été réalisée à température ambiante avec un angle 2θ compris entre 10 et 80° avec un pas de 0.02° et un temps d'intégration de 2s.

2.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique qui permet l'analyse de la surface de composés solides conducteurs ou isolants, massifs ou divisés. L'analyse a lieu sous ultra vide (inférieur à 10^{-8} Torr) et peut être à la fois qualitative et quantitative. Elle permet d'obtenir la composition chimique de la surface d'un matériau jusqu'à une profondeur de 10 nm, soit quelques couches atomiques. La limite de détection est de l'ordre de 0,1 % atomique dans la zone analysée. L'XPS permet de déterminer et de quantifier les différents environnements chimiques ou états d'oxydation d'un atome présent.

La technique XPS consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis sous l'effet de l'irradiation par des photons monoénergétiques. Un échantillon soumis à un faisceau de rayons X, ici de faible énergie (de l'ordre de 1500 eV maximum), libère par photoémission des électrons de cœur autour de chaque atome. Le faisceau de rayons X pénètre dans l'échantillon sur une profondeur de quelques microns. Mais du fait de la faible énergie mise en œuvre et de leur forte interaction avec la matière, les électrons émis, appelés photoélectrons, sont facilement arrêtés par la matière : ils ont un libre parcours moyen faible (de 10 \AA à 40 \AA). Seuls les électrons proches de la surface de l'échantillon ont une bonne probabilité de sortir de la matière sans choc.

Chaque photoélectron qui quitte le solide a une énergie cinétique E_C déterminée qui dépend de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison E_B de l'électron

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

dans l'orbitale atomique considérée. La relation entre les différentes énergies est régie par la loi de conservation de l'énergie donnée par :

$$h\nu = E_B + E_C + \Phi_a \quad (\text{Eq. 4})$$

E_C = Énergie cinétique du photoélectron mesurée par le détecteur

$h\nu$ = Énergie de photons incidents (dépendant de la source utilisée)

E_B = Énergie de liaison de l'électron dans le solide par rapport au niveau de Fermi

Φ_a = Travail de sortie du spectromètre (travail de sortie électronique), de l'ordre de 4 eV

Les analyses de surface ont été réalisées sur un spectromètre de XPS Axis-Ultra de Kratos (Figure 23) sur des échantillons broyés et compactés sur du scotch double face au carbone.

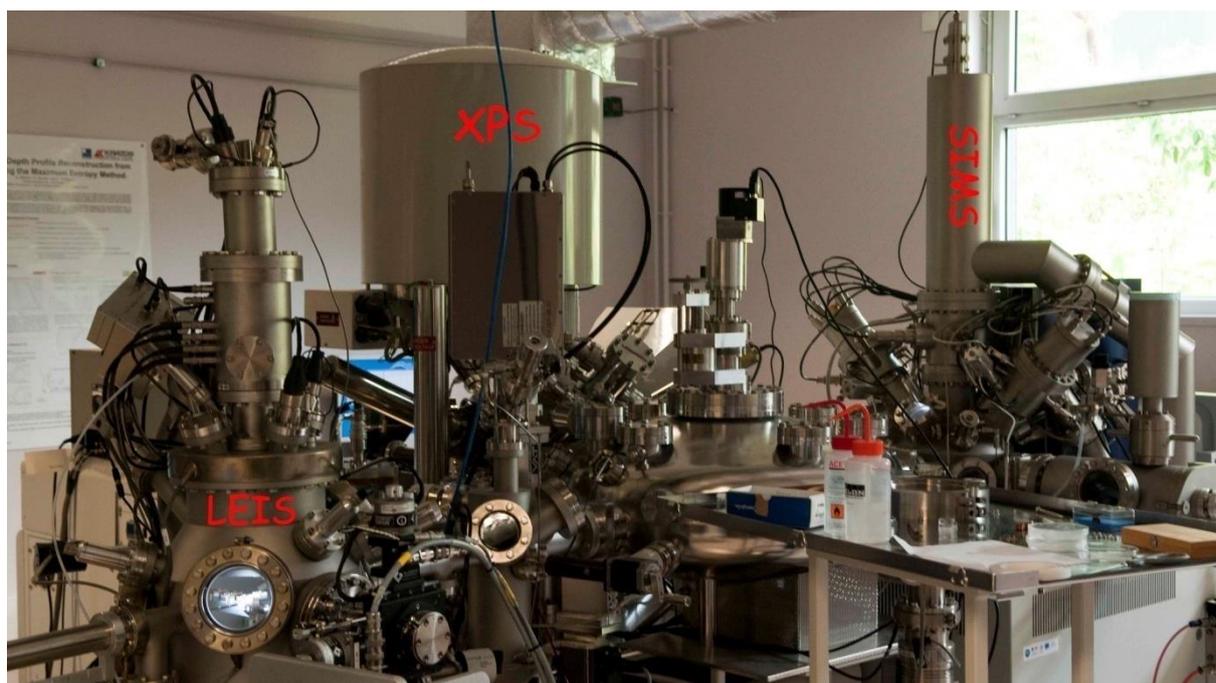


Figure 23 : Plateforme d'analyse XPS de l'UCCS

Une fois préparé le porte échantillon est transféré sans remise à l'air dans la chambre d'introduction du spectromètre où un premier vide de l'ordre de 10^{-7} Torr est obtenu. Il transite dans une chambre intermédiaire ($\sim 10^{-8}$ Torr) avant d'être introduit dans la chambre d'analyse où un vide poussé de l'ordre de 10^{-9} Torr est atteint grâce à une pompe ionique à sublimation de titane.

L'échantillon est bombardé par un rayonnement monochromatique de rayon X obtenu par excitation de la raie $AlK\alpha$ (1486,6 eV). Les électrons émis sont focalisés vers l'entrée de l'analyseur hémisphérique où un potentiel retardateur est appliqué afin qu'ils pénètrent dans l'analyseur avec une énergie de passage fixe définie à 40 eV. Dans le cas d'échantillons isolants, un compensateur de charge est utilisé afin de compenser la création de charges positives à la surface de la zone d'analyse, ce qui permet d'obtenir des spectres symétriques et peu décalés en énergie.

2.7. Spectroscopie d'absorption X (XANES/EXAFS)

La spectroscopie d'absorption de rayon X est une technique d'analyse de structure local, pouvant ainsi déterminer la structure électronique de l'élément lui-même (XANES), mais également de son voisinage locale (EXAFS), la nature de ses voisins, leurs nombres et la distance qui les séparent ^[7,8]. 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 (Figure 24). Dans le cadre de notre étude, les expériences ont été réalisées à l'ESRF de Grenoble sur la ligne Suisse-Norvégienne BM01b. Les électrons accélérés de l'anneau du synchrotron possèdent 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, afin de maîtriser la saturation des spectres. 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 du porte échantillon (anneaux métalliques creux).

Le but ultime 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 nommées 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.

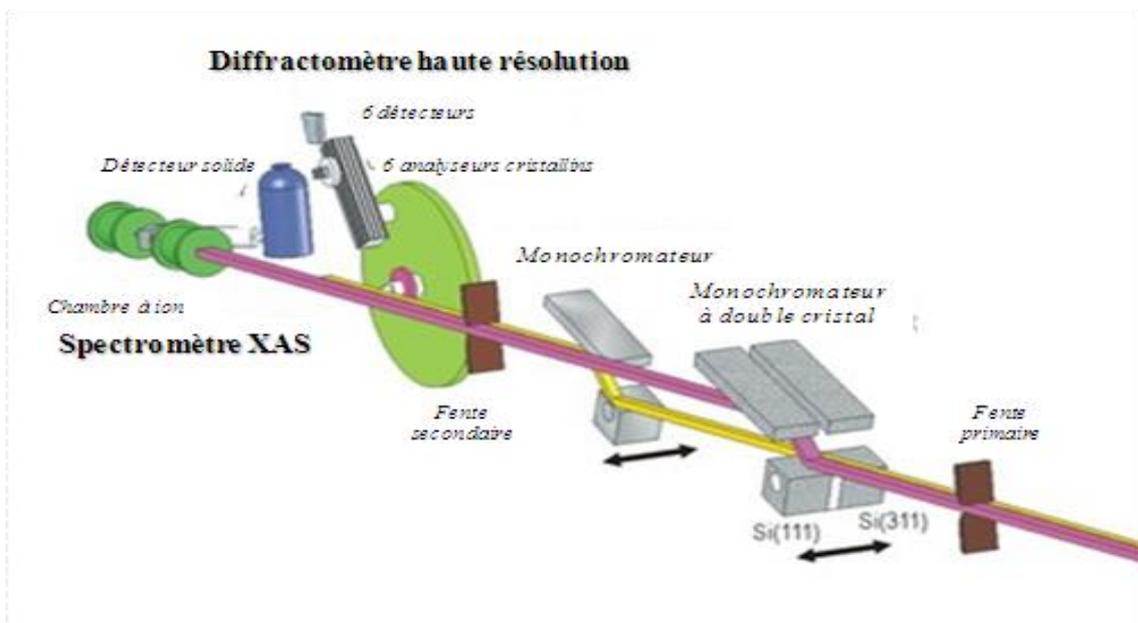


Figure 24 : Schéma du spectromètre XAS de la ligne SNBL BM01b du synchrotron de l'ESRF de Grenoble

2.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation qui permet d'obtenir des images haute résolution des échantillons étudiés en se focalisant sur l'interaction électron-matière. La surface de l'échantillon est sondée par un faisceau d'électron^[9] sous vide et ceux dans une enceinte pressurisée à quelques millibars (Figure 25).

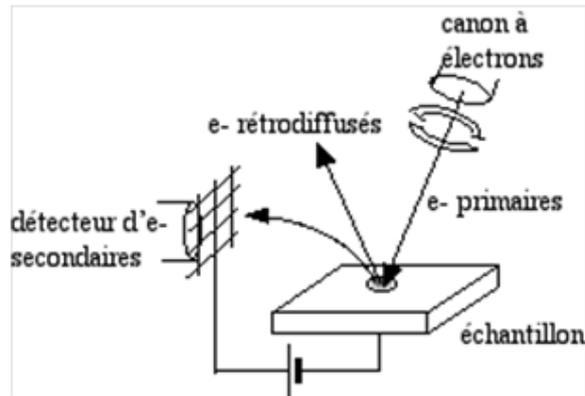


Figure 25 : Principe de fonctionnement du MEB associé à une microanalyse X

Les électrons pénètrent dans le matériau avec une pénétration plus ou moins importante en fonction de la masse des éléments présents (profondeur de pénétration plus importante pour les éléments légers). Ce faisceau d'électron induit entraîne donc un certain nombre de rayonnements diffusés tels que :

- Electrons secondaires

Un électron primaire issu du faisceau incident cède une partie de son énergie à un électron des couches électroniques provoquant une ionisation de ce dernier en l'éjectant de l'échantillon. Ces électrons secondaires possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV), ils permettent d'obtenir une bonne imagerie de la surface. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

- Electrons rétrodiffusés

Un électron rétrodiffusé est un électron obtenu lorsque le faisceau incident entre en interaction élastique (énergie cinétique de l'électron incident est égale à celle de celui qui est induit) avec les noyaux des atomes présents dans l'échantillon. Ces électrons sont réémis dans la même direction d'origine et sont très énergétiques (~30 KeV).

- Photons X ou Electrons Auger

Un photon X ou électron Auger peut être obtenu lorsque le faisceau d'électron incident avec une haute énergie interagit avec les couches les plus profondes en promouvant un électron dans un niveau d'énergie excité. Pour combler cette lacune, un électron d'une couche supérieure vient la combler. La perte d'énergie de ce dernier peut être émise sous forme de photon X ou peut être transmise à un autre électron de surface qui sera à son tour éjecté (Effet Auger).

L'émission des photons X est le principe de microanalyse électronique X (EDX). Il est donc possible d'établir une cartographie X de l'échantillon, car les photons X émis sont tous caractéristiques de l'élément excité par le faisceau. A partir de ce spectre de rayons X, il est possible d'obtenir une analyse chimique élémentaire, mais également d'observer la répartition des éléments chimique 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 des pics.

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.

2.9. DRX in-situ

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre de type D8 Advance (Bruker AXS). L'analyse a été effectuée lors d'une montée en température sous flux réducteur (3% H₂ dans le N₂, 6 °C/min). La montée en température se fait au départ par palier de 25 °C entre l'ambient et 100 °C puis par palier de 50 °C entre 100 et 800 °C. Sur chaque palier et après retour à température ambiante, un diffractogramme est enregistré pour un angle 2θ compris entre 10 et 80° avec un pas de 0.02° et un temps d'intégration de 2s.

3. Unité catalytique utilisée pour la production d'alcools supérieurs

3.1. Présentation de l'unité catalytique

Le bâti catalytique est composé par un réacteur lit fixe (OD=14.3, ID=0.8, longueur 40 cm) alimenté en CO, H₂, CO₂, N₂. De régulateurs de débit massique « Brooks » de type SLA5850 et 5850TR piloté par un régulateur 0254 4 voies permettant la régulation des flux de gaz (Figure 26)

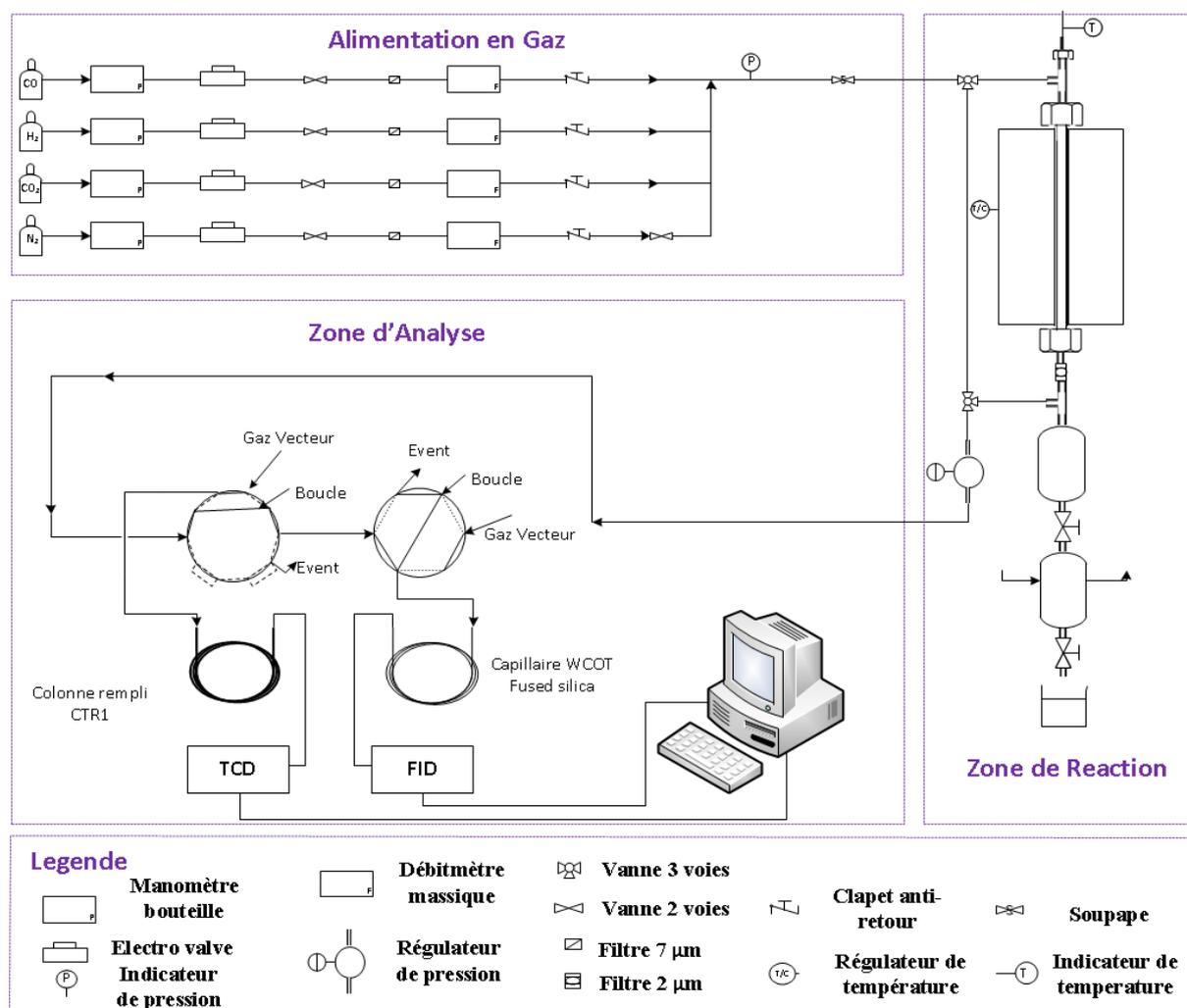


Figure 26 : Unité catalytique pour la conversion du syngaz en alcools supérieurs

Ces débitmètres sont vérifiés régulièrement afin de s'assurer de la valeur exacte du débit du gaz de synthèse lors des tests. Tous les effluents issus de la réaction sont collectés dans un condenseur. Les effluents gazeux ne sont qu'en transit et sont envoyés et analysés directement en chromatographie en phase gazeuse. Les effluents liquides, à la fin de chaque test ou à la suite de la moindre modification d'un des paramètres de réactions (température, pression ou flux gazeux), sont envoyés dans un second collecteur jouant le rôle de sas avant dépressurisation et récupération de ces derniers. Ils sont ensuite conditionnés et placés dans un réfrigérateur afin de limiter la perte par évaporation. Enfin, ils sont également analysés en chromatographie gazeuse (FID) à la fin complète du test catalytique effectué. Les réactions catalytiques sont effectuées avec une VVH de 3600, 7200 ou 14400 h⁻¹. La température est suivie à l'aide d'un thermocouple plongé dans le lit catalytique et le réacteur est chauffé grâce à un four électrique ouvrant.

3.2. Chargement du réacteur lit fixe

La quantité de catalyseur utilisée au cours de chaque test catalytique est de 1 g. la synthèse de catalyseur étant réalisée par la méthode de coprécipitation (cf. 1.1) avant chaque test, les différents catalyseurs sont tamisés pour ne garder que les particules comprises entre 50 et 150 μm . Le chargement du réacteur se fait par le bas à cause de la présence du puits thermométrique qui permet de connaître la température dans le réacteur et au niveau du catalyseur (Figure 27).

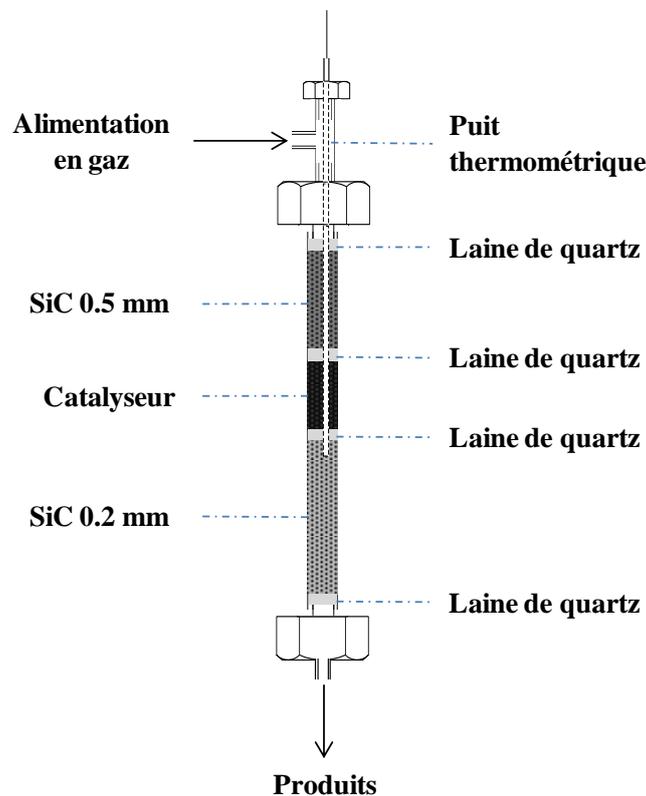


Figure 27 : Remplissage du réacteur catalytique

Le lit catalytique se compose de trois parties. Il y a deux zones de SiC, une en amont et une en aval du catalyseur afin d'avoir un bon écoulement piston de la charge réactionnelle sur l'ensemble du réacteur tout en limitant la perte de charge. Les deux niveaux de SiC et le catalyseur sont séparés par de la laine de quartz afin que le lit catalytique reste stable. Le catalyseur est placé de telle sorte qu'il se trouve dans la zone de chauffe homogène du four, le thermocouple est donc placé dans le puits thermométrique au niveau de cette zone.

3.3. Mise en condition du catalyseur avant test

Un protocole de démarrage intégrant la phase de réduction et de l'introduction du gaz de synthèse a été choisi pour les tests catalytiques. Il est constitué des étapes suivantes (Figure 28):

- La réduction
 - Mise sous flux d'hydrogène pur ($H_2 = 40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à température ambiante
 - Montée en température sous hydrogène de l'ambient à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Palier à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure
 - Montée en température jusqu'à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une rampe de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
 - Palier à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 heures
 - Diminution de la température jusqu'à $170 \text{ }^\circ\text{C}$
 - Palier à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ de 12 heures
- Mise en régime
 - Mise sous pression du réacteur avec le gaz de synthèse avec un rapport $H_2/CO = 2$, jusqu'à 20 bars.
 - Augmentation de la température jusqu'à la première température de réaction.
 - Stabilisation d'une heure avant démarrage de l'analyse chromatographique online.

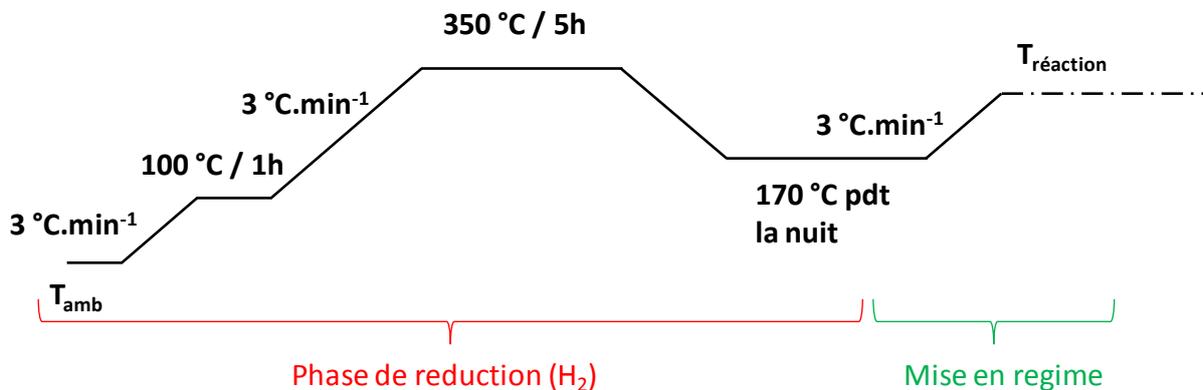


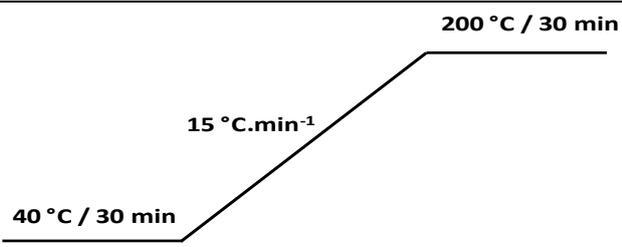
Figure 28 : Schématisation du processus de démarrage des tests catalytiques

A noter qu'aucun phénomène d'emballement thermique, très récurrent au cours de la réaction de Fischer-Tropsch avec les catalyseurs classiques, n'a été observé sauf pour les catalyseurs promus au fer. Ce problème a pu être résolu en abaissant la dernière rampe de montée en température à 0.5 °C/min.

3.4. Système analytique

Les réactifs et les produits issus de la réaction catalytique du gaz de synthèse (effluent gazeux à température ambiante) sont analysés en chromatographie gazeuse. La composition de ces effluents gazeux est déterminée en ligne à pression atmosphérique via à un système de vanne d'injection (10 voies pour le TCD et 6 voies pour le FID) vers un chromatographe Brüker GC 450. Le détecteur TCD couplé avec une colonne chromatographique dite « remplie » (CTRI d'Alltech colonne avec tamis moléculaire et polymère perméable) permet de quantifier simultanément les espèces suivantes : N₂ (étalon interne), H₂ et CO résiduel de la réaction et enfin CO₂ et CH₄ produit au cours de la réaction. Les hydrocarbures légers ainsi que certains alcools légers sont analysés également en ligne grâce à un détecteur FID couplé à une colonne capillaire WCOT fused silica. Cette colonne permet d'identifier des paraffines (C₁-C₇), des oléfines (C₂-C₇) ainsi que des alcools (C₁-C₇). Les différents paramètres opératoires sont détaillés dans le Tableau 2.

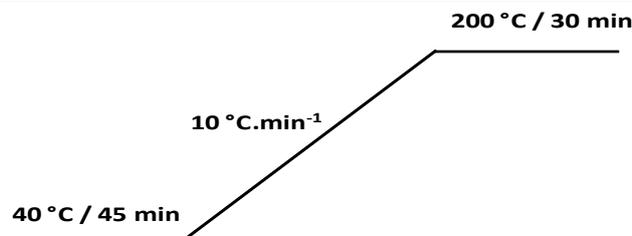
Tableau 2 : Conditions opératoires de l'analyse des effluents gazeux

Colonne	FID : WCOT Fused Silica 30M x0.53 mm TCD: CTR I column 6 x 1/4 outer & 6 x 1/8 inner
Température injecteur	50 °C
Température détecteur	FID: 270 °C TCD: 220 °C (filament: 270 °C)
Gaz vecteur	Hélium
Programme de température	 <p>Le diagramme illustre le programme de température en trois segments : une rampe initiale de 40 °C / 30 min, une rampe de chauffage à 15 °C.min⁻¹, et une rampe finale de 200 °C / 30 min.</p>

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

Pour les effluents liquides à température ambiante de la réaction, ils sont également analysés sur le même chromatographe avec le détecteur FID couplé à la colonne capillaire. Un échantillon (0.5 μL) de phase liquide est injecté à l'aide d'une seringue à travers l'injecteur. Les différents paramètres opératoires sont détaillés dans le Tableau 3. Il est important de garder en mémoire que dans notre cas précis, la réaction catalytique du gaz de synthèse n'entraîne pas de production de molécules lourdes telles que des cires ou des diesels comme il est commun d'observer pour la réaction traditionnelle Fischer-Tropsch.

Tableau 3 : Conditions opératoires de l'analyse des effluents liquides

Colonnes	FID : WCOT Fused Silica 30M x0.53 mm
Température injecteur	FID: 200 °C
Température détecteur	FID: 250 °C
Gaz vecteur	Hélium
Programme de température	

3.5. Estimation des performances catalytiques

3.5.1. Calcul de la conversion de CO

Les performances catalytiques pour la réaction Fischer-Tropsch ($\text{CO} + \text{H}_2$) sont étudiées grâce au calcul de la conversion de CO ainsi que des sélectivités des différents composés produits. La conversion de CO est basée sur le débit de CO transformé au cours de la réaction. Pour cela, à partir d'une bouteille étalon contenant un mélange gazeux de CO, H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 de valeur connue (10 % m), un étalonnage a été réalisé afin de déterminer les facteurs de réponses (K_i) ou sensibilité de la colonne, de chacun des gaz.

$$K_i = \frac{\% \text{ mol}_i}{A_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

$\% \text{ mol}_i$: pourcentage molaire du composé i contenu dans la bouteille étalon.

A_i : Aire du pic détecté par le détecteur TCD pour le composé i

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

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 29).

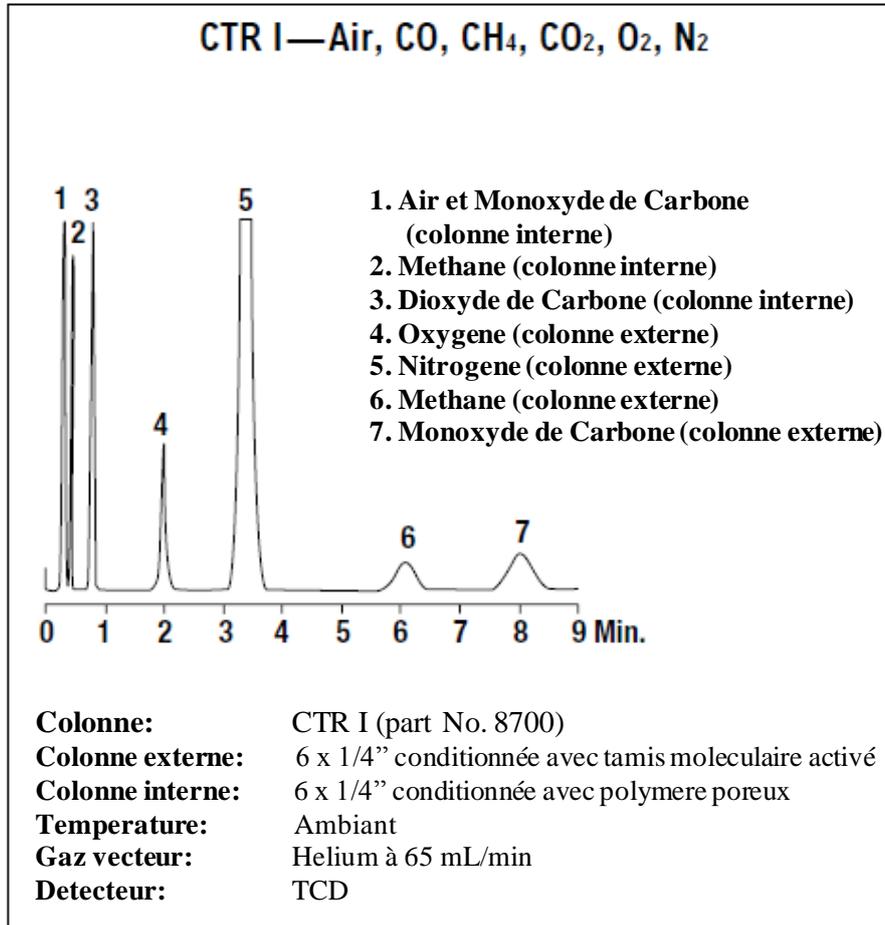


Figure 29 : Chromatogramme obtenu à partir de la colonne CTR I

Le tamis moléculaire de la colonne permet de séparer N₂, CH₄, CO et O₂. Pour calculer les débits molaires de chaque gaz, un étalon interne a été utilisé. Dans notre cas, l'azote a été choisi, car il n'entre pas en jeu au cours de la réaction. Il est introduit dans le système en mélange avec le CO (composition fixe dans la bouteille 95 % CO- 5% N₂). Le débit entrant de N₂ ($F_{N_2}^E$) sera donc le même que le débit sortant de N₂. Les débits molaires de CO (F_{CO}^S) et de CH₄ ($F_{CH_4}^S$) sont déterminés grâce à la formule suivante :

$$F_i^S = \frac{K_i}{K_{N_2}} \times \frac{A_i}{A_{N_2}} \times F_{N_2}^E \quad (\text{mol.h}^{-1}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Connaissant la valeur du flux molaire de CO en sortie du réacteur, valeur représentant la quantité de CO non convertie ainsi que celle introduite, il est donc possible de déterminer la conversion en CO de façon suivante :

$$\chi_{CO} = \left(1 - \frac{F_{CO}^S}{F_{CO}^E} \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

La section contenant le polymère poreux dans la colonne CTR I permet de séparer CH₄ et CO₂ alors que l'air + CO sont co-élués en un pic inexploitable. Le flux molaire sortant de CO₂ est donc calculé à partir du flux molaire du CH₄ celui-ci ayant déjà été quantifié. La réponse chromatographique à partir d'un mélange étalon est considérée constante sur toute la plage de concentration.

$$F_{CO_2}^S = \frac{K_{CO_2}}{K_{CH_4}} \times \frac{A_{CO_2}}{A_{CH_4}} \times F_{CH_4}^S \quad (\text{Eq. 8})$$

3.5.2. Calcul des sélectivités en hydrocarbures et en alcools

Les principaux produits identifiés par le détecteur FID sont des paraffines, des α -oléfinés et des alcools. La sélectivité en méthane peut être déterminée par la relation suivante :

$$S_{CH_4} = \left(\frac{F_{CH_4}^S}{F_{CO}^E - F_{CO}^S} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 9})$$

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 et al.* ont démontré que les facteurs de réponse par unité de carbone sont presque identiques à 10 % près pour les hydrocarbures^[10]. 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.

$$F_i^S = \left(\frac{F_{CH_4}^S}{n_{C,i}} \times \frac{A_i}{A_{CH_4}} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires

Pour quantifier les alcools présents dans la phase aqueuse, alcool allylique a été choisi pour servir d'étalon interne. De la même façon que pour les effluents gazeux, un facteur de réponse du détecteur FID et TCD pour différents alcools a été calculé. Le flux molaire des espèces en phase aqueuses a donc été déterminé de la façon suivante :

$$F_i^S = \frac{K_{i2}}{K_{allyl}} \times \frac{A_{iOH}}{A_{iallyl}} \times \frac{n_{allyl}}{t_{reaction}} \quad (\text{Eq. 11})$$

La sélectivité S_i d'un hydrocarbure et d'un alcool i sont déterminées suivant la même équation (Eq.9) permettant de déterminer la sélectivité en méthane.

3.6. Evaluation du bilan carbone

Le bilan carbone correspond au bilan entre le flux de atome carbone entrant dans le réacteur et celui mesuré en sortie de celui-ci. Le calcul se fait donc à partir de la composition et du débit molaire de chaque effluent (gaz non condensable et phase liquide).

$$\Delta_C = \left(\frac{F_{CO}^S + F_{CO_2}^S + F_{CH_4}^S + F_{gaz}^S + F_{Liq}^S}{F_{CO}^E} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Conclusions

Ce chapitre a donc abordé les différentes étapes que constitue le protocole de préparation des catalyseurs. Une large description des différents procédés techniques relatifs aux multiples caractérisations a également été établie afin d'obtenir des informations texturales et structurales de nos catalyseurs. Enfin, nous avons présenté de façon détaillée le procédé catalytique utilisé ainsi que les différents paramètres qui permettent de quantifier les performances catalytiques.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons les principaux résultats issus de nos travaux et les interprétations que nous en avons faites. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats relatifs aux différentes voies de synthèses utilisées pour préparer les catalyseurs de référence. Nous aborderons ensuite, l'étude de la promotion d'un catalyseur de référence par des atomes alcalins ou de métaux de transitions sur la production d'alcools supérieurs (C_2 à C_6). Enfin, nous présenterons les résultats obtenus après avoir augmenté le taux de promotion du promoteur ayant présenté les meilleurs résultats dans le chapitre précédent.

Référence Bibliographique

- [1]. C. Balthes, S Vukojevic, F. Schuth, *J. Catal.*, 258, (2008), 334-344
- [2]. J. L. Li, T. Inui, *Appl. Catal., A*, 137, (1996) 105-117
- [3]. Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, *Appl. Catal., A*, 158, (1997), 105-120
- [4]. J. P. Shen, C.S. Song, *Catal. Today*, 77, (2002) 89-98.
- [5]. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, (1938), 309
- [6]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73, (1951), 373
- [7]. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahuzier, « Chimie analytique-3- Méthodes spectrales et analyse organiques », Ed. Masson (1993)
- [8]. J. L. Martin, A. George “Caractérisation expérimentale des matériaux II- Analyse par rayons X électrons et neutrons » Presse Polytechniques et Universités Romandes (1998)
- [9]. J. P. Eberhaue, « Analyse Structurale et Chimique des Matériaux », Ed. Dunod (1989)
- [10]. J. Slemr, F. Slemr, H. D’Souza, R. Partridge, *J. Chromat. A*, 1061, (2004), 75-84

CHAPITRE III

ETUDE DES VOIES DE SYNTHESES DU CATALYSEUR DE REFERENCE

Table des Matières : Chapitre III

Introduction	91
1. Décomposition thermique.....	91
2. Analyse texturale	95
3. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme oxyde	97
3.1. Analyse des catalyseurs massiques.....	97
3.2. Analyse de surface	102
4. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme réduite	106
4.1. Analyse in-situ	106
4.2. Réduction par température programmée	108
4.3. Analyse de surface	110
5. Comportement catalytique des catalyseurs de référence	113
Conclusions	116
Référence Bibliographique.....	119

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs dit de référence pour la synthèse du méthanol. Il s'agit d'un catalyseur constitué de trois métaux, le cuivre, le zinc et l'aluminium. Afin de mettre en évidence le lien qu'il peut y avoir entre les méthodes de préparation et la réactivité catalytique, les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs à différents stades de leur élaboration sont indispensables. Le cuivre, élément actif dans la réaction Fischer-Tropsch ($\text{CO} + \text{H}_2$) pour la production du méthanol, sera étudié depuis sa forme précurseur jusqu'à sa forme métallique en passant par sa ou ses formes oxydes.

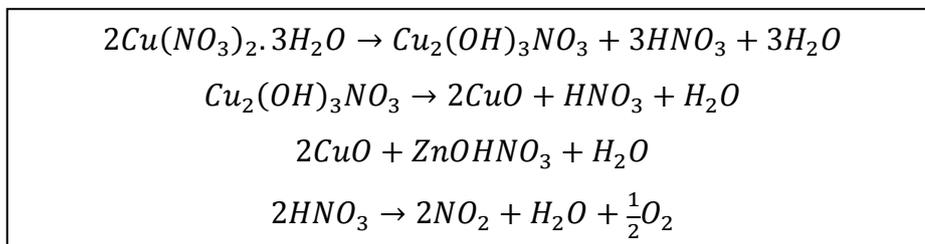
Ces travaux ont été menés par comparaison des voies de synthèse dite voie « carbonate » ou voie « oxalate ». Nous tenterons donc dans ce chapitre de déterminer la nature des espèces oxydées présentes sur les catalyseurs, leurs distributions mais également leurs dispersions au sein des matériaux, tant en surface qu'au cœur même du solide. Puis nous procéderons de façon identique pour l'étude de nos catalyseurs en phase réduite. La compréhension des catalyseurs en phase oxyde et en phase réduite établie dans ce chapitre est capitale pour la suite de l'étude.

1. Décomposition thermique

La décomposition du nitrate et de l'oxalate a été réalisée sous flux d'air ($50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) avec 50 mg de catalyseur suivant une montée en température de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Le catalyseur est préalablement séché dans le réacteur tubulaire de calcination sous flux d'air à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 3 heures. Pour les deux voies de préparation, cette décomposition a été suivie par ATG comme le montrent les figures 30 et 31.

Dans le cas de la voie dite « voie carbonate », la variation de la perte de poids est caractérisée par des pics de flux de chaleur pointant vers le bas (flux de chaleur endothermique) dans une gamme de températures comprise entre 40 et $350 \text{ }^\circ\text{C}$. La décomposition endothermique des précurseurs de cuivre et de zinc s'effectue dans un premier temps entre 40 et $120 \text{ }^\circ\text{C}$, par la désorption de molécules d'eau restantes dans les pores du catalyseur. Puis, la décomposition du nitrate se traduit par un pic également endothermique à $225 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, lorsque ces résultats sont confrontés avec la littérature ^[1-3], différents auteurs mettent en avant le fait que la décomposition d'un précurseur de nitrate entraîne la présence de trois pics. D'après les auteurs ^[1-3], la décomposition d'un précurseur de nitrate se

caractérise bien par un premier pic à environ 100 °C pour l'eau, mais également par deux pics à plus haute température. L'un à environ 200 °C correspondant à la décomposition d'un hydroxynitrate en acide nitrique et l'autre à environ 250 °C à la décomposition de l'acide nitrique en dioxyde d'azote.



