

# **THESE DE DOCTORAT**

*Présentée par*

**Cathy BRABANT**

Pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lille**

Dans la spécialité

**Molécules et Matière Condensée**

---

## **PROMOTION PAR LE LANTHANE DES CATALYSEURS A BASE DE COBALT POUR LA REACTION FISCHER-TROPSCH**

---

*Soutenue le 26 juin 2017 devant le jury :*

M <sup>me</sup> Catherine BATIOT-DUPEYRAT, Professeur, Université de Poitiers, IC2MP	Rapporteur
M <sup>r</sup> Pascal FONGARLAND, Professeur, Université Lyon I, LGPC	Rapporteur
Mme Anne-Sophie MAMEDE, Maître de Conférences, Lille, UCCS	Membre invité
M <sup>me</sup> Anne GRIBOVAL-CONSTANT, Maître de Conférences, Lille, UCCS	Directeur de thèse
M <sup>r</sup> Andreï KHODAKOV, Directeur de Recherche CNRS, Lille, UCCS	Co-directeur de thèse

---

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



A mes parents,

« Dans la vie, on fait tout pour échapper à ses parents, et puis un jour, on devient parent »

Frédéric Beigbeder(2003)

A mes enfants,

« Avoir des enfants est la seule façon d'échapper à l'ennui »

Maurice Donnay (Le torrent1899)

A mes amis,

« Dans le monde, on a beaucoup de connaissances, et peu d'amis »

Madame de Staël (Maximes et pensées inédites 1817)

A Katia,

« Mon meilleur ami est le seul être au monde qui ait le pouvoir de me fortifier et de me consoler »

Henri-Frédéric Amiel (Journal intime 1867)

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de Lille sous la direction de Anne Griboval-Constant, Maître de conférence à l'Université Lille 1 et Andreï Khodakov, Directeur de recherche au CNRS. Je tiens à les remercier très chaleureusement de m'avoir accordé leur confiance pour la réalisation de ce travail de thèse. Merci également d'avoir partagé avec moi vos connaissances, merci pour l'encadrement, les nombreux conseils, les discussions et la bonne ambiance de travail tout au long de ces années. Je tiens également à remercier M. Lionel MONTAGNE, Directeur de l'UCCS de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury, Mme Catherine BATIOT - DUPEYRAT (Professeur à l'université de Poitiers), M. Pascal FONGARLAND (Professeur à l'université de Lyon), Mme Anne Sophie MAMEDE (Maître de conférence à l'université de Lille 1), pour le temps consacré à l'évaluation de ce travail de thèse et pour les nombreuses questions et les nombreux commentaires pertinents effectués. Tout cela contribue à rendre cette thèse de meilleure qualité.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnes du laboratoire qui m'ont aidé dans la préparation/caractérisation de matériaux tout au long de ce travail de thèse. A titre plus personnel, je tiens à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer à Lille. (Rémy Guillaume Anita et évidemment Aurore qui m'a tout appris au laboratoire) Vous avez été des amis précieux et un réconfort de tous les instants. Merci également à tous ceux que j'ai oublié de citer ici et ne m'en voulez pas trop de vous avoir oubliés.

.Pour finir, je souhaiterais exprimer toute ma gratitude à toutes les personnes qui ne sont pas citées ici mais qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé ou soutenu tout au long de ces années.



# SOMMAIRE ABREGÉ

## Résumé/Abstract

## Introduction générale

### Chapitre 1 Etude bibliographique – Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur les catalyseurs utilisés

- I. Présentation des procédés XTL
- II. Les catalyseurs conventionnels utilisés en synthèse Fischer-Tropsch
- III. Les catalyseurs à base de lanthane
- IV. Objectifs de la thèse

### Chapitre 2 Protocoles et techniques opératoires

- I. Synthèse des catalyseurs
- II. Techniques de caractérisations des catalyseurs
- III. Le test catalytique

### Chapitre 3 Dépôt de lanthane sur alumine

- I. Influence du taux de lanthane (calcination à 400°C)
- II. Influence des paramètres de calcination
- III. Analyse LEIS des matériaux calcinés à 400°C
- IV. Discussion et conclusion

### Chapitre 4 Imprégnation du cobalt sur les supports modifiés calcinés à 800°C

- I. Les tests catalytiques
- II. Etude des catalyseurs oxydes
- III. Etude des catalyseurs réduits
- IV. Discussion et conclusion

### Chapitre 5 Imprégnation du cobalt sur les supports modifiés calcinés à 400°C sous air

Partie I . Etude des catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}$

- I. Etude des catalyseurs oxydes
- II. Etude de la réduction
- III. Tests catalytiques

Partie II . Etude du catalyseur obtenu par co-imprégnation de Co et La et étude du catalyseur à 20% de Co

- I. Etude du catalyseur  $\text{co-}10\text{La}10\text{Co}/\text{A}$
- II. Etude du catalyseur  $10\text{La}20\text{Co}/\text{A}$

Partie III . Discussion et conclusion

## Conclusion générale

**Annexes**      **Annexe 1 : Dépôt du lanthane par greffage**  
**Annexe 2 : Suivi de la réaction FT par spectroscopie infrarouge operando**



# Introduction générale

La production énergétique est devenue un enjeu majeur dans le monde d'aujourd'hui. S'il est vrai que l'homme utilise diverses sources d'énergie, il rencontre encore des problèmes pour la stocker et la transformer. L'homme utilise en général deux grandes familles d'énergies : les énergies fossiles comme le charbon et le pétrole, et de plus en plus les énergies renouvelables, l'énergie solaire thermique et l'énergie hydraulique ou encore la biomasse. L'utilisation du pétrole a engendré une véritable révolution industrielle et fait entrer l'humanité dans les temps modernes. Ses qualités lui ont permis de détrôner rapidement le charbon pendant la première moitié du XXe siècle dans tous ses grands domaines d'utilisation : industriel, domestique et, par-dessus tout, dans le domaine des transports. Si les qualités physico-chimiques du pétrole sont indéniables, les réserves sont géographiquement réparties de façon très inégale. Par ailleurs, l'épuisement des ressources pétrolières et la fin de l'utilisation du pétrole du moins sous sa forme conventionnelle sont annoncés pour 2050. Même si, grâce à des technologies avancées, de nouveaux gisements sont découverts au cours d'explorations plus poussées de la croûte terrestre, cela ne fait que repousser l'échéance de quelques années et ne modifie pas fondamentalement la donne énergétique. Trouver de nouveaux carburants devient alors dans ce contexte socio-économique une réelle priorité.

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de notre étude à la synthèse Fischer-Tropsch. L'une des premières utilisations de ce procédé remonte à 1923, date qui correspond à la date de dépôt du premier brevet attribué à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch, travaillant à l'époque pour le Kaiser Wilhelm Institut (Allemagne), dédié à la valorisation du charbon, à l'aide d'un catalyseur au fer. Ce procédé présentait toutefois l'inconvénient majeur d'utiliser un catalyseur se désactivant très vite à pression atmosphérique. Si ce procédé a été mis au point et exploité au cours de la Seconde Guerre mondiale par l'Allemagne, pour produire du carburant liquide à partir de charbon, il a évolué pour devenir une étape fondamentale dans les procédés XTL. Ces procédés consistent à produire des hydrocarbures liquides à partir de différentes ressources telles que le gaz (procédé GTL), le charbon (procédé CTL) ou la biomasse (procédé BTL). La fabrication de ces carburants présente un intérêt économique mais également écologique car les procédés XTL



permettent de produire « des carburants propres » sans soufre ni aromatiques. Les enjeux économiques et environnementaux poussent à la recherche de catalyseurs plus performants, soit par la synthèse de nouvelles formulations soit par l'optimisation des catalyseurs existants. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de l'optimisation des catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine, qui demeurent les plus utilisés industriellement.

L'utilisation du cobalt sur alumine comme catalyseur classique utilisé dans la réaction Fischer-Tropsch est largement décrite dans la littérature. Cependant l'un des inconvénients de ce catalyseur est la formation d'aluminates de cobalt réfractaires à la réduction. Une partie du cobalt est alors perdu dans le support et l'activité du catalyseur ramenée par masse de cobalt se trouve diminuée. Une solution serait de déposer une couche oxyde de protection entre le cobalt et l'alumine. Notre étude bibliographique a montré que le lanthane apparaît comme prometteur tant par ses propriétés chimiques que sa malléabilité. Cependant il existe peu d'études dans la littérature concernant la nature et la quantification des différentes phases présentes dans les catalyseurs utilisant le lanthane lors de la synthèse des catalyseurs FT. De nombreux points restent controversés, notamment en ce qui concerne la façon dont le lanthane se dépose sur le support. Le but de cette thèse a donc été de réaliser une étude des catalyseurs à base de lanthane et de cobalt déposés sur alumine par des caractérisations physico-chimiques, notamment en surface et en extrême surface pour élucider le dépôt du lanthane sur le support. Le taux de cobalt a été fixé à 10% massique, teneur classique utilisée en synthèse FT.