Equation 1.1 : Mode de décomposition des nitrates ^{[2][3]}

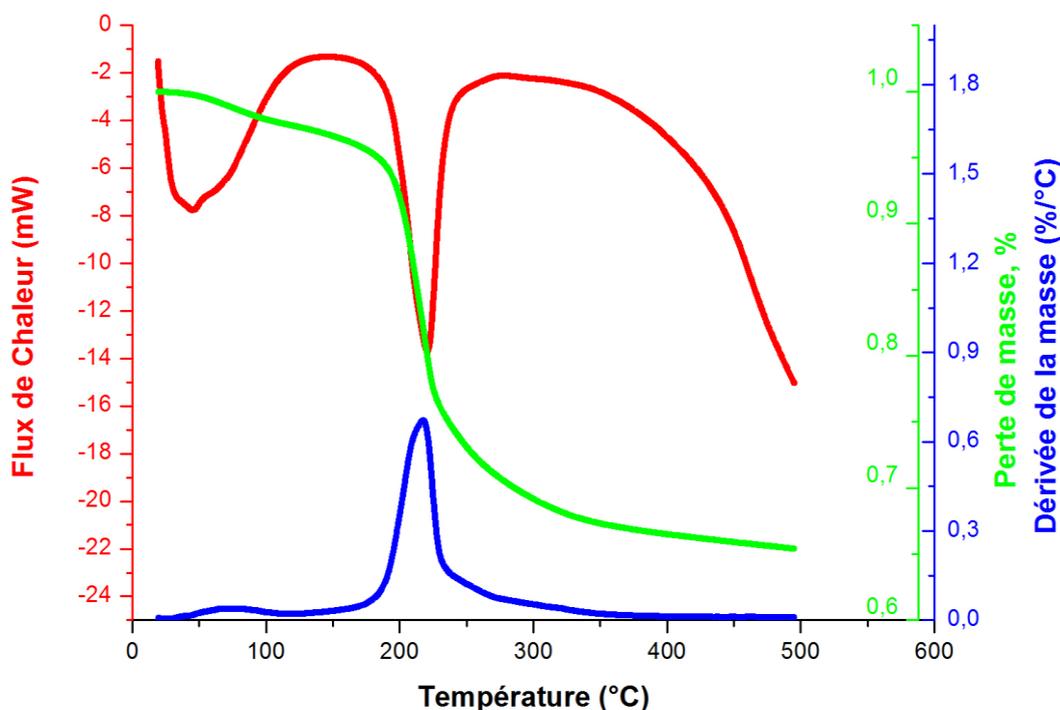


Figure 30 : Analyse ATG du catalyseur de référence par voie carbonate

A la lumière de ceci, une déconvolution de la courbe de dérivée de la perte de masse a été réalisée afin de voir si un second pic n'était pas masqué. Cette déconvolution (Figure 31) a bien permis de mettre en évidence la présence de trois pics. Le premier pic (courbe bleu cyan) est attribuable à l'eau résiduelle. Le deuxième (courbe grise) correspondant donc la décomposition de $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2$ en du NO_3 à 213 °C et le troisième pic (courbe rose) à 234 °C correspondant à la décomposition de l'acide nitrique en oxygène et NO_2 .

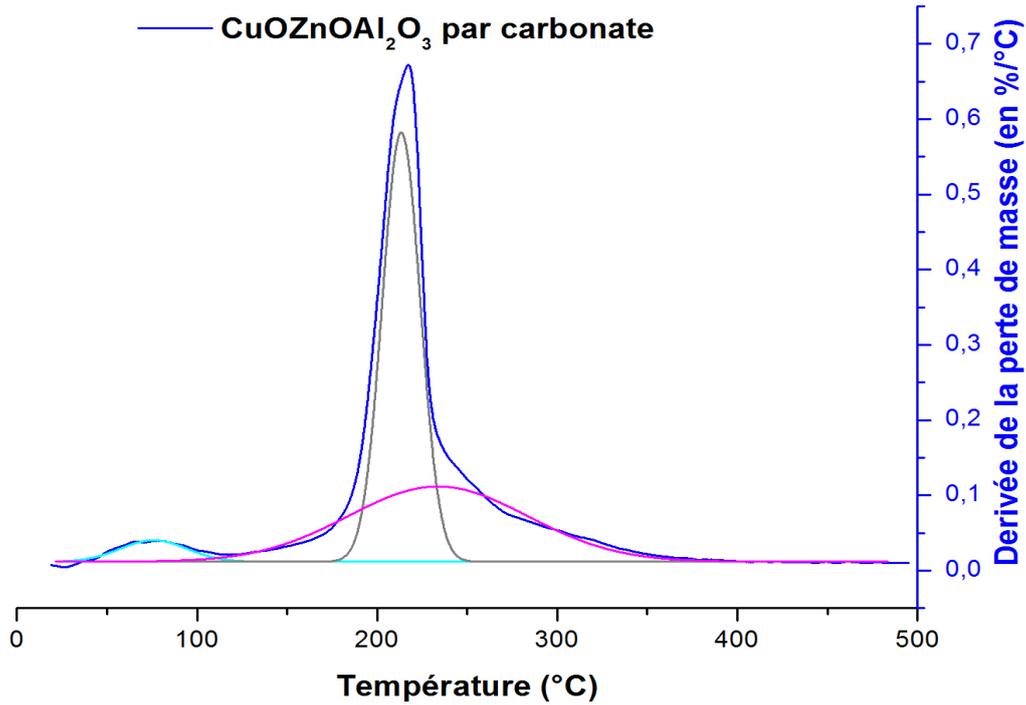
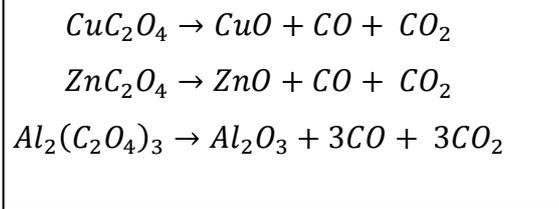


Figure 31 : Déconvolution de la dérivée de la perte de masse de la voie carbonate

Dans le cas de la voie dite « oxalate » (Figure 32), le profil de la courbe du flux de chaleur est différent de celui de la voie carbonate puisque la décomposition présente à la fois un pic endothermique à 75 °C et des pics exothermiques observés 160 °C et 323 °C. Le pic présent à 75 °C correspond à la désorption de l'eau résiduelle de surface. Les pics exothermiques observés à 160 et 323 °C correspondent à la décomposition de l'oxalate.



Equation 1.2 : Mode de décomposition des oxalates ^[5]

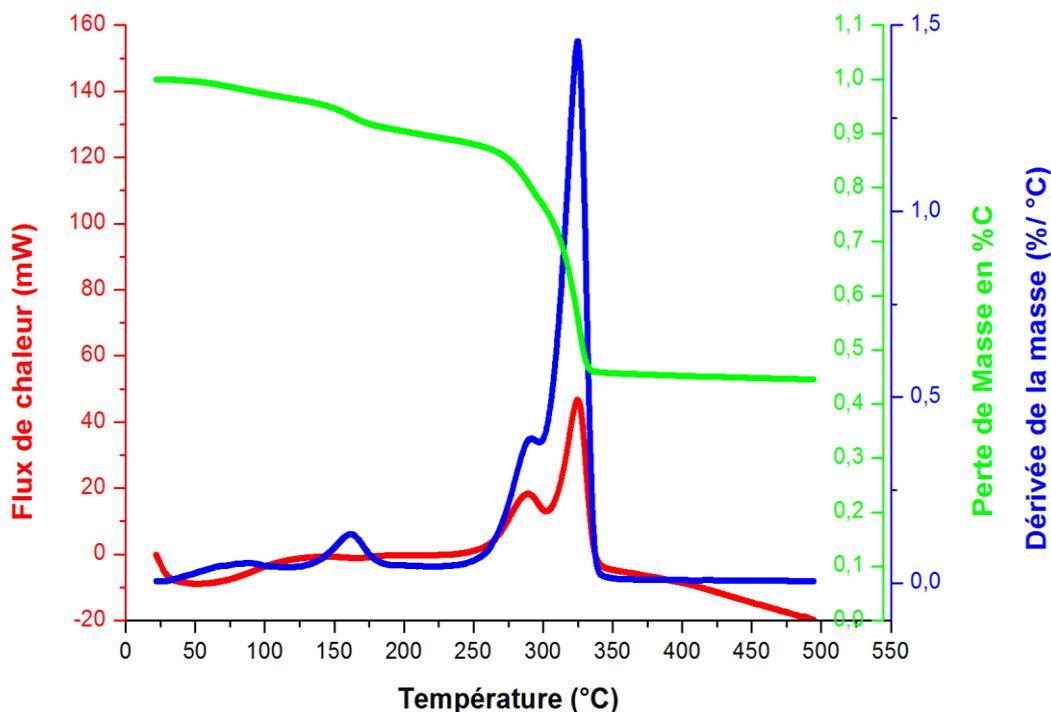


Figure 32 : Analyse ATG du catalyseur de référence par voie oxalate

En effet, dans la littérature, certains auteurs ^[4-6] expliquent que lors de la préparation de catalyseurs par cette voie oxalate, après précipitation, il n'est possible d'obtenir que deux phases, une phase $\alpha\text{-ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et une phase $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Lors de la décomposition de ces précurseurs, le rapport entre Cu/Zn peut engendrer une analyse ATG différente. Dans le cas où le rapport Cu/Zn est égal à deux, un seul pic est observé à environ 320 °C correspondant à la décomposition de la phase CuC_2O_4 . Si le rapport Cu/Zn est plus proche de un, alors deux pics sont observés à environ 150 et 360 °C respectivement attribués à la désorption de l'eau résiduelle et de la phase ZnC_2O_4 ^[6]. Dans notre analyse ATG, nous pouvons donc attribuer le pic observé à 323 °C à la décomposition du CuC_2O_4 . Le petit pic observé à 160 °C peut être attribué à la désorption de molécule d'eau issue de la phase $\alpha\text{-ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En effet, d'après les travaux de Sun ^[6] *et al.* lors de la précipitation du catalyseur une quantité de zinc et de cuivre peut former une solution solide et entraîner une substitution isomorphique. L'isomorphisme est la faculté de certains composés différents de cristalliser avec des mailles de même symétrie et dont les paramètres sont proches, ce qui leur permet de former des cristaux mixtes. Au cours de ses travaux, Klier ^[7] a démontré qu'après calcination, l'oxyde de zinc pouvait prendre deux formes différentes (hexagonale ou prismatique). La phase hydroxynitrate étant la phase majoritaire, il pense qu'elle joue le rôle de germe de cristallisation de l'oxyde de zinc en favorisant l'établissement de plaquette

hexagonale au dépens de la forme prismatique. En ce qui concerne la phase d'oxyde de cuivre celle-ci se présente sous une structure « plan carrée ». De plus lorsque l'on s'intéresse au rayon ionique du cuivre (rayon ionique tétraédrique 0.57 Å ou octaédrique 0.73 Å) et du zinc rayon ionique tétraédrique 0.60 Å ou octaédrique 0.74 Å)^[8], on s'aperçoit donc que les deux métaux peuvent bien se substituer.

Après ces analyses thermiques de nos catalyseurs de référence coprécipités, nous avons décidé de les calciner à 350 °C pour obtenir les catalyseurs sous leurs phases oxydes. En effet, pour les deux voies de synthèse, les précurseurs sont totalement décomposés en phase oxyde à 350 °C. De plus, Baltes *et al.*^[9], au cours de leurs travaux, ont procédé à une étude sur l'influence de la température de calcination sur l'activité catalytique du catalyseur de référence. Cette étude leur a permis de montrer que l'activité du catalyseur de référence augmentait lorsque la température de calcination augmentait, jusqu'à atteindre un maximum à 350 °C. Ils se sont aperçus qu'au-delà de cette température l'activité catalytique chutait très rapidement.

2. Analyse texturale

Les analyses d'adsorption d'azote ont été réalisées afin d'étudier la texture des catalyseurs. Les surfaces BET et la distribution de tailles de particules sont présentées dans le Tableau 4. Les hystérésis (Figure 33) obtenues par adsorption-désorption d'azote à 77 K présentent des profils différents et semblent attester d'une texture différente entre les deux catalyseurs. En effet, l'hystérésis associée à la voie oxalate est caractéristique d'un matériau constitué d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles de pores de forme tubulaire. L'hystérésis obtenue pour la voie carbonate est plus caractéristique d'un matériau également fait d'agrégats, mais conduisant à une distribution de tailles de pores hétérogène, « en fente » (empilement non parallèle). Cette différence de profil se matérialise par une légère différence de la valeur de surface BET, avec une valeur de $\sim 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la voie carbonate et $\sim 70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la voie oxalate (Tableau 4). Ces valeurs sont en accord avec celle obtenue au cours d'autres études sur le même type de catalyseur et préparés par les mêmes voies de synthèse^[4,10,11].

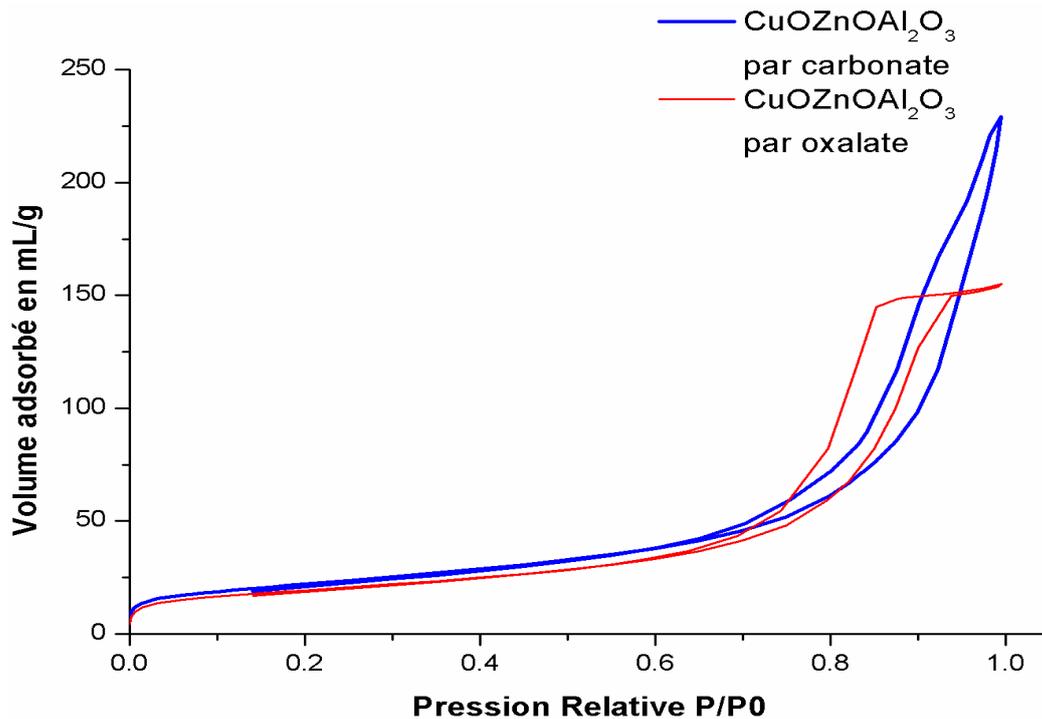


Figure 33 : Comparaison des isothermes d'azote entre les voies de synthèse (BET)

La différence de profil des deux catalyseurs de référence est également observée à travers les courbes BJH (Figure 34).

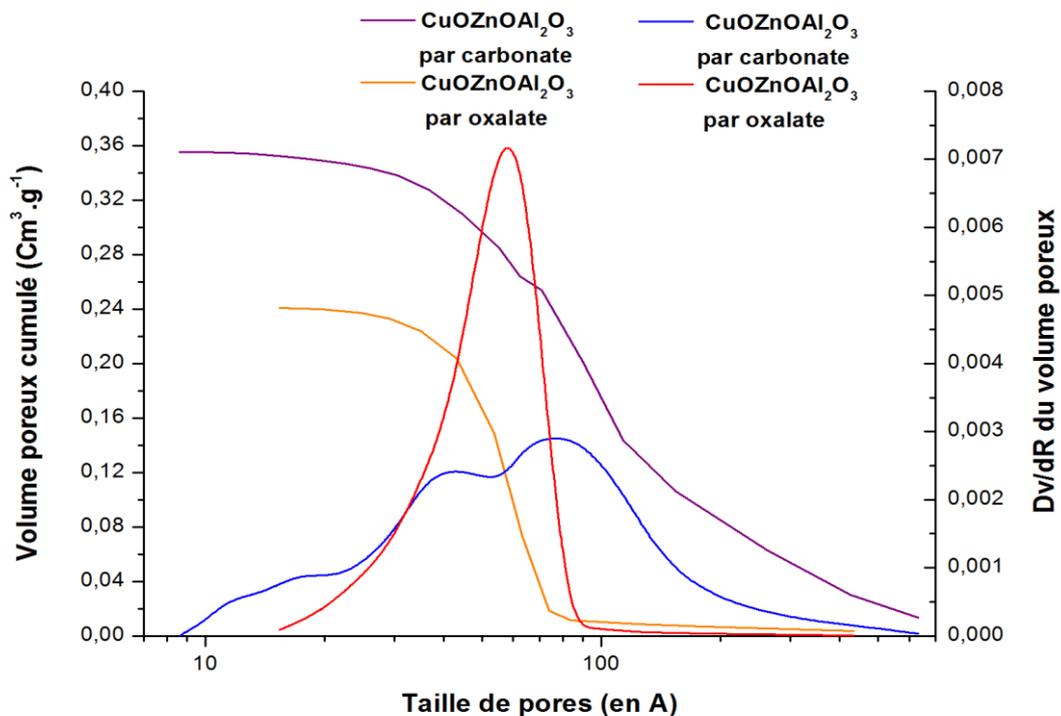


Figure 34 : Evolution du diamètre de pore et du volume de poreux moyen BJH

Pour la voie oxalate, il est possible d'observer une distribution homogène de tailles de pores avec une taille moyenne 11 nm et un volume poreux de $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. En revanche pour la voie carbonate, la distribution de tailles de pores est beaucoup plus hétérogène avec la probable existence de deux « familles de pores » et un volume de pore plus important.

Tableau 4 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)

Catalyseurs	BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre de pore moyen (nm)
CuOZnOAl₂O₃ par carbonate	79.2	0.36	14
CuOZnOAl₂O₃ par oxalate	69.2	0.24	11

Ces analyses texturales nous ont permis de mettre en évidence une différence texturale entre les deux catalyseurs. En effet, en dépit d'une surface BET du même ordre de grandeur, on observe une différence au niveau du volume poreux et du diamètre de pores. Le même catalyseur préparé dans les mêmes proportions mais avec des réactifs différents, calcinés dans les mêmes conditions conduit donc à une différence texturale importante.

3. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme oxyde

La nature des phases oxydes présentes au sein des catalyseurs 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 traitements thermiques.

3.1. Analyse des catalyseurs massiques

La diffraction des rayons X est la technique la plus adaptée pour identification de la nature des phases présentes dans les matériaux. La figure suivante (Figure 35) présente les diffractogrammes des catalyseurs CuOZnOAl₂O₃ de référence par voie carbonate et voie

oxalate, après calcination à 350°C sous air. L'analyse DRX, nous montre donc que nos catalyseurs calcinés sont principalement constitués des phases suivantes :

- phase d'oxyde de cuivre (CuO) ténorite ^[12] avec des raies de diffraction à $2\theta = 32.5^\circ ; 35.5^\circ ; 38.7^\circ ; 48.7^\circ ; 58.3^\circ ; 61.5^\circ ; 67.9^\circ$
- phase d'oxyde de zinc (ZnO) zincite ^[12] avec des raies de diffraction à $2\theta = 31.8^\circ ; 36.3^\circ ; 47.7^\circ ; 62.9^\circ$.

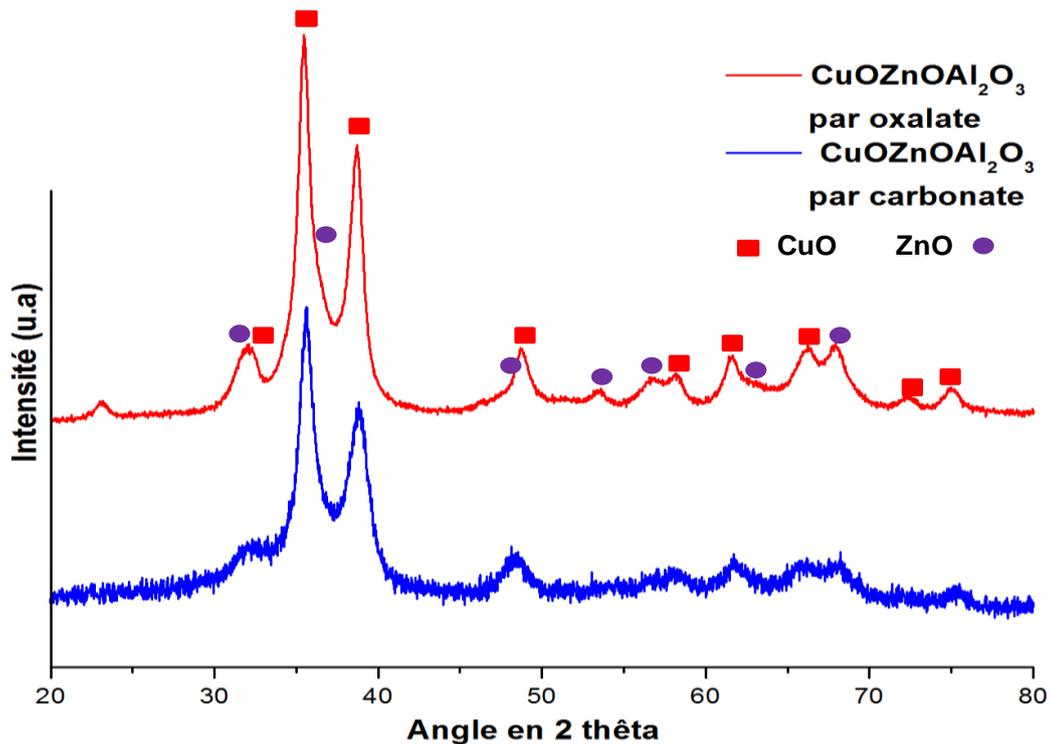


Figure 35 : Profil DRX du catalyseur de référence par voie carbonate et voie oxalate

Il est intéressant de remarquer qu'aucun pic n'est attribuable à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et ce malgré une teneur de 10 % ce qui suggère que l'oxyde d'aluminium est probablement présent sous forme amorphe ^[9,12-14]. En effet, Porta ^[12] *et al.* au cours de leur étude sur les catalyseurs mixtes $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ont fait les mêmes constations. Au cours de leurs travaux, ils ont étudié de nombreux catalyseurs à base de cuivre, zinc et aluminium en faisant varier les teneurs des différents métaux. Pour les catalyseurs ne contenant pas d'aluminium, ils ne présentaient pas de phase amorphe. Mais dès que de l'aluminium était introduit une phase amorphe apparaissait. Cependant, aucune phase d'aluminium n'était observable. Des phases spinelles CuAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4 ont pu être observées uniquement lorsque la teneur en aluminium était de l'ordre de 60 %.

Le profil général de ces deux catalyseurs est très similaire. Malgré l'identification des mêmes phases sur les deux catalyseurs, nous pouvons observer une meilleure résolution et intensité pour le catalyseur synthétisé par la voie oxalate. De plus, le fait que les raies de diffraction de ZnO soient à peine visibles et pratiquement confondues avec celles appartenant à CuO et qu'elles soient légèrement mais systématiquement décalées vers des valeurs supérieures par rapport à celles attendues pour ZnO pur, semble confirmer l'établissement d'une solution solide et l'incorporation possible de Cu^{2+} dans la structure de ZnO [12-15]. Ketchik *et al.* [16] ont cherché à déterminer la quantité de cuivre maximum qui pouvait être introduite dans la structure de l'oxyde de zinc. Ils ont réussi à démontrer qu'environ 10 % en mole de cuivre pouvaient venir substituer du zinc.

La diffraction des rayons X a permis également de déterminer la taille des cristallites en utilisant la loi de Debye-Scherrer [17] (cf. chapitre 2). La taille des cristallites CuO a été estimée à partir de l'élargissement des pics correspondant au plan de la réflexion [(111) + (200)] pour CuO situé à l'angle $2\theta = 38.7$ [18,19]. En ce qui concerne l'oxyde de zinc, il n'a pas été possible de déterminer la taille de cristallite à cause de la faible intensité et la concomitance de la plupart des raies de diffraction avec celle de la phase CuO.

Les valeurs des tailles de cristallites sont répertoriées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Taille des cristallites CuO pour les deux catalyseurs de référence

Catalyseurs	$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ par carbonate	$\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$ par oxalate
Taille de cristallite CuO en nm	6	8

La DRX a permis de mettre en évidence une taille de cristallite CuO plus petite pour la voie carbonate, soit 6 nm (Tableau 5). Il semble donc que la voie carbonate amène à la création d'une phase amorphe entraînant une meilleure dispersion du cuivre en surface.

Nous avons complété l'étude de ces catalyseurs par des analyses XAS (XANES et EXAFS) 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 K du cuivre, c'est-à-dire 8979 eV (cf. chapitre 2).

Pour déterminer la valence et la géométrie de coordination du cuivre dans ces catalyseurs, le spectre XANES de la bande K du Cu a été comparé à celui de CuO et Cu₂O pour lesquels les états d'oxydation et la distribution des sites de cuivre sont connus. En général, la position et la forme des différents éléments de la structure sont essentiellement influencées par la charge effective des espèces absorbantes, la géométrie de coordination, et la charge formelle. Les spectres XANES de référence du cuivre (Cu₂O et CuO) et les différents catalyseurs CuOZnOAl₂O₃ sont présentés dans la figure 36.

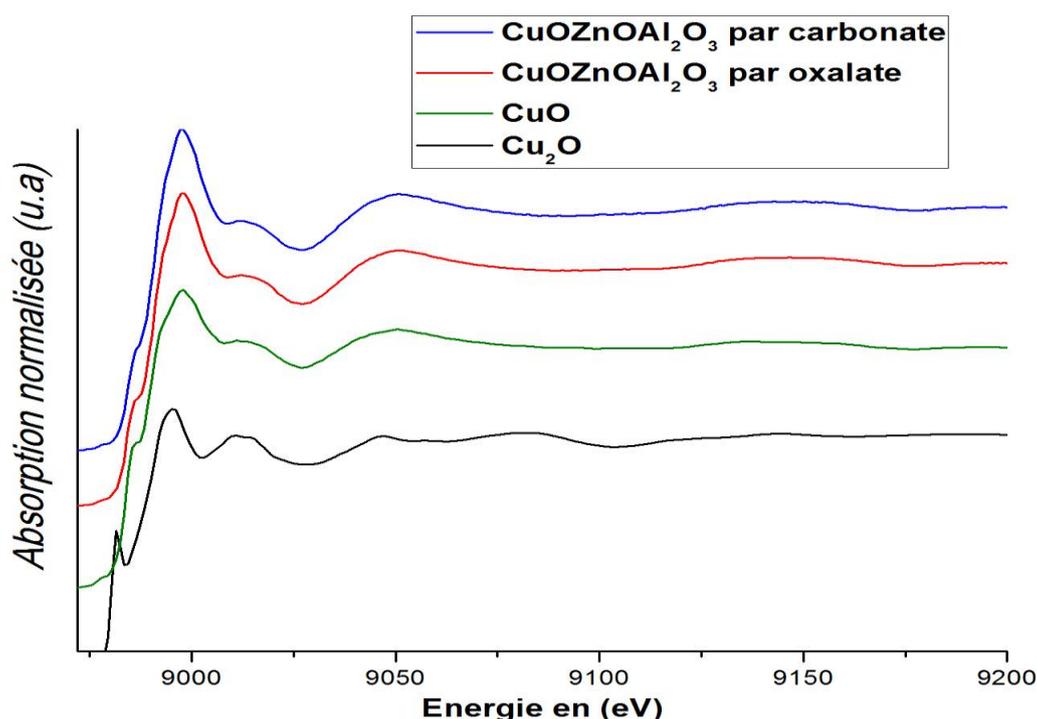


Figure 36 : XANES des catalyseurs de référence et oxydes du cuivre massique

La courbe XANES de la référence Cu₂O présente une bande d'adsorption bien définie (premier point d'inflexion) à 8979.4 eV. Dans le cas du CuO, le spectre montre une intense bande d'adsorption à 8983,7 eV qui est attribuée à une transition électronique de la couche 1s à la couche 4p, d'un octaèdre ou un tétraèdre déformé pour ion Cu²⁺ [20,21]. Ces valeurs sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature [21,23]. Nos deux catalyseurs présentent également une bande d'énergie d'adsorption dans la même région que celle de CuO, c'est-à-dire 8984 et 8984.2 eV, respectivement pour la voie oxalate et la voie carbonate. Cependant, la pente des deux courbes est plus faible que dans le cas du CuO ce qui conduit au déplacement du point d'inflexion des deux catalyseurs. Les déplacements du point d'inflexion peuvent être dus à la faible intensité du pic situé à 8985 eV et qui suggérerait quelques changements dans l'environnement chimique autour des espèces Cu²⁺ dans nos échantillons.

Chapitre III : Etude des voies de synthèses du catalyseur de référence

Pour Meitzner et Iglesia ^[22], ce déplacement s'explique par une distorsion des sites Cu^{2+} vers une géométrie tétraédrique due à la dissolution d'une partie du Cu dans les mailles de ZnO, générant une solution solide.

Pour être sûr que nos catalyseurs étaient bien constitués de CuO pur et pas d'un mélange de phases CuO/Cu₂O, nous avons réalisé une décomposition spectrale pour chacun des solides, dans le but d'attribuer la contribution des espèces au sein des solides synthétisés, et ceci à l'aide des logiciels IFFEFIT et ATHENA (Figure 36).

Tableau 6 : Décomposition spectrale des catalyseurs de référence

Catalyseurs	Cuivre (%)				R-Factor
	CuO	Cu ₂ O	Cu ²⁺	Cu ⁺	
CuOZnOAl ₂ O ₃ par carbonate	100	0	100	0	0.013
CuOZnOAl ₂ O ₃ par oxalate	100	0	100	0	0.015

Le « R-Factor » donné dans ce tableau 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 les matériaux catalytiques montre la présence unique de cation Cu^{2+} . Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX qui ne montraient pas la présence de la phase Cu₂O.

Nous avons poursuivi notre étude par des analyses des modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs afin d'essayer d'obtenir des informations sur l'environnement proche des atomes de cuivre. A nouveau, lorsque les deux matériaux sont comparés aux références, la présence de la phase Cu₂O n'est pas mise en évidence (Figure 37). Dans la littérature ^[24,25] pour l'analyse EXAFS du CuO, trois pics sont caractéristiques : à 1.5Å le pic correspond à une liaison Cu-O ; à 2.5Å et 3.31Å les pics correspondent à des liaisons Cu-Cu. La figure 37 montre bien la présence de ces trois pics caractéristiques.

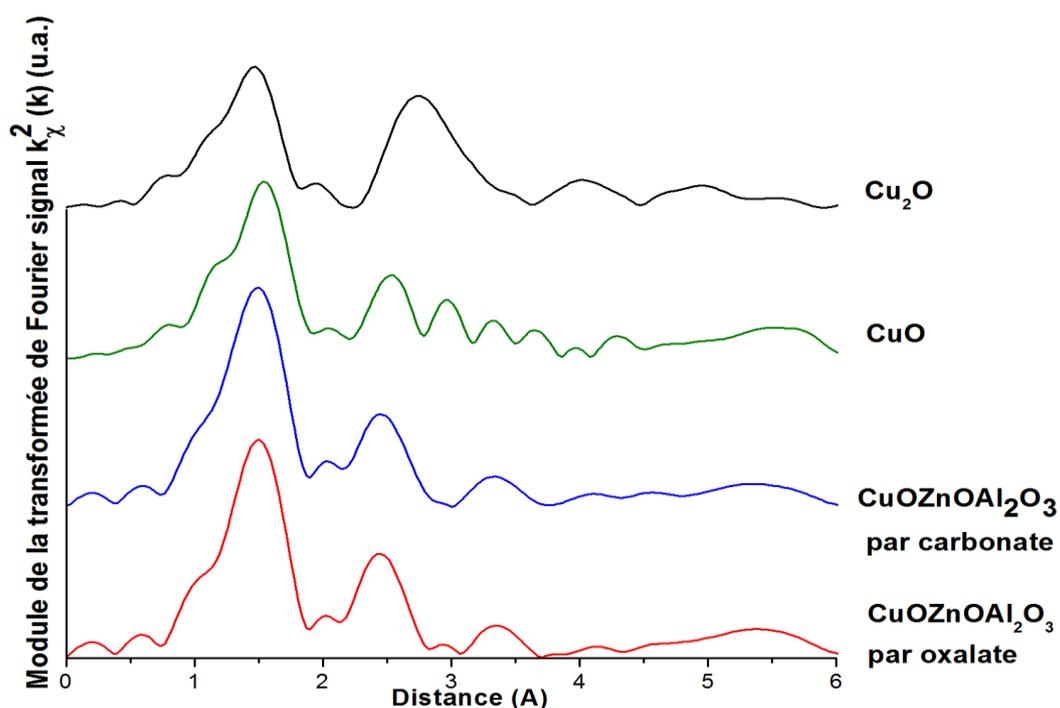


Figure 37 : Module de la transformée de Fourier des deux catalyseurs de référence

Les différentes analyses de bulk des catalyseurs oxydes a permis de démontrer que les catalyseurs issus de la voie carbonate et oxalate étaient constitués à la fois d'oxyde de cuivre CuO et d'oxyde de zinc ZnO. Il a été également possible de voir que la voie carbonate conduisait à un mélange de phases cristalline et amorphe plus importante par rapport à la voie oxalate. En ce qui concerne l'oxyde d'aluminium, il n'a pas été possible de mettre en évidence sa présence, mais il est fort probable que l'oxyde d'aluminium soit présent sous forme amorphe pour la voie carbonate. La voie carbonate entraine une meilleure dispersion du cuivre en surface conduisant à une taille de cristallite CuO plus petite.

3.2. Analyse de surface

La nature des espèces présentes en surface a été étudiée grâce à une analyse spectrométrie photoélectronique X (XPS) le catalyseur de référence par voie carbonate. Les spectres XPS ont été analysés en termes d'intensité relative de l'aire des pics et des déplacements chimiques des niveaux d'énergie Cu 2p, Zn 2p et O 1s. Les effets de charge ont été corrigés en utilisant le pic C 1s fixé à une énergie de liaison de 285,0 eV, cet élément servant de référence pour tous les échantillons. La composition de la surface a été déterminée en mesurant les intensités de surface du pic du Cu 2p et Zn2p. Le pourcentage atomique du

Cu, Zn ainsi que le rapport Cu/Zn ont été obtenus à partir des aires des pics en utilisant une fonction de Shirley ^[26] afin de supprimer le background ainsi qu'un facteur de sensibilité afin de corriger l'intensité des pics ^[27].

Dans la littérature ^[12,28-33], la référence pour l'oxyde de cuivre CuO possède une énergie de liaison se traduisant par deux bandes d'énergie de liaison à 933.8 eV et à 953.7 eV avec un écart énergétique de couplage spin-orbite de 20 eV. L'oxyde de zinc possède une énergie de liaison se traduisant par une bande d'énergie de liaison à 1021,8 eV.

Les spectres XPS suivants montrent la contribution du cuivre 2p, du zinc 2p et de l'oxygène 1s dans le catalyseur issu de la voie carbonate. Le spectre pour le cuivre (Figure 38) présente deux bandes d'énergie de liaison à 933.7 eV (Tableau 6) correspondant à l'orbitale 2p_{3/2} du Cu²⁺ et 953.6 eV (± 0.2) associé à l'orbital 2p_{1/2} du Cu²⁺ ^[12,28,31]. Entre les deux bandes, il y a un gap de 19.9 eV. Ces deux bandes sont également accompagnées de deux autres bandes de plus faibles intensités appelées satellites, à respectivement 942 et 962 eV. Ces observations sont en total accord avec les résultats obtenus avec les précédentes analyses selon lesquelles, la phase oxyde de cuivre présente n'était que le CuO. Ces premiers résultats, nous disent également que CuO est présent en surface de celui-ci.

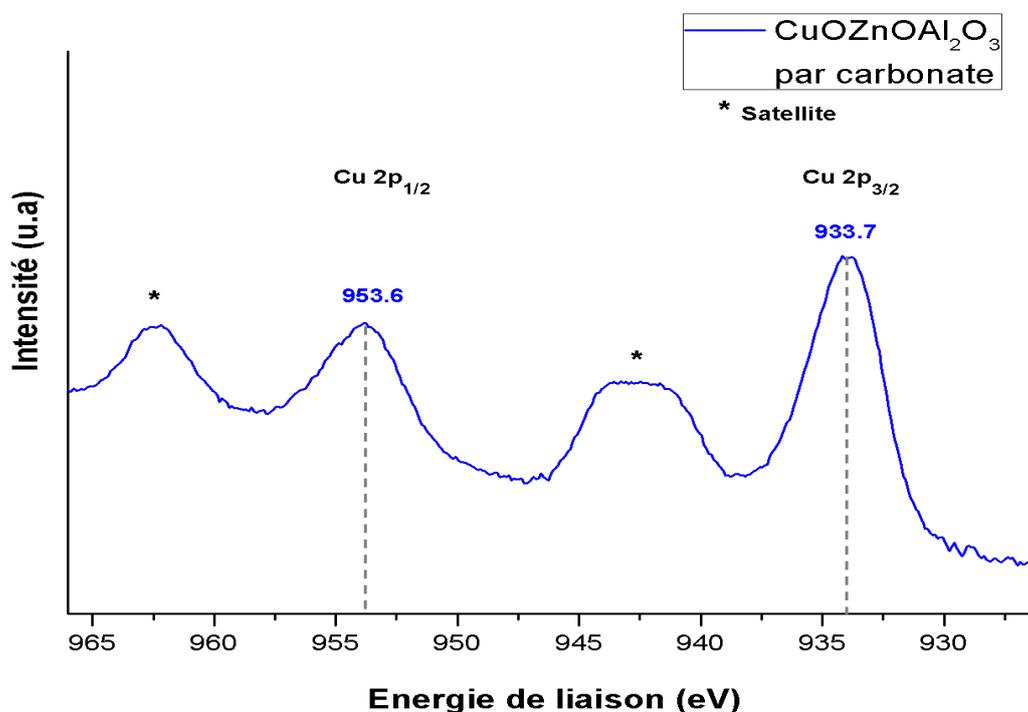


Figure 38 : XPS du niveau 2p du cuivre pour le catalyseur méthanol par voie carbonate

En qui concerne le zinc (Figure 39), le spectre XPS présente une bande d'énergie de liaison à 1021.8 eV caractéristique d'une orbitale $2p_{3/2}$ d'une phase ZnO [12,34]. L'analyse montre donc la présence également d'oxyde de zinc à la surface du catalyseur.