Dans un premier chapitre, nous présenterons l'état de l'art de la réaction Fischer-Tropsch et les préparations classiques des catalyseurs utilisés. Une étude ciblée sur les propriétés du lanthane et son utilisation en catalyse est également reportée. Enfin l'objectif de la thèse est détaillé.

Le second chapitre présente la préparation des catalyseurs ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Nous exposerons également les conditions opératoires des tests catalytiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs de référence à base de lanthane déposé sur l'alumine notés xLa/A. Différents paramètres sont étudiés comme la variation du taux de lanthane, et les différentes méthodes de préparation (calcination à 400°C sous air ou 800°C sous air ou sous vide).

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des catalyseurs à base de cobalt obtenus à partir des supports modifiés xLa/A calcinés à 800°C et le chapitre 5 à l'étude des catalyseurs à base de cobalt obtenus à partir des supports modifiés xLa/A calcinés à 400°C. Pour ces deux chapitres nous présentons les propriétés des catalyseurs oxydes avant réduction, à savoir la nature des espèces oxydées présentes sur les catalyseurs, la distribution des différentes phases mais également leurs dispersions au sein des matériaux. Une étude du catalyseur réduit est également réalisée. Par ailleurs en annexe une étude infrarouge *Operando* réalisée durant la réaction en synthèse FT est présentée afin de comparer le catalyseur de référence sans lanthane au meilleur catalyseur mixte obtenu.



# CHAPITRE 1

## Etude bibliographique

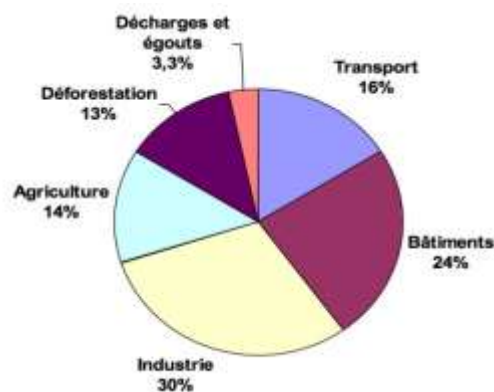
### Réaction Fischer-Tropsch et état de l'art sur les catalyseurs utilisés

## SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 1

I . Présentation des procédés XTL .....	4
I-1. La production de gaz de synthèse .....	5
I-1-1. Production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel (filière GTL).....	6
I-1-2. Production du gaz de synthèse à partir du charbon ou de la biomasse (filière CTL et BTL) .....	8
I-2. La réaction Fischer-Tropsch.....	9
I-2-1. Les réactions mises en jeu .....	9
I-2-2. Les réactions secondaires.....	10
I-2-3. Mécanisme réactionnels de la réaction Fischer-Tropsch.....	11
I-2-4. L’aspect cinétique de la réaction .....	16
I-2-5. Les conditions de réaction.....	18
I-2-5-1. Effets des conditions de température.....	18
I-2-5-2. Effet de la pression .....	19
I-2-5-3. Effet du rapport H <sub>2</sub> /CO.....	19
I-2-5-4. Choix du réacteur .....	20
I-3. Un peu d’économie .....	22
II. Les catalyseurs conventionnels utilisés en Synthèse Fischer-Tropsch.....	22
II-1. La nature et les propriétés du support.....	23
II-1-1. Influence de la nature du support.....	23
II-1-2. Surface spécifique du support.....	24
II-1-3. Porosité du support et taille de particules .....	25
II-1-4. Stabilisation du support.....	27
II-2. Les métaux de transition utilisés.....	28
II-3. Rôle des promoteurs .....	29
II-4. Différentes méthodes de préparation des catalyseurs.....	31
II-4-1. Les catalyseurs massiques .....	31
II-4-2. La co-précipitation directe .....	31
II-4-3. Recours à un complexant (méthode sol-gel).....	32
II-4-4. L’imprégnation à sec.....	32
II-5. Les conditions de séchage, de calcination et de réduction.....	32
III. Les catalyseurs à base de lanthane .....	34
III-1. Historique sur le lanthane .....	34
III-2. Utilisation habituelle du lanthane .....	34
III-3. Les propriétés du Lanthane .....	35
III-3-1. La structure cristalline du Lanthane .....	36
III-3-2. La structure électronique du lanthane.....	36
III-3-3. Propriétés physico –chimiques.....	36
III-3-4. Les composés métalliques.....	37
III-4. Utilisation du lanthane en catalyse .....	37
IV. Objectif de Thèse .....	40
Bibliographie.....	42

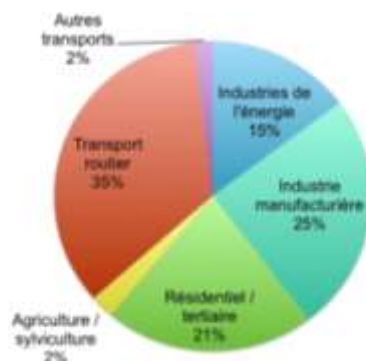
## Introduction

Actuellement 80% des ressources énergétiques mondiales reposent sur la transformation des énergies fossiles. Les crises pétrolières et la hausse constante de la facture énergétique ont encouragé les pays industrialisés à développer leur indépendance vis-à-vis du pétrole. La fabrication de carburants de synthèse par voie indirecte en utilisant le gaz de synthèse  $\text{CO}/\text{H}_2$  s'est ainsi particulièrement développée. La synthèse Fischer-Tropsch présente de nombreux attraits. C'est durant la seconde guerre mondiale que l'utilisation de la synthèse Fischer-Tropsch pour la production d'hydrocarbures lourds a pris un véritable essor. La technologie XTL regroupant trois procédés (GTL, CTL et BTL) consiste à transformer une ressource hydrocarbonée (gaz naturel pour GTL, charbon pour CTL et biomasse pour BTL) en gaz de synthèse ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) puis, par le biais de la synthèse Fischer-Tropsch (FT), en hydrocarbures liquides. Par ailleurs si la préoccupation énergétique reste fondamentale dans le monde économique, la survie écologique de notre planète nous pousse à concevoir de plus en plus des procédés dits « propres ». Dans le cadre de la lutte contre le réchauffement climatique, une diminution des émissions de  $\text{CO}_2$  issues des activités humaines est recherchée. Les objectifs de réduction sont fixés par le Protocole de Kyoto, mais également par l'Union Européenne, et le gouvernement français [1]. Selon les données du GIEC compilées par Jean-Marc Jancovici [2] la répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre issus des activités humaines, tous gaz pris en compte, est la suivante :



**Figure 1 : Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre issus des activités humaines [3]**

Avec l'augmentation du parc automobile, on remarque que la source qui croît le plus actuellement en France est représentée par les transports.



**Figure 2 : Répartition par activité des émissions brutes de CO<sub>2</sub> en France [3]**

En outre, si on imputait aux transports les émissions des raffineries pour produire l'essence, celles de l'industrie pour la construction des voitures et des routes, et plus généralement toutes les émissions produites par des activités concourant aux déplacements (assurances, garages, etc.) le total serait probablement proche de 40% des émissions globales. La conversion du gaz de synthèse, par le biais de la réaction Fischer-Tropsch, présente donc un intérêt considérable car la conversion de ce mélange « CO+H<sub>2</sub> » permet la production d'hydrocarbures « propres », principalement du diesel, qui ne contient aucune trace de soufre ou d'aromatiques.

Ce chapitre aura d'abord pour but de retracer l'état des lieux du procédé Fischer-Tropsch. Tout en abordant l'aspect historique, catalytique et réactionnel de la synthèse Fischer-Tropsch, nous reviendrons sur la préparation des catalyseurs au cobalt « dits classiques ». L'utilisation et la valorisation du lanthane dans les divers secteurs industriels et de recherche sera une entrée en matière pour présenter le choix de cet élément comme "couche de protection" entre l'alumine et le cobalt. Enfin dans une dernière partie, l'objectif des travaux de thèse sera présenté.

## **I. Présentation des procédés XTL**

La production de carburants de synthèse par les procédés XTL (figure 3) se déroule en trois étapes [3] :

- l'obtention d'un gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>) à partir d'une source hydrocarbonée.
- la transformation du gaz de synthèse principalement en paraffines (procédé Fischer-Tropsch basse température – catalyseur à base de cobalt) ou en oléfines (procédé Fischer-Tropsch haute température – catalyseur à base de fer).

- la séparation et la transformation par des procédés tels que l'hydrocraquage, l'hydro isomérisation des coupes plus lourdes (C<sub>16+</sub>) permettant de produire différents types de carburants dans la gamme des distillats moyens (gazole, kérosène).