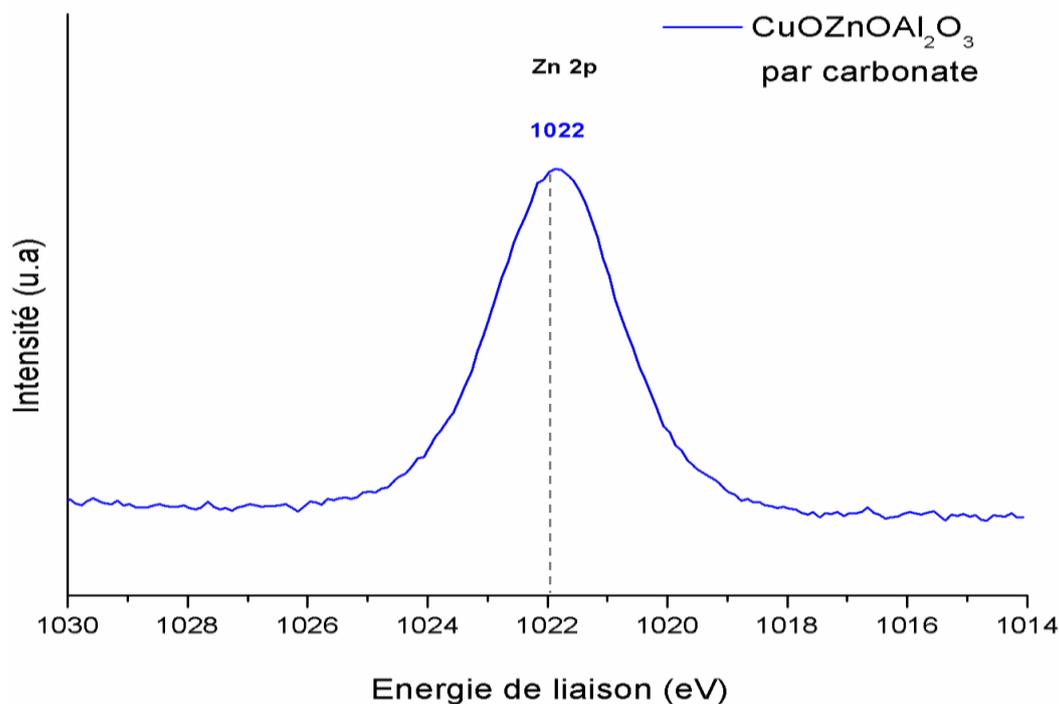


Figure 39 : XPS des bandes 2p du zinc pour le catalyseur méthanol par voie carbonate

La figure 40 présente le spectre XPS de l'orbitale 1s de l'oxygène. L'oxygène présente donc une large bande d'énergie de liaison avec un maximum obtenu à 531.9 eV. Le profil de cette bande d'énergie est typique d'un échantillon présentant plusieurs phases oxydes [32]. Il semblerait que l'on aurait une bande avec un maximum à environ 530 eV et une seconde bande à environ 531.7 eV. Cette première bande d'énergie est attribuable à oxygène lié à un atome de cuivre [35] ou de zinc [36] (Tableau 7). Pour la seconde bande d'énergie à ~ 531,7 eV, elle pourrait être attribuée à la présence d'une phase mixte (Tableau 7) cuivre-aluminium (531,4 eV) ou zinc aluminium (531.5 eV). Lors de nos analyses de diffraction DRX, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de façon formelle de ce type de phase (CuAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4) mais plusieurs auteurs [12-14] affirment que ces phases sont présentes et sont à l'origine de la présence d'amorphisme. Cependant, nous avons vu que les bandes d'énergie du cuivre et du zinc correspondait parfaitement à la phase CuO et ZnO. Lim et Atrens [37] attribuent cette bande d'énergie à 531.7 eV à une liaison hydroxy avec un atome aluminium (AlOOH). Dans notre cas, ceci est possible à cause du caractère amorphe de notre catalyseur ce qui le rend sensible à l'humidité.

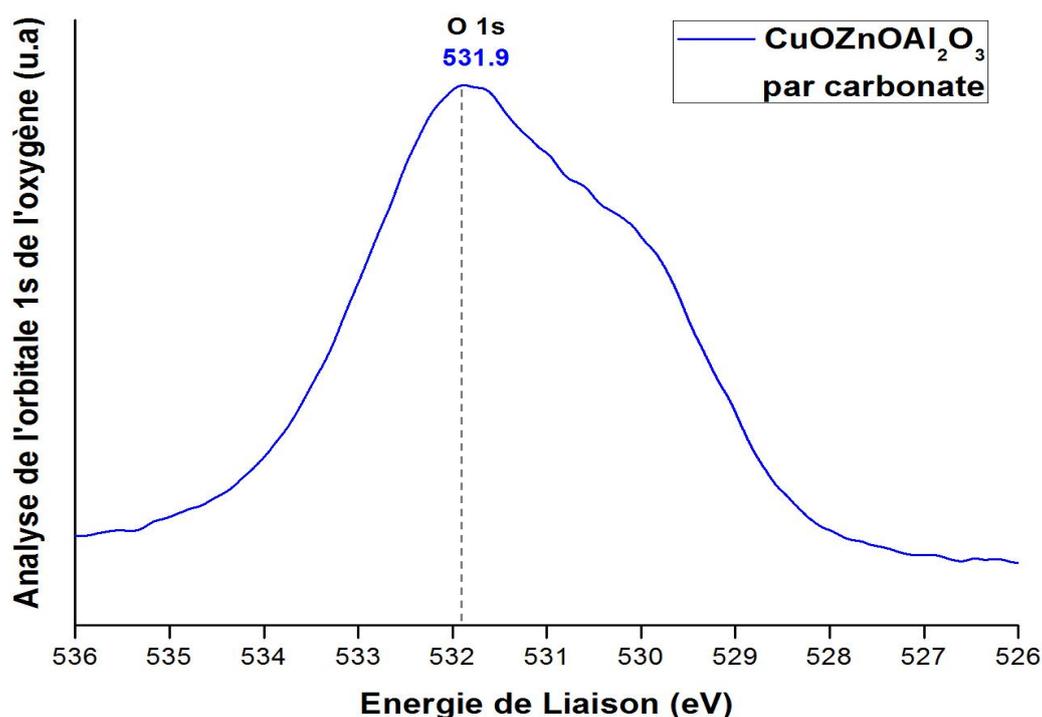


Figure 40 : XPS de la bande 1s de l'oxygène pour le catalyseur méthanol par carbonate

Tableau 7 : Résultats XPS pour le catalyseur méthanol par voie carbonate

Catalyseurs	Energie de Liaison (eV)			
	Cu 2p _{3/2}	I _s /I _{Cu}	Zn 2p _{3/2}	O 1s
CuO	933.8	0.55	–	529.8
CuAl ₂ O ₄	935.0	0.77	–	531.4
CuOZnOAl₂O₃ par carbonate	933.7	0.60	1022.0	531.9
ZnO	–	–	1021.8	530.4
ZnAl ₂ O ₄	–	–	1022.6	531.5

Nous avons également regardé attentivement notre spectre XPS dans la région du sodium (1071 eV) afin d'observer la présence ou non celui-ci en surface (provenant du carbonate de sodium en surface) car le sodium dans de nombreux cas, il est considéré comme un poison pour les catalyseurs ^[31,38]. Il s'avère qu'à 1071 eV aucun pic de sodium n'a été observé. Les différentes étapes de lavage du précipité au cours de la synthèse du catalyseur ont permis l'élimination du sodium provenant du carbonate de sodium.

Le tableau 7 présente les valeurs atomiques obtenues pour le cuivre et le zinc. L'analyse de surface montre donc un rapport cuivre/zinc légèrement supérieur à celui du bulk qui est de deux.

Tableau 8 : Composition de surface de voie carbonate

Catalyseurs	% Atomique			
	Cu	Zn	O	Cu/Zn
CuOZnOAl₂O₃ par carbonate	28.1	11.3	60.6	2.5

L'analyse de surface du catalyseur oxyde a donc également montré la présence de phase oxyde cuivre de type CuO ainsi que de phase oxyde de Zinc (ZnO) dans un rapport légèrement supérieur à celui du bulk. Il semblerait également que la phase AlOOH est présente en surface.

4. Etude des catalyseurs de référence sous leur forme réduite

Après avoir étudié la nature de nos catalyseurs de référence en phase oxyde, nous avons étudié ces derniers en phase réduite afin de connaître la nature de notre phase active disponible avant la phase de test. Pour cela, nous avons procédé à une analyse DRX-H₂ et une TPR pour obtenir des informations sur le cœur du catalyseur et nous avons également réalisé une analyse XPS afin d'avoir des informations sur la surface.

4.1. Analyse in-situ

La diffraction des rayons X in-situ a été réalisée afin d'observer les changements et transitions de phases durant l'activation du catalyseur en présence d'hydrogène. L'analyse DRX-H₂ (Figure 41) montre que la réduction des catalyseurs oxydes s'est déroulée en trois étapes distinctes.

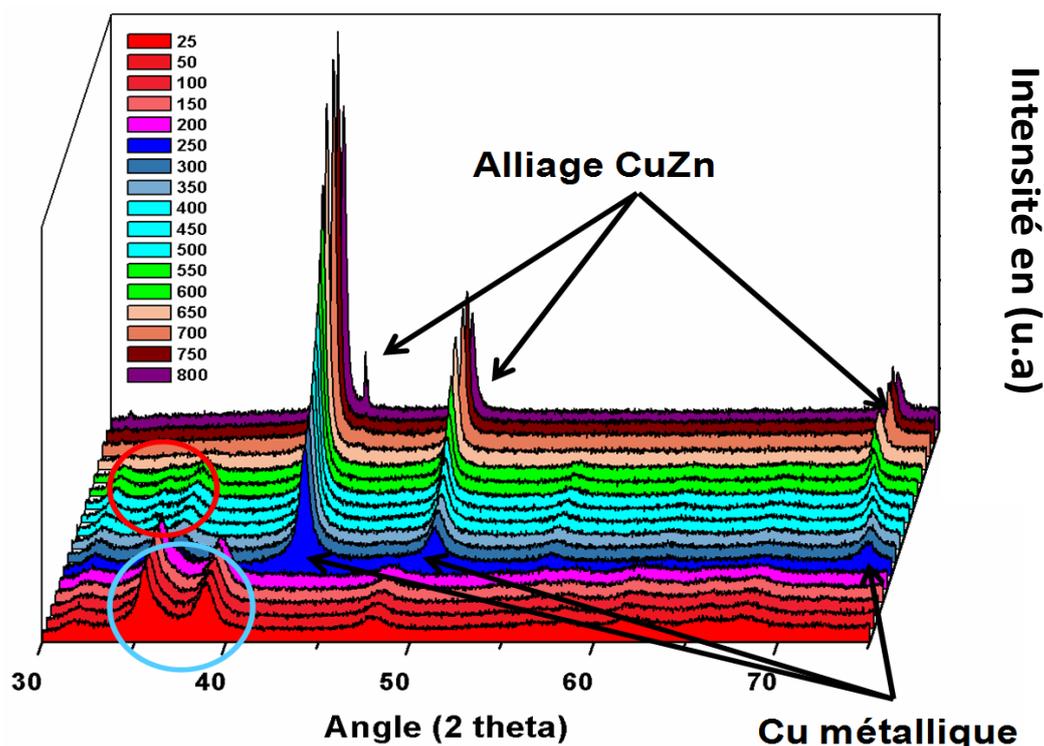


Figure 41 : Profil DRX-H₂ du catalyseur de référence par voie carbonate

Au départ, à 25 °C, le diffractogramme de DRX-H₂ présente les pics caractéristiques de CuO à $2\theta = 35.5^\circ ; 38.7^\circ ; 48.7^\circ ; 58.3^\circ ; 61.5^\circ ; 67.9^\circ$ et les pics caractéristiques de ZnO à $2\theta = 31.8^\circ ; 36.3^\circ ; 47.7^\circ ; 62.9^\circ$. Entre 25 et 250 °C, l'intensité des raies de diffraction correspondant à l'oxyde de cuivre diminue ce qui s'explique par la réduction de cette phase (cercle bleu, figure 41). Entre 250 et 350 °C, une phase de cuivre métallique apparaît, elle se caractérise par des pics de diffraction à $2\theta = 43.1^\circ ; 50.3^\circ ; 73.8^\circ$. La phase de CuO est totalement réduite à 350 °C, car entre 350 et 400 °C, les pics de diffraction de la phase Cu⁰ montrent la même intensité [39].

Ensuite, avec l'augmentation de la température, l'intensité des pics de la phase d'oxyde de zinc commence à diminuer (cercle rouge, figure 41). En parallèle, les pics de Cu⁰ subissent une déviation progressive et leurs intensités augmentent avec la température. Ce phénomène s'explique par le fait que l'oxyde de zinc en se réduisant s'associe avec le cuivre métallique pour donner une phase mixte cuivre-zinc (Cu₃Zn). Le diffractogramme de cette phase se caractérise par trois pics à $2\theta = 42.7^\circ ; 49.7^\circ ; 72.9^\circ$.

Enfin, à 650 °C, la phase d'oxyde de zinc est totalement réduite puisque l'intensité des pics de la phase mixte reste stable avec la température. Cependant, il est possible d'observer une nouvelle déviation de pics se rapportant à cette phase mixte ainsi que l'apparition d'un

nouveau pic à $2\theta = 43.8^\circ$. Ce pic est caractéristique d'une phase alliage (Cu,Zn). Il semblerait que sous l'effet de la chaleur l'alliage (Cu_3Zn) se transforme pour donner un second alliage.

La DRX- H_2 , nous a donc permis de suivre l'évolution des différentes phases présentes dans nos catalyseurs au cours du processus d'activation. Nous avons donc vu que la phase CuO était à l'origine de trois phases différentes au fur et à mesure de la montée en température. Le CuO est tout à d'abord réduit en cuivre métallique (à 250°C). Puis le Cu^0 forme une phase mixte Cu_3Zn avec le zinc issu de la réduction de la forme oxyde (à 400°C). Enfin, à haute température l'alliage Cu_3Zn se transforme en alliage (Cu,Zn) (à 700°C) avec la stœchiométrie 1:1. Nous avons vu lors de l'étude thermique que la température de calcination idéale de nos catalyseurs était de 350°C , car à cette température toutes les phases du précurseur étaient totalement transformées. Nous savons également que la réaction du syngaz ($\text{CO}+\text{H}_2$) ne se produit que si la phase active se trouve sous forme métallique. Nous avons donc vu grâce à la DRX- H_2 qu'à 350°C le cuivre est sous forme métallique. Nous avons donc décidé de procéder à la phase d'activation à 350°C .

4.2. Réduction par température programmée

Une analyse de réduction par température programmée a été menée sur les matériaux de référence afin d'observer le comportement de nos catalyseurs de référence au cours du processus de réduction et afin de pouvoir déterminer également la température idéale de réduction (Figure 42).

La consommation d'hydrogène est du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs, avec 7.47 et 7.54 mmol/g respectivement pour la voie carbonate et la voie oxalate. Les profils TPR de nos catalyseurs présentent des pics de réduction ou plus exactement de consommation d'hydrogène dans une gamme de températures comprise entre 180°C et 300°C . Grâce à l'analyse DRX- H_2 , nous savons qu'en dessous de 350°C seule, la phase oxyde de cuivre se réduit.

Pour la voie carbonate, l'allure générale du profil TPR semble présenter trois pics de réduction. Donc, le profil en deux pics de réduction : le premier à 250°C et le second à 275°C attribuable respectivement à la réduction du cuivre de surface et à la réduction de celui de cœur, il est possible d'observer un léger épaulement à 260°C dû à la cinétique de la réaction de réduction, le débit d'hydrogène étant constant pour les deux analyses TPR, mais la masse

de catalyseur étant différente. En effet, d'après les travaux de Fierro ^[39], lorsque la vitesse de réaction de réduction est rapide (< 1000 s), le profil TPR présente la forme d'un pic bien défini. En revanche, lorsque la vitesse de réaction est plus lente, le profil TPR présente un épaulement.

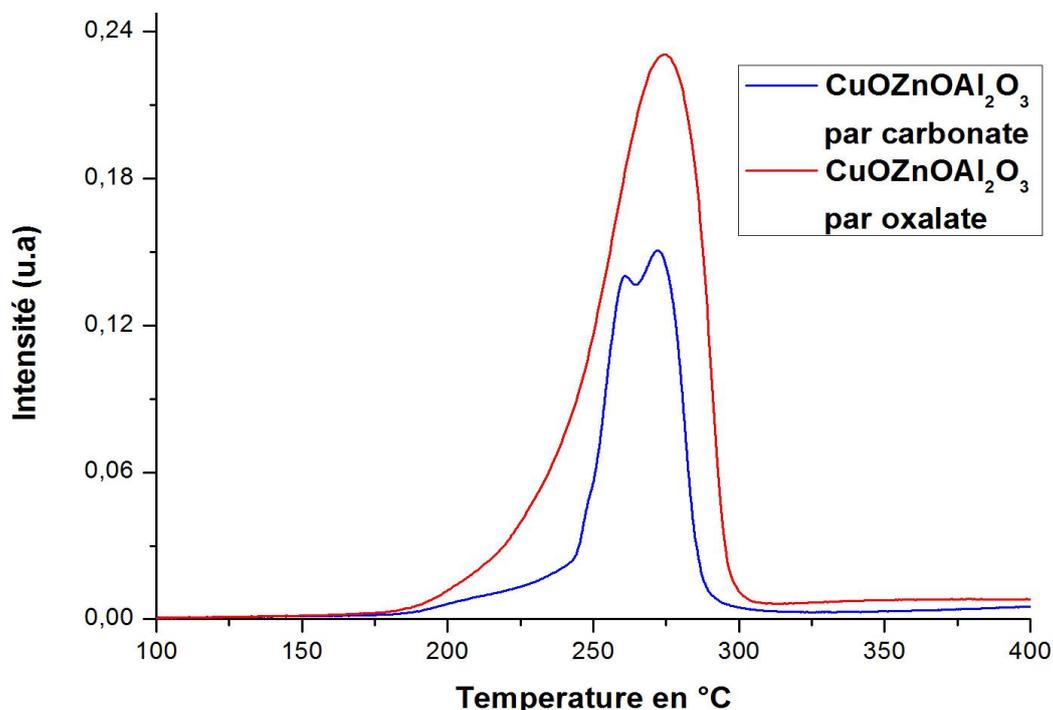


Figure 42 : TPR des catalyseurs méthanol par voie carbonate et oxalate

Pour la voie oxalate, le profil TPR semble présenter un seul pic de réduction, avec une vitesse de consommation d'hydrogène lente entre 175 et 230 °C. Mais après déconvolution de ce profil, deux zones de réduction sont mise en évidence avec un premier pic à 254 °C et un second à 275 °C (Figure 43) qui sont attribuables respectivement à la réduction du CuO dispersé à la surface du catalyseur et la réduction du CuO de bulk en interaction avec l'oxyde de zinc ^[40].

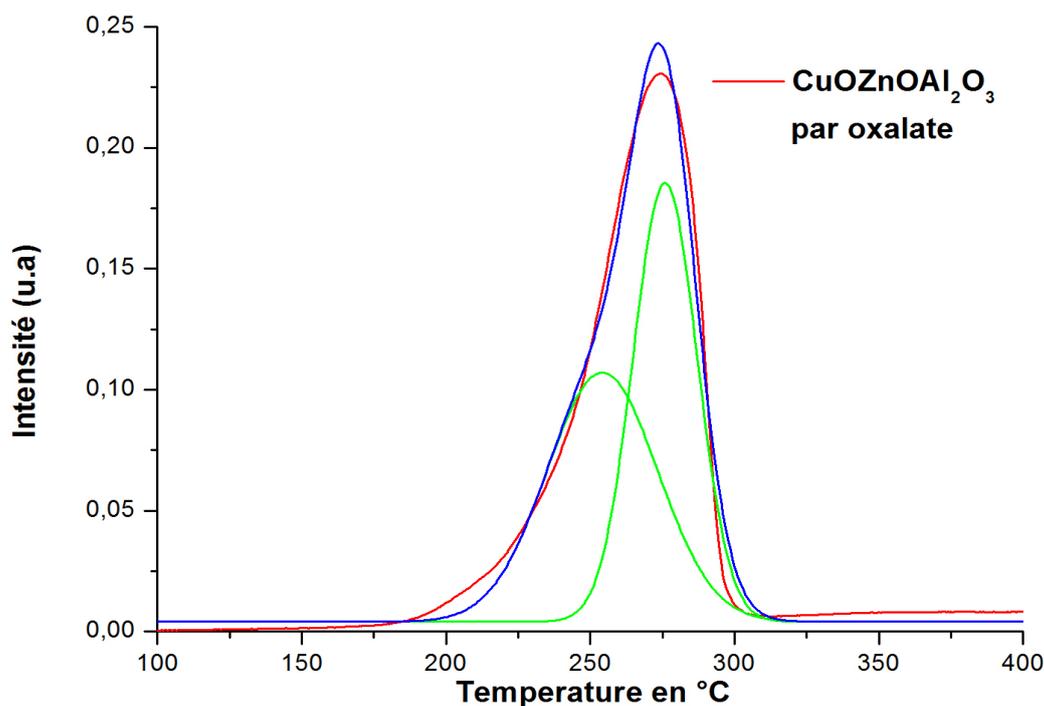


Figure 43 : Déconvolution de la courbe TPR obtenue par voie oxalate

4.3. Analyse de surface

Comme pour la phase oxyde, nous avons procédé à une analyse XPS du catalyseur par voie carbonate afin de déterminer la nature des espèces en surface. Notre catalyseur a été réduit à 350 °C sous un flux d'hydrogène pur. Dans la littérature ^[42], le spectre XPS en réduction du cuivre est décrit comme présentant deux bandes d'énergie à 932.7 eV et 952.5 eV respectivement attribuées à l'orbitale Cu 2p_{3/2} et Cu 2p_{1/2} avec un gap énergétique entre les deux bandes de 19,8 eV (Tableau 9).

Tableau 9 : Résultats XPS en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate

Catalyseurs	Energie de Liaison (eV)			
	Cu 2p _{3/2}	I _s /I _{Cu}	Zn 2p _{3/2}	O 1s
CuO	933.8	0.55	–	529.8
Cu métallique	932.6	–	–	–
CuOZnOAl ₂ O ₃ par carbonate	932.6	–	1021.7	531.0
ZnO	–	–	1021.8	530.4
Zn métallique	–	–	1022.2	–

A la différence du spectre XPS en phase oxyde, en réduction aucune bande satellite n'est observée. En ce qui concerne celui du zinc, une seule bande d'énergie est observée à 1021.2 eV pour l'orbitale $2p_{3/2}$.

Le spectre XPS en réduction pour le cuivre (Figure 44) présente une première bande d'énergie de liaison caractéristique à 932,6 eV correspondant à l'orbitale $2p_{3/2}$ et un second à 952,4 associé à l'orbitales $2p_{1/2}$. Lorsque que l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pour un cuivre en phase oxyde et un cuivre en phase métallique (Tableau 9), en tenant compte de la marge d'erreur expérimentale de $\pm 0,2$ eV, nous pouvons donc conclure que le cuivre se trouve sous sa forme métallique.

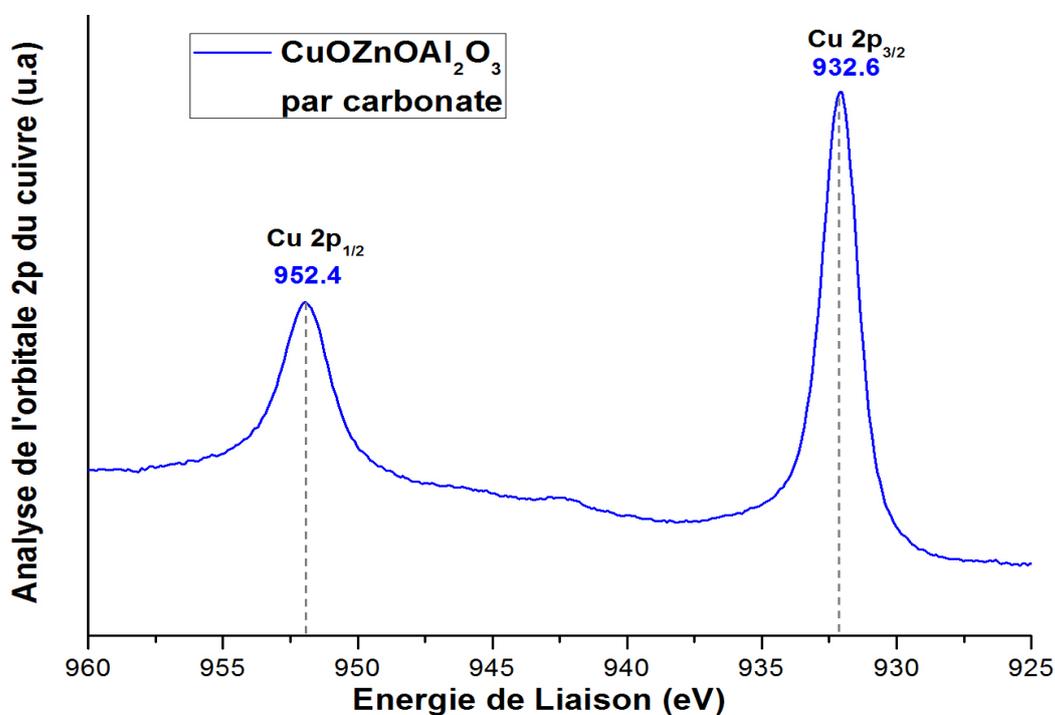


Figure 44 : XPS des bandes Cu 2p en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate

Le spectre XPS du zinc (Figure 45), présente une bande d'énergie de liaison à 1021,7 eV correspondant à l'orbitale $2p_{3/2}$. En comparant ceci avec les valeurs données pour le zinc sous forme métallique, il est clair que le zinc se trouve sous la forme oxyde. Ce résultat est en accord avec les conclusions faites à travers les analyses de DRX- H_2 et de TPR qui ont démontré qu'une réduction à 350 °C n'entraînait pas la réduction du ZnO.

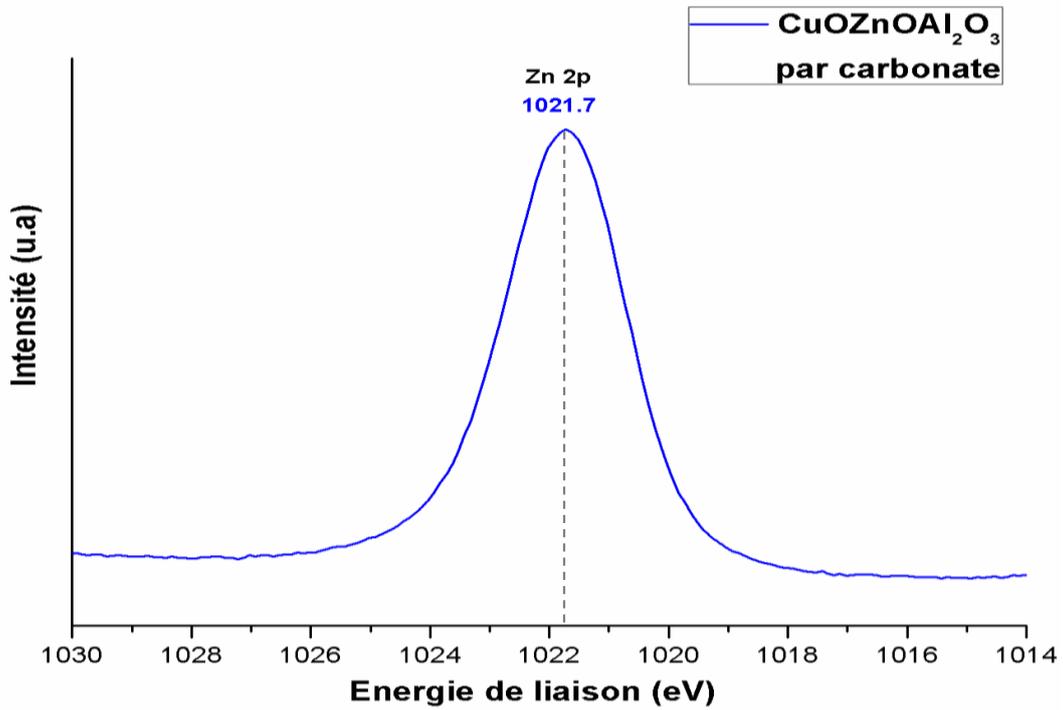


Figure 45 : XPS des bandes Zn 2p en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate

Le spectre XPS de l'oxygène après réduction est présenté dans la figure 46.

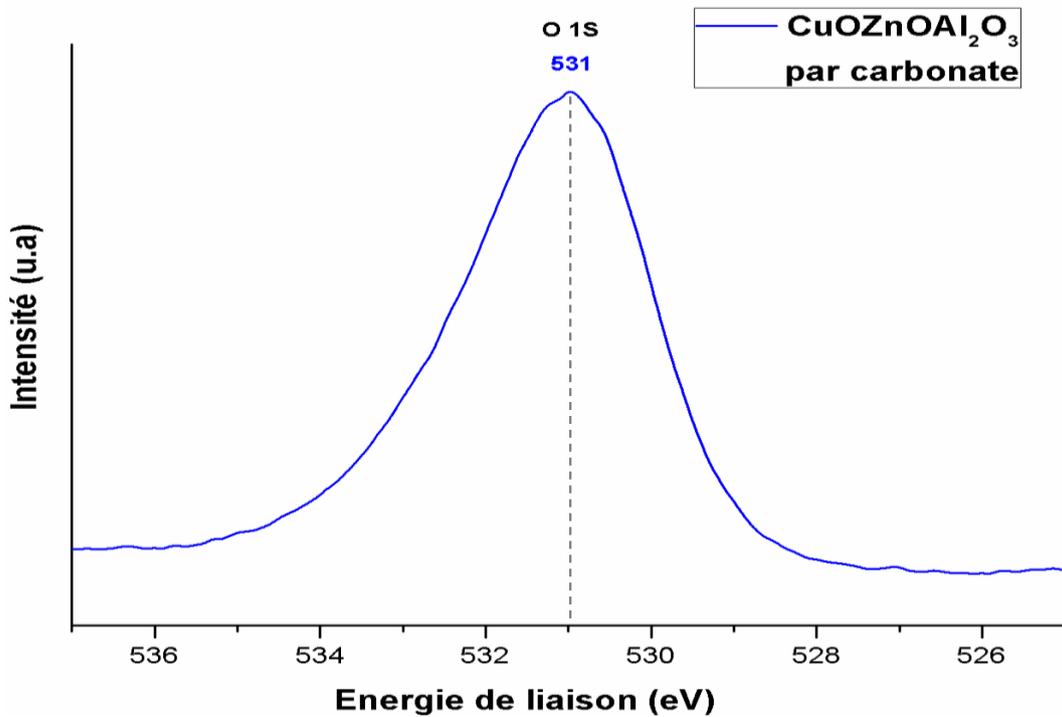


Figure 46 : XPS de la bande O 1s en réduction pour le catalyseur méthanol par carbonate

Le spectre se présente sous la forme d'une bande d'énergie de liaison à 531 eV correspondant à l'orbitale 1s. Quand, on compare le spectre à celui obtenu avant réduction, on s'aperçoit que le profil après réduction est différent avec une aire sous la bande plus petite. En effet, pour le spectre de la phase oxyde, nous avons un maximum à 531,7 eV, mais le profil semblait présenter d'autres bandes d'énergies superposées. Pour le spectre après réduction, le maximum de la bande est observé à 531 eV. Le profil a changé, car la phase CuO s'est réduite en cuivre métallique comme nous le montre le spectre du cuivre. Mais, il a changé également car la montée en température de la réduction a dû entraîner la disparition des liaisons hydroxy avec l'aluminium observée avant réduction ce qui est confirmé par l'obtention d'une bande d'énergie à 75.6 eV caractéristique d'une phase Al₂O₃ [43].

Le tableau 9 présente les valeurs atomiques obtenues pour le cuivre et le zinc après réduction. L'analyse de surface montre une forte diminution du rapport cuivre/zinc. Il est passé de 2.5 à 0.68 ce qui suggère l'incorporation du cuivre métallique dans le bulk.

Tableau 10 : Composition de surface après réduction du catalyseur voie carbonate

Catalyseurs	% Atomique			
	Cu	Zn	O	Cu/Zn
CuOZnOAl ₂ O ₃ par carbonate	22.8	33.5	43.7	0.68

5. Comportement catalytique des catalyseurs de référence

Après avoir étudié, à travers de nombreuses caractérisations, la texture et la structure de nos catalyseurs, tant au niveau du cœur que de la surface, nous avons cherché à étudier leur comportement du point de vue catalytique. Tous les tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions. Pour chaque test, 1 g de catalyseur a été placé dans le réacteur et réduit à 350 °C sous un flux pur d'hydrogène pendant 5 heures (cf. chapitre 2). L'alimentation en gaz de synthèse a été réglée de telle façon qu'au cours du test catalytique le rapport H₂/CO soit toujours égal à 2. Enfin, tous les tests ont été réalisés avec une GHSV de 3600 h⁻¹ et à deux températures différentes, 280 °C et 320 °C.

Tableau 11 : Comportement catalytique des deux catalyseurs

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
			C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁ -OH	C ₂ -OH
CuOZnOAl ₂ O ₃ par carbonate	280	11.9	70.6	2.8	0.9	2.5	2.8	6.4	1.2	12.7	88.8	150	5
CuOZnOAl ₂ O ₃ par oxalate	280	9.8	45.5	1.3	1.6	1.3	2.8	17.7	2.4	27.4	94.8	79	4
CuOZnOAl ₂ O ₃ par carbonate	320	12	30.9	1.3	4.5	1.8	8.3	15.9	2.5	34.8	97.3	74	7
CuOZnOAl ₂ O ₃ par oxalate	320	9.5	17.1	0.4	4.6	1.1	8.5	24.6	3.2	40.5	99.2	34	8

L'activité de la réaction d'hydrogénation du CO, à 280 °C, est légèrement supérieure pour la voie de synthèse carbonate par rapport à la voie oxalate, mais reste du même ordre de grandeur. La conversion moyenne en CO au cours de la réaction est de 11.9 % pour la voie carbonate et 9.8 % pour la voie oxalate (Tableau 11). Dans les deux cas, le produit de réaction majoritaire, comme attendu, est le méthanol. Cependant, le catalyseur méthanol synthétisé par voie carbonate est plus sélectif en méthanol que celui par voie oxalate avec respectivement 70.6 et 45.5 %. La production de méthanol (Figure 47) varie du simple ou double avec respectivement 150 mg/gcat.h pour la voie carbonate et 79 mg/gcat.h. Il est également le plus sélectif pour les alcools C₂₊OH avec 6.1 % (notamment les C₂OH et C₄₊OH) contre 3.9 % pour la voie oxalate. Concernant les hydrocarbures, la sélectivité en méthane est strictement la même. En revanche, pour les hydrocarbures de C₂-C₇, la sélectivité du catalyseur par voie oxalate est deux fois plus importante. Autre divergence, le catalyseur par voie oxalate est également deux fois plus sélectif en CO₂.

Lorsque la température de réaction est portée à 320 °C (

Tableau 11), il est possible de voir que celle-ci n'exerce aucune influence sur le taux de conversion moyen du CO dans les deux voies de synthèse. L'augmentation a pour principal effet de faire chuter la sélectivité en méthanol et d'augmenter assez sensiblement celle du CO₂. De plus lorsque l'on regarde la productivité en méthanol à 320 °C (Figure 47), la productivité subit également une chute de moitié par rapport à 280 °C. Pour la voie carbonate, on passe de 150 à 74 mg/gcat.h tandis que pour la voie oxalate, on passe de 79 à 34 mg/gcat.h.

L'absence d'effet de la température sur la conversion de CO a été dans un premier temps attribuée à la désactivation du catalyseur. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à un second test catalytique qui nous a confirmé les résultats catalytiques obtenus.

Chapitre III : Etude des voies de synthèses du catalyseur de référence

Nous nous sommes penché sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Au cours de la réaction de conversion du CO plusieurs réactions se produisent permettant la formation du méthanol, des hydrocarbures, des alcools supérieurs ou du CO_2 . A basse température, le produit majoritaire est le méthanol car la réaction est thermodynamiquement et cinétiquement favorisée (énergie d'activation la plus faible). A haute température, le méthanol n'est plus le produit majoritaire, à $320\text{ }^\circ\text{C}$, on s'approche de la limite thermodynamique ce qui devrait entraîner une diminution de la conversion totale. Or cette diminution n'est pas observée. Nous pensons que cette diminution est compensée par l'augmentation de la conversion de CO en hydrocarbures, en alcools supérieurs et en CO_2 . En effet, l'augmentation de la température entraîne une hausse de la vitesse de formation des hydrocarbures, d'alcools supérieurs et du CO_2 , réactions qui ne sont pas limitées par la thermodynamique à cette température. Cette hypothèse tend à être confirmée par les valeurs de sélectivités en augmentation des différents produits de réactions précédemment cités.

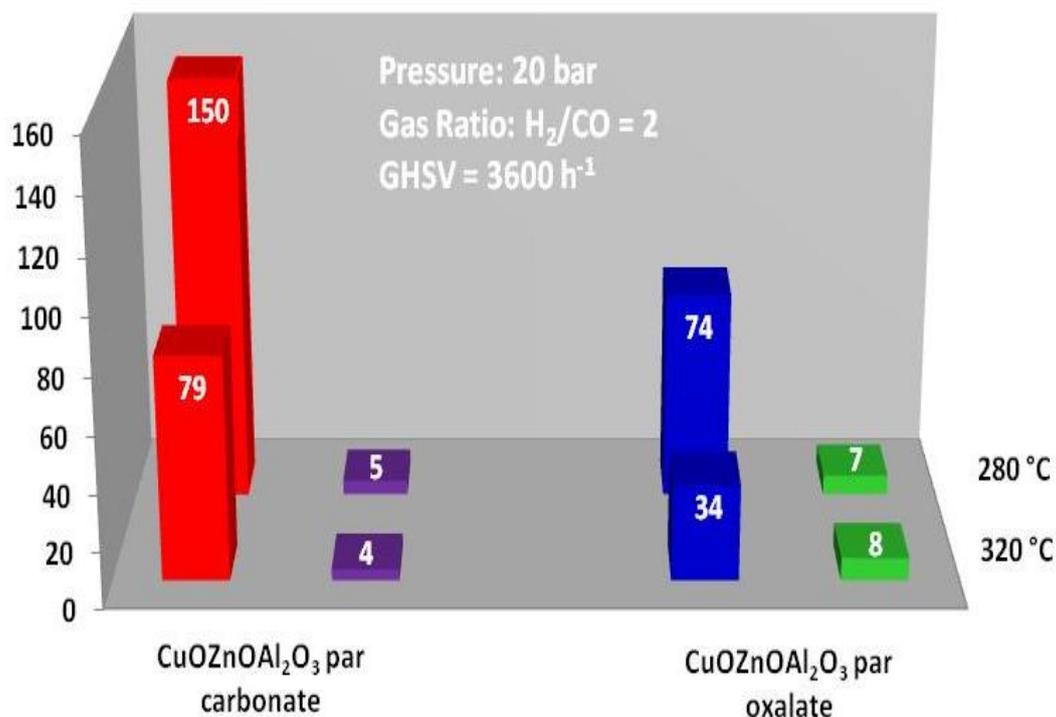


Figure 47 : Productivité en C_1OH et C_{2+}OH pour les deux voies de synthèse

Conclusions

Nous avons donc réalisé une étude comparative de deux voies de synthèse du catalyseur synthèse du méthanol afin de nous permettre de choisir la voie de synthèse la plus appropriée pour l'étape suivante de notre étude qui est la promotion de ce catalyseur afin de produire des alcools supérieurs.

Les analyses menées sur la texture des catalyseurs a permis de mettre en évidence deux profils différents. La synthèse par oxalate a conduit à un matériau constitué de particules fortement liées l'une aux autres conduisant à une distribution de tailles de pores hétérogène. La synthèse par carbonate a conduit à des agrégats de particules moins liées mais conduisant à une distribution de tailles de pores hétérogène, « en fente ». De plus, nous avons vu que la voie carbonate entraînait une surface BET, un volume poreux ainsi que taille de pores plus importants. L'étude de la décomposition des différents précurseurs a permis d'établir la température (350 °C) à partir de laquelle ces précurseurs était totalement décomposés pour donner le catalyseur sous sa forme oxyde, c'est-à-dire $\text{CuOZnOAl}_2\text{O}_3$.