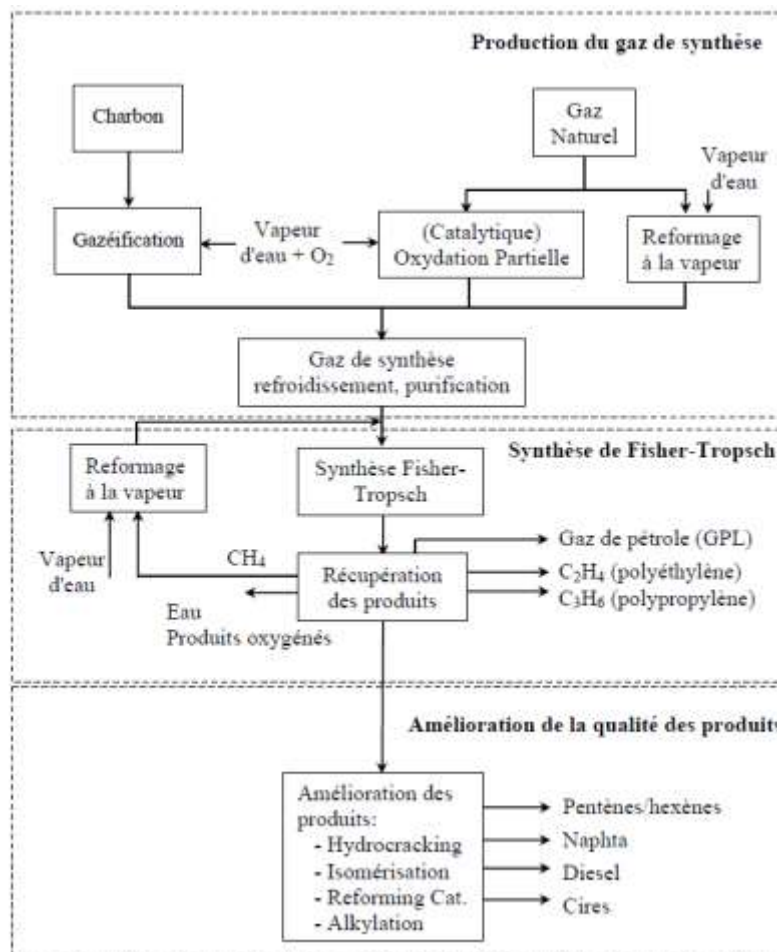


Figure 3 : Schéma général de la technologie CTL ou GTL

Le point crucial dans les filières XTL concerne la production de l'hydrogène qui, notamment dans les filières CTL et BTL, est obtenu en défaut lors des différents procédés de transformation de la matière première en gaz de synthèse.

### I-1. La production de gaz de synthèse

La production du gaz de synthèse dépend de la ressource utilisée. Le charbon ou la biomasse lignocellulosique (résidus agricoles et forestiers ou d'autres déchets organiques) sont difficiles à transformer comparativement au gaz naturel [3]. En effet, la granulométrie, la teneur en eau ainsi que la teneur en minéraux de la matière première conditionnent les transferts thermiques



au sein des réacteurs et les rendements énergétiques de la réaction. Dans le cas du BTL, la lignine est responsable de la formation de goudron qui entraîne une baisse de rendement technologique pour cette filière.

### I-1-1. Production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel (filière GTL)

Issu de la transformation de matières organiques, le gaz naturel, mélange majoritairement constitué de méthane est une énergie fossile car issu des ressources souterraines de la terre. Il est dit naturel, par opposition aux « gaz industriels » (comme l'oxygène et l'azote, extraits de l'air par séparation de ses composants) ou au « gaz de ville », encore appelé « gaz de houille », produit à partir de la distillation de charbon chauffé à quelque 1100 °C pendant plusieurs heures. On peut également parler, pour cette production, du gaz de schiste qui contrairement au gaz naturel conventionnel d'exploitation facile, car retenu dans une roche perméable, est piégé dans les porosités d'une roche rendue imperméable par l'argile qu'elle contient. L'extraction du gaz de schiste, particulièrement difficile, nécessite le recours systématique aux techniques combinées du forage dirigé et de la fracturation hydraulique à grands volumes. Cette technique d'extraction est d'ailleurs particulièrement controversée car jugée coûteuse et excessivement nocives pour l'environnement. Industriellement, il existe trois types de procédés donnant lieu à la production de gaz de synthèse à partir du gaz naturel: le vaporeformage, l'oxydation partielle, et le reformage autotherme.

#### ➤ *Le vaporeformage*

Le reformage à la vapeur [4][5][6] (ou steam-reforming) consiste à transformer des hydrocarbures légers en gaz de synthèse (principalement de l'hydrogène et du CO) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel.



#### Équation 1 : Réaction de reformage à la vapeur

On peut voir apparaître de l'eau, du méthane et du CO<sub>2</sub> comme autres produits de réaction. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 950°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars). La réaction est très endothermique et se caractérise par un rapport H<sub>2</sub>/CO de l'ordre de 3.