L'analyse des catalyseurs sous leurs formes oxydes a montré la présence de phases plus ou moins cristallines d'oxyde de cuivre (CuO Ténorite) et d'oxyde de zinc (ZnO Zincite). L'oxyde d'aluminium n'a pas pu être formellement mis en évidence, mais nous pensons qu'il est présent sous forme de phase amorphe. La diffraction des rayons X a permis de déterminer une taille de cristallites CuO plus petite pour la voie carbonate par rapport à la voie oxalate, suggérant une meilleure dispersion.

L'analyse des catalyseurs sous leurs formes réduites a montré que seul le cuivre est réduit à 350 °C dans les conditions pré-catalytiques. La réduction en température programmée a confirmé qu'à 350 °C le cuivre était totalement réduit en cuivre métallique mais que ce processus se déroulait en deux étapes. Dans un premier temps, le cuivre de surface se réduisait puis le cuivre incorporé dans la structure du ZnO.

Enfin, la confrontation catalytique des deux catalyseurs a permis de montrer que la voie carbonate conduisait à un catalyseur plus productif et plus sélectif pour la production d'alcool.

A la lumière des différents résultats obtenus, nous pensons que la voie de synthèse carbonate est la meilleure voie car elle est la voie qui amène à une plus grande surface spécifique, un volume poreux et une taille de pore plus importants. Elle amène également à l'obtention d'une taille de cristallites plus petite donc à une meilleure dispersion. Enfin du

Chapitre III : Etude des voies de synthèses du catalyseur de référence

point de vue catalytique c'est la voie de synthèse qui conduit à la meilleure productivité en alcool et à la sélectivité la plus importante. Ainsi dans la suite de notre étude, nous avons choisi de synthétiser, les différents catalyseurs par cette voie de préparation.

Référence Bibliographique

- [1]. T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras, *Thermochim. Acta*, 288, (1996), 137-154
- [2]. M. Wolters, I. C. A. Contreras Andrade, P. Munnik, J.H. Bitter, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175, (2010), 69-76
- [3]. B. V. L'vov, A. V. Novichikhin, *Spectrochim. Acta, Part B*, 50, (1995), 1459-1468
- [4]. Y.-L. Zhang, Q. Sun, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen, *Appl. Catal., A*, 158, (1997), 105-120
- [5]. Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W.-H. Fan, J.-F. Deng, *Appl. Catal., A*, 177, (1999), 177-184
- [6]. Q. Sun, Y.-L. Zhang, H.-Y. Chen, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen, *J. Catal.*, 167, (1997), 92105
- [7]. K. Klier, *Adv. Catal.*, 31, (1982), 243-313
- [8]. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* :, 32, (1976), 751-767
- [9]. C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.*, 258, (2008), 334-344
- [10]. J. L. Li, T. Inui, *Appl. Catal., A*, 137, (1996), 105-117
- [11]. F. Meshkini, M. Taghizadeh, M. Bahmani, *Fuel*, 89, (2010), 170-175
- [12]. P. Porta, M. C. Campa, G. Fierro, M. L. Jacono, G. Minelli, G. Moretti, L. Stoppa, *J. Mater. Chem.*, 3, (1993), 505-511
- [13]. A. D. De Aquino, A. J. G. Cobo, *Catal. Today*, 65, (2001), 209-216
- [14]. X. Zhang, L. Zhong, Q. Guo, H. Fan, H. Zheng, K. Xie, *Fuel*, 89, (2009), 1348-1352
- [15]. J. W. Andreasen, F. B. Rasmussen, S. Helveg, A. Molenbroek, K. Ståhl, M. M. Nielsen, R. Feidenhans, *J. Appl. Crystallogr.*, 39,(2006), 209–221
- [16]. S. V. Ketchik, T. P. Minyukova, L. I. Kuznetsova, L. M. Plyasova, T. M. Yurieva, G. K. Boreskov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 19, (1982), 345-349
- [17]. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesly, London, 1978
- [18]. P. Porta, S. De Rossi, G. Ferraris, F. Pompa, *Sol. State Ionics*, 45, (1991), 35-41
- [19]. F. S. Stone, D. Waller (2003) *Topics in Catalysis*, 22 (3-4), 305-318
- [20]. S. DeBeer, D. W. Randall, A. M. Nersissian, J. S. Valentine, B. Hedman, K. O. Hodgson and E. I. Solomon, *J. Phys. Chem. B*, 104, (2000), 10814-10819

- [21]. K.-S. Lin, S. Chowdhury, H.-P. Yeh, W.-T. Hong, C.-T. Yeh, *Catal. Today*, 164, (2011), 251-256
- [22]. G. Meitzner and E. Iglesia, *Catal. Today*, 1999, 53, 433-441
- [23]. C. G. Maciel, L.P.R. Profeti, E.M. Assaf, J.M. Assaf, *J. Power Sources*, 196, (2011), 747-753
- [24]. J. Wang, P.A. Chernavskii, A.Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.*, 286, (2012), 51-61
- [25]. D. Chen, Z. Wu, *Radiat. Phys. Chem.*, 75, (2006), 1921-1925
- [26]. D. A Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, (1972), 4709-4714
- [27]. C. D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, (1979)
- [28]. S. Velu, K. Suzuki, S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, (2002), 1990-1999
- [29]. T. Yano, M. Ebizuka, S. Shibata, M. Yamane, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 131-132, (2003), 133-144
- [30]. Y. Matsumura, H. Ishibe, *J. Catal.*, 268, (2009), 282-289
- [31]. A. A. Mirzaei, H. R. Shaterian, M. Kaykhani, *Appl. Surf. Sci.*, 239, (2005), 246-254
- [32]. U. R. Pillai, S. Deevi, *Appl. Catal., B*, 65, (2006), 110-117
- [33]. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal., A*, 171, (1998), 13-29
- [34]. D. Briggs, M. P. Seah, «Practical surface analysis: Auger and Ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. J. Wiley & Sons, vol. 1 (1993).
- [35]. M. G. Cook, M. S. McIntyre, *anal. Chem.*, 47, (1975), 2208-2213
- [36]. B. F. Dzhurinskii, D. Gati, N. P. Sergushin, V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 20, (1975), 2307-2314
- [37]. A. S. Lim, A. Atrens, *Appl. Phys. A*, 51, (1990), 411-418
- [38]. A.A. Mirzaei, H.R. Shaterian, S.M. Habibi, G.J. Hutchings, S.H. Taylor, *Appl. Catal., A*, 253, (2003), 499-508
- [39]. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta, F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal., A*, 137, (1996), 327-348
- [40]. M. F. Luo, P. Fang, M. He, Y.L. Xie, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 239, (2005), 243-248

- [41]. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta. F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal., A*, 137, (1996), 327-348
- [42]. Md. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham, *Mater. Lett.*, 63, (2009), 2007-2009
- [43]. A. Nylund, I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.*, 21, (1994), 283-289
- [44]. V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy Fuels*, 22, (2008), 814-839

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PROMOTION **DES CATALYSEURS DE** **REFERENCE**

Table des matières : Chapitre IV

Introduction	127
1. Préparation des catalyseurs promus	127
2. Analyse élémentaire : ICP-AES	128
3. Analyse texturale	130
4. Etude des catalyseurs promus sous leurs formes oxydes	132
4.1. Diffraction des rayons X	132
4.2. Analyses XAS	134
5. Analyse des catalyseurs promus par TPR	139
6. Comportement catalytique des catalyseurs promus	140
6.1. Etude du comportement catalytique des catalyseurs promus à 280 °C	141
6.2. Etude du comportement catalytique des catalyseurs promus à 320 °C	143
6.3. Discussion	144
Conclusions	148
Référence Bibliographique	150

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré que la voie carbonate était la voie de synthèse la plus intéressante, car elle conduisait à des catalyseurs avec des tailles de pores moyennes et un volume poreux plus grand. Elle amenait également à l'obtention de catalyseur avec des tailles de cristallites CuO plus petites (meilleure dispersion). Enfin, la voie carbonate, du point de vue catalytique, est celle qui a donné les meilleurs résultats tant aux niveaux sélectivités que productivité en alcools supérieurs avec respectivement à 280 °C, 6.2 % et 5 mg/gcat.h contre 4.2% et 4 mg/gcat.h. A la lumière de ces résultats, lors de notre étude de l'effet de la promotion du catalyseur de référence de la synthèse du méthanol, nous avons donc décidé de poursuivre sur voie dite carbonate. Dans ce nouveau chapitre, nous avons donc procédé à des promotions du catalyseur de référence obtenu par voie carbonate par différents promoteurs afin d'augmenter les sélectivités observées précédemment et obtenir plus d'alcools supérieurs. Dans la littérature (cf. chapitre 1), se rapportant à la production d'alcools à partir du gaz de synthèse, deux types de promoteurs sont principalement utilisés : les métaux alcalins (K, Cs) ^[1,2] ou les métaux de transitions (Fe, Co, Ni, ..) ^[3-6]. Pour des raisons de clarté, nous avons décidé de simplifier la nomenclature de notre catalyseur de référence et de l'appliquer également à nos catalyseurs promus. Le catalyseur de référence CuOZnOAl₂O₃ passe à être écrit CuZnAl.

1. Préparation des catalyseurs promus

Dans le but d'étudier l'effet de la promotion, une série de huit catalyseurs promus avec des différents éléments tels que : cobalt, fer, ruthénium, zirconium, molybdène, magnésium, manganèse ou chrome ont été synthétisés. Nous avons choisi ces différents promoteurs, car ils sont très souvent utilisés dans la littérature (effet de support) ^[3]. Pour la synthèse des nouveaux catalyseurs, nous avons utilisé le même protocole décrit dans le chapitre précédent pour la voie carbonate. L'ajout des différents promoteurs a été réalisé au cours de l'étape de précipitation (Tableau 12). En effet, les promoteurs ont été ajoutés à la solution utilisée pour la coprécipitation où se trouvent les précurseurs de métaux de transition. Le taux de promoteur ajouté est de 1% en molaire. En ce qui concerne les métaux constituant le catalyseur de référence le ratio molaire Cu/Zn/Al est maintenu constant 6/3/1.

Tableau 12 : Origine des différents précurseurs

Promoteur	Précurseur	Provenance
Cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, ACS, pureté >98%
Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, ACS, pureté >98%
Ruthénium	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)(\text{OH})$	Sigma-Aldrich, dilué dans acide nitrique (1.5% Ru)
Molybdène	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka, pureté $\geq 99\%$
Magnésium	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Roth, pureté $\geq 98\%$
Zirconium	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich, pureté 99%
Manganèse	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aeser, pureté 98%
Chrome	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, pureté 99%

2. Analyse élémentaire : ICP-AES

Nous avons cherché à vérifier si les différentes teneurs réelles étaient bien conformes à celles souhaitées. Pour cela, nous avons procédé à une analyse élémentaire ICP-AES. Cette analyse est très importante dans notre cas, car contrairement à la méthode d'imprégnation, au cours des étapes de lavage du précipité et de filtration lors de la synthèse par coprécipitation, il est possible d'avoir un phénomène de lixiviation entraînant un changement de composition. Les résultats de l'analyse ICP pour les catalyseurs promus ainsi que ceux de références sont présentés dans le tableau 12.

L'analyse ICP a donc démontré, que seul le catalyseur promu au cobalt présente une perte d'aluminium et de zinc un peu plus prononcé par rapport aux autres catalyseurs. Du point de vue des promoteurs, les résultats obtenus pour le cobalt, le fer, le magnésium sont en accord avec ceux attendus (1% molaire). En revanche, pour les autres promoteurs, les résultats sont inférieurs à ceux espérés. Dans certains cas de figure, l'étape de minéralisation des catalyseurs, étape préliminaire à l'analyse ICP, peut ne pas être totale, entraînant des résultats partiels. Dans notre cas, la dissolution des catalyseurs dans l'acide sulfurique (minéralisation) a été totale.

Tableau 13 : Résultats des analyses ICP-AES

Catalyseurs	Pourcentage en métaux			
	Cu	Zn	Al	Promoteur
CuZnAl	62.8	28.4	8.9	–
Co-CuZnAl	62.6	27.9	8.5	1.0
Fe-CuZnAl	61.9	28.2	8.9	1.0
Mg-CuZnAl	61.9	28.3	8.9	1.0
Mo-CuZnAl	62.3	28.4	8.8	0.4
Ru-CuZnAl	62.3	28.1	8.8	0.8
Zr-CuZnAl	62.4	28.3	8.8	0.5
Mn-CuZnAl	62.0	28.4	8.8	0.9
Cr-CuZnAl	62.3	28.1	8.8	0.9

Pour le chrome et le manganèse, on peut considérer que l'écart peut provenir de l'incertitude de mesure de l'appareil. En revanche, les valeurs obtenues pour le ruthénium, le molybdène et le zirconium peuvent s'expliquer par une vaporisation des oxydes métalliques au cours de la calcination. Au premier abord, il est difficile de concevoir que ce genre de phénomène puisse se produire à si basse température (350 °C). Mais certains auteurs ^[6-10] rapportent avoir observé ce phénomène avec le molybdène et le ruthénium. Dans les deux cas de figure, les métaux étaient présents sous forme de complexe qui en présence d'impuretés (vapeur d'eau ou décomposition de nitrate) formaient des oxydes (MoO_4^{2-} ou RuO_4) au cours de la calcination, pouvant se vaporiser. Nous avons également cherché à savoir si des résidus de sodium issu de la synthèse étaient présents. Le sodium est connu pour être un « poison » pour les catalyseurs de la synthèse du méthanol. L'analyse ICP confirme les résultats d'XPS du catalyseur de référence du chapitre précédent, aucune trace de sodium n'a été détectée.

3. Analyse texturale

Nous avons procédé à une analyse texturale par méthode BET et BJH des différents catalyseurs afin de voir si la promotion a une influence sur la surface spécifique et la porosité. Les isothermes (Figure 48) obtenues par adsorption-désorption d'azote à 77 K présentent des profils assez proches et ne semblent pas attester d'une nature texturale différente entre les catalyseurs promus. La comparaison entre les isothermes du catalyseur de référence et des catalyseurs promus montre un profil identique ce qui implique un même type de particule et une même nature de pore, c'est-à-dire de petits agrégats et des pores en fente.

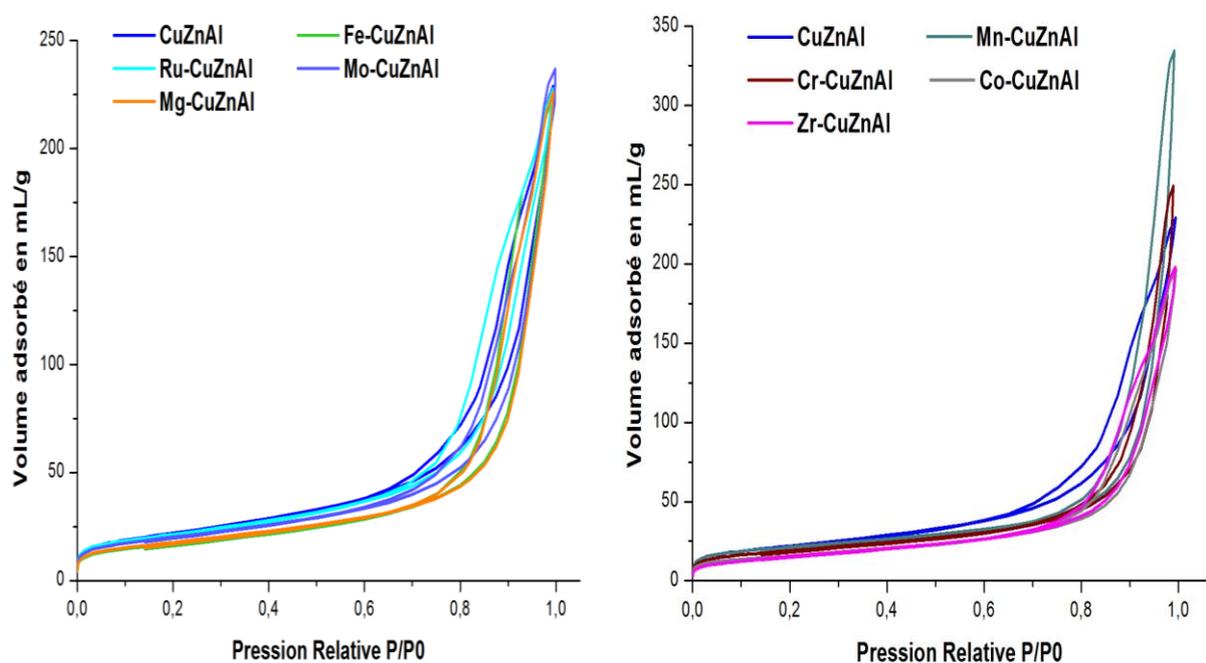


Figure 48 : Comparaison des isothermes d'azote entre les catalyseurs promus (BET)

Cependant, en observant les hystérésis, il semble que la promotion entraîne quand même des différences de textures. En effet, les résultats obtenus par l'analyse BET (Tableau 14) montrent que la surface spécifique diminue pour les catalyseurs, mais cette diminution est plus ou moins importante selon la nature du promoteur. L'ajout de Mo, Ru ou Mn entraîne une diminution de la surface spécifique inférieure à 10 % par rapport à celle du catalyseur de référence. L'ajout de Fe, Mg ou Cr entraîne une baisse de l'ordre de 20 %, alors que le Co et Zr engendrent une réduction d'environ 30 %. La diminution faible de l'aire spécifique observée pour les catalyseurs promus au molybdène et au ruthénium est en accord avec la teneur faible du promoteur présente dans le catalyseur mentionné précédemment.

Tableau 14 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)

Catalyseurs	BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre de pore moyen (nm)
CuZnAl	79.2	0.36	14.2
Co-CuZnAl	56.7	0.31	15.2
Fe-CuZnAl	61.8	0.35	18.2
Mg-CuZnAl	63.5	0.35	17.4
Mo-CuZnAl	71.9	0.37	14.8
Ru-CuZnAl	76.7	0.35	12.4
Zr-CuZnAl	56.5	0.31	14.6
Mn-CuZnAl	75.5	0.51	18.6
Cr-CuZnAl	68.5	0.39	20.0

Le volume poreux obtenu par la méthode BJH est très peu impacté par les différentes promotions. On constate simplement une légère diminution de ce volume poreux par rapport à la référence pour le catalyseur promu au cobalt et au zirconium en passant de 0.36 à 0.31 cm³/g, correspondant aussi aux surfaces BET les plus faibles. En revanche, la promotion a un plus grand impact sur la taille moyenne de pores des différents catalyseurs.

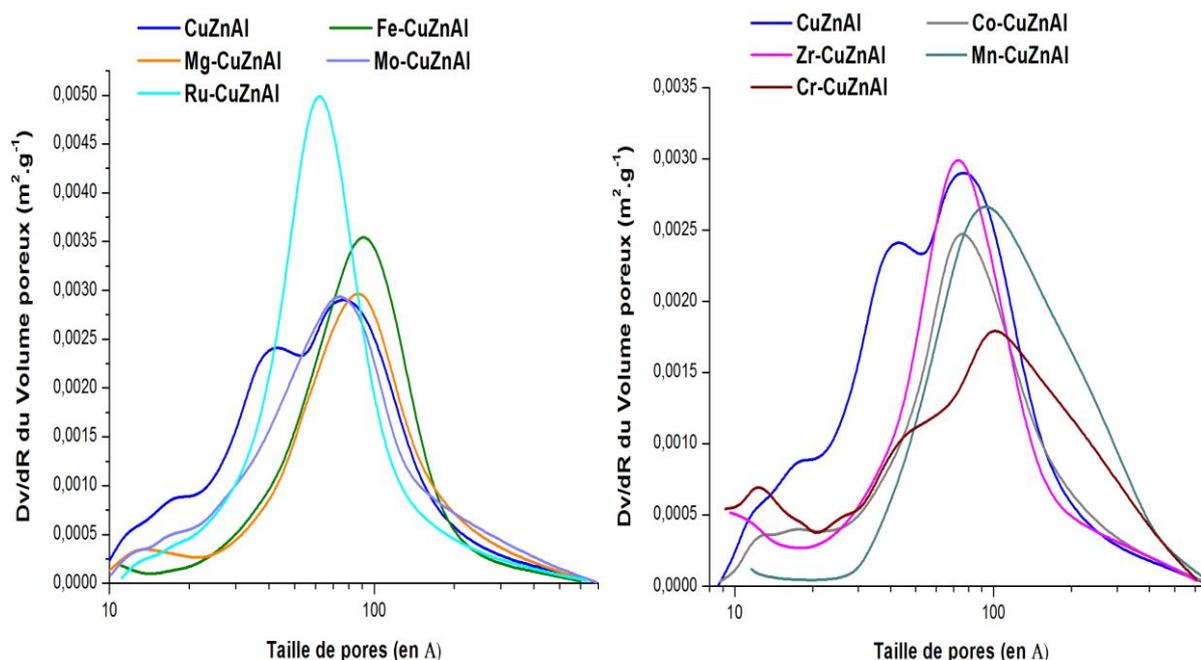


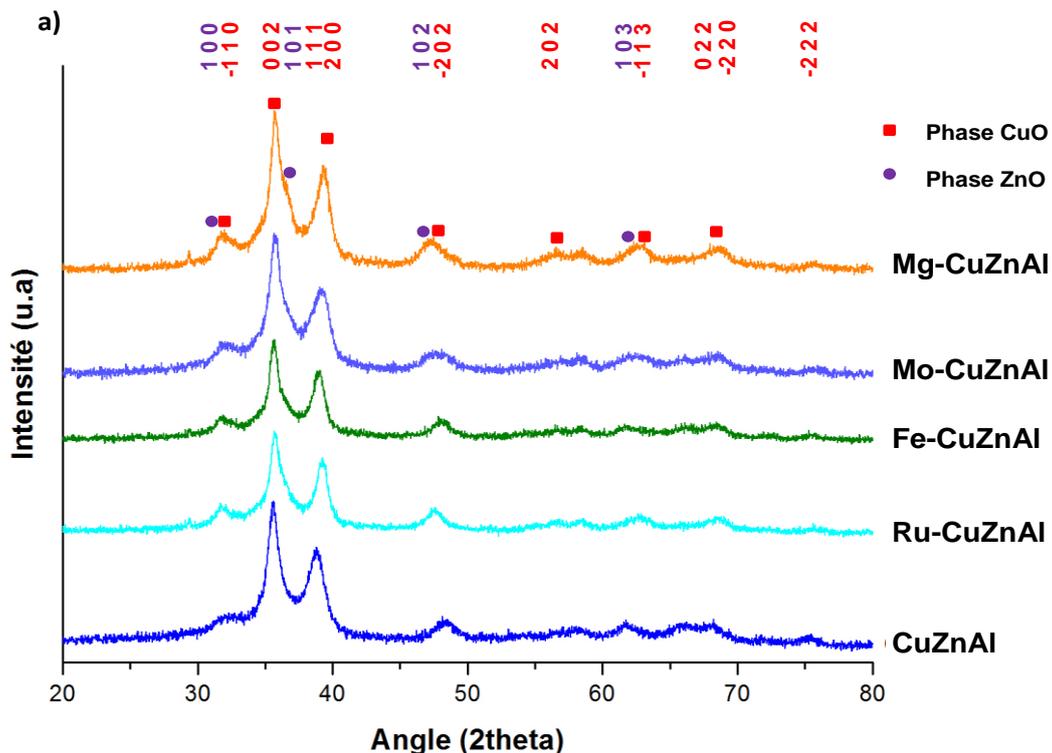
Figure 49 : Evolution du diamètre de pore (BJH)

Pour la plupart des catalyseurs promus, la taille de pore moyen a augmenté, notamment pour le catalyseur promu au fer et celui au magnésium avec respectivement 18.2 et 17.4 nm par rapport aux 14.2 nm obtenu pour la référence (Figure 49). Le catalyseur promu par le chrome possède la distribution la plus large avec une taille moyenne de pore de 20 nm. Il présente par ailleurs, à l'image de la référence présente, un profil de taille de pore bimodal. Le catalyseur promu par le ruthénium présente quant à lui une diminution de la taille de pores plus petite comparée à celle obtenue pour le catalyseur de référence.

4. Etude des catalyseurs promus sous leurs formes oxydes

4.1. Diffraction des rayons X

Nous avons cherché également à étudier l'effet de la promotion sur la nature des phases oxydes. La figure suivante (Figure 50) présente les diffractogrammes du catalyseur de référence et des différents catalyseurs promus après calcination à 350 °C sous air.



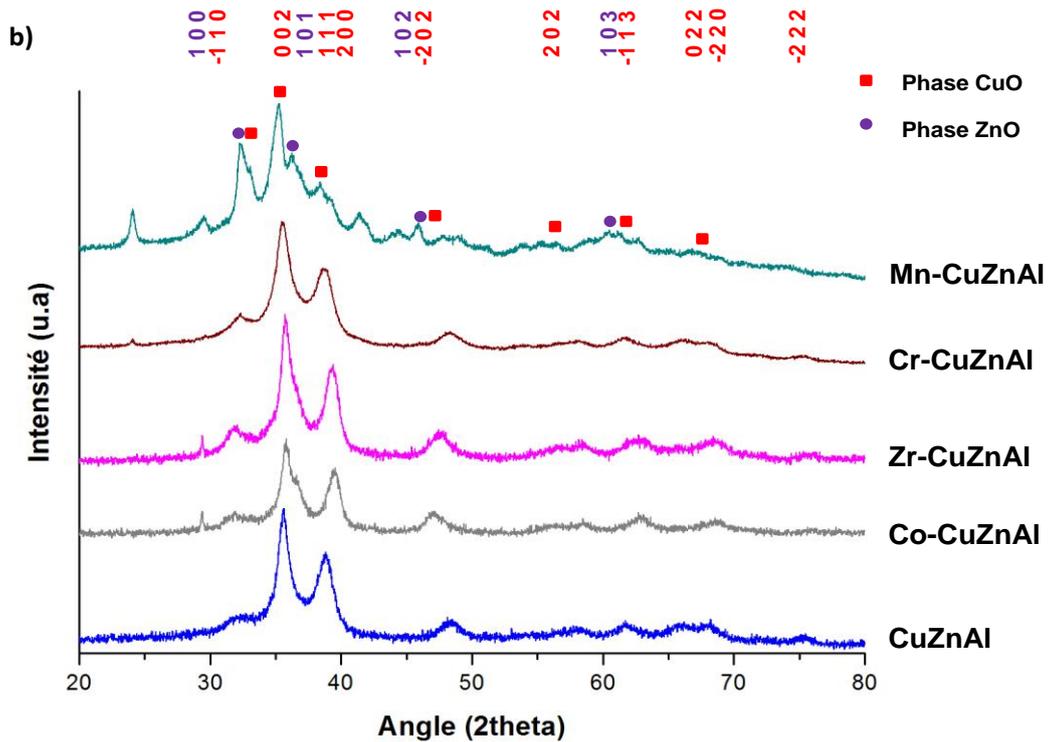


Figure 50 : a) et b) Diffractogrammes des catalyseurs promus

La comparaison des différents diffractogrammes montre des profils DRX assez proche. Cependant pour le catalyseur Mn-CuZnAl le diffractogramme obtenu plus de pics.

Les diffractogrammes, nous montrent principalement que nos catalyseurs calcinés sont principalement constitués :

- d'une phase d'oxyde de cuivre (CuO) ténorite avec des raies de diffraction à $2\theta = 32.5^\circ ; 35.5^\circ ; 38.7^\circ ; 48.7^\circ ; 58.3^\circ ; 61.5^\circ ; 67.9^\circ$
- d'une phase d'oxyde de zinc (ZnO) zincite avec des raies de diffraction à $2\theta = 31.8^\circ ; 36.3^\circ ; 47.7^\circ ; 62.9^\circ$.

L'analyse DRX n'a pas permis de mettre en évidence la présence de phase caractéristique de l'aluminium. En effet, comme nous avons vu au chapitre III, dans un catalyseur trinaire CuZnAl, l'alumine entraîne l'apparition d'une phase amorphe. Dans la littérature, il est rapporté que l'aluminium peut se combiner avec le cuivre ou zinc pour former une phase spinelle CuAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4 , mais seulement si la teneur en aluminium est élevée ($\sim 60\%$)^[11].

La présence des oxydes de précurseurs ajoutés n'a également pas été observée sur les diffractogrammes, ce qui permet de conclure sur une bonne dispersion du précurseur.

En revanche, la promotion du catalyseur de référence modifie la taille des cristallites de cuivre (Tableau 15). La taille des cristallites du cuivre a été déterminée selon la raie caractéristique du plan 111 par la loi de Scherrer. Pour tous les catalyseurs, exceptés pour le molybdène probablement à cause de la vaporisation d'une partie de celui-ci lors de la calcination, la taille des cristallites du cuivre augmente. On passe d'une taille de cristallite de 6 nm à une taille de cristallite d'environ 7 à 8 nm.

Notons aussi que les catalyseurs Fe-CuZnAl et Cr-CuZnAl ont une morphologie cristalline (diamètre des pores) en accord avec la taille des cristallites de CuO obtenue à l'aide des diffractogrammes. Cependant, un diamètre important des pores a été obtenu pour le catalyseur Mn-CuZnAl et ne s'est pas traduit par une taille de cristallite de CuO importante. Inversement, nous observons un très faible diamètre des pores pour le catalyseur Ru-CuZnAl alors que ce catalyseur présente une taille de cristallite de CuO très importante.

Tableau 15 : Taille des cristallites du cuivre dans les catalyseurs promus

Catalyseurs	Taille des Cristallites nm
CuZnAl	6
Co-CuZnAl	7
Fe-CuZnAl	7
Mg-CuZnAl	7
Mo-CuZnAl	5
Ru-CuZnAl	8
Zr-CuZnAl	7
Mn-CuZnAl	6
Cr-CuZnAl	8

4.2. Analyses XAS

Nous avons également procédé à des analyses XAS de nos catalyseurs promus. Ces analyses comme pour les deux catalyseurs de référence ont été menées à l'ERSF de Grenoble. A noter, que les catalyseurs promus au manganèse et chrome n'ont pu être analysés.

Pour déterminer la valence et la géométrie de coordination du cuivre dans ces catalyseurs, le spectre XANES de la bande K du Cu a été comparé à celui de CuO et Cu₂O pour lesquels les états d'oxydation et la distribution des sites de cuivre sont connus.

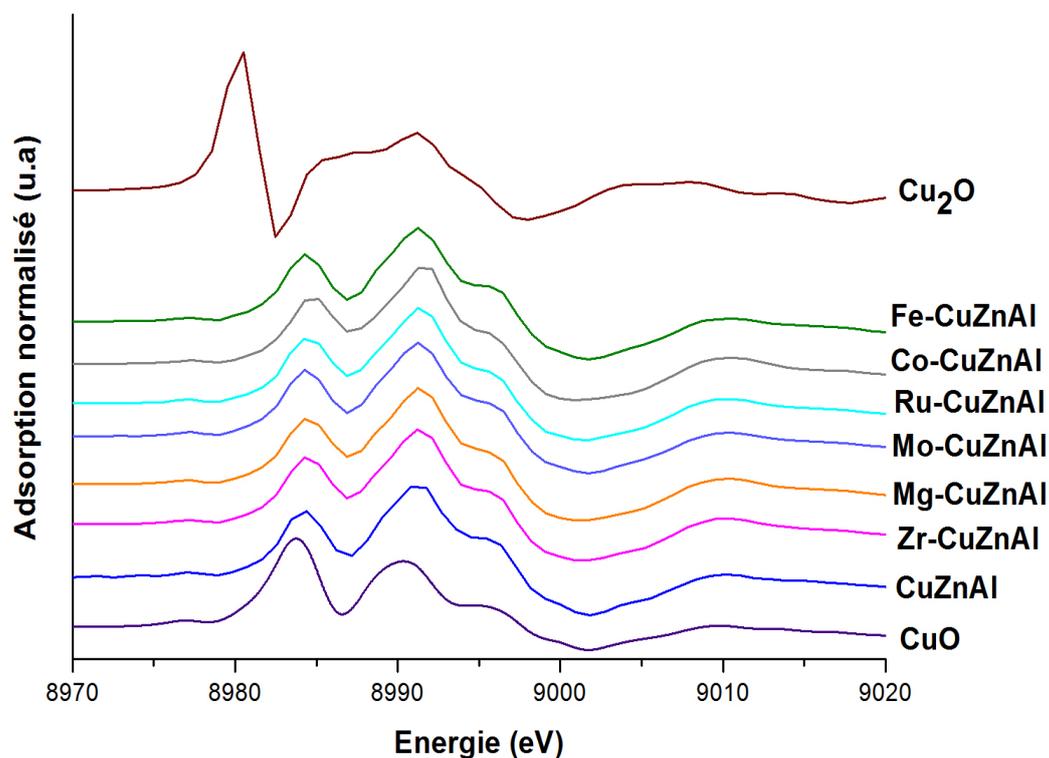


Figure 51 : Dérivées XANES du catalyseur de référence, promus et oxydes de cuivre massique

Il est possible clairement de voir que tous les catalyseurs promus ne sont composés que de phase CuO, ce qui confirme les analyses DRX. Nous avons procédé à une déconvolution des spectres XANES grâce aux logiciels IFFEFIT et ATHENA qui a permis de confirmer que tous les catalyseurs sont composés à 100% de CuO (R-factor $\sim 1e^{-3}$). La promotion des catalyseurs n'entraîne donc pas de modification des spectres XANES. En effet, tous les catalyseurs promus ainsi que le catalyseur de référence présentent une intense bande d'adsorption à 8984.4 eV correspondant à la bande d'adsorption caractéristique du cuivre dans une phase CuO pure, observée à 8983.7 eV. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, ce léger décalage en énergie, entre nos catalyseurs et la phase CuO est dû à la plus faible pente du point d'inflexion de courbe XANES de nos catalyseurs, ce qui prouve un changement d'environnement chimique du cuivre par rapport au CuO pur ^[12,13].

Dans le cas des catalyseurs promus aucun décalage n'est observé par rapport au catalyseur de référence, ce qui tendrait à prouver que dans le bulk, la promotion n'engendrerait pas de modification de valence ou de géométrie de coordination du cuivre.

Après avoir étudié nos catalyseurs au seuil du cuivre, nous avons cherché à étudier les promoteurs eux-mêmes. Pour cela, des analyses XANES sur le cobalt (seuil 7709 eV) et le fer (seuil 7112 eV) ont été réalisées. Les deux catalyseurs ont été comparés à des phases d'oxyde pur: Co_3O_4 , CoO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Le spectre XANES du catalyseur promu au cobalt est présenté dans la figure 51. La comparaison avec les différentes sources de cobalt semble indiquer que le cobalt se trouve sous forme Co^{2+} donc en géométrie octaédrique. Ce résultat est surprenant, on s'attendrait plus à retrouver le cobalt sous la Co_3O_4 . Afin de vérifier, une déconvolution a été réalisée (

Tableau 16). Les résultats confirment la présence unique du cobalt sous forme Co^{2+} .

Ces analyses confirment donc que le cobalt ajouté ne se trouve pas sous forme d'oxyde libre en surface du catalyseur, mais il est intégré à la structure du catalyseur, en interaction avec les autres métaux, probablement sous une forme solution solide Cu-Co.

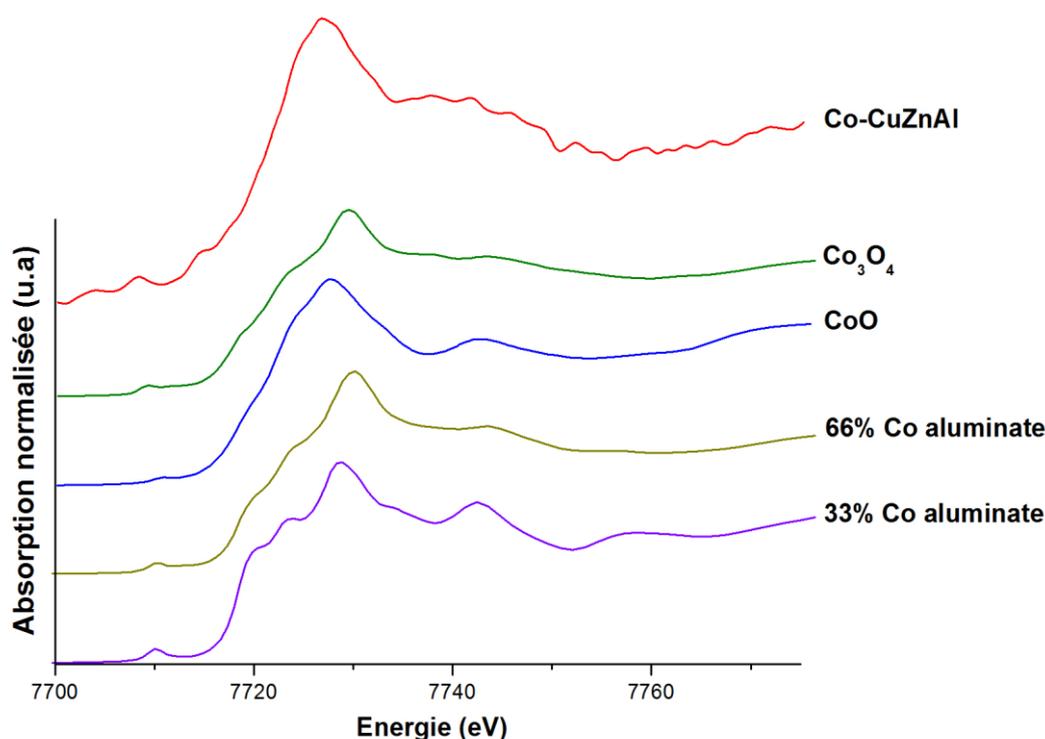


Figure 52 : XANES du catalyseur promu au cobalt au seuil K du cobalt et oxydes de cobalt massique

Ce résultat semble en accord avec les résultats obtenus par Wang *et al.*^[14] pour des catalyseurs mixtes CuCo supportés sur alumine. Après avoir réalisé la transformée de Fourier, ils observent un pic à 4.9 Å au niveau du spectre EXAFS qu'ils attribuent à une liaison $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Dans notre cas, il n'est pas possible d'obtenir un spectre EXAFS exploitable à cause du faible pourcentage de cobalt.

Tableau 16 : Déconvolutions des courbes XANES des catalyseurs promus au fer et au cobalt

Catalyseurs	Résultats au seuil du Cuivre (%)					Résultats au seuil du Cuivre (%)				
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	R-Factor	CoO	Co ₃ O ₄	Co ²⁺	Co ³⁺	R-Factor
Fe-CuZnAl	76	24	92	8	0.0194	–	–	–	–	–
Co-CuZnAl	–	–	–	–	–	100	0	100	0	0.0935

Le spectre XANES du catalyseur promu au fer est présenté dans la figure 53.