Le vaporeformage n'est généralement employé qu'à partir de gaz naturel (filière GTL) et il faut préciser que la charge doit généralement être désulfurée avant d'être dirigée vers l'unité de vaporeformage. Ce procédé possède l'avantage de produire une grande quantité d'hydrogène,

gaz très demandé dans de nombreuses unités de raffinage et pour d'autres applications comme les piles à combustible.

➤ *L'oxydation partielle*

On peut produire également du gaz de synthèse en utilisant l'oxydation partielle [5] [4][6]. On se place cette fois à haute température (1200 à 1500 °C) et à pression élevée (20 à 90 bar ou plus). En prenant l'oxygène en qualité d'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), on transforme le gaz naturel ou des charges plus lourdes en mélange de CO et H<sub>2</sub>.



**Équation 2 : Oxydation partielle d'une fraction hydrocarbonée**

La réaction d'oxydation partielle, non catalytique, est en fait une oxydation totale menée en défaut d'oxygène par rapport à la stœchiométrie de combustion. Elle est exothermique et se caractérise par un rapport H<sub>2</sub>/CO de l'ordre de 0,75 (pour un rapport H/C de l'ordre de 1,5). Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent à la formation de CO et d'hydrogène mais aussi d'eau, de suie et de méthane. De même que pour la gazéification des charges lourdes, la teneur en hydrogène dans le gaz de synthèse peut être augmentée par conversion du CO suivant la réaction WGS.

➤ *Le reformage autotherme*

Le reformage autotherme [7][6] 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 (catalyseur à base de nickel, pression de 20 à 60 bar et température de 900 à 1100°C) pour la production de gaz de synthèse. Comme pour le procédé de l'oxydation partielle, la production d'oxygène par fractionnement de l'air est un paramètre important dans la maîtrise des coûts de production.

## I-1-2. Production du gaz de synthèse à partir du charbon ou de la biomasse (filière CTL et BTL)

Pour les procédés CTL et BTL (figure 4), le gaz de synthèse est obtenu majoritairement par conversion par gazéification directe.

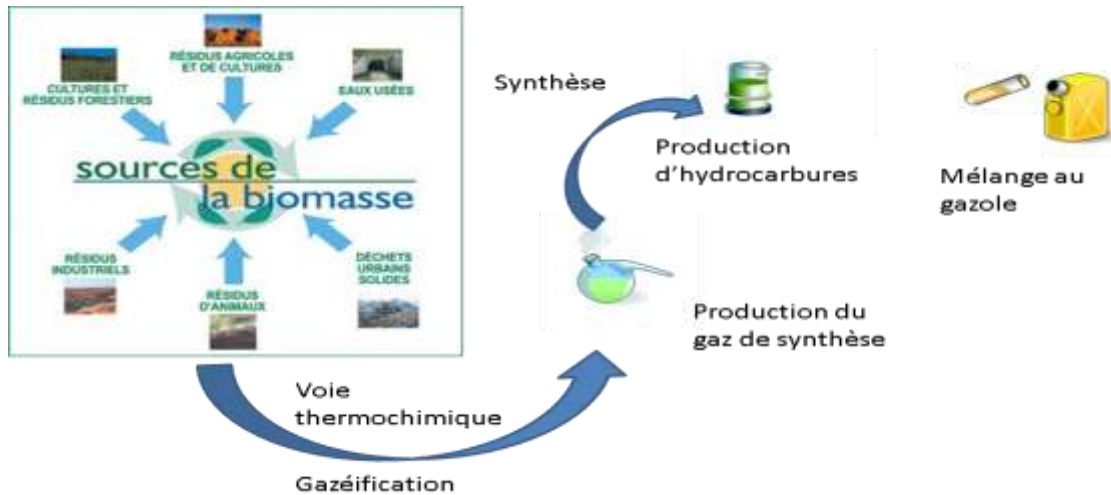
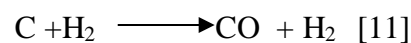


Figure 4 : Présentation du procédé BTL (biomass to liquids)

### ➤ La gazéification directe

Les procédés de gazéification [8][9] [10] (figure 5) consistent à craquer thermiquement des charges lourdes comme du charbon minéral, des huiles ou des charbons végétaux en présence de vapeur d'eau jusqu'à obtention du gaz de synthèse.



### Équation 3 : Gazéification

Cette transformation est généralement menée à des températures supérieures à 800°C. Suivant la nature de la charge, une quantité non négligeable de soufre et d'azote, qu'il faut alors éliminer, peut-être présente dans le gaz de synthèse.