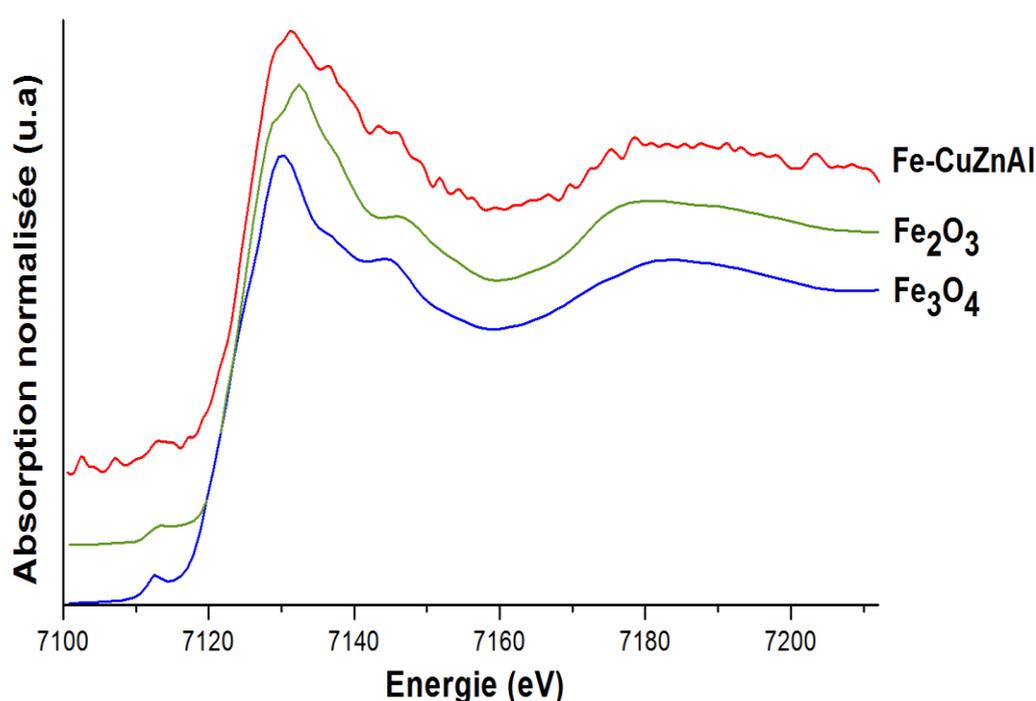


Figure 53 : XANES du catalyseur promu au fer au seuil K du Fer et oxydes de fer massique

Lorsque l'on compare les catalyseurs et les oxydes de référence, il est difficile de déterminer quel type de phase est présente, seul ou en mélange. A nouveau, nous avons procédé à une déconvolution du spectre XANES (

Tableau 16). Les résultats montrent que le fer dans notre catalyseur est présent sous les deux formes oxydes Fe₂O₃ et Fe₃O₄ donc le fer est à 92% sous le degré d'oxydation +III. Cependant, ce résultat est à prendre avec précaution à cause du bruit de fond de la courbe XANES dû à la faible teneur en fer.

Nous avons poursuivi notre étude par des analyses des modules EXAFS de la transformée de Fourier (Figure 54) des catalyseurs afin d'essayer d'obtenir des informations

sur l'environnement proche des atomes de cuivre. Les spectres EXAFS montrent que la promotion ne semble pas influencer l'environnement proche du cuivre. En effet, pour tous les catalyseurs, seuls trois pics sont observables. Ces derniers sont caractéristiques du cuivre Cu^{2+} en interaction avec un oxygène à 1.5 Å et un autre cuivre à 2.5-3.31 Å.

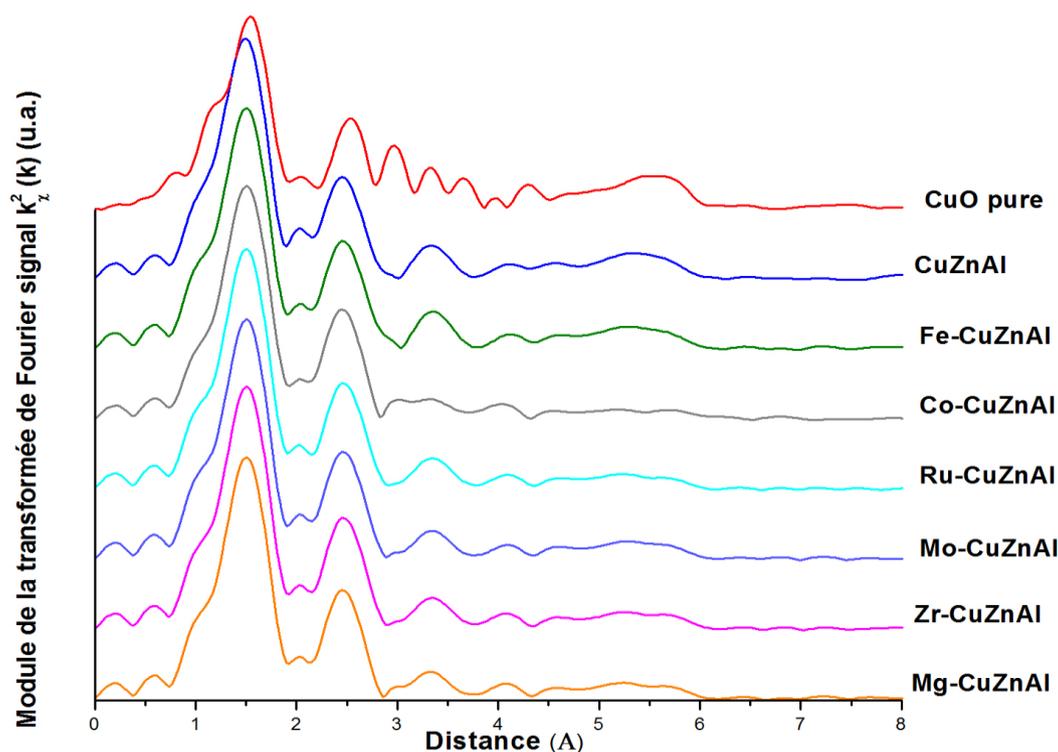


Figure 54 : Transformée de Fourier du catalyseur de référence et promu

Les différentes analyses de XAS des catalyseurs promus a permis de démontrer que les catalyseurs étaient constitués à la fois d'oxyde de cuivre CuO et que la promotion n'engendrait pas de modification de valence ou de géométrie électronique. Nous avons vu également que le cobalt et le fer étaient présents sous la forme CoO pour le premier et sous un mélange de phase d'oxyde pour le second. Ce résultat laisse supposer que les précurseurs sont bien intégrés et dispersés dans la structure du catalyseur et forment des interactions plus ou moins fortes (dépendant de leur nature) avec le cuivre. Cependant, les liaisons Cu-M (précurseur) ne sont pas visibles en EXAFS du fait de la faible teneur en précurseur en comparaison du cuivre.

5. Analyse des catalyseurs promus par TPR

Après avoir étudié l'effet de la promotion sur le catalyseur de référence en phase oxyde, nous avons cherché à étudier ces derniers en phase réduite afin d'observer d'éventuels changements de comportement pouvant entraîner des différences au cours de la réaction catalytique. Pour cela, nous avons procédé à une analyse TPR de tous les catalyseurs promus.

En vue d'observer l'effet de la promotion sur la réductibilité du catalyseur de référence, nous avons procédé à une analyse TPR comparative. La figure 55 présente les différents profils TPR obtenus.

Nous avons vu au chapitre précédent que le profil TPR du catalyseur de référence présentait deux pics de réduction correspondant à la réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique. Le premier à 250 °C correspondant à la réduction du cuivre exposé directement à la surface du catalyseur et le second à 275 °C correspondant à la réduction du cuivre en interaction avec l'oxyde de zinc. Tous les catalyseurs promus présentent deux pics de réductions (Tableau 17).

Tableau 17 : Température de réduction et consommation d'hydrogène

Catalyseurs	Pic de réduction		Consommation	
	Cu dispersé	Cu solution solide	Nbre de mole Cu théorique	Nbre de mole de Cu expérimentale
Mn-CuZnAl	231	256	4,06E-04	3,47E-04
Cr-CuZnAl	255	282	3,88E-04	3,81E-04
Ru-CuZnAl	262	284	1,92E-04	2,16E-04
Mo-CuZnAl	243	260	2,13E-04	2,22E-04
Mg-CuZnAl	262	297	2,07E-04	2,14E-04
Fe-CuZnAl	270	283	2,03E-04	2,10E-04
Zr-CuZnAl	262	297	1,95E-04	2,18E-04
Co-CuZnAl	282	310	2,04E-04	2,30E-04

La quantité de promoteurs étant faible par rapport aux métaux constituant le catalyseur de base, il est donc normal de penser que le pic à plus basse température correspondent à la réduction du cuivre dispersée à la surface et que le second pic correspondent au cuivre en solution solide avec le zinc. De plus, pour tous les catalyseurs, en tenant compte de l'erreur expérimentale, le nombre de moles de cuivre réduit au cours de l'analyse TPR est en accord avec le nombre de mole de cuivre théorique, confirmant que la quantité de promoteurs est trop faible pour l'analyse TPR.

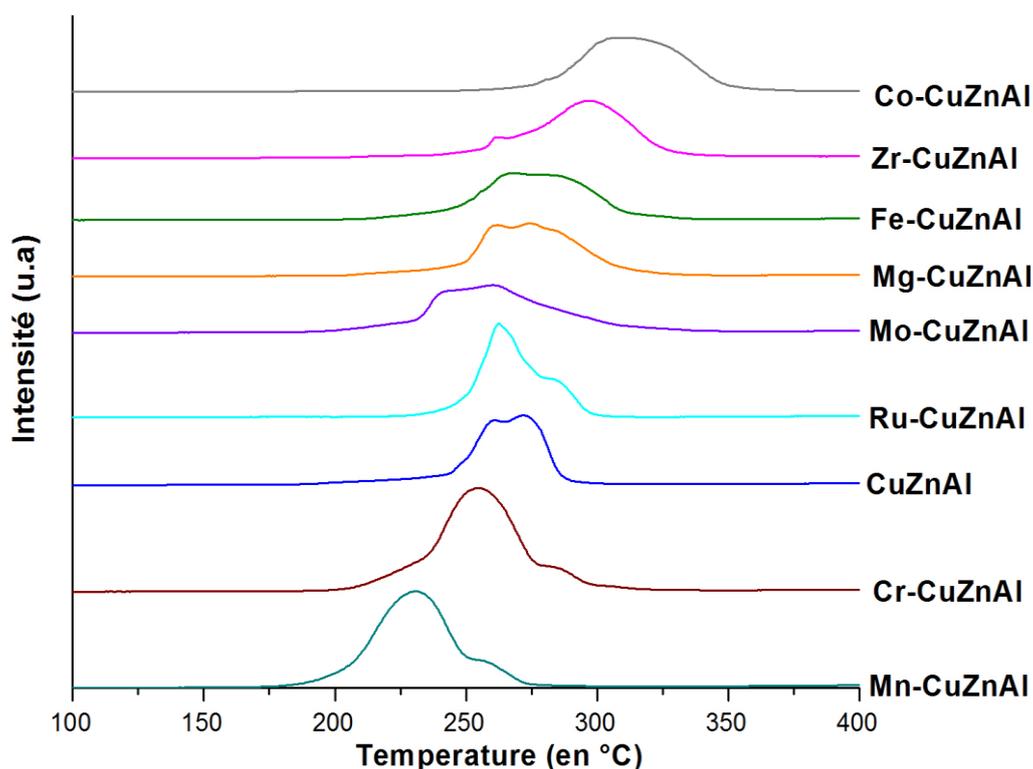


Figure 55 : Profils TPR des catalyseurs promus

Pour tous les catalyseurs, les profils TPR présentent un seul pic de réduction, à température variable en fonction du promoteur ajouté. Le promoteur joue donc un rôle sur la température de réduction du cuivre.

6. Comportement catalytique des catalyseurs promus

Tous les tests catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les catalyseurs de synthèse du méthanol dit de référence. Pour chaque test, 1 g de catalyseur a été placé dans le réacteur et réduit à 350 °C sous un flux pur d'hydrogène pendant 5 heures (cf.

chapitre 2). L'alimentation en gaz de synthèse a été réglée de telle façon qu'aux cours du test catalytique le rapport H_2/CO soit toujours égal à 2. Enfin, tous les tests ont été réalisés avec une GHSV de 3600 h^{-1} et à deux températures différentes, 280 °C et 320 °C .

6.1. Etude du comportement catalytique des catalyseurs promus à 280 °C

Nous avons donc cherché à étudier l'activité de la réaction d'hydrogénation du CO pour les différents catalyseurs promus à 280 °C . La figure 56 présente le taux de conversion au cours du temps pour les catalyseurs promus à 280 °C .

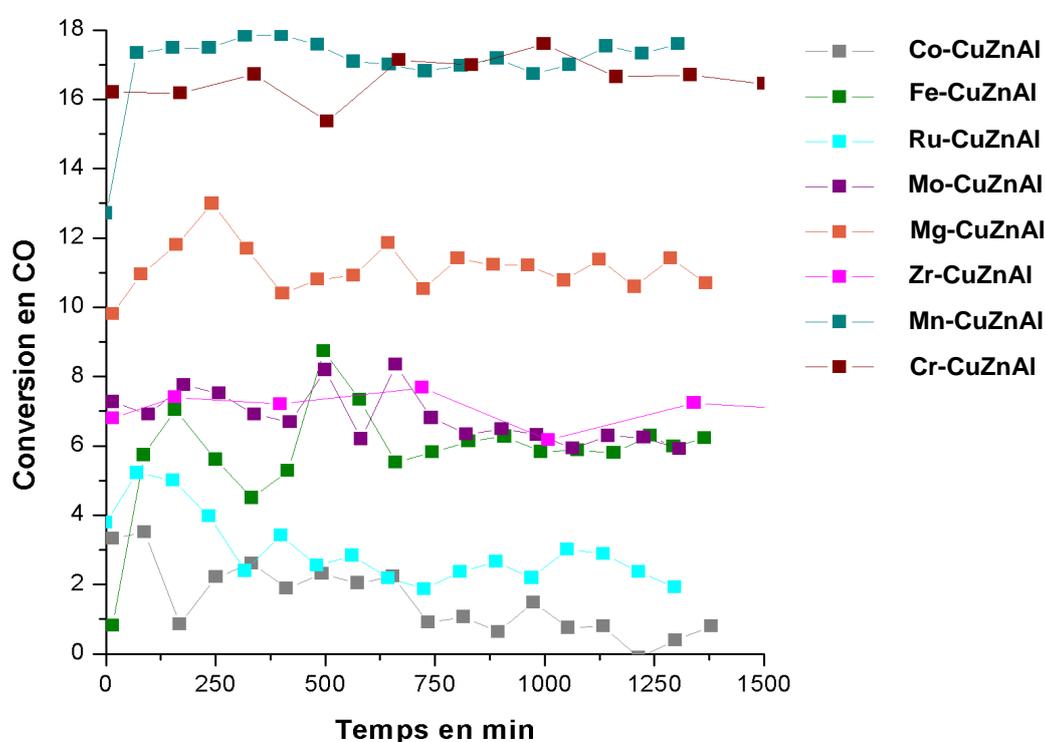


Figure 56 : Courbes de désactivation des catalyseurs promus à 280 °C

Pour tous les catalyseurs, l'état stationnaire est atteint au bout d'environ 750 min (12,5 h) de réaction, sauf pour les catalyseurs Co-CuZnAl et Ru-CuZnAl pour lesquels l'état stationnaire n'est pas atteint après 24 heures de réaction. Ils atteignent un maximum de conversion très rapidement et se désactivent progressivement. Pour les autres, catalyseurs la désactivation semble minime.

Les résultats catalytiques de la réaction sont présentés dans le tableau 17. Toutes les valeurs données ont été obtenues en régime stationnaire. Ce tableau présente la sélectivité des

Chapitre IV : Etude de la promotion des catalyseurs de référence

principaux produits de réaction (hydrocarbures et alcools) et la distribution des produits en détail dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 18 : Résultats catalytiques des catalyseurs promus à 280 °C

Catalyseurs	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydro carbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance , %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
		C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁₊ OH	C ₂₊ OH
CuZnAl	11.9	70.6	2.8	0.9	2.5	2.8	6.4	1.2	12.7	88.8	150	5
Co-CuZnAl	0.8	5.1	0.1	0.0	0.0	90.9	0.2	0.0	3.6	51.1	0.7	0.02
Fe-CuZnAl	6.1	13.6	4.2	0.6	1.2	7.0	14.9	4.2	54.2	96.6	27	8
Ru-CuZnAl	2.8	93.8	0.9	0.1	0.3	1.4	1.9	0.1	1.5	97.9	43	0.6
Mo-CuZnAl	6.3	75.7	1.8	0.5	0.9	1.5	3.8	0.6	15.2	87.5	81	3
Mg-CuZnAl	11.2	61.8	3.6	0.9	1.9	1.6	5.8	1.3	23.1	96.7	122.8	7
Zr-CuZnAl	6.8	71.1	2.5	1.0	1.4	2.6	7.0	2.0	12.7	96.6	85	5
Mn-CuZnAl	17.1	39.0	2.9	2.1	1.2	8.6	17.3	1.5	27.4	87.1	39	15
Cr-CuZnAl	15.9	61.7	1.7	1.1	0.7	7.1	7.5	0.8	19.3	88.9	46	8

La promotion par les différents métaux de transition ou alcalin montrent des effets différents sur les propriétés catalytiques du catalyseur CuZnAl. En effet, lorsque l'on compare l'activité catalytique du catalyseur de référence à celle obtenue pour les différents catalyseurs promus, on s'aperçoit que seul le manganèse, le magnésium et le chrome permettent une augmentation du taux de conversion. En revanche, les autres promoteurs engendrent une baisse de la conversion de CO. La promotion par le cobalt et le ruthénium conduit à des taux de conversion vraiment faibles. De plus, nous avons vu sur la figure précédente que ces catalyseurs se désactivent au cours du temps. Pour le catalyseur au ruthénium, nous avons vu avec l'analyse ICP que les oxydes de ruthénium étaient très sensibles à la vapeur d'eau et qu'ils pouvaient se vaporiser facilement ^[7,9]. Pour le cobalt, il est possible que l'étape de réduction ne se soit pas déroulée dans les bonnes conditions. Du point de vue des sélectivités des gaz tel que le méthane ou le CO₂ au cours du temps, elles restent relativement stables. Du point de vue de la sélectivité en alcools supérieurs, le catalyseur promu par le fer, magnésium et manganèse sont les plus sélectifs. En revanche, au niveau productivité seul le catalyseur Mn-CuZnAl permet d'obtenir un gain de productivité en C₂₊OH avec 15 mg/g_{cat}.h.

6.2. Etude du comportement catalytique des catalyseurs promus à 320 °C

Les résultats catalytiques de l'hydrogénation du CO pour les différents catalyseurs promus à 320 °C sont présentés dans le tableau 18. Ce tableau présente la sélectivité des principaux produits de réaction (hydrocarbures et alcools) et la distribution des produits en détail dans les mêmes conditions expérimentales.

Tableau 19 : Résultats catalytiques des catalyseurs promus à 320 °C

Catalyseurs	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydro carbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance , %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
		C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁ -OH	C ₂ -OH
CuZnAl	12	30.9	1.3	4.5	1.8	8.3	15.9	2.5	34.8	97.3	74	7
Co-CuZnAl	2.8	51.7	8.3	0.7	2.4	7.6	6.2	1.3	21.9	98.3	27	5
Fe-CuZnAl	69.2	1.1	1.2	1.1	0.6	9.9	20.7	4.9	60.6	91.3	42	30
Ru-CuZnAl	3.8	74.4	1.0	0.3	0.4	6.1	4.6	0.8	12.5	97.2	46	0.9
Mo-CuZnAl	4.8	32.1	0.6	3.8	0.5	7.0	15.3	3.4	37.3	93.8	28	3
Mg-CuZnAl	7.4	36.2	1.6	4.9	3.0	4.7	11.8	3.6	34.2	98.0	56.8	8.1
Zr-CuZnAl	5.4	44.3	1.2	3.9	2.7	4.6	13.6	3.5	26.2	93.0	46	7
Mn-CuZnAl	17.5	20.4	0.4	6.2	1.6	8.6	22.5	3.0	37.4	99.0	78	20
Cr-CuZnAl	16.6	29.3	1.1	5.0	1.1	9.2	17.0	2.9	34.2	99.0	88	17

La promotion par les différents métaux de transition ou alcalin montrent des effets différents sur les propriétés catalytiques du catalyseur CuZnAl. En effet, lorsque la température est portée à 320 °C, celle-ci a peu ou pas d'influence sur la conversion sauf pour le catalyseur promu au fer qui voit sa conversion multipliée par 5. En ce qui concerne la productivité en alcools supérieurs, l'effet de la température est identique à celle de la conversion. Le catalyseur au fer voit sa productivité passée de 8 à 30 mg/g_{cat}.h. En revanche, du point de vue de la sélectivité, la température a pour effet d'augmenter la sélectivité en alcools, sauf pour le fer, et d'augmenter l'activité de la réaction de water gaz shift.

La figure 57 présente le taux de conversion au cours du temps pour les catalyseurs promus à 320 °C. A plus haute température, tous les catalyseurs atteignent l'état stationnaire plus rapidement qu'à 280 °C, il est atteint au bout de 300 min (5h) de réaction sauf pour le Ru-CuZnAl qui parvient à l'état stationnaire après 650 min (10.8h). Du point de vue de la désactivation, seul le catalyseur au fer présente des signes évidents mais modérés de perte

d'activité. Après 1350 min (22.5h), la perte d'activité du catalyseur au fer est 7%. Cette désactivation était attendue compte tenu de la forte conversion initiale (environ 70%) de ce catalyseur.

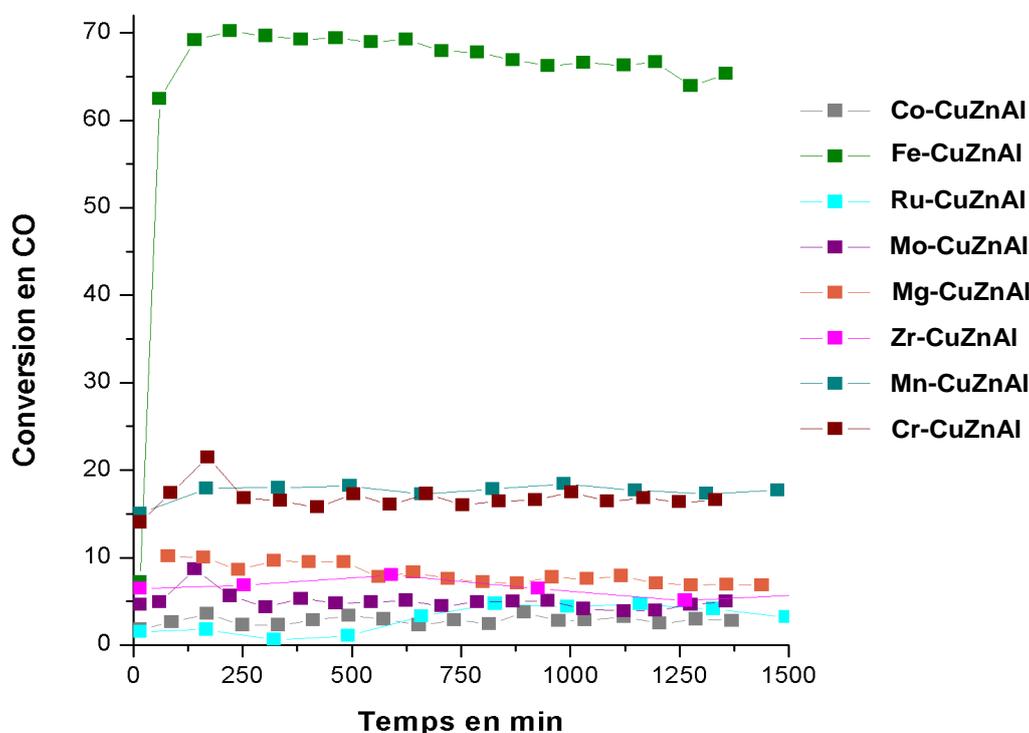


Figure 57 : Courbe de désactivation des catalyseurs promus à 320 °C

6.3. Discussion

Le but de ce chapitre était d'étudier l'effet de la promotion par différents promoteurs sur le catalyseur synthèse du méthanol tant du point de vue structural que catalytique. Pour cela, de nombreuses caractérisations ont été réalisées. Pour l'analyse des catalyseurs calcinés, seules les analyses texturales ont permis de mettre en lumière un effet de la promotion sur le catalyseur de référence. En effet, les analyses BET, BJH et DRX ont permis de mettre en évidence une légère augmentation de taille des particules oxyde et métallique pour le catalyseur promu. De plus aucune autre phase cristalline due au promoteur n'a pu être observé.

L'étude des phases réduites par TPR est l'analyse qui a permis de mettre le plus en évidence l'influence des différents promoteurs sur le catalyseur de synthèse du méthanol. La figure 55 présentant les courbes de réduction a montré des allures de profils de TPR semblables pour tous les promoteurs. Les pics de réductions observés peuvent être attribués à

la réduction du cuivre dispersé et au cuivre en interaction avec le zinc. Cependant, selon les promoteurs utilisés, la température de réduction du cuivre varie.

En effet, l'ajout de manganèse et de chrome favorise la réduction du cuivre en abaissant les températures de réductions. Certains auteurs ^[16,17] ont étudié l'effet du dopage des catalyseurs méthanol par Mn et Cr. Ils ont également constaté un effet bénéfique sur la réduction du cuivre. Ils expliquent ceci par la présence de phase spinelle CuMn_2O_4 ou CuCr_2O_4 . Lors de l'ajout de Mn ou Cr, le promoteur viendrait diminuer la quantité de cuivre en interaction avec le zinc. Ils affirment également que le manganèse et le chrome se réduisent, mais sans observer de pic de réduction caractéristique de ces oxydes.

A l'inverse de ces deux promoteurs, on constate que la zircone et le cobalt ont un effet totalement opposé. En effet, l'ajout de Zr et de Co entraînent un décalage du domaine de réduction du cuivre vers les hautes températures. Il semble donc que le Zr et Co viennent renforcer l'interaction cuivre/zinc et par la même occasion diminuer la quantité de cuivre dispersé. Ce phénomène est également observé dans la littérature ^[14,18].

Pour les catalyseurs promus au fer, magnésium, molybdène et ruthénium, leur influence positive ou négative sur la réduction du cuivre est beaucoup moins prononcée. Cependant, pour le fer, certaines études mettent également en avant le rôle bénéfique du fer sur la réduction du cuivre. De façon similaire au Mn et Cr, le fer vient créer des phases spinelle Fe-Cu ou Fe-Mn engendrant une augmentation du cuivre dispersé ^[19,20].

Une fois l'étude structurale achevée, nous avons essayé de corrélérer ces résultats à ceux obtenus en catalyse.

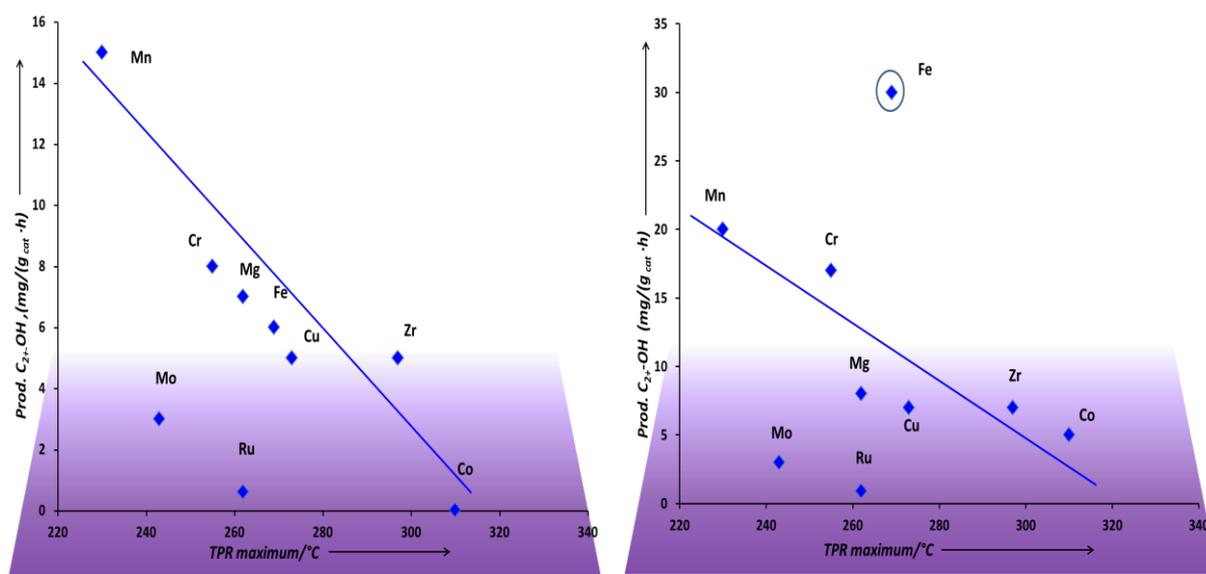


Figure 58 : Corrélation entre la productivité en C_2+OH et la réductibilité du cuivre

Pour cela, nous avons regroupé au sein d'un graphique (Figure 58), la productivité en alcools supérieurs obtenue à 280 et 320 °C et la température de réduction. Pour chaque catalyseur, nous avons choisi comme température de réduction, la température correspondant au pic ayant la plus grande contribution du profil TPR. A travers cette figure, nous avons cherché à observer des points de convergence entre effets de réduction et activité.

Sur la figure, il est clairement possible de voir que l'effet positif sur la réductibilité des catalyseurs Mn-CuZnAl et Cr-CuZnAl se traduit également par un effet bénéfique au niveau catalytique, car ces catalyseurs font partie également des catalyseurs promus les plus actifs. Nous avons vu précédemment que les sites actifs des catalyseurs de synthèses méthanol pour la réaction avec le gaz de synthèse étaient le cuivre métallique. Nous avons vu également avec les analyses TPR, le manganèse et le chrome pouvaient former des formes spinelle et promouvoir du cuivre très dispersé. Le gain d'activité de ces catalyseurs par rapport à la référence, pourrait être donc lié à un nombre de sites actifs plus important.

Cependant, sur la figure 58, à 320 °C, un autre catalyseur sort de l'ordinaire, c'est celui au fer (cercle bleu). L'étude catalytique a montré que le catalyseur au fer était très intéressant, notamment à haute température car il présentait une forte activité catalytique. Or l'étude de réductibilité a montré que le fer avait peu d'influence, et même augmentait le domaine de réduction. Nous pensons que le fort gain d'activité pourrait être dû à la présence d'une seconde espèce active. En effet, pour les catalyseurs Fischer-Tropsch classique à base de fer, les espèces actives sont les carbures de fer ^[21-24]. Ces espèces sont connues pour se former facilement sous CO ou syngaz et s'activent aux alentours des 300 °C. Cette hypothèse semble plausible lorsque l'on voit la forte production de CO₂ obtenue. Les carbures de fer sont également connus pour être capable de catalyser fortement la réaction de "water gas shift" productrice de CO₂. D'autres travaux menés sur des catalyseurs promus avec du fer, tels que CuMnZnO, CuMnZrO ^[19,25,26] ou CuCo/Al₂O₃ ^[15] font mention de ces carbures de fer mais également des particules bimétalliques CuFe pour expliquer l'augmentation d'activité et de productivité en alcools supérieurs. Si la forte activité peut s'expliquer par la présence d'espèces carbure comme nous l'avons proposé ci-dessus, la forte sélectivité en CO₂ (sélectivité supérieure à 50%) pour le catalyseur promu au fer semble peu compréhensible. En effet, lorsque l'on regarde attentivement la réaction de water gas shift, au maximum 1 mole de CO peut être converti pour obtenir 1 mole de CO₂. Hors dans le cas du fer, nous avons obtenu une sélectivité en CO₂ de 60%. Nous pensons que cette sélectivité élevée peut s'expliquer par la mise en jeu d'une seconde réaction secondaire, la réaction dite de Boudouard (cf. chapitre 1). Réaction qui fait permet de former du carbone et du CO₂.

Nous avons vu que la promotion par du manganèse, du chrome ou du fer, permettaient d'obtenir des alcools supérieurs. Pour pouvoir choisir le plus intéressant afin de poursuivre l'étude, nous nous sommes intéressés à la distribution des alcools supérieurs obtenus. La figure 59 présente la distribution des alcools supérieurs pour chaque catalyseur.

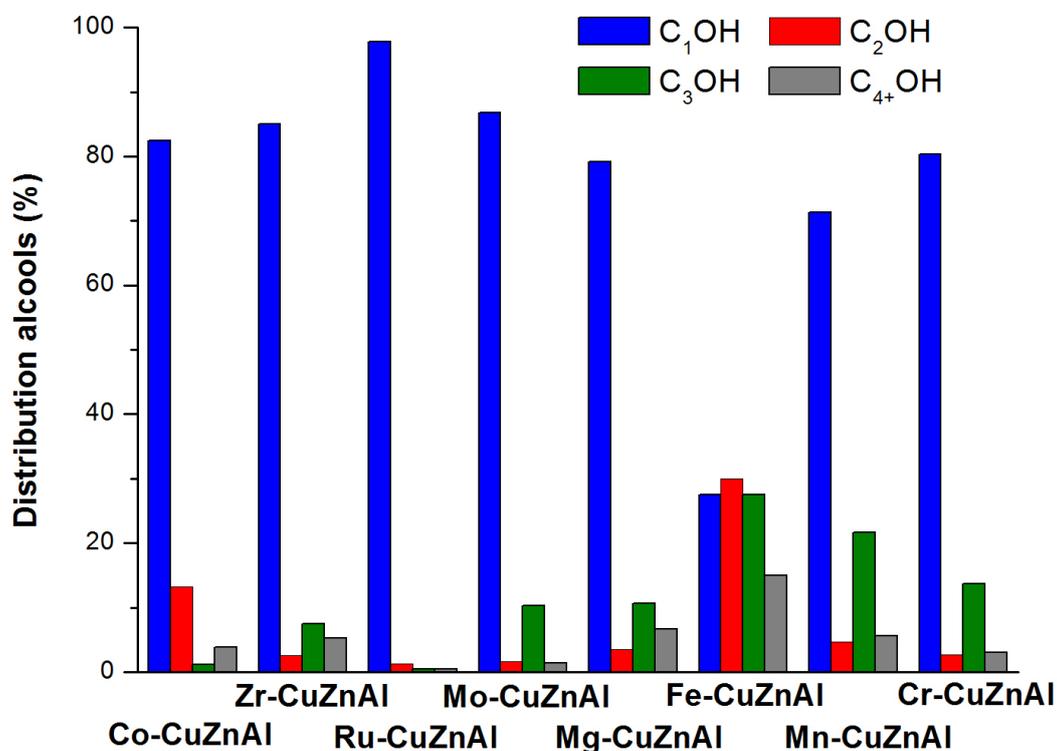


Figure 59 : Distribution des alcools lourds à 320 °C

Les trois catalyseurs précédemment cités (promus au Fe, Mn et Cr) sont bien les plus productifs en C₂₊OH. Cependant, le catalyseur Fe-CuZnAl est le plus intéressant car la distribution en C₂OH est plus importante que celle du méthanol au contraire du catalyseur manganèse et chrome.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le dopage du catalyseur de synthèse du méthanol CuZnAl avec différents métaux de transition ou alcalin afin de pouvoir produire des alcools supérieurs. Pour cela, une série de catalyseurs promus a été synthétisée suivant le protocole de synthèse par voie carbonate utilisé au chapitre précédent. Les différents promoteurs ont été introduits dès le départ à la solution métallique contenant les métaux de base, cuivre, zinc et aluminium.

Nous avons procédé à différents type de caractérisation afin de déterminer les modifications potentielles entraînées par cette promotion. Ces caractérisations, nous ont permis de mettre en évidence deux effets de la promotion. Les analyses DRX ont démontré que la structure générale des catalyseurs n'était pas modifiée, qu'elle était toujours constituée principalement d'oxyde de cuivre et de zinc. La DRX a permis également de montrer que la promotion engendrait une légère augmentation de la taille des cristallites du cuivre supposant une moins bonne dispersion de celui-ci. Le second et principal effet de la promotion a été mis en lumière par les analyses TPR. En effet, cette caractérisation a permis de montrer que la promotion avait une influence sur la réductibilité du cuivre. Nous avons pu mettre en évidence trois familles de promoteur. Une première famille avec le Mn et Cr influençant favorablement la réduction du cuivre en déplaçant (Mn, Cr) le domaine de réduction vers les plus basses températures. Une deuxième famille avec le Co et Zr défavorisant la réduction du cuivre en renforçant les interactions cuivre/zinc. La troisième famille regroupant les autres promoteurs et ayant peu ou pas d'influence.

Les différentes analyses réalisées, nous avons procédé ensuite aux différents tests catalytiques afin d'observer l'effet de la promotion et de choisir celui qui serait le meilleur pour poursuivre notre étude. A basse température (280 °C), le catalyseur promu au manganèse a présenté les meilleurs résultats. Il s'est avéré être celui qui permettait d'atteindre le meilleur taux de conversion en CO et la meilleure productivité en alcools supérieurs avec 15 mg/g_{cat}.h. A haute température (320 °C), le catalyseur le plus intéressant est celui promu au fer. En effet, la conversion CO passe de 6 % à 69 % et sa productivité en alcools supérieurs est multipliée par 5 pour atteindre les 30 mg/g_{cat}.h. Ces résultats catalytiques ont permis de mettre en évidence deux familles de promoteur. Une première famille avec le Fe, Mn, et Cr exposant une distribution en alcools supérieurs élevés et une seconde famille regroupant les autres promoteurs présentant une distribution en alcools supérieurs faible. Lorsque l'on regroupe les

Chapitre IV : Etude de la promotion des catalyseurs de référence

différents résultats de caractérisations et de tests, on s'aperçoit que les groupes de catalyses observés sont les mêmes, avec d'un côté le fer, le manganèse et le chrome et de l'autre côté les autres promoteurs.

A la fin de cette étude sur la promotion de catalyseur de référence, nous avons choisi de poursuivre avec le fer car il fait partie des promoteurs qui présente une vitesse de réaction des plus importante et qui permet d'obtenir la meilleur distribution en alcools supérieur.