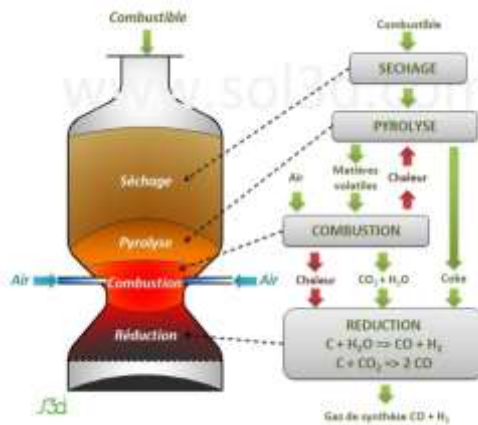


Figure 5 : Procédé de Gazéification [11]

## I-2. La réaction Fischer-Tropsch

### I-2-1. Les réactions mises en jeu

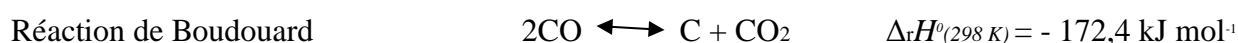
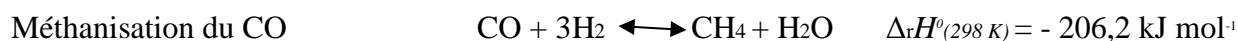
La synthèse Fischer-Tropsch (SFT) permet la transformation d'un mélange de gaz de synthèse constitué de CO et H<sub>2</sub>, issu des différentes matières premières (charbon, gaz naturel ou biomasse) en hydrocarbures synthétiques. Les catalyseurs généralement utilisés sont à base de fer ou de cobalt supporté sur alumine ou silice. Cette transformation aboutit à la formation de trois types de produits : des alcanes (ou paraffines), des alcènes (ou oléfines) et des produits oxygénés (principalement des alcools). La sélectivité des produits obtenus dépend des conditions opératoires et bien-sûr, du catalyseur utilisé [12][13][14] .

Réaction possible	Produit obtenu
$nCO + (2n+1)H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nH_2O$	Paraffine
$2nCO + (n+1)H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nCO_2$	Paraffine
$nCO + 2nH_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nH_2O$	Oléfine
$2nCO + nH_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nCO_2$	Oléfine
$nCO + 2nH_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$	Alcool
$(2n-1)CO + (n+1)H_2 \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$	Alcool

Équation 4 : Synthèse des hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch

### I-2-2. Les réactions secondaires

Compte tenu des conditions réactionnelles, quelques réactions secondaires peuvent apparaître comme la réaction Water Gas Shift, la réaction de méthanisation, mais également la réaction de Boudouard.



**Tableau 1 : Réactions secondaires**

Il faut préciser que la réaction de «Water Gas Shift» (ou WGS) est faiblement exothermique. On trouve dans ses produits de réaction du  $\text{CO}_2$  qui sera difficile à hydrogéner lors de la synthèse Fischer-Tropsch. Pourtant, cette réaction est nécessaire car elle est souvent employée, pour augmenter la quantité d'hydrogène dans le gaz de synthèse. On élimine le  $\text{CO}_2$ , en « lavant » la charge à partir d'une solution aux amines ou aux carbonates de potassium sous pression. Il peut également être recyclé en  $\text{CH}_4$  par méthanisation pour augmenter le taux de conversion lors de la réaction de reformage à la vapeur ou être directement transformé en gaz de synthèse par reformage avec le méthane. Les réactions, ci-dessus, peuvent ne pas se produire systématiquement. Par exemple, la WGS opère principalement sur les catalyseurs à base de fer. La formation du méthane par méthanisation du CO a elle aussi principalement lieu sur les catalyseurs au fer. Par ailleurs les aspects catalytiques (caractéristiques du catalyseur, adsorption des réactifs, mécanisme réactionnel...) et les conditions de réaction en synthèse Fischer-Tropsch (rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  du gaz de synthèse, température, pression, type de réacteur...) conditionnent la nature des produits obtenus. La prise en compte de ces diverses contributions donne alors une enthalpie de réaction moyenne de  $-150\text{kJ/mol}$ , ce qui implique que la SFT est une réaction exothermique [15].