Référence Bibliographique

- [1]. V. Subramani, S.K. Gangwal *Energy Fuels*, 22, (2008), 814-839
- [2]. M. Gupta, M.L. Smith, J.J. Spivey, *ACS Catal.*, 1, (2011), 641-656
- [3]. H. Wang, Y. Yang, J. Xu, H. Wang, M. Ding, Y. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, (2010), 29-40
- [4]. K. Fang, D. Li, M. Lin, M. Xiang, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Today*, 147, (2009), 133-138
- [5]. J. Slozyński, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, J. Stoch, *Appl. Catal., A*, 249, (2003), 129-138.
- [6]. Y.-W. Suha, S.-H. Moonb, H.-K. Rhee, *Catal. Today*, 63, (2000), 447-452
- [7]. J.-S. Girardon, A. Constant-Griboval, L. Gengembre, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, *Catal. Today*, 106, (2005), 161-165
- [8]. W. Zou, R. D. Gonzales, *J. Catal.*, 133, (1992), 212-219
- [9]. G. R. Smolik, D. A. Petti, S. T. Schuetz, *J. Nucl. Mater.*, 283, (2000) 1458-1462
- [10]. R. L. Smith, G. S. Rohrer, *J. Catal.*, 180, (1998), 270-278
- [11]. P. Porta, M. C. Campa, G. Fierro, M. L. Jacono, G. Minelli, G. Moretti, L. Stoppa, *J. Mater. Chem.*, 3, (1993), 505-511
- [12]. G. Meitzner, E. Iglesia, *Catal. Today*, 1999, 53, 433-441
- [13]. C. G. Maciel, L.P.R. Profeti, E.M. Assaf, J.M. Assaf, *J. Power Sources*, 196, (2011), 747-753
- [14]. J. Wang, P. A. Chernavskii, A. Y. Khodakov, Y. Wang, *J. Catal.*, 286, (2012), 51-61
- [15]. J. Wang, P.A. Chernavskii, Y. Wang, A.Y. Khodakov, *Fuel*, 103, (2013), 1111-1122
- [16]. M. Ding, M. Qiu, J. Liu, Y. Li, T. Wang, L. Ma, C. Wu, *Fuel*, 109, (2013), 21-27
- [17]. E. Heracleous, E. T. Liakakou, A. A. Lappas, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal., A*, 455, (2013), 145- 154
- [18]. P. Gao, F. Li, H. Zhan, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, *J. Catal.*, 298, (2013), 51-60
- [19]. M. Ding, M. Qiu, T. Wang, L. Ma, C. Wu, J. Liu, *Appl. Ener.*, 97, (2012), 543-547
- [20]. C.-H. Zhang, Y. Yang, B.-T. Teng, T.-Z. Li, H.-Y. Zheng, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, *Catal. Commun.*, 7, (2006), 733-738
- [21]. R. J. O'Brien, L. Xu, R. L. Spicer, B. H. Davis, *Energy and Fuels*, 10 (1996) 921-926
- [22]. C.-S. Huang, L. Xu, B.H. Davis, *Fuel Sci. and Tech. Intl.* 11, (1993), 639-664

- [23]. C.-S. Huang, B. Ganguly, G. P. Huffman, F. E. Huggins, B.H. Davis, *Fuel Sci. and Tech. Intl.*, 11, (1993), 1289-1312
- [24]. S. Li, A. Li, S. Krishnamoorthy, E. Iglesia, *Catal. Lett.*, 77, (2001), 197-205
- [25]. R. Xu, C. Yang, W. Wei, W. H. Li, Y. H. Sun, T. D. Hu, *J. Mol. Catal. A*, 221, (2004), 51-58
- [26]. R. Xu, Z.Y. Ma, C. Yang, W. Wei, Y.H. Sun, *Catal Lett*, 81,(2004), 91-98

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA PROMOTION AVEC LE FER SUR LA STRUCTURE ET LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE CATALYSEURS CuZnAl

Table des matières : Chapitre V

Introduction	157
1. Analyse élémentaire : ICP-AES	157
2. Morphologie des grains et répartition des métaux.....	158
3. Analyse texturale	159
4. Catalyseurs en phase oxyde	162
4.1. Analyse catalyseur massique	162
4.2. Analyse de surface	168
5. Catalyseurs en phase réduite.....	172
5.1. Analyse catalyseur massique	172
5.2. Analyse de surface	174
6. Comportement catalytique.....	177
6.1. Comportement catalytique du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl.....	177
6.2. Ajout de CO ₂ au flux d'alimentation	178
6.3. Effet du changement de rapport H ₂ /CO.....	179
6.4. Effet de la pression	180
6.5. Comparaison entre 1% Fe coprécipité et imprégné.....	180
7. Caractérisation après tests	181
7.1. Analyses DRX	182
7.2. Microscopie (MEB)	183
8. Résistance au soufre	184
9. Discussions	186
Conclusions	190
Référence Bibliographique.....	193

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons dopé le catalyseur de synthèse du méthanol CuOZnOAl₂O₃ avec différents promoteurs (1% molaire) dans le but d'obtenir des alcools supérieurs. Pour cela, une série de 8 catalyseurs a été synthétisée, caractérisée grâce à de nombreuses techniques de surface et de bulk et leur capacité d'hydrogénation du CO a été testée. A l'issue de cette étude, il s'est avéré que le catalyseur le plus intéressant est celui promu au fer car celui-ci est à la fois le catalyseur qui influence la réductibilité de façon bénéfique et entraîne la grande distribution d'alcools supérieurs avec une productivité en alcools supérieurs 30 mg/g_{cat}.h. Dans ce nouveau chapitre, nous avons donc cherché à améliorer les propriétés catalytiques du catalyseur dopé au fer en augmentant le pourcentage molaire de fer ajouté. Nous avons aussi parallèlement cherché à étudier l'impact de l'ajout de ce promoteur au catalyseur de référence en synthétisant un catalyseur par la méthode d'imprégnation. Ainsi nous comparerons les catalyseurs ayant 1% de fer imprégné et 1% de fer copécipité avec la solution métallique de départ constitué de Cu/Zn/Al avec un rapport molaire 6/3/1.

1. Analyse élémentaire : ICP-AES

Nous avons procédé à une analyse ICP des nouveaux catalyseurs promus au fer synthétisés afin de vérifier la composition de ces derniers. Les résultats de l'analyse ICP sont présentés dans le tableau 19 pour les catalyseurs promus au fer ainsi que pour le catalyseur de référence.

Tableau 20 : Analyse ICP-AES des catalyseurs au fer

Catalyseurs	Pourcentage en métaux			
	Cu	Zn	Al	Promoteur
CuZnAl	62.8	28.4	8.9	–
Fe-CuZnAl	61.9	28.2	8.9	1.0
2.5% Fe-CuZnAl	60.9	27.8	8.7	2.6
5% Fe-CuZnAl	59.4	27.4	8.5	4.7
Fe_{imp}-CuZnAl	62.5	27.9	8.8	1.0

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

L'analyse ICP montre que la synthèse des différents catalyseurs promus au fer est conforme au pourcentage théorique et aucune perte de promoteur n'est observée. La composition molaire des autres constituants des catalyseurs (Cu, Zn, Al) évolue en fonction du pourcentage d'ajout du fer.

2. Morphologie des grains et répartition des métaux

La répartition en taille des grains de catalyseurs a été qualitativement évaluée suivant une analyse par microscopie électronique à balayage. 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 catalyseur Fe-CuZnAl est présenté dans la figure 60 a.

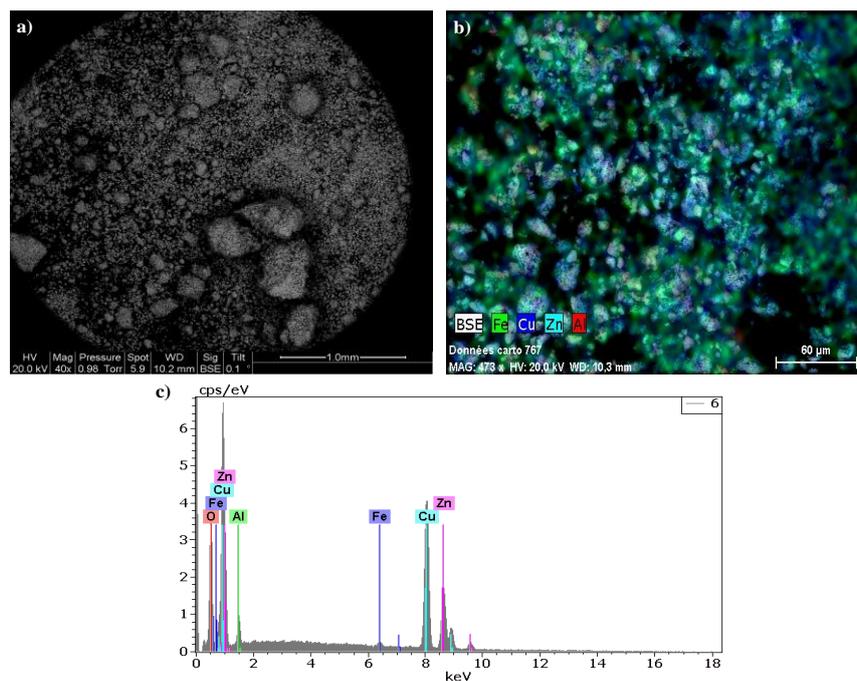


Figure 60 : Homogénéité de la répartition du fer dans le catalyseur Fe-CuZnAl

Cette image montre une certaine hétérogénéité des grains de l'échantillon prélevé, différentes tailles de grain sont observées ainsi que des agrégats (Figure 60a). Afin de s'assurer de la reproductibilité de cette hétérogénéité de grains, plusieurs portions de catalyseur (minimum 5) sont analysées. Tous les catalyseurs au fer présentent des

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

micrographes assez similaires et une répartition chimique des différents métaux plutôt homogène (Figure 60b).

Afin de déterminer l'homogénéité et la répartition des différents métaux aux cœurs des grains des catalyseurs, une analyse MEB-EDX a été réalisée en se basant sur le caractère morphologique et chimique. La microanalyse permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet. La figure 60 b et c ainsi que le tableau 20 présentent les résultats EDX pour le catalyseur Fe-CuZnAl.

L'analyse EDX permet de confirmer la présence de fer au sein des catalyseurs, et montre que celui-ci est très dispersé dans les catalyseurs. Au niveau de la quantification, le catalyseur Fe-CuZnAl présente des résultats très proches de ceux attendus. En revanche, pour les catalyseurs 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl on trouve des teneurs en fer inférieures à celles attendues. Ceci peut être expliqué par la réponse de l'appareil qui peut varier en fonction de la morphologie, de la taille, de la forme et de l'environnement des grains.

Tableau 21 : Analyse EDX des catalyseurs au fer

Catalyseurs	Pourcentage en métal par EDX			
	Cu	Zn	Al	Fe
Fe-CuZnAl	59.0	30.7	9.4	1.0
2.5% Fe-CuZnAl	62.7	24.6	10.7	2.1
5% Fe-CuZnAl	61.3	24.8	10.4	3.6

En comparaison avec les résultats obtenus en ICP-AES, nous pouvons donc être sûrs que le fer est bien présent et dans les proportions proches de celles annoncées.

3. Analyse texturale

Nous avons réalisé ensuite une analyse texturale de ces catalyseurs afin d'observer l'influence de l'augmentation du taux de promotion sur la surface spécifique ou la porosité des catalyseurs. Les résultats de la méthode BET et BJH sont présentés dans le tableau 21.

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

La première observation que l'on peut faire est que les catalyseurs promus au fer entraînent une diminution de la surface spécifique par rapport à celle de la référence, avec une surface spécifique inférieure pour les catalyseurs Fe-CuZnAl et Fe_{imp}-CuZnAl ayant respectivement une surface de 61.8 m²/g et 67.2 m²/g. Il est aussi intéressant d'observer que le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl possèdent une surface spécifique très proche de celle du catalyseur de référence. On s'attend donc à ce que le fer soit mieux dispersé pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl par rapport à celui avec 1% et qu'ils présenteront des tailles de particules plus petites.

La deuxième observation concerne l'effet de la méthode d'ajout du promoteur. Il semble que la méthode de synthèse par imprégnation entraîne une perte de surface spécifique plus faible de 6 % par rapport à la méthode de synthèse par coprécipitation.

Tableau 22 : Surface BET, distribution de taille de pore et volume poreux (BJH)

Catalyseurs	BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre de pore moyen (nm)
CuZnAl	79.2	0.36	14.2
Fe-CuZnAl	61.8	0.35	18.2
2.5% Fe-CuZnAl	78.2	0.34	15.8
5% Fe-CuZnAl	73.8	0.40	16.8
Fe_{imp}-CuZnAl	67.2	0.28	12.4

Les résultats de l'analyse BJH (Tableau 22), nous permettent de faire deux observations. La première est qu'un fort taux de promotion entraîne l'augmentation du volume poreux des catalyseurs passant ainsi d'un volume allant de 0.35 cm³/g à 0.40 cm³/g pour les catalyseurs Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl respectivement. Nous notons cependant que les valeurs obtenues sont très proches de la valeur du volume poreux du catalyseur de référence. De même, l'augmentation du taux de promotion entraîne une augmentation du diamètre moyen des pores par rapport au catalyseur de référence.

La seconde observation est que lorsque le promoteur est introduit par la méthode d'imprégnation, on constate une diminution significative de l'ordre de 23% du volume poreux par rapport au catalyseur de référence, ce qui semble indiquer que dans ce mode préparation les particules de fer viendraient s'introduire dans les pores du catalyseur. En ce qui concerne

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

le diamètre moyen de taille de pores, les catalyseurs promus par coprécipitation entraînent une augmentation alors que par imprégnation, la promotion entraîne une diminution de 13% toujours par rapport à la référence.

En observant les courbes de distribution (Figure 61), on s'aperçoit que tous les catalyseurs présentent une large distribution de diamètre de pores. Cependant, plus le taux de fer est important et plus cette distribution devient large et bi ou trimodale.

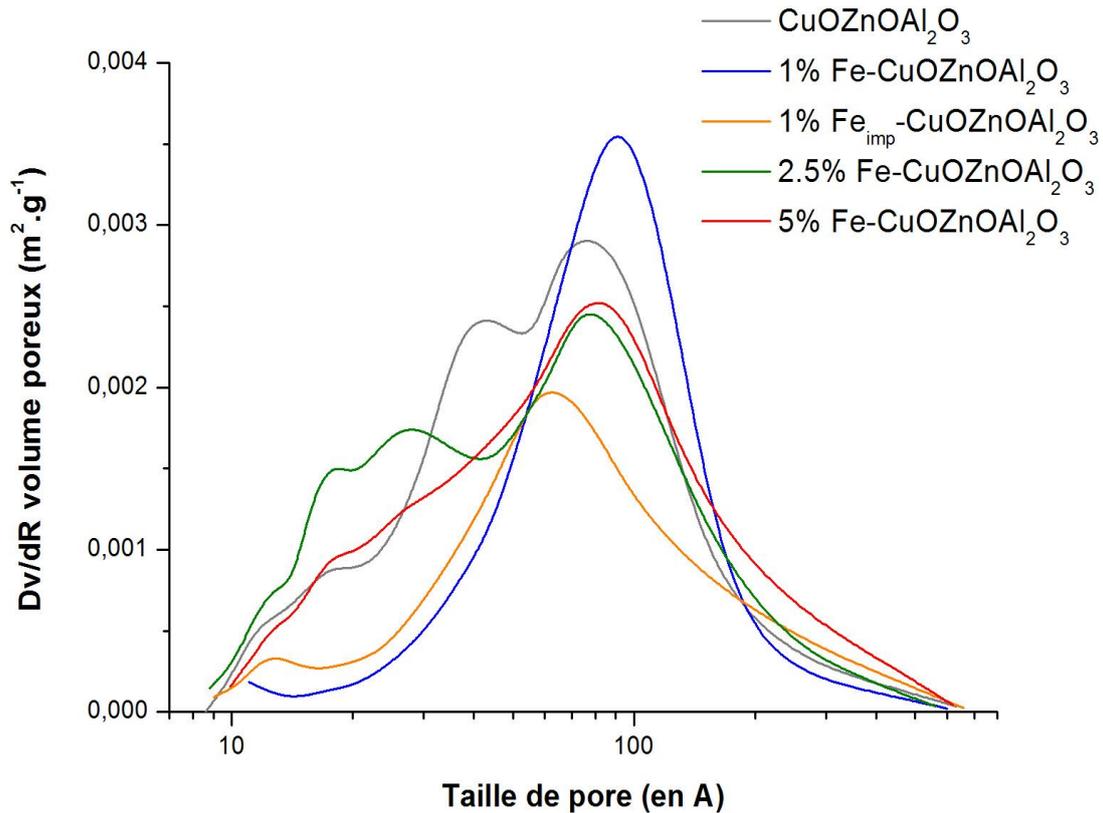


Figure 61 : Distribution de la taille de pore des catalyseurs fer

Les différents résultats obtenus sont pour le moins surprenants. En effet, l'ajout de 1% de fer au catalyseur de référence entraîne une diminution significative de la surface spécifique et une augmentation de la taille moyenne de pores (distribution plus étroite). Une augmentation du taux de promotion engendre une distribution beaucoup plus large de tailles de pores.

4. Catalyseurs en phase oxyde

4.1. Analyse catalyseur massique

Une analyse DRX a été réalisée sur les différents catalyseurs au fer afin d'identifier les différentes phases oxydes présentes. Les diffractogrammes sont présentés à la figure 62.

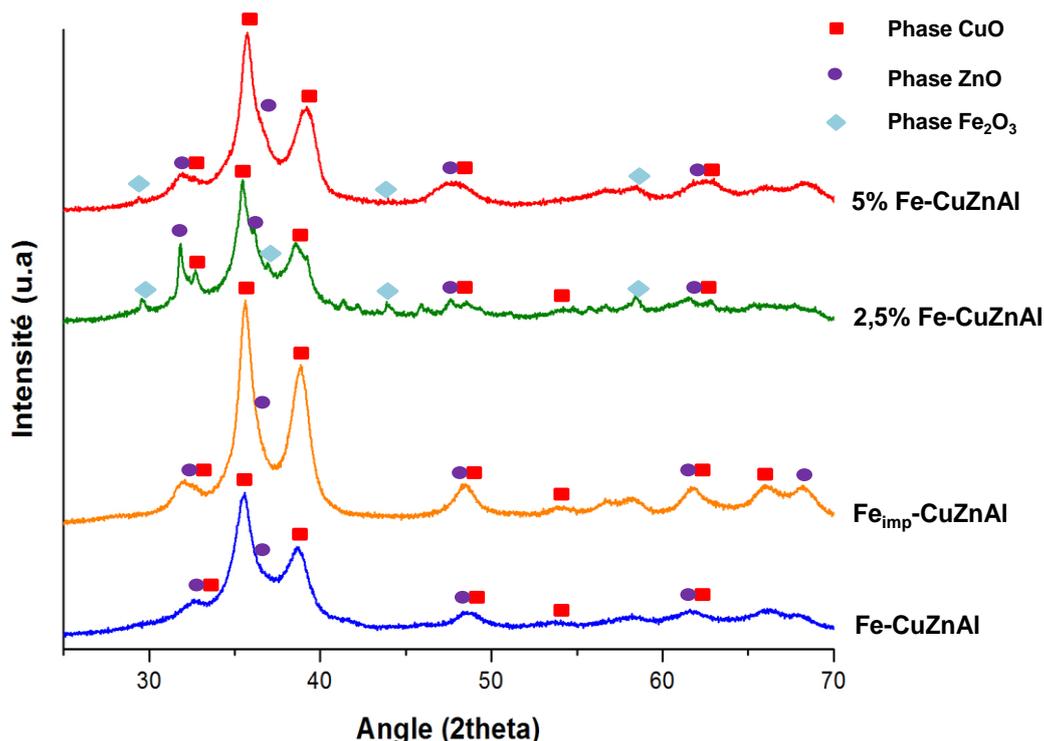


Figure 62 : Profil DRX des catalyseurs promus au fer par voie carbonate et imprégnation

Tous les catalyseurs présentent principalement une phase CuO ténorite caractérisée par les raies de diffraction à angle $2\theta = 32.5^\circ$; 35.5° ; 38.7° et d'une phase ZnO zincite caractérisée par les raies de diffraction à angle $2\theta = 31.8^\circ$; 36.3° ; 47.7° (Cf. chapitre IV). A nouveau, aucune raie caractéristique d'une phase oxyde d'aluminium n'est observable. En ce qui concerne l'oxyde de fer, aucune phase caractéristique de Fe₂O₃ ou Fe₃O₄, ou aucune phase mixte n'a été mise en évidence pour les catalyseurs Fe-CuZnAl et Fe_{imp}-CuZnAl probablement à cause du faible taux de promoteur, l'analyse DRX n'étant pas assez sensible. En revanche pour les catalyseurs présentant le taux de fer le plus élevé, 2,5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl, il a été possible de mettre en évidence la phase oxyde de fer Fe₂O₃ hématite avec des raies de diffraction à $2\theta = 24.1^\circ$; 39.2° ; 41.1° ^[1,2] et une phase spinelle CuFe₂O₄

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

avec des raies de diffraction à $2\theta = 29.6^\circ ; 34.6^\circ ; 36.9^\circ ; 42.2^\circ ; 43.9^\circ$ [2,3]. Cependant, les pics caractéristiques pour ces phases sont très peu intenses.

A cause de la faible intensité des raies de diffraction des phases du fer et du zinc, seule la taille des cristallites du cuivre a été calculée par la méthode de Scherrer (plan 111 ou 200) et les résultats sont présentés dans le tableau 22. Les catalyseurs ayant un taux de promotion élevé, présentent une taille de cristallites de cuivre très proche de celle du catalyseur de référence (≈ 6 nm). Les catalyseurs ayant un taux de promotion de fer de 1% ont quant à eux une taille de cristallites légèrement supérieure à celle obtenue pour le catalyseur de référence.

Ces résultats vont de pair avec ce que nous avons observé par l'analyse texturale de nos échantillons. En effet, la surface spécifique BET pour les catalyseurs 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl est similaire à celle du catalyseur de référence, tandis que les catalyseurs Fe-CuZnAl et Fe_{imp}-CuZnAl présentaient des valeurs de surface spécifique inférieures, laissant supposer une taille de cristallites un peu plus importante.

Le fait d'observer une phase oxyde de fer sur les catalyseurs à 2.5% et à 5% laisse supposer qu'une partie du fer coprécipité n'entre pas dans la structure du catalyseur, mais reste sous forme d'oxyde libre. Au regard de l'intensité de la diffraction de cette phase hématite pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl, il semblerait que ce catalyseur présente plus de fer libre oxyde.

Tableau 23 : Taille des cristallites d'oxyde de cuivre

Catalyseurs	Taille des Cristallites nm
CuZnAl	6
Fe-CuZnAl	7
2.5% Fe-CuZnAl	6
5% Fe-CuZnAl	6
Fe_{imp}-CuZnAl	7

Nous avons complété l'étude de ces catalyseurs par des analyses XAS (XANES et EXAFS) de nos échantillons réalisées au synchrotron SOLEIL de Saclay. Les spectres

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

d'absorption X suivants ont été réalisés au seuil K du fer, c'est-à-dire 7112 eV qui représentent le premier pic de dérivée XANES du fer métallique ^[4].

Pour étudier les variations électroniques et structurales du fer dans nos catalyseurs, les spectres XANES au seuil K de Fe ont été comparés à celui de Fe₂O₃ et Fe₃O₄ pour lesquels les états d'oxydation et la distribution des sites de fer sont connus.

Les spectres XANES des catalyseurs fer et les références sont présentés dans la figure 63.

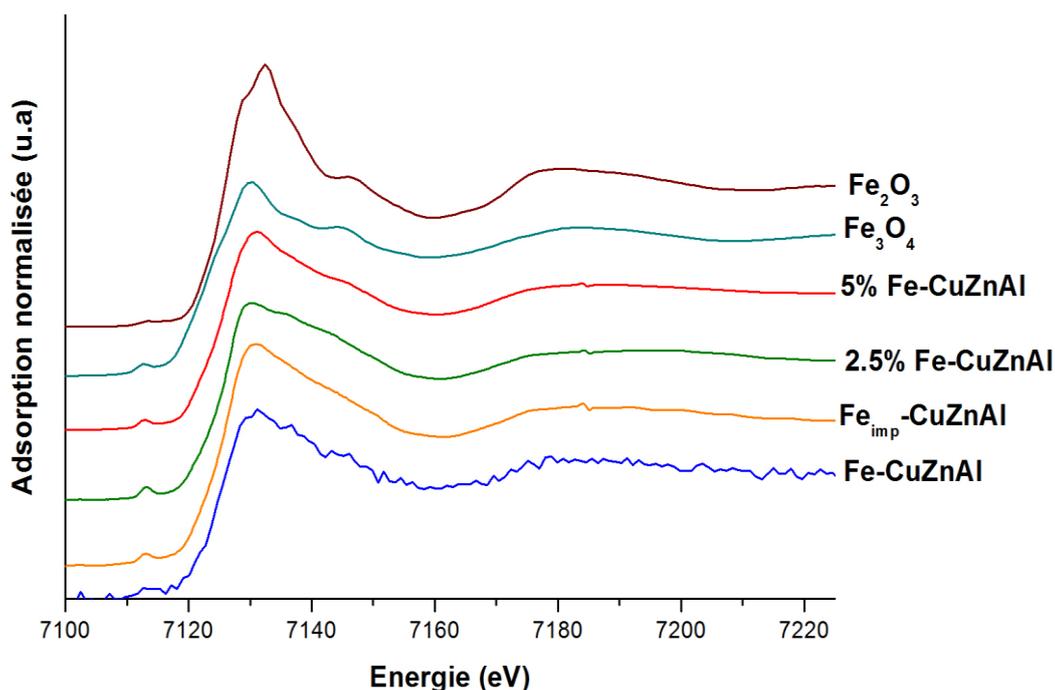


Figure 63 : XANES des catalyseurs promus au fer

Pour chaque catalyseur, les spectres présentent un pré pic d'adsorption (~ 7112 eV), d'un épaulement (~ 7120 eV) et une crête (~ 7126 eV), correspondant aux transitions électroniques vers les couches électroniques extérieures 3d, 4s et 4p. Lorsque l'on compare les spectres XANES aux deux références, il semblerait que le fer soit présent sous la forme de Fe³⁺, puisque l'intensité de la pré bande d'énergie à 7112 eV est aussi intense que celle de la référence Fe₃O₄. Ce type d'intense de pré bande est caractéristique d'une transition électronique quadripolaire d'une couche 1s-3d. Cette transition est normalement interdite mais elle devient partiellement autorisée à cause d'une interconnexion entre les couches 3d et 3p du fer ou les couches p du fer autour des atomes d'oxygène ^[4,5].

De plus, l'intensité de la pré bande augmente avec l'augmentation de la distorsion dans la symétrie Oh octaèdre et il est plus élevé dans une symétrie Td tétraédrique ^[6,7]. Dans notre cas donc il semblerait que le fer soit associé à des sites tétraédriques.

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

En ce qui concerne les bandes d'énergies d'adsorption, les spectres XANES similaires pour tous les catalyseurs semblent donc montrer une structure locale identique autour du fer à celle de la référence Fe_3O_4 . Cependant, lorsque l'on passe au spectre XANES dérivé, il semblerait que dans nos catalyseurs le fer soit présent selon les deux symétries (Figure 64). On retrouve clairement la pré bande d'énergie d'adsorption caractéristique du fer en environnement tétraédrique comme dans Fe_3O_4 . On s'aperçoit également que la bande d'énergie d'adsorption des catalyseurs est caractéristique du fer dans un environnement octaédrique comme dans le Fe_2O_3 .

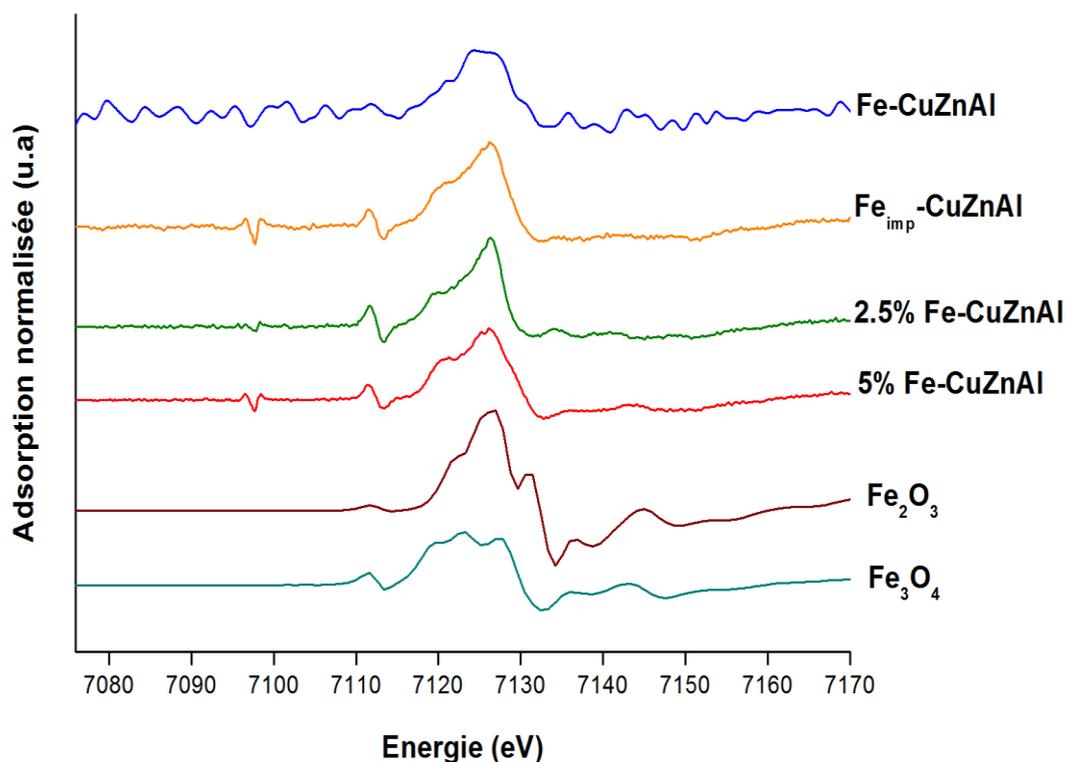


Figure 64 : Dérivées XANES des catalyseurs promus au fer

Nous avons procédé à une déconvolution des spectres et les résultats sont résumés dans le tableau 23. Il semblerait donc que nos catalyseurs soient bien constitués à la fois de fer au degré d'oxydation +II et +III. Pour tous les catalyseurs, le Fe^{3+} est l'espèce majoritaire.

Tableau 24 : Résultats de déconvolution des spectres XANES des catalyseurs fer

Catalyseurs	Résultats au seuil du Fer (%)				R-Factor
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Fe-CuZnAl	76	24	92	8	0.0194
Co-CuZnAl	22	78	74	26	0.0031
2.5% Fe-CuZnAl	40	60	80	20	0.0208
5% Fe-CuZnAl	34	66	78	22	0.0222

Nous avons poursuivi notre étude par des analyses EXAFS de nos catalyseurs afin d'essayer d'obtenir des informations sur l'environnement proche des atomes de fer. Les spectres ont été normalisés et les fonctions $\chi(k)$ obtenues ont été pondérées avec k^3 afin que les spectres ne soient pas en opposition de phase. Les fonctions de structure radiales obtenues par la transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ dans la gamme de 1,5 à 11Å⁻¹ sont comparées sur la figure 66. Enfin, des fit des spectres EXAFS ont été réalisés grâce à des chemins de diffusion théoriques [8,9]. Les spectres EXAFS obtenus par transformée de Fourier pour les catalyseurs 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl ainsi que les deux références sont présentés dans la figure 65.

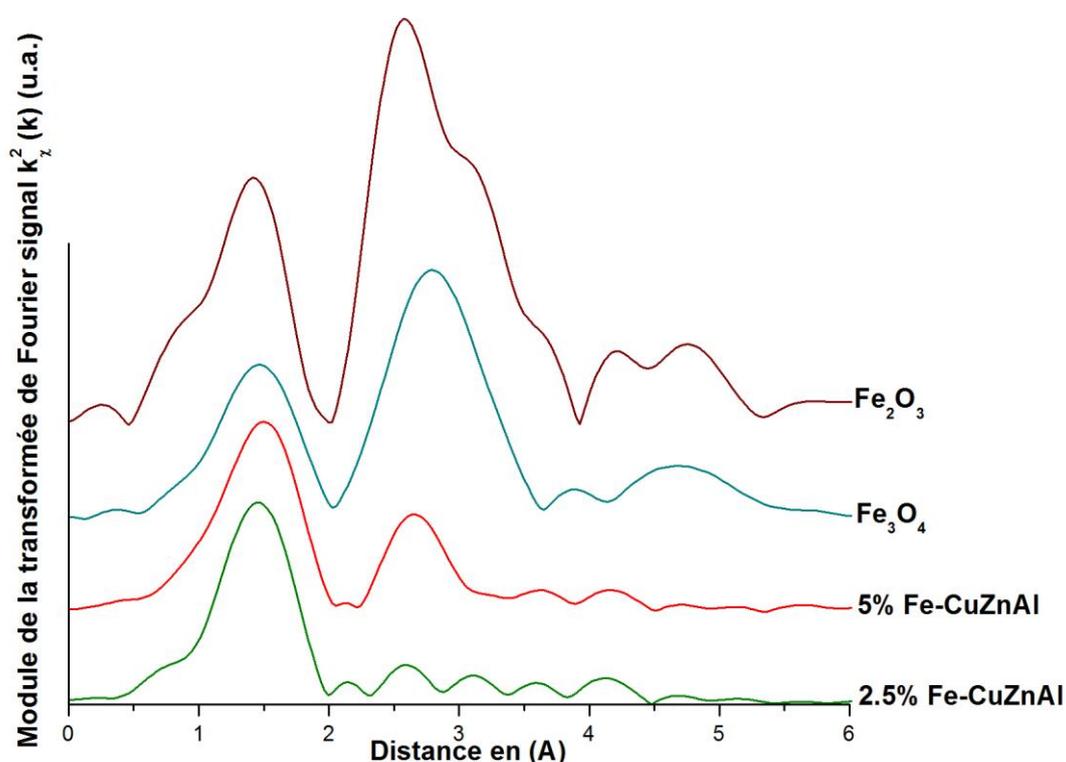


Figure 65 : Transformée de Fourier des catalyseurs 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Le pic intense observé à 1.5 Å est associé à une sphère de coordination Fe-O alors que le pic à 2.9 Å est associé à une sphère de coordination Fe-Fe. Les deux spectres EXAFS semblent démontrer un environnement similaire entre les deux catalyseurs mais pour celui chargé à 2.5%, la sphère de coordination du Fe-Fe est très faible.

Nous avons cherché à fiter nos spectres EXAFS afin d'obtenir des informations sur les distances de liaison ainsi que sur la coordinance. Les fit ont été réalisés uniquement sur le catalyseur 5% Fe-CuZnAl et les résultats sont exposés dans le tableau 24. Quelle que soit la référence choisie, tous les fit de la première sphère de coordinance du fer convergent. Le fer semble être lié à 4 atomes d'oxygènes avec une longueur de liaison de 1.978 Å. En revanche, pour la seconde sphère de coordination Fe-Fe, les résultats de fit sont beaucoup difficiles à lire. Il est difficile de déterminer dans quelle géométrie se trouve le fer. En effet, le critère de qualité du fit, le paramètre de Debye-Waller (σ^2) est supérieur à 0.01. En tout état de cause, ces résultats semblent attester d'un mélange de Fe²⁺ et de Fe³⁺

Tableau 25 : Résultats des fit EXAFS du catalyseur 5% Fe-CuZnAl

Fit EXAFS par rapport au Fe dans Fe ₂ O ₃									
Atome absorbeur	Structure du Cristal Fe ₂ O ₃		R(Å)		N		σ^2		R-Factor
			Distance de liaison		coordinance				
Fe-O	1.946	3	1.978	± 0.033	4.074	± 0.514	0.0088	± 0.0047	0.0072
Fe-Fe	2.971	1	3.078	± 0.085	3.121	± 3.770	0.0124	± 0.0124	0.0555
Fe-Fe	2.971	3	3.082	± 0.053	3.084	± 0.799	0.0079	± 0.0079	0.0677
Fe-Fe	3.364	3	3.503	± 0.554	4.018	± 8.780	0.0714	± 0.0714	0.2060

Les analyses de bulk réalisées sur les catalyseurs calcinés ont montrés notamment sur les catalyseurs les plus chargés en fer la présence de phase d'oxyde de fer et d'oxyde mixte avec le cuivre (analyses DRX). Le fer est donc présent sous forme de petites particules très dispersées. Enfin, le fer occuperait à la fois des sites tétraédrique et octaédrique dans la structure du catalyseur (analyses XAS)

4.2. Analyse de surface

Nous avons également cherché à déterminer la nature des espèces en surface par XPS. Les spectres XPS ont été analysés en termes d'intensité relative de l'aire des pics et des déplacements chimiques des niveaux d'énergie Cu 2p, Zn 2p, O 1s et Fe 2p.

En ce qui concerne le fer, il se caractérise par une double bande d'énergie de liaison intense à 710.6 eV et 725 eV séparé par un satellite situé à 719.8 eV pour l'hématite (Fe_2O_3)^[10]. Pour la magnétite (Fe_3O_4), on retrouve les deux mêmes bandes à 710.6 eV et 725 eV mais sans la présence du satellite^[11]. L'oxyde ferreux présente les mêmes bandes que l'hématite mais possède un deuxième satellite à 730 eV^[12]. La figure 66 présente le spectre XPS du catalyseur promu avec 2.5% de fer.

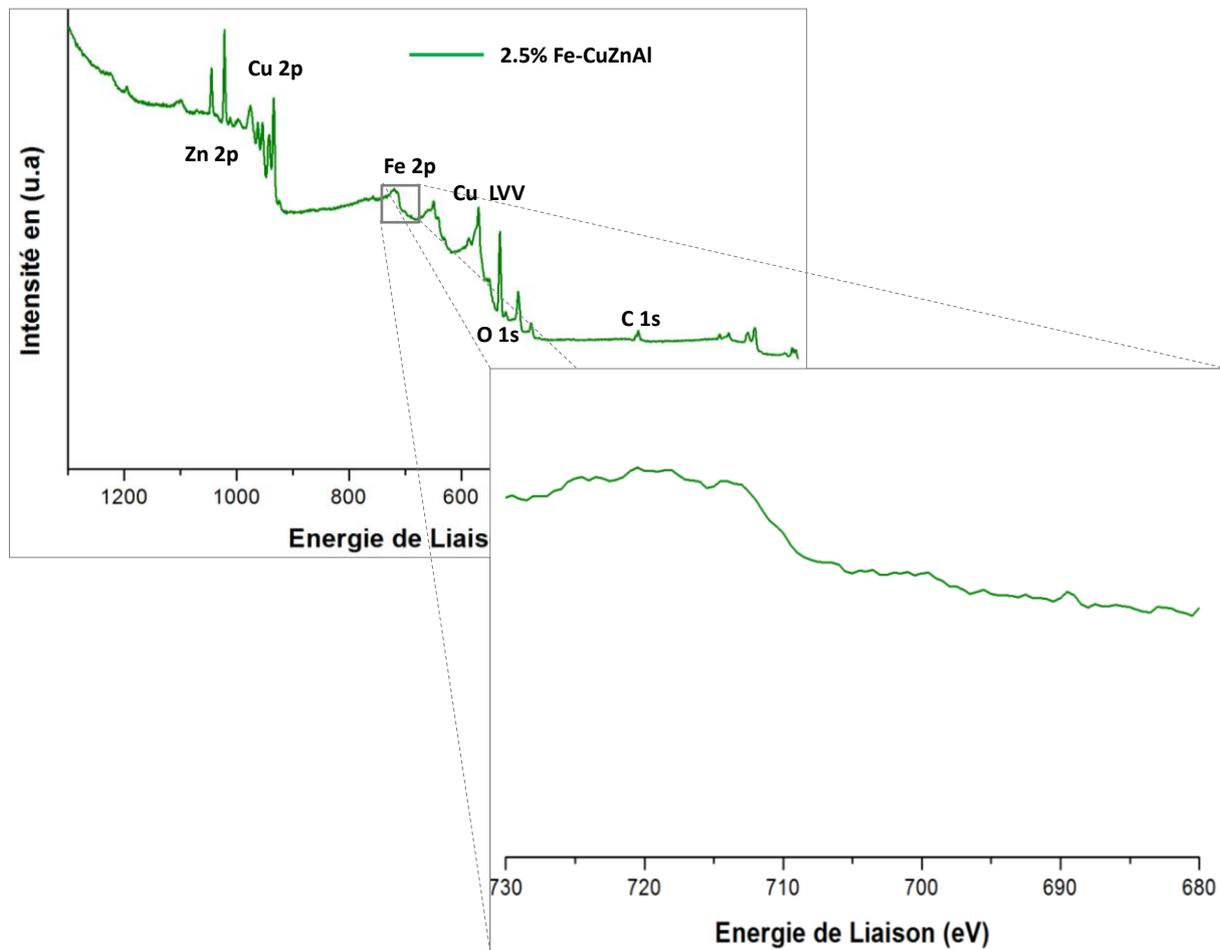


Figure 66 : Spectres XPS du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl après calcination

Dans le cas de nos catalyseurs aucune bande de liaisons du fer n'est observable et ce quel que soit le taux de promotion ou la méthode d'introduction du promoteur. Ceci peut

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

s'expliquer par la faible quantité de promoteur. En effet, au cours de leur étude sur l'effet du taux de promotion sur la surface de leur catalyseur synthèse du méthanol, Slaa *et al.* [13] n'ont réussi à observer les bandes d'énergie de liaison de leur promoteur cérium qu'à partir d'un taux de promotion de 4% molaire. Cependant, en dépit d'un faible taux de promotion, ils affirment qu'il est possible d'observer les effets du promoteur en regardant les interactions avec les autres métaux présents. En effet, ces interactions entre promoteur et métaux entraînent des déplacements des énergies de liaisons vers les plus basses énergies [14].

Nous avons vu au chapitre 3 que l'oxyde de cuivre CuO possède une énergie de liaison se traduisant par deux bandes d'énergie de liaison à 933.8 eV et à 953.8 eV avec un écart énergétique de couplage spin-orbite de 19.9 eV. L'oxyde de zinc possède une énergie de liaison se traduisant par une bande d'énergie de liaison à 1021.8 eV.

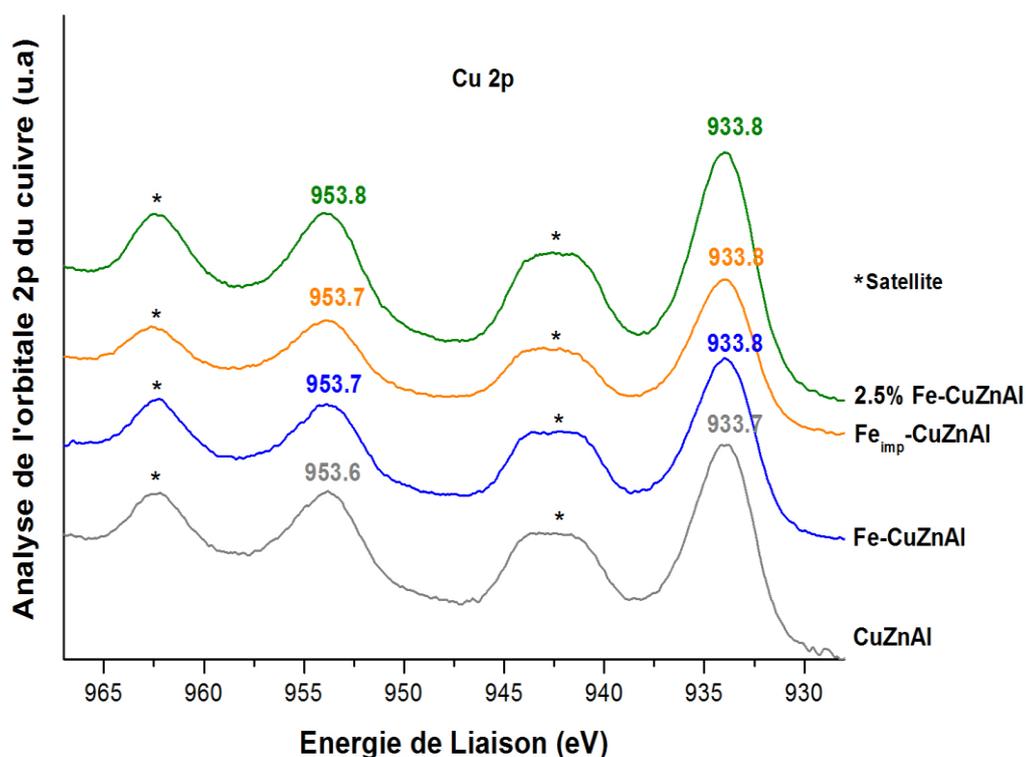


Figure 67 : Spectres XPS des bandes Cu 2p des catalyseurs fer

Le spectre XPS pour le cuivre (Figure 67) présente pour tous les catalyseurs deux bandes d'énergie de liaison à 933.7 eV (Tableau 26) correspondant à l'orbitale 2p_{3/2} du Cu²⁺ et 953.8 eV (± 0.2) associé à l'orbitale 2p_{1/2} du Cu²⁺ [15-17].

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Tableau 26 : Energies de liaison de Cu 2p, Zn 2P, O 1s des catalyseurs au fer

Catalyseurs	Energie de Liaison (eV)			
	Cu 2p _{3/2}	I _s /I _{Cu}	Zn 2p _{3/2}	O 1s
CuO	933.8	0.55	–	529.8
CuAl ₂ O ₄	935.0	0.77	–	531.4
CuZnAl	933.7	0.60	1022.0	531.9
Fe-CuZnAl	933.8	0.58	1021.9	531.7
Fe _{imp} -CuZnAl	933.8	0.56	1021.9	531.9
2.5% Fe-CuZnAl	933.8	0.50	1021.9	531.6
ZnO	–	–	1021.8	530.4
ZnAl ₂ O ₄	–	–	1022.6	531.5

En ce qui concerne le zinc (Figure 68), comme pour le cuivre, aucun catalyseur ne se démarque et présente un déplacement des bandes d'énergie prouvant une interaction entre le promoteur et les autres métaux. Tous les catalyseurs exposent une bande d'énergie de liaison caractéristique de l'oxyde de zinc à 1021.9 eV [15,18].

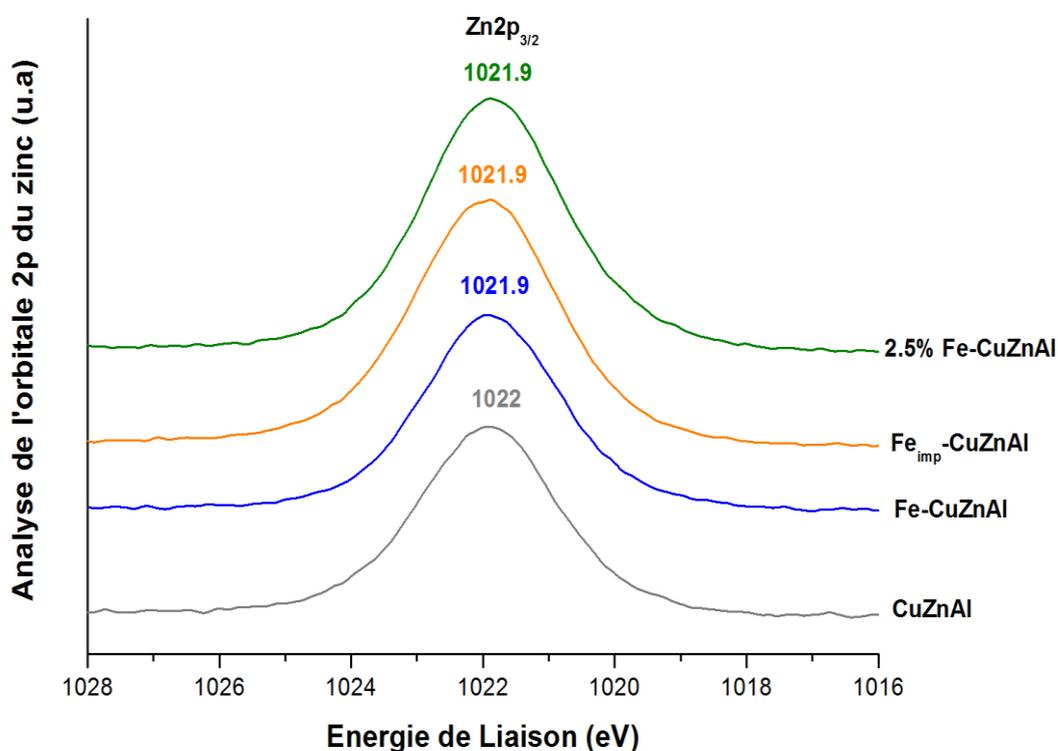


Figure 68 : Spectres XPS des bandes Zn 2p des catalyseurs fer

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

La figure 69 présente le spectre XPS de l'orbitale 1s de l'oxygène. Nous avons également vu au chapitre 3 que le catalyseur de référence présente un spectre correspondant à un mélange de phases oxyde puisque la bande d'énergie de liaison était large ^[19]. Nous avons établi que le spectre de l'oxygène est dû à la bande d'énergie de liaison de l'oxygène lié au cuivre et au zinc ainsi qu'un oxygène sous forme hydroxy lié à un aluminium ^[20]. Pour tous les catalyseurs, on observe exactement le même spectre que pour le catalyseur de référence.

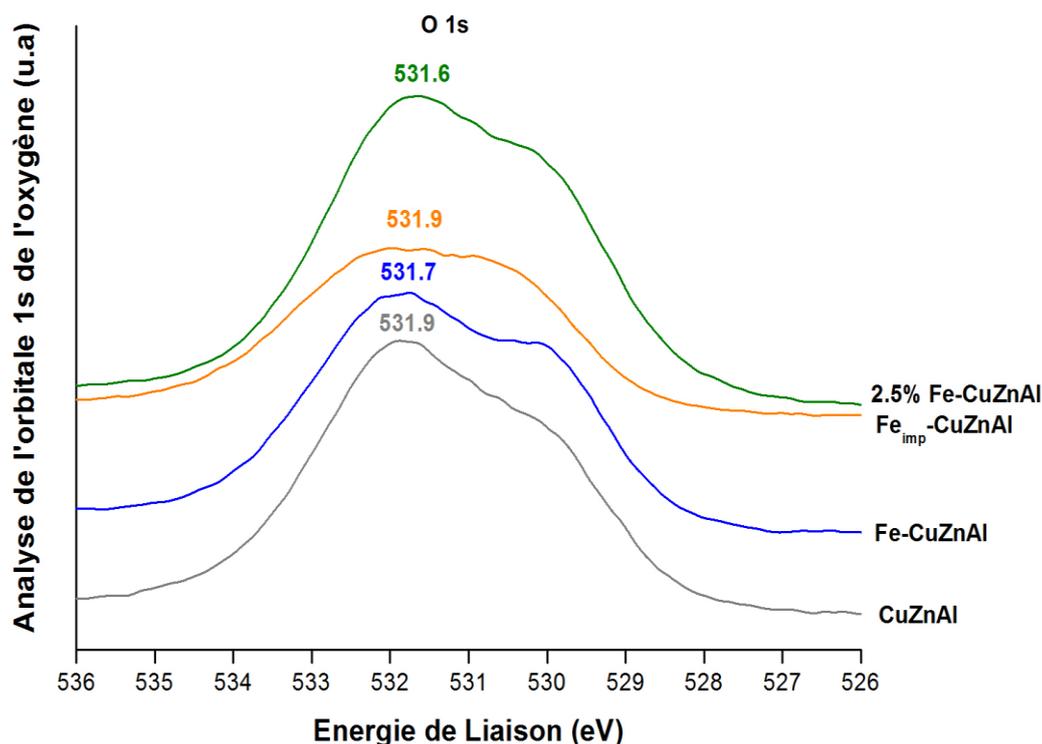


Figure 69 : Spectres XPS des bandes O 1s des catalyseurs fer

La promotion de notre catalyseur de référence par du fer ne semble pas impacter la nature de la surface de nos catalyseurs. En effet, les spectres XPS ne présentent pas de déplacement des bandes d'énergies de liaison du cuivre ou du zinc pour les catalyseurs synthétisés par la voie de la copréciipitation ou par imprégnation du promoteur ce qui tendrait à démontrer que le fer se trouve majoritairement dans le bulk. Pour confirmer ceci, nous nous sommes intéressés à la composition de surface et notamment au rapport Cu/Zn (Tableau 27).

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Tableau 27 : Composition de surface des catalyseurs promus au fer

Catalyseurs	% Atomique			
	Cu	Zn	O	Cu/Zn
CuZnAl	28.1	11.3	60.6	2.5
Fe-CuZnAl	27.4	13.1	59.6	2.1
Fe _{imp} -CuZnAl	26.2	20.5	53.3	1.3
2.5% Fe-CuZnAl	28.1	12.9	59.0	2.8

Pour le catalyseur imprégné, on s'aperçoit que le ratio Cu/Zn est divisé par 2 ce qui implique que le zinc soit plus important en surface. Pour les catalyseurs coprécipités, on observe également une diminution du rapport Cu/Zn mais très faible.

5. Catalyseurs en phase réduite

Après avoir étudié la nature de nos catalyseurs de référence en phase oxyde, nous avons étudié ces derniers en phase réduite afin de connaître la nature de notre phase active disponible avant le test catalytique. Pour cela, nous avons procédé à une analyse TPR pour obtenir des informations sur la réductibilité des catalyseurs puis nous avons également réalisé une analyse XPS afin d'avoir des informations sur les espèces en surface après réduction.

5.1. Analyse catalyseur massique

Les résultats comparatifs de l'analyse TPR sont exposés figure 70. Nous avons vu précédemment que le catalyseur de référence CuZnAl, présentait deux pics de réductions à 254 °C et 275 °C correspondant respectivement à la réduction de l'oxyde cuivre dispersé en surface et présent en solution solide avec le zinc au cœur du catalyseur ^[21,22].

Les catalyseurs promus avec 1% de fer (coprécipité ou imprégné) présentent des profils de réduction proche de celui du catalyseur de référence avec respectivement des consommations en hydrogène de 8,0 et 7.8 mmol.g⁻¹. Cependant, la promotion entraîne un léger déplacement du domaine de réduction vers les plus hautes températures (180 à 320 °C). Ceci peut peut-être s'expliquer par la présence d'une autre solution solide ou présence d'une phase mixte spinelle CuFe₂O₄ résultant de l'interaction du fer avec du cuivre de surface. En

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

effet nous avons pu mettre en évidence la présence de cette phase grâce à la DRX. En effet dans la littérature ^[2,3], il est fait référence de la création de ce type de phase pour des catalyseurs à base de cuivre après ajout de fer. Les différents pics de réduction observés peuvent être attribués à la réduction du cuivre dispersé, du cuivre en solution solide avec le zinc et du fer sous forme Fe_2O_3 en Fe_3O_4 . En effet, dans la littérature, la réduction d'une phase oxyde de fer se présente sous forme de deux pics de consommation d'hydrogène respectivement entre 215 °C et 280 °C pour la réduction de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ et à partir de 600 °C pour la réduction de Fe_3O_4 ^[23,24].

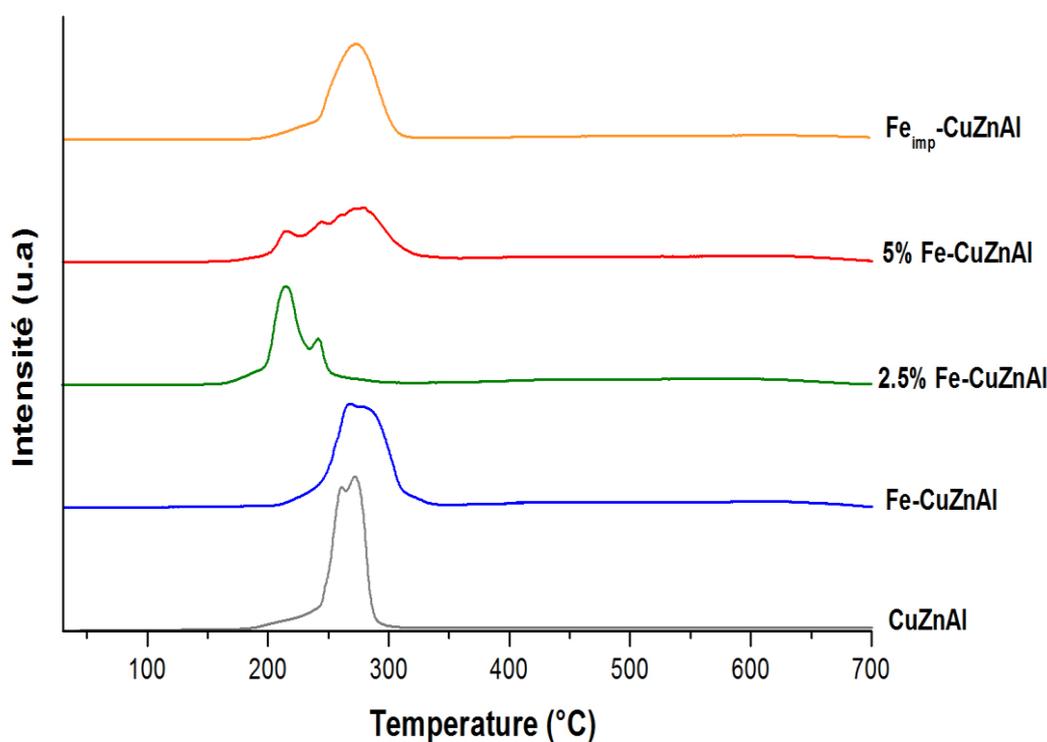


Figure 70 : Profil TPR des catalyseurs fer

Le profil TPR du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl est sensiblement différent. Le pic de consommation d'hydrogène (10.2 mmol.g^{-1}) attribuable à la réduction du cuivre dispersé est beaucoup plus important que celui du Cu-ZnO. L'augmentation du taux de fer entraîne un déplacement du domaine de réduction vers les basses températures (160-250 °C). On pourrait expliquer cela par le fait qu'une partie du fer introduit viennent prendre la place du cuivre en interaction avec le zinc, ce qui aurait pour effet d'augmenter le cuivre dispersé et faciliterait la réduction du catalyseur. Ce Fe_2O_3 se réduirait parallèlement au Cu dans cette gamme de températures.

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Pour le catalyseur 5% Fe-CuZnAl, le profil TPR présente à la fois le léger déplacement vers les hautes températures, l'établissement d'une solution solide CuFe_2O_4 et le déplacement vers les basses températures, dû à substitution du cuivre par le fer et l'établissement de la solution solide Fe-Zn. La consommation en hydrogène est de 11.9 mmol.g^{-1}

5.2. Analyse de surface

L'analyse de surface des catalyseurs fer après réduction a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le catalyseur de référence (cf. chapitre 3).

Pour le fer, dans les catalyseurs réduits comme pour les catalyseurs calcinés aucune bande d'énergie de liaison n'est observée.

Nous avons vu que le spectre XPS en réduction du cuivre présente deux bandes d'énergie à 932.7 eV et 952.4 eV respectivement attribuées à l'orbitale $\text{Cu } 2p_{3/2}$ et $\text{Cu } 2p_{1/2}$ avec un gap énergétique entre les deux bandes de 19,8 eV ^[25]. Le zinc possède une bande d'énergie de liaison à 1021.8 eV pour l'orbitale $2p_{3/2}$.

Les spectres XPS en réduction du cuivre des catalyseurs fer sont présentés dans la figure 71.

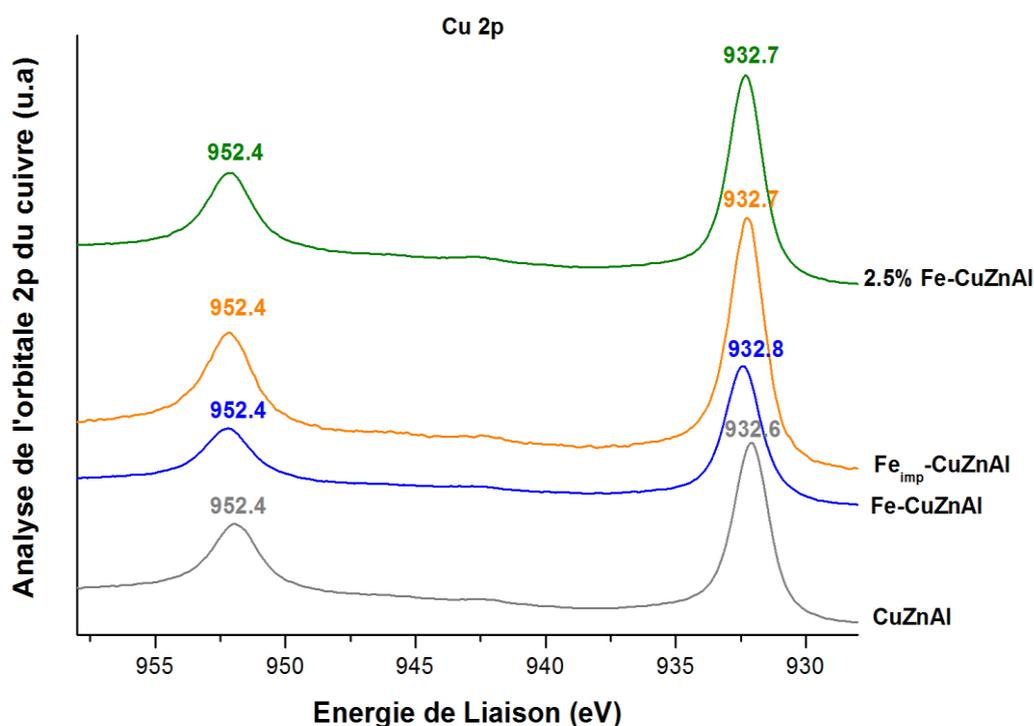


Figure 71 : Spectres XPS de la bande Cu 2p réduit pour les catalyseurs fer

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Tous les catalyseurs promus avec du fer présentent un profil identique au catalyseur de référence, caractéristique du cuivre métallique, avec deux bandes d'énergie de liaison à respectivement 932.7 et 952.4 eV (Tableau 28).

Les spectres XPS du zinc (Figure 72), présentent une bande d'énergie de liaison à 1021,8 eV correspondant à l'orbitale $2p_{3/2}$ qui confirme que le zinc reste sous forme oxyde.

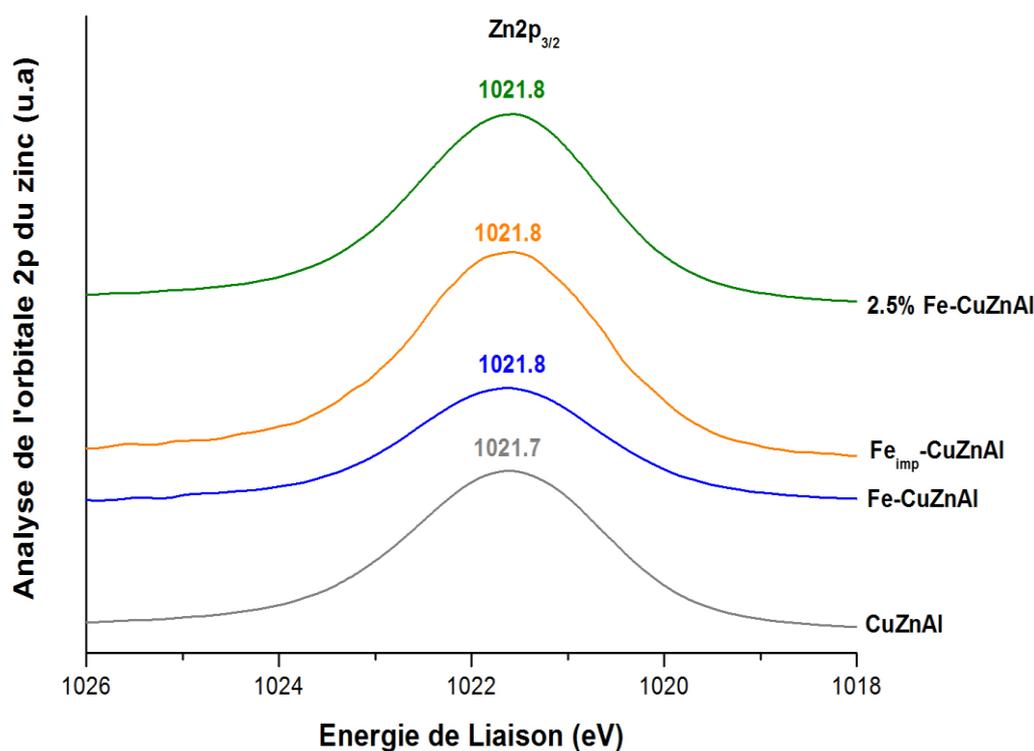


Figure 72 : Spectres XPS de la bande Zn 2p réduit pour les catalyseurs fer

Tableau 28 : Energies de liaison de Cu 2p, Zn 2p, O 1s des catalyseurs au fer

Catalyseurs	Energie de Liaison (eV)			
	Cu $2p_{3/2}$	I_s/I_{Cu}	Zn $2p_{3/2}$	O 1s
CuO	933.8	0.55	–	529.8
Cu métallique	932.6	–	–	–
CuZnAl	932.6	–	1021.7	531.0
Fe-CuZnAl	932.8	–	1021.8	531.0
Fe _{imp} -CuZnAl	932.7	–	1021.8	531.0
2.5% Fe-CuZnAl	932.7	–	1021.8	531.6
ZnO	–	–	1021.8	530.4
Zn métallique	–	–	1021.2	–

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Pour l'oxygène, les spectres XPS (Figure 73) sont identiques pour tous les catalyseurs. La principale contribution de la bande d'énergie de liaison est due aux liaisons O-Zn. Après réduction, comme pour les catalyseurs calcinés aucun déplacement des bandes d'énergie du cuivre ou du zinc n'a été observé, cela semble indiquer que le fer se trouve majoritairement dans le bulk.

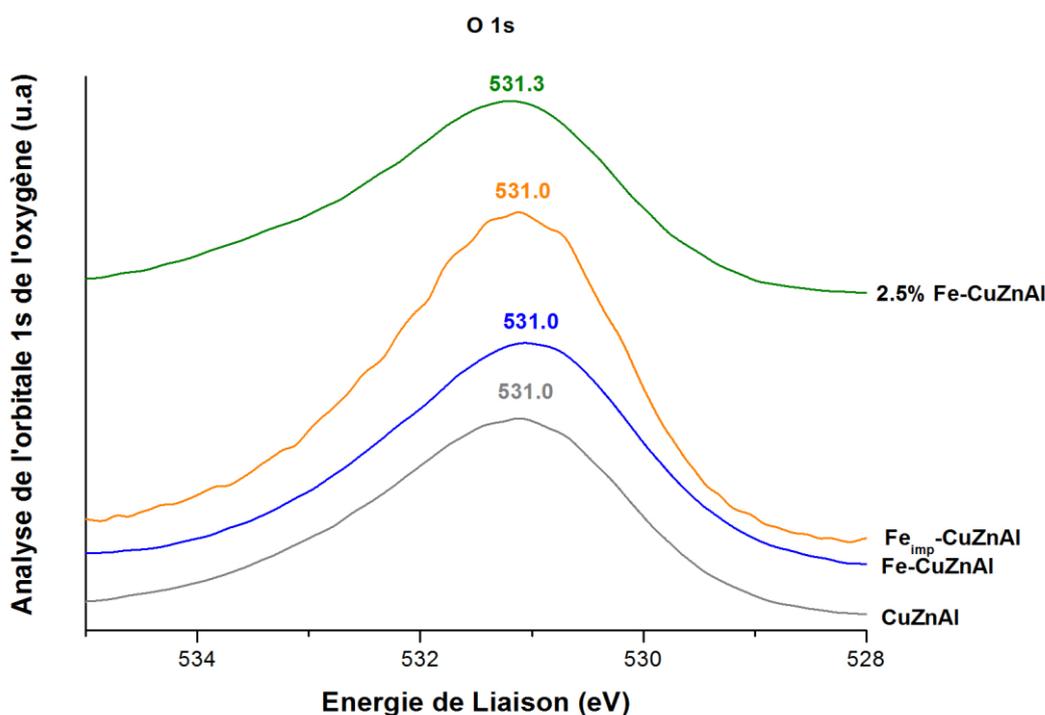


Figure 73 : Spectres XPS de la bande O 1s réduits pour les catalyseurs fer

Le tableau 28 présente la composition de surface des différents catalyseurs au fer. On s'aperçoit que la réduction entraîne une forte baisse du rapport Cu/Zn par rapport aux catalyseurs après calcination. Ceci peut s'expliquer par une migration d'une partie des atomes de cuivre de surface vers le bulk. Cependant comme pour les catalyseurs oxydes, le fer n'est pas observé.

Tableau 29 : Composition de surface des catalyseurs promus au fer

Catalyseurs	% Atomique			
	Cu	Zn	O	Cu/Zn
CuZnAl	22.8	33.5	43.7	0.68
Fe-CuZnAl	20.5	27.3	52.2	0.75
Fe _{imp} -CuZnAl	29.3	39.3	30.9	0.78
2.5% Fe-CuZnAl	23.8	36.6	39.6	0.65

6. Comportement catalytique

Tous les tests catalytiques des catalyseurs fer ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les catalyseurs promus. Tests réalisés à 280 et 320 °C avec 1g de catalyseur préalablement réduit à 350 °C, sous hydrogène pur.

6.1. Comportement catalytique du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl

Les résultats catalytiques de l'hydrogénation du CO pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl sont présentés dans le tableau 29. A basse température et à GHSV identique (3600 h⁻¹), le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl présente une activité catalytique très supérieure à celle du catalyseur Fe-CuZnAl avec respectivement 45% de conversion de CO par rapport aux 6% du second.

Tableau 30 : Résultats catalytiques du catalyseur Fe-CuZnAl et 2.5% Fe-CuZnAl

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	GHSV h ⁻¹	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
				C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁₊ OH	C ₂₊ OH
Fe-CuZnAl	280	3600	6.1	13.6	4.2	0.6	1.2	7.0	14.9	4.2	54.2	96.6	27	8
Fe-CuZnAl	320	3600	69.2	1.1	1.2	1.1	0.6	9.9	20.7	4.9	60.6	91.3	42	30
2.5% CuZnAl	280	3600	45.3	3.1	2.1	1.3	0.6	8.5	25.5	8.5	50.4	99.3	47	25
2.5% CuZnAl	280	7200	28.0	3.1	2.3	1.1	0.7	4.6	27.5	8.5	52.3	98.7	58	31
2.5% CuZnAl	320	7200	50.2	1.6	1.6	2.1	0.7	5.3	29.0	10.4	49.3	99.6	67	47
2.5% CuZnAl	320	14400	25.8	1.4	1.1	0.7	0.5	14.5	23.5	7.1	51.2	97.2	56	33
2.5% CuZnAl	280	7200	29.1	2.0	1.9	1.1	0.9	4.0	25.4	7.6	57.0	97.5	52	34

Le produit majoritaire de la réaction est le CO₂ comme pour la réaction avec le catalyseur à 1%. L'augmentation du taux de promotion entraîne un déplacement de distribution des produits, des alcools vers les hydrocarbures en accord avec l'augmentation de

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

conversion. Le taux de promotion plus élevé permet un gain de productivité en alcools supérieurs à basse température. De plus, comme pour le catalyseur promu à 1%, on observe la même influence de l'augmentation de la température. Le passage de la température de réaction à 320 °C (à iso conversion) entraîne une baisse de sélectivité en alcools et une augmentation de la sélectivité en hydrocarbure. En ceci qui concerne la productivité en alcools, elle n'est pas modifiée et reste d'environ 31 mg/gcat.h.

Nous avons également cherché des signes de désactivation du catalyseur. Pour cela, à la fin du test à 320 °C, nous avons décidé de nous remettre dans les conditions opératoires initiales c'est dire à une température de 280 °C et à une GHSV de 7200 h⁻¹. Les résultats sont donnés dans la dernière ligne du tableau 29. Ces résultats nous montrent que le catalyseur n'a pas perdu en activité, puisque le taux de conversion est pratiquement égal à celui obtenu au début du test à 280 °C. La sélectivité en alcools supérieurs est du même ordre de grandeur et la productivité est identique.

6.2. Ajout de CO₂ au flux d'alimentation

Les résultats des tests catalytiques sur les catalyseurs Fe-CuZnAl et 2.5% Fe-CuZnAl ont démontré que le CO était converti en grande partie en CO₂. Cette conversion se fait à travers la réaction de « Water Gas Shift ». Dans notre cas, l'équilibre de la réaction est très fortement déplacé vers la production de CO₂, ce qui modifie le rapport H₂/CO du milieu réactionnel (H₂/CO <2). Nous avons cherché à minimiser cette production de CO₂ en déplaçant l'équilibre dans le sens opposé en ajoutant au flux entrant du CO₂. Nous avons maintenu le rapport de H₂/CO égal à 2 et le rapport CO/CO₂ a été fixé à 1. Les résultats catalytiques obtenus, après ajout du CO₂ au flux entrant sont présentés dans le tableau 30.

Tableau 31 : Résultats catalytiques après ajout de CO₂ au gaz de synthèse entrant

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	GHSV h ⁻¹	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
				C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁ +OH	C ₂ +OH
2.5% CuZnAl	280	7200	28.0	3.1	2.3	1.1	0.7	4.6	27.5	8.5	52.3	98.7	58	31
2.5% CuZnAl avec ajout CO ₂	280	7200	27.9	2.2	1.7	1.0	0.8	12.5	24.4	7.9	49.5	99.0	43	26

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Au cours de ses travaux, menés sur un catalyseur Fe/Zn/K, Soled *et al.* [26] ont également cherché à étudier ceci. Ils ont démontré qu'il était possible de totalement inhiber la réaction de water gas shift en portant le rapport CO₂/CO à 17. Les résultats catalytiques obtenus montrent que dans notre cas, l'ajout de CO₂ n'entraîne pas de modification de la conversion du CO et de la sélectivité en CO₂.

6.3. Effet du changement de rapport H₂/CO

Nous avons étudié l'effet du rapport H₂/CO égal 1 sur l'activité de notre catalyseur. Les résultats catalytiques sont reportés dans le tableau 31. Il est clair que la diminution du rapport H₂/CO à 1 influence fortement l'activité, puisque le taux de conversion du CO est divisé par deux. Par ailleurs, quel que soit la température de réaction, la sélectivité en alcools est plus faible lorsque l'on diminue le rapport H₂/CO. De plus, ce ratio semble renforcer légèrement la réaction de « water gas shift ». En revanche, les productivités en alcools supérieurs ne sont pas impactées.

Tableau 32 : Résultats catalytiques après modification du rapport H₂/CO

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	GHSV h ⁻¹	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/geat.h	
				C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁₊ OH	C ₂₊ OH
2.5% CuZnAl	280	3600	45.3	3.1	2.1	1.3	0.6	8.5	25.5	8.5	50.4	99.3	47	25
2.5% CuZnAl	320	7200	50.2	1.6	1.6	2.1	0.7	5.3	29.0	10.4	49.3	99.6	67	47
2.5% CuZnAl ratio 1	280	3600	25.1	1.4	1.4	0.8	1.0	11.1	21.4	5.6	57.3	92.0	30	21
2.5% CuZnAl ratio 1	320	3600	0.8	1.1	1.5	1.2	12.4	12.4	21.6	6.0	55.3	92.7	54	45

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

6.4. Effet de la pression

Nous avons également cherché à étudier l'effet de la pression sur l'activité de notre catalyseur (

Tableau 33). Il est clairement possible voir que la pression n'influence pas le taux de conversion puisque les valeurs d'activité sont relativement proches avec respectivement 45.3 % à 20 bars et 50.4 % à 40 bars pour la température de réaction. De même pour la réaction à 320 °C. En revanche, quelle que soit la température de réaction, l'augmentation de la pression entraine une baisse d'environ la moitié de la sélectivité en alcool et augmentation de la production de méthane. L'augmentation de pression a également un fort impact sur la productivité en alcools supérieurs avec une baisse d'environ 30 %.

Tableau 33 : Résultats catalytiques après modification de la pression

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	GHSV h ⁻¹	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
				C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄₊ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁₊ OH	C ₂₊ OH
2.5% CuZnAl	280	3600	45.3	3.1	2.1	1.3	0.6	8.5	25.5	8.5	50.4	99.3	47	25
2.5% CuZnAl	320	7200	50.2	1.6	1.6	2.1	0.7	5.3	29.0	10.4	49.3	99.6	67	47
2.5% CuZnAl 40 bars	280	3600	50.4	1.5	0.8	0.9	0.3	14.8	24.3	7.0	50.4	93.4	26	14
2.5% CuZnAl 40 bars	320	3600	72.0	1.6	0.8	1.0	0.5	14.3	23.8	6.7	51.3	89.0	43	23
2.5% CuZnAl 40 bars	320	7200	46.5	1.3	0.8	1.1	0.4	12.1	23.8	6.8	53.6	90.0	50	29

6.5. Comparaison entre 1% Fe coprécipité et imprégné

Nous avons enfin cherché à étudier l'influence du mode d'introduction du promoteur (Tableau 34). Les résultats catalytiques obtenus pour le catalyseur avec le fer imprégné montrent des taux de conversion beaucoup plus importants que le catalyseur coprécipité. En effet, à basse température, le taux de conversion est multiplié par 10. A basse température, il

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

est difficile de comparer la sélectivité des deux catalyseurs car nous ne sommes pas à iso conversion. Cependant, la distribution générale des hydrocarbures et en alcools sont du même ordre de grandeur. En revanche, à plus haute température, il est possible de confronter directement les résultats catalytiques. L'ajout du promoteur par imprégnation présente des résultats catalytiques plus intéressants. En effet, le catalyseur imprégné présente des sélectivités en alcools supérieurs comparables à celles obtenues pour le catalyseur coprécipité, le méthanol étant l'alcool majoritaire. La sélectivité en CO₂ est également plus faible. De plus, la productivité en alcools supérieurs par ce catalyseur est de 47 mg/gcat.h au lieu de 30 mg/gcat.h. Il est intéressant de remarquer que cette productivité est égale à la productivité maximum obtenue pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl. Il semble donc plus intéressant d'introduire le promoteur par imprégnation car le catalyseur est plus productif en alcools supérieurs et moins actif en water gas shift.

Tableau 34 : Effet du mode d'incorporation du promoteur

Catalyseurs	Temp. réaction, °C	GHSV h ⁻¹	Conversion, %	Sélectivité en alcool, %C				Sélectivité en Hydrocarbure, %C			Sélect. en CO ₂ , %C	C balance, %	Prod. en alcool mg/gcat.h	
				C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₇			C ₁ OH	C ₂ OH
Fe-CuZnAl	280	3600	6.1	13.6	4.2	0.6	1.2	7.0	14.9	4.2	54.2	96.6	27	8
Fe-CuZnAl	320	3600	69.2	1.1	1.2	1.1	0.6	9.9	20.7	4.9	60.6	91.3	42	30
Fe _{imp} -CuZnAl	280	3600	60.3	4.9	1.3	0.9	0.6	11.4	18.4	7.5	55.0	88.0	72	24
Fe _{imp} -CuZnAl	320	7200	69.0	5.0	1.2	0.7	0.4	10.7	19.1	8.0	54.7	94.8	160	47

7. Caractérisation après tests

Après les différents tests catalytiques, nous avons procédé à certaines caractérisations afin d'obtenir des informations sur la nature des phases présentes ou sur le frittage des particules. Pour cela, nous avons procédé à des analyses de diffraction des rayons X ainsi qu'à de la microscopie à balayage.

7.1. Analyses DRX

La figure 74 représente les différents diffractogrammes des catalyseurs au fer. Les profils DRX des différents catalyseurs sont pratiquement identiques et présentent deux types de phase. Les profils présentent principalement des raies caractéristiques de l'oxyde de zinc à respectivement $2\theta = 21.6^\circ ; 31.9^\circ ; 35^\circ ; 36.4^\circ ; 47.8^\circ ; 56.8^\circ ; 63^\circ ; 68^\circ$. Les raies de diffraction à $43.4^\circ, 50.5^\circ$ et 74.2° ont été attribuées au cuivre métallique et ce malgré la proposition secondaire du logiciel de traitement soit d'une phase alliage CuFe_4 (formation de phase peu probable dans nos conditions de réaction) ou FeC_3 (phase très difficile à observer sans une très bonne passivation à l'extraction du catalyseur du réacteur). Nous avons observé une dernière phase présente qui est la phase spinelle CuFe_2O_4 .