D'autre part dans la gamme de températures habituellement employées pour la synthèse (de  $180$  à  $400^\circ\text{C}$ ), c'est la formation de méthane qui est thermodynamiquement favorisée, au

détriment de la croissance de chaîne liée à la formation des monomères d'insertion. A température donnée, la méthanisation devrait donc être prépondérante, devant les paraffines, les oléfines et les dérivés oxygénés (dans cet ordre). Cependant, si à haute température, la production de méthane est effectivement majoritaire par rapport à la création de chaînes, la thermodynamique seule ne suffit pas pour décrire la distribution des produits obtenue : sur catalyseur au cobalt, l'augmentation avec la température est concomitante avec l'augmentation de la probabilité d'obtenir des oléfines ou des dérivés oxygénés alors que parallèlement le nombre de paraffines tend à diminuer [16]. L'influence de paramètres additionnels à la température (pression, temps de contact...) sur la longueur moyenne des chaînes, les taux d'insaturation ou de ramification laisse apparaître un contrôle cinétique. C'est donc une ou plusieurs étapes cinétiquement déterminantes de la synthèse qui définissent la sélectivité.

### **I-2-3. Mécanisme réactionnels de la réaction Fischer-Tropsch**

La diversité des espèces obtenues en SFT rend le schéma d'un mécanisme réactionnel unique assez complexe à établir. Le mécanisme de la réaction Fischer-Tropsch reste complexe en particulier lorsqu'il faut rendre compte de tous les produits qu'il est possible d'obtenir sous des conditions variables.

Quatre mécanismes réactionnels sont traditionnellement proposés :

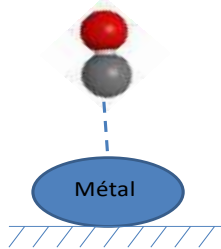
- Le mécanisme alkyl ou carbure
- Le mécanisme vinylique
- Le mécanisme énol ou de condensation des hydroxycarbènes
- Le mécanisme d'insertion de CO

De façon générale, il est admis que la réaction ne suit pas un unique mécanisme mais qu'il existe un certain nombre de chemins réactionnels parallèles coexistant et simultanés. Dans les faits aucun des mécanismes considérés ne suffit à lui seul pour expliquer l'intégralité des produits formés.

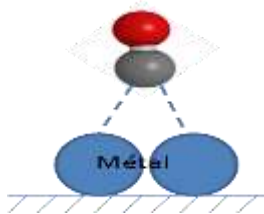
#### ***I-2-3-1 Mécanismes d'adsorption de H<sub>2</sub> et CO sur métaux de transition***

La réaction Fischer-Tropsch a lieu grâce à l'adsorption de CO et de H<sub>2</sub> sur les sites actifs du catalyseur [17]. Sur la plupart des métaux de transitions (et le cobalt en particulier) on observe

une adsorption dissociative de  $H_2$  [18]. Sous les conditions de SFT, l'hydrogène s'adsorberait principalement selon un mécanisme dissociatif linéaire ou ponté nécessitant un ou deux sites métalliques respectivement. Il est constaté que l'hydrogène et le CO s'adsorbent compétitivement sur les mêmes sites. De même, on a montré que l'adsorption de  $H_2$  est plus rapide que celle de CO, même aux faibles pressions partielles. Pourtant il semble que ce soit le phénomène de chimisorption du CO sur les métaux de transition qui soit l'étape déterminante de la synthèse. L'adsorption de CO dépend principalement de la nature du métal. On observe souvent simultanément trois types de mécanisme (figure 6) [17][19].

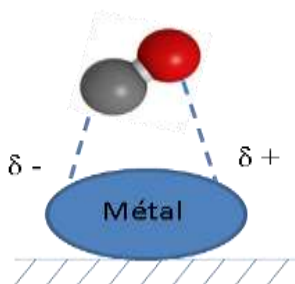


La première adsorption est dite en position « basse » ou selon le modèle de Blyholder. Elle est appelée également position droite ou « Carbon down position ».



Le second type de chimisorption est l'adsorption pontée, où plusieurs sites métalliques sont nécessaires. L'atome de carbone en position « basse » réalise un « pont » avec au moins deux atomes métalliques.

Elle est appelée également position pontée ou « Bridge ».



Une légère différence de charge en surface du métal est à l'origine du troisième mode d'adsorption. Le carbone se fixe sur une charge  $\delta^-$  alors que l'oxygène est incliné vers un site chargé  $\delta^+$ . Le CO est alors adsorbé de façon presque parallèle à la surface du métal. Cette configuration facilite la rupture des liaisons entre le carbone et l'oxygène [20][21].

Elle est appelée également position couchée ou « Tilted ».

Figure 6 : Les différents modes d'adsorption de la molécule de CO

Si le métal et la température influencent le mécanisme d'adsorption, la taille des particules [17] est un facteur fondamental également. En effet, de grosses particules de cobalt favorisent l'adsorption des molécules de CO en position couchée. Cette configuration facilite la rupture des liaisons entre le carbone et l'oxygène lors de la synthèse Fischer-Tropsch.

De même que pour le CO, la taille des particules joue un rôle