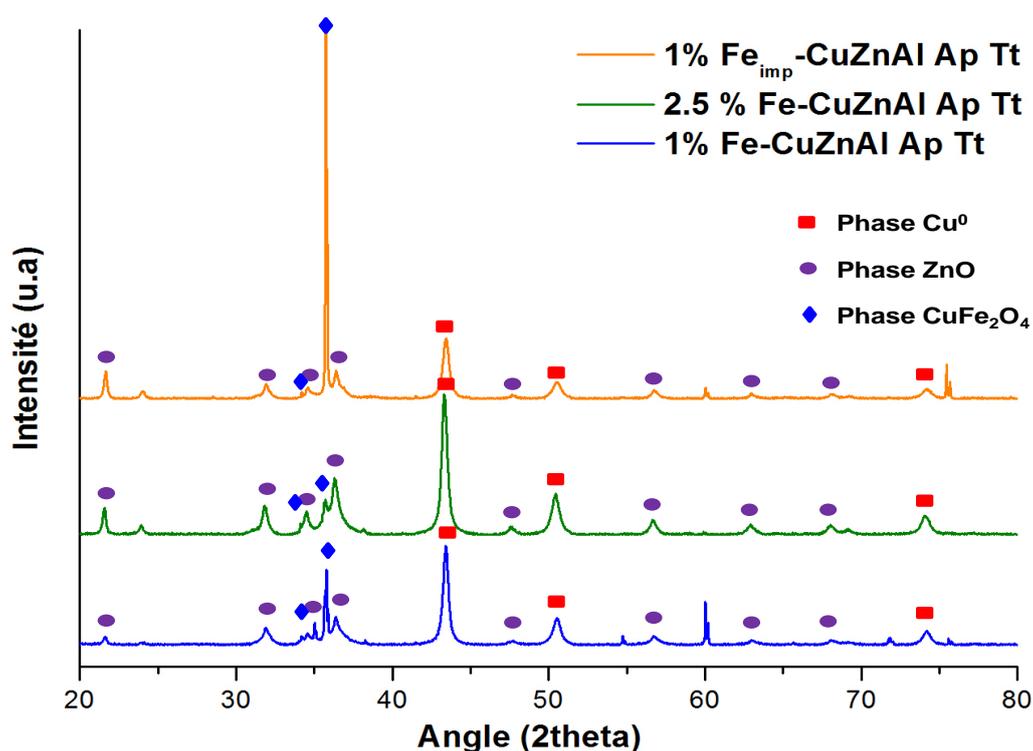


Figure 74 : Profils DRX des catalyseurs fer après test

Pour évaluer si les catalyseurs subissaient un phénomène de frittage, nous avons cherché à déterminer et comparer la taille des cristallites métalliques (Cu^0) avant et après test. Pour calculer la valeur des cristallites avant test, nous avons utilisé l'expression suivante

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

rencontrer dans la littérature : $d_{Cu} = 0.86 * d_{CuO}$ [27]. Les tailles de cristallites métalliques après test ont été déterminées comme pour les cristallites oxydes grâce à la loi de Scherrer. Le résultat des différents calculs est exposé dans le tableau 34. Pour tous les catalyseurs, on observe un frittage des particules de cuivre au cours du test avec une augmentation des particules d'environ 15 nm. Cependant, nous avons vu que la désactivation des catalyseurs étaient relativement lente. Pour mieux comprendre, nous avons procédé au calcul des tailles de particules métalliques après réduction. Nous avons constaté que durant la réduction nous avons déjà un phénomène de frittage des particules de l'ordre d'une dizaine de nm.

Tableau 35 : Taille des cristallites métalliques des catalyseurs au fer après test

Catalyseur	Cristallite métallique nm		
	avant test	après réduction	après test
1% Fe-CuZnAl	6	15	23
1% Fe _{imp} -CuZnAl	6	n.d	19
2.5% Fe-CuZnAl	4	14	20

7.2. Microscopie (MEB)

Nous avons également procédé à une analyse de microscopie électronique à balayage des catalyseurs après tests. La figure 75 représente les images obtenues pour le catalyseur Fe-CuZnAl.

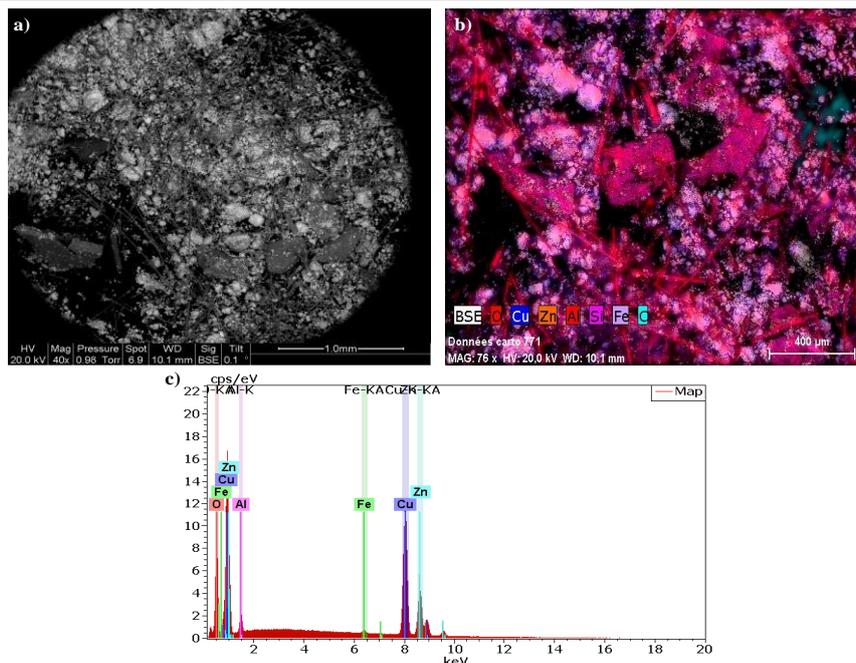


Figure 75 : Homogénéité de la répartition du fer dans le catalyseur Fe-CuZnAl après test

Pour tous les catalyseurs, on observe la présence de particules de SiC et de la laine de quartz, et ceux malgré un tamisage au préalable. Compte tenu des conditions d'analyses, de la précision de la technique, l'analyse ne peut qu'être qualitative. La comparaison des clichés avant et après test semble quand même montrer un frittage des particules du catalyseur. On peut également observer pour tous les catalyseurs des légers dépôts de coke, comme à droite de la Figure 75 b).

8. Résistance au soufre

Enfin, nous avons démarré une étude préliminaire sur la résistance au soufre de nos catalyseurs. Les tests catalytiques sous H_2S ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire à $320\text{ }^\circ\text{C}$ et une GHSV de 3600 h^{-1} . Le test ayant été réalisé sur un bâti différent du nôtre, c'est pourquoi la masse de catalyseur a été ramenée à 100 mg pour se ramener à une GHSV de 3600 h^{-1} . La teneur en H_2S dans le flux du gaz entrant est de 13 ppm . Les figures 76 et 77 présentent l'évolution du taux de conversion en CO au cours du temps pour le catalyseur de référence ainsi que pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl. Pour les deux catalyseurs, l'état stationnaire étant atteint à environ 500 min , la désactivation a été très légère et ce après plus de 3800 min , soit environ 63 heures .

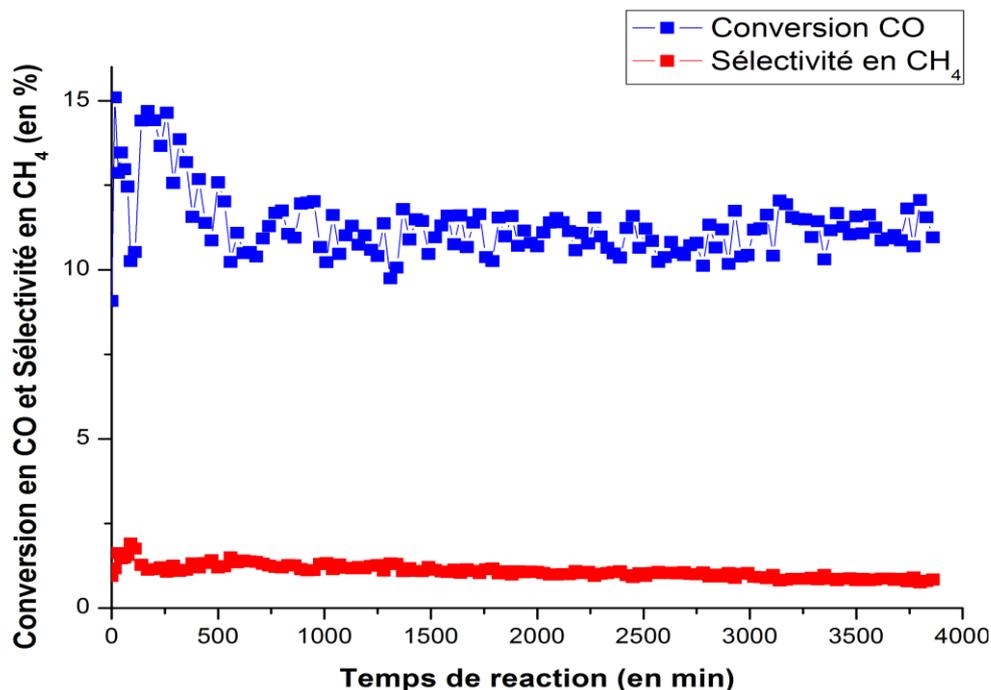


Figure 76 : Etude de la désactivation par H₂S pour le catalyseur de référence

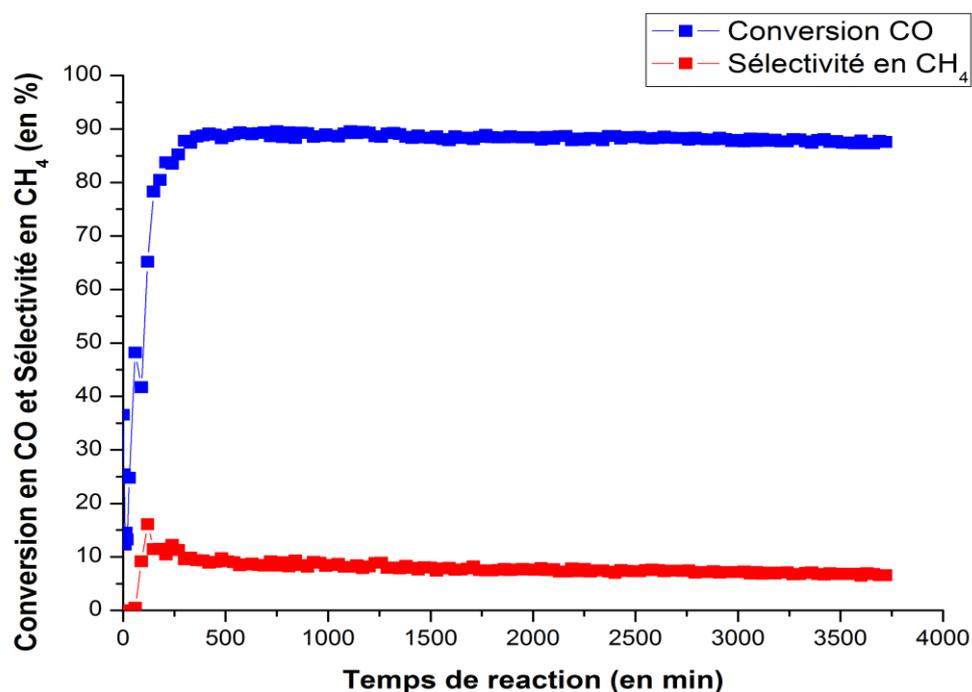


Figure 77 : Etude de la désactivation par H₂S pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl

Au vu de ces constatations, pour le catalyseur de référence, nous avons cherché à déterminer si au bout du test catalytique tout le cuivre exposé était, ou pas, bloqué par le soufre.

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

Pour cela, nous avons tout d'abord déterminé le taux de réductibilité de notre catalyseur de référence grâce aux données TPR. Nous avons vu au chapitre 3 que les pics de réduction n'étaient dus qu'au cuivre. Puis, nous avons calculé la dispersion grâce à l'expression suivante $D_{Cu,\%} = 104/d_{Cu}^0$. Une fois ces deux paramètres calculés nous avons pu remonter au nombre de moles de cuivre exposé à la surface (0,0436 mmol). Connaissant, le flux de H₂S, la masse de catalyseur et en passant par la loi des gaz parfait, nous avons déterminé le nombre de mole d'H₂S (0,116 mmol). Au vu de ces résultats, il semble donc que la quantité de soufre vu par le catalyseur soit suffisante pour pouvoir empoisonner tous les sites de cuivre. Notre catalyseur présente donc une bonne résistance au soufre.

De plus, lorsque l'on compare ces activités avec celles obtenues pour les tests catalytiques sans soufre (cf. chapitre 3 et 5), on s'aperçoit que les quelles sont pratiquement identique. En effet, à l'état stationnaire le catalyseur de référence présentait un taux de conversion de CO de 12%, tandis que le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl présentait un taux de conversion de CO de 50.2% pour une GHSV de 7200 h⁻¹. Si nous nous étions placés dans les mêmes conditions, nous aurions obtenu les mêmes activités.

Ces résultats préliminaires semblent très intéressants pour la suite, il se serait intéressants de pousser l'étude plus loin en augmentant la teneur en H₂S.

9. Discussions

Dans ce chapitre, nous avons cherché à étudier deux points, l'effet de l'augmentation du taux de promotion ainsi que l'influence de la méthode d'introduction du promoteur fer dans le catalyseur sur l'activité catalytique ainsi que sur la structure.

Les analyses texturales des catalyseurs fer ont montré une augmentation de la surface spécifique avec augmentation l'augmentation du taux de promotion. Ceci s'est accompagné de légères diminutions de la taille moyenne de pore. Le mode d'introduction du promoteur n'influence que très peu la surface spécifique, mais engendre une baisse de la taille de pore moyen.

Ces premiers résultats semblent vouloir indiquer que 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl seraient plus actifs que celui à 1% car ayant une surface BET plus grande.

Les analyses DRX pour le catalyseur Fe_{imp}-CuZnAl n'ont pas permis de mettre en évidence de phase caractéristique ce qui semble logique compte tenu de la faible teneur en fer. De plus, ce catalyseur présente des tailles de cristallites de même taille que celui à 1% de fer

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

coprécipité. En revanche, pour le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl et 5% Fe-CuZnAl, il a été possible d'identifier deux types de phases du fer, une phase oxyde Fe_2O_3 et une phase mixte $CuFe_2O_4$. Le calcul de taille de cristallites de cuivre a permis de montrer, que l'augmentation du taux de promotion entraînait une diminution des tailles de particule d'oxyde de cuivre, ce qui impliquerait des tailles de cristallite de cuivre métallique plus petite, plus dispersée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les analyses texturales. Les analyses de surface que nous avons réalisées, ont permis de mettre en lumière le fait que le fer est majoritairement présent dans le bulk, incorporé dans le réseau du catalyseur et ce pour tous les catalyseurs promus au fer.

L'étude de la réduction des phases par analyse TPR, semble vouloir indiquer un point optimum de fer. En effet, avec 2.5 % de fer, la réduction du catalyseur est très fortement favorisée, lorsque le taux de fer est de nouveau augmenté, une partie de la réduction du catalyseur est ramenée dans les mêmes gammes de températures du catalyseur promu à 1%. En effet, dans la littérature, certaines études ^[28,29] montrent cet effet dans l'ajout de promoteur. Au départ l'ajout est bénéfique car il vient augmenter la vitesse de réaction. Mais si la quantité est trop importante alors le promoteur peut venir bloquer la majeure partie des sites actifs faisant baisser la surface BET et par la même occasion l'activité catalytique.

Les analyses de surface n'ont pas permis de mettre en évidence la présence du fer. Aucun signal n'est observé. Pour les catalyseurs coprécipités ceci indique que le fer se trouve probablement et majoritairement au cœur du catalyseur, incorporé dans la structure. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons donc préparé un nouveau catalyseur avec 1% de fer mais cette fois-ci imprégné afin d'augmenter le taux de fer en surface. Aucun signal de fer n'a été détecté pour ce catalyseur.

La comparaison des résultats catalytiques entre le catalyseur Fe-CuZnAl et Fe_{imp} -CuZnAl, nous a montré que le catalyseur obtenu par imprégnation était aussi actif que le catalyseur coprécipité à haute température (χ_{CO} 69% contre 69.2%). De plus, le catalyseur 1% imprégné est 10% plus actif à basse température (χ_{CO} 60% contre 6%). A iso conversion, le catalyseur Fe_{imp} -CuZnAl s'avère être plus productif en alcools supérieurs et plus sélectif en alcools. Cependant, le méthanol est très majoritaire. La seule différence est la taille de pore des deux catalyseurs et la méthode d'ajout du promoteur. Le fait qu'il soit plus actif s'explique par la plus grande quantité de fer en surface, entraînant la création de plus de carbure fer au cours de la réaction. La distribution en alcools différente observée pour le catalyseur Fe_{imp} -CuZnAl

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

pourrait être due à la taille de pore plus petite observée en analyse texturale, ce qui semble être en accord avec les travaux de Fujimoto ^[30].

La comparaison des résultats catalytiques entre le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl et Fe-CuZnAl a montré qu'à température et à GHSV identiques, l'augmentation du taux de promotion entraîne une hausse de la conversion de CO. On passe de 6 à 45% respectivement pour le catalyseur avec 1% et 2.5%. L'augmentation du taux de promotion engendre également un changement de distribution en alcool. Le ratio $C_{2+}OH / C_1OH$ passe de 0.29 à 0.53 avec une forte augmentation des alcools en C_3OH . Ces résultats sont en accord avec les différentes caractérisations puisque le catalyseur à 2.5% Fe-CuZnAl présente une surface spécifique supérieure et une taille de cristallite plus petite par rapport au catalyseur avec 1% de fer. Cependant, le CO_2 reste le produit majoritaire de la réaction avec une très forte sélectivité. Dans la littérature, de nombreux travaux se réfèrent à l'augmentation du taux de promotion, mais ils font référence à la promotion avec des métaux alcalins comme le potassium ^[31-33]. Ces études ont démontré l'influence du taux de promotion sur la sélectivité en différents alcools. La hausse du taux de potassium entraîne une baisse continue de la sélectivité en éthanol tandis que pour le méthanol dans un premier la sélectivité baisse pour augmenter à nouveau. Pour la promotion au fer, il existe très peu d'étude. Xu *et al.* ^[34,35] et plus récemment Ding *et al.* ^[24,36] ont travaillé sur la promotion de catalyseur synthèse du méthanol par du fer, respectivement sur $CuMnZrO_2$ pour Xu et $CuMnZnO$ pour Ding. Xu *et al.* ont montré que l'ajout de fer n'améliorait pas la conversion catalytique du CO, ni la productivité en alcools mais améliore la distribution en alcools, l'éthanol devenant l'alcool majoritaire. En revanche, les travaux de Ding ont montré une augmentation significative et continue de la conversion avec l'augmentation du taux de promotion ainsi qu'une forte augmentation du rapport $C_{2+}OH / C_1OH$. Sibila *et al.* ^[37] ont également étudié la promotion de catalyseur CuZnO par le fer. Ils ont montré à l'inverse des travaux précédemment cité, que l'augmentation du taux de promotion entraînait une baisse d'activité. Les résultats que nous avons obtenus semblent être en accord avec Ding et Xu, mais dans notre cas la sélectivité importante en CO_2 pose problème.

La modification de certaines conditions opératoires telles que le rapport H_2/CO abaissé à 1 ou la pression portée à 40 bars ont montré des effets plutôt négatifs tant du point de vue de l'activité que de la productivité. En effet, en règle générale, pour les catalyseurs Fischer-Tropsch, lors de la variation de ces paramètres, entraîne une augmentation de la vitesse de réaction entraînant le même type de comportement que nos catalyseurs ^[38].

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

En ce qui concerne le CO₂, au vu des fortes sélectivités obtenues, nous avons donc cherché à étudier l'effet de l'ajout de CO₂ au syngaz. En effet, la réaction de water shift étant une réaction équilibrée, nous avons donc cherché à déplacer l'équilibre dans le sens opposé afin de tenter de diminuer le CO₂ produit. En effet, Soled *et al.* [26] affirment avoir réussi à faire diminuer le taux de CO₂ produit pour un catalyseur de type Fe/Zn/K et même avoir totalement supprimé la production de CO₂ en introduisant celui-ci dans un rapport CO₂/CO de 17 dans le gaz de synthèse. Dans notre cas, il s'est avéré que l'ajout de CO₂ (rapport CO/CO₂ égale 1) n'avait aucun effet sur l'activité mais entraînait une baisse de la sélectivité en alcools ainsi que sur la productivité. Dans la littérature, il existe très peu d'étude sur cette tolérance au CO₂ pour les catalyseurs de synthèses du méthanol. Cependant, ces résultats semblent en accord avec d'autres études. En effet, Forzatti *et al.* [39] ont obtenu également un effet négatif du CO₂ sur les catalyseurs de synthèse du méthanol ZnO-Cr₂O₃. Pour d'autres auteurs [40,41], l'ajout de CO₂ au flux de gaz entrant a été bénéfique sur l'activité mais à faible concentration (2-4%).

En ce qui concerne l'effet du soufre, il est connu pour être un poison pour les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt ou de fer. La présence de quelque ppm d'H₂S entraîne une baisse rapide et très importante de l'activité catalytique. Dans notre étude préliminaire, l'exposition de nos catalyseurs à 13 ppm de soufre n'a pas entraîné désactivation. Nos résultats montrent une stabilité plus accrue des catalyseurs à base de cuivre promus et non promus pour la synthèse d'alcools. Or, au cours de ses travaux sur des catalyseurs à base de fer, Bartholomew [42,43] constate une perte rapide et importante d'activité et des changements dramatiques dans la sélectivité des produits de réaction après avoir ajouté 1 ppm de composé soufré. Il constate une perte linéaire de l'activité par rapport à la couverture de soufre, le catalyseur a perdu 90% de son activité initiale après avoir été exposé à une quantité suffisante de soufre pour couvrir 90% de la surface du métal actif. Pour un catalyseur à base de cobalt, Visconti *et al.* [44,45] observent un fort effet empoisonnement du soufre sur du cobalt. Les auteurs révèlent qu'à de faibles quantités de soufre (<100 ppm), la conversion du CO a diminué alors que la distribution du produit n'a pas été significativement affectée. Cependant, à des charges de supérieures, des changements importants ont été signalés dans la sélectivité du produit.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons donc cherché à améliorer les propriétés catalytiques du catalyseur promu au fer en augmentant la teneur molaire en fer. Nous avons également cherché à étudier l'impact de l'ajout de ce promoteur par la méthode d'imprégnation au catalyseur de référence.

Les analyses de texturales ont démontré que l'augmentation du taux de fer entraînait une augmentation de la surface spécifique des catalyseurs par rapport au catalyseur à 1%, suggérant une meilleure dispersion des particules de cuivre. Du point de vue massique, les différentes caractérisations ont permis de mettre en évidence le fer ce qui n'était pas le cas pour le catalyseur Fe-CuZnAl. La DRX a démontré la présence deux phases supplémentaires, une phase oxyde sous la forme de Fe_2O_3 et une phase mixte sous la forme CuFe_2O_4 . Par ailleurs, le calcul de la taille de cristallites d'oxyde de cuivre a montré que l'augmentation du taux de promotion entraînait l'obtention de cristallite de cuivre plus petite, supposant donc une taille de cristallites métalliques plus petites et donc une meilleure activité catalytique. Les analyses TPR ont exposé des résultats différents selon le taux de promotion. La promotion avec 2.5% de fer a fortement amélioré la réduction du cuivre au sein du catalyseur tandis que le catalyseur promu à 5% a permis d'améliorer la réduction d'une seule partie du cuivre. Enfin, l'analyse de surface n'a pas mis en évidence la présence de fer en surface ce qui suggère la présence du fer majoritairement au cœur du catalyseur.

Les tests catalytiques réalisés sur le catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl a démontré l'effet bénéfique de l'augmentation de la promotion sur l'activité catalytique. En effet, ce catalyseur a montré des meilleurs taux de conversion notamment à basse température. A 280 °C, le taux de conversion est de 45% contre 6% pour le catalyseur promu à 1%. Le catalyseur permet également d'obtenir une distribution en alcools supérieurs plus importante. Cependant, le CO_2 reste le produit de réaction majoritaire et ce malgré la modification de certains paramètres expérimentaux comme l'ajout de CO_2 au gaz de synthèse, ou la pression. En revanche, ce catalyseur présente une bonne résistance au soufre.

En ce qui concerne le catalyseur Fe_{imp} -CuZnAl, les différentes caractérisations réalisées n'ont pas permis de mettre évidence d'importante différence. Malgré l'ajout du fer par imprégnation ce qui par définition place le fer en surface, l'analyse XPS n'a pas permis observer les bandes d'énergies du fer, ce qui suggère que le fer présent est sous forme de très petites particules et très bien dispersé. La seule différence observée s'est faite au niveau de la taille de pore

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

moyen. En revanche, en catalyse ce catalyseur s'est montré être plus actif et un peu plus productif. Cependant, la distribution en alcools s'est avérée être plus favorable au méthanol.

L'augmentation du taux de promotion ainsi que l'ajout du promoteur par imprégnation a donc permis d'améliorer l'activité catalytique, mais la forte activité en water gas shift pour ces catalyseurs est frein à leur utilisation. Une des solutions serait peut-être d'associer, le manganèse ou le chrome à la promotion avec le fer.

Référence Bibliographique

- [1]. Z. Xiao, S. Jin, X. Wang, W. Li, J. Wang, C. Liang, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 16598-16605
- [2]. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal., B*, 92, (2009), 341-350
- [3]. K. Faungnawakij, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal., A*, 341, (2008), 139-145
- [4]. A. J. Berry, G. M. Yaxley, A. B. Woodland, G. J. Foran, *Chem. Geol.*, 278, (2010), 31-37
- [5]. T. Zhao, W. Chu, H. Zhao, X. Liang, W. Xu, M. Yu, D. Xi, Z. Wu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 619, (2010), 122-127
- [6]. O. Haas, A. Deb, E.J. Cairns, A. Wokaun, *J. Electrochem. Soc.* 152, (2005), 191-196
- [7]. A. Deb, U. Bergmann, E. J. Cairns, S. P. Cramer, *J. Synchr. Radiat.* 11 (2004) 497-504
- [8]. A. Gualtieri, P. Venturelli, *Am. Mineral.*, 84, (1999), 895-904
- [9]. C. Haavik, S. Stolen, H. Fjellvag, M. Hanfland, D. Hausermann, *Am. Mineral.*, 85, (2000), 514-523
- [10]. T. Yamashita, P. Hayes, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 152, (2006), 6-11
- [11]. Q. Zhang, R. Chen, J. Gong, M. Yuan, L. Chen, *J. Alloys Compd.*, 577, (2013), 528-532
- [12]. G. J. P. Abreu, R. Paniago, H.-D. Pfanones, *J. Magn. Mater.*, 349, (2013), 235-239
- [13]. J. C. Slaat, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Top. Catal.*, 2, (1995), 79-89
- [14]. P. Gao, F. Li, H. Zhan, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, *J. Catal.*, 298, (2013), 51-60
- [15]. P. Porta, M. C. Campa, G. Fierro, M. L. Jacono, G. Minelli, G. Moretti, L. Stoppa, *J. Mater. Chem.*, 3, (1993), 505-511
- [16]. S. Velu, K. Suzuki, S. Gopinath, H. Yoshida, T. Hattori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, (2002), 1990-1999
- [17]. A. A. Mirzaei, H. R. Shaterian, M. Kaykhani, *Appl. Surf. Sci.*, 239, (2005), 246-254
- [18]. D. Briggs, M. P. Seah, «Practical surface analysis: Auger and Ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. J. Wiley & Sons, vol. 1 (1993)
- [19]. U. R. Pillai, S. Deevi, *Appl. Catal., B*, 65, (2006), 110-117

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

- [20]. A. S. Lim, A. Atrens, *Appl. Phys. A*, 51, (1990), 411-418
- [21]. M. F. Luo, P. Fang, M. He, Y.-L. Xie, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 239, (2005), 243-248
- [22]. G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, P. Porta. F. Cioci, R. Lavecchia, *Appl. Catal., A*, 137, (1996), 327-348
- [23]. H. B. Lohitharn, J. G. Jr Goodwin, *J. Catal.*, 257, (2008), 142-151
- [24]. M. Ding, M. Qiu, J. Liu, Y. Li, T. Wang, L. Ma, C. Wu, *Fuel*, 109, (2013), 21-27
- [25]. Md. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham, *Mater. Lett.*, 63, (2009), 2007-2009
- [26]. S. L. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B. A. DeRites, R. A. Fiato, *Top. Catal.*, 2, (1995), 193-205
- [27]. F. Arena, K. Berbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadara, F. Frusterri, *J. Catal.* 249 (2007) 185.
- [28]. Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, L. Bai, Y.-W. Li, *Appl. Catal., A*, 266, (2004), 181-194
- [29]. K. Takeuchi, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, K. Wei, *J. Mol. Catal.*, 55, (1989), 361-370
- [30]. L. Fan, K. Yokota, K. Fujimoto, *AIChE J.*, 38, (1992), 1639-1648
- [31]. J. J. Spivey, A. Egbibi, *Chem. Soc. Rev.*, 36, (2007), 1514-1528
- [32]. M. Gupta, M. L. Smith, J. J. Spivey, *ACS Catal.*, 1, (2011), 641-656
- [33]. E. Heracleous, E. T. Liakakou, A. A. Lappas, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal., A*, 455, (2013), 145-154
- [34]. R. Xu, C. Yang, W. Wei, W. Li, Y. Sun, T. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 221, (2004), 51-58
- [35]. R. Xu, W. Wei, W. Li, T. Hu, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 234, (2005), 75-83
- [36]. M. Ding, M. Qiu, T. Wang, L. Ma, C. Wu, J. Liu, *Appl. Ener.*, 97, (2012), 543-547
- [37]. J. A. Sibila, J. M. Dominguez, R. G. Herman, K. Klier, *Prepr. Div. Fuel Chem.*, 29, (1984), 261-268
- [38]. M. E. Dry, *Surf. Sci. Catal.*, 152, (2004), 533-600
- [39]. P. Forzatti, E. Tronconi, I. Pasquon, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 33, (1991), 109-168
- [40]. K. Klier, V. Chatikavanji, R. G. Herman, G. W. Simmons, *J. Catal.*, 74, (1982), 343-360

Chapitre V : Influence de la promotion avec le fer sur la structure et les performances catalytiques des catalyseurs CuZnAl

- [41]. G. C. Chinchin, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.*, 30, (1987), 333-380
- [42]. C. H. Bartholomew, DOE/ET/14809-9 (15 January 1982)
- [43]. C. H. Bartholomew, R. M. Bowman *Appl. Catal.*, 15 (1985), 59-67
- [44]. C. G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti, R. Zennaro, *Appl. Catal.*, A, 330, (2007), 49-56
- [45]. C. G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, R. Zennaro, S. Rossini *Catal. Today*, 154, (2010), 202-209

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusions Générales et perspectives

Ces travaux de thèses ont été consacrés à l'étude de la promotion des catalyseurs CuZnAl, catalyseur de synthèse du méthanol, par des métaux de transitions ou alcalins afin de produire des alcools supérieurs. Plus précisément, il a été possible de définir les paramètres structuraux des catalyseurs promus synthétisés après calcination et réduction. Une étude comparative des performances catalytiques a été réalisée afin d'essayer de corréler les différents paramètres structuraux aux résultats catalytiques et d'obtenir le catalyseur le plus performant vis-à-vis de la production d'alcools supérieurs.

Après avoir réalisé un bilan général sur la réaction Fischer-Tropsch, la synthèse d'alcools supérieurs et les différents catalyseurs y conduisant, nous avons entrepris de débiter nos travaux par une étude comparative entre de voies de préparation du catalyseur de synthèse méthanol. Les deux catalyseurs ont été préparés par coprécipitation, le premier par la voie dite voie oxalate et le second par la voie dite voie carbonate. Tout le long des travaux que nous avons menés, le rapport Cu/Zn/Al a été fixé à 6/3/1.

Une fois la synthèse des deux catalyseurs réalisés, des analyses thermiques (ATG) ont permis de déterminer les conditions nécessaires à appliquer pour obtenir le catalyseur sous leur forme oxyde. Les catalyseurs ont donc été calcinés sous air à 350 °C. Les analyses menées sur la texture des catalyseurs a permis de mettre en évidence deux profils différents. La synthèse par oxalate a conduit à un matériau constitué de particules fortement liées l'une aux autres conduisant à une distribution de tailles de pores hétérogène. La synthèse par carbonate a conduit à des agrégats de particules mais conduisant à une distribution de tailles de pores hétérogène, « en fente ». De plus, nous avons vu que la voie carbonate entraînait une surface BET, un volume poreux ainsi que taille de pores plus importants.

Les analyses DRX et XAS des catalyseurs sous leurs formes massiques ont montré la présence de phases cristallines d'oxyde de cuivre (CuO Ténorite) et d'oxyde de zinc (ZnO Zincite). L'alumine n'a pas pu être formellement mise en évidence, mais elle doit probablement être à l'origine du caractère amorphe des catalyseurs. La diffraction des rayons X a permis de déterminer une taille de cristallites CuO plus petite obtenues par la voie carbonate par rapport à la voie oxalate, suggérant une meilleure dispersion. L'analyse des catalyseurs en réduction (TPR et DRX in-situ) a montré que seul le cuivre est réduit à 350 °C dans les conditions pré-catalytiques. Le cuivre métallique étant la phase active nécessaire pour conversion catalytique du CO en méthanol. Cette réduction se déroulant en deux étapes, tout d'abord, le cuivre libre en surface se réduit suivi par le cuivre en solution solide avec le zinc.

Conclusions Générales et perspectives

Le comportement catalytique des deux catalyseurs s'est avéré très proche du point de vue des activités. Cependant, le catalyseur préparé par voie carbonate s'est avéré être le plus productif en alcools.

Les différents résultats de caractérisation et de tests catalytiques, nous ont donc amené à choisir la voie de synthèse dite voie carbonate comme étant la plus prometteuse pour la poursuite de nos travaux. De plus, les informations relatives à ces catalyseurs tant calcinés que réduits ont constitué des résultats de référence pour l'interprétation des caractérisations des catalyseurs promus par DRX, XANES, XPS et TPR.

La deuxième étape de nos travaux, nous a conduits au cœur de notre problématique, c'est-à-dire à la promotion du catalyseur de synthèse du méthanol pour la production d'alcools supérieurs. Pour cela, nous avons promu notre catalyseur de référence obtenu par voie carbonate par différents métaux de transition ou alcalins (Co, Fe, Ru, Mo, Mg, Zr, Mn, Cr). Ces différents promoteurs ont été incorporés dans le protocole de synthèse dès l'étape de départ c'est-à-dire dès la préparation de la solution de métallique (solution contenant le cuivre, zinc et l'aluminium). Le taux de promotion des huit catalyseurs est de 1% molaire.

Les huit nouveaux catalyseurs ont été analysés par différentes techniques de caractérisation afin de déterminer les modifications potentielles entraînées par cette promotion. Ces caractérisations, nous ont permis de mettre en évidence deux effets de la promotion. Les analyses massiques, telles que la DRX, ont démontré que ces catalyseurs sont constitués principalement d'oxyde de cuivre et de zinc. La DRX a permis également de montrer que la promotion engendrait une légère augmentation de la taille des cristallites du cuivre supposant une moins bonne dispersion de celui-ci. L'analyse par TPR a été la technique de caractérisation qui a permis de mettre en évidence le principal effet de la promotion. En effet, cette caractérisation a permis de montrer que la promotion avait une influence importante sur la réductibilité du cuivre selon la nature du promoteur. Nous avons pu mettre en évidence trois familles de promoteur. Une première famille avec le Mn et Cr influençant favorablement la réduction du cuivre en déplaçant (Mn, Cr) le domaine de réduction vers les plus basses températures. Une deuxième famille avec le Co et Zr défavorisant la réduction du cuivre en renforçant les interactions cuivre/zinc. Le troisième famille regroupant les autres promoteurs et ayant peu ou pas d'influence.

Une fois les effets de la promotion sur la structure des catalyseurs étudiés, nous avons procédé aux différents tests catalytiques. Ces tests ont mis en évidence deux familles de promoteur, une première influence peu la production d'alcools supérieurs et une seconde

Conclusions Générales et perspectives

conduisant à des activités élevées et une productivité intéressante. En effet, comme pour les analyses TPR, les catalyseurs promus Mn et Cr se sont avérés faire partie des catalyseurs plus importants avec des activités 3 à 4 fois plus grande que l'autre promoteur. Cependant, le catalyseur promu au fer s'est avéré également intéressant, car à 320 °C, il a présenté un taux de conversion de 60 % et une production d'alcools supérieurs de 30 mg/g_{cat}.h. A la lumière de tous ces résultats, il nous semble que le catalyseur promu au fer était le meilleur catalyseur pour poursuivre nos travaux.

La dernière étape de nos travaux nous a donc conduits à la préparation de nouveaux catalyseurs promus au fer. Nous avons préparé des catalyseurs dans lesquels le taux de fer a été porté à 2.5 % et 5% molaire. Ces catalyseurs ont été élaborés dans l'optique d'observer l'influence de l'augmentation du taux de promotion sur la structure générale du catalyseur ainsi que l'activité catalytique. L'analyse texturale et de bulk du catalyseur ont montré que l'augmentation de la promotion entraîne une augmentation de la surface spécifique supposant une meilleure dispersion du cuivre. Les analyses DRX ont montré la présence de phase de fer de type Fe₂O₃ et CuFe₂O₄ et des tailles de cristallites de cuivre plus petites supposant également une meilleure dispersion, des tailles de cristallites de cuivre métallique plus petites et une meilleure activité. Les analyses en réduction ont montré une amélioration de la réductibilité.

Les résultats catalytiques du catalyseur 2.5% Fe-CuZnAl ont montré une meilleure activité catalytique notamment à basse température, la conversion exposée par ce catalyseur est de 45 % au lieu de 6 % pour le catalyseur promu avec 1%. De plus, l'augmentation de la promotion a permis d'obtenir une meilleure distribution en alcools, notamment avec une augmentation des composés en C₃OH. Cependant comme pour le catalyseur Fe-CuZnAl, la sélectivité en CO₂ est très élevée. La modification de certains paramètres expérimentaux comme le rapport H₂/CO, ou la pression ou encore l'introduction de CO₂ n'ont pas montré d'effet bénéfique sur l'activité du catalyseur. En revanche, les catalyseurs étudiés ont montré une stabilité relative en présence du soufre dans le gaz de synthèse.

Perspectives

La promotion des catalyseurs de synthèse du méthanol par du fer a donc permis de produire des alcools supérieurs. L'augmentation du taux de promotion a permis d'améliorer la productivité. Cependant, en l'état, l'utilisation de ce type de catalyseur à l'échelle d'un pilote n'est pas viable à cause des trop grandes quantités de CO_2 produite. Pour mieux comprendre le fonctionnement de notre catalyseur, il nous semblerait intéressant de procéder à de nouvelles caractérisations tant de cœur que de surface. Pour les caractérisations de cœur, il faudrait procéder à des analyses DRX ou XAS en in-situ à fin de pouvoir observer l'évolution des phases constituant le cœur du catalyseur durant le processus de réduction ainsi que durant la réaction. Pour les caractérisations de surface, il serait important de réaliser des analyses de types LEIS ou TOF-SIMS qui permettent d'observer les premières couches de surfaces du catalyseur afin de savoir comment le fer est incorporé dans la structure. Plus spécifiquement pour le fer, une technique d'analyse plus confidentielle telle que l'analyse Mössbauer sous vide. Nous pensons également que la productivité en alcools supérieurs pourrait être légèrement améliorée par addition d'éthanol ou d'hydrocarbure au flux de syngaz entrant.

L'étape suivante de cette étude serait dans un premier temps de réaliser une étude complète, comme pour le fer, sur les deux autres catalyseurs, Mn-CuZnAl et Cr-CuZnAl mis en avant dans chapitre 4 et dans un second temps d'étudier l'ajout de ces promoteurs au catalyseur promu au fer. En effet, certaines études récentes, basées sur des catalyseurs K-CuZnMn ou FeCuMnO, ont montré des résultats d'activités comparables aux nôtres mais avec une activité en water gas shift moindre (taux de CO_2 ~20 %). Il serait également intéressant de poursuivre notre étude préliminaire sur la tolérance au soufre en augmentant les quantités d' H_2S et également d'observer l'impact du soufre sur la sélectivité des produits de réaction.

Les perspectives plus lointaines portent sur la conception et l'optimisation de nouveaux catalyseurs à base de sulfures de métaux pour la synthèse d'alcools supérieurs à partir du biosyngaz. En effet, ces catalyseurs sont particulièrement adaptés pour le gaz de synthèse issu de la biomasse, car ils sont très résistants au soufre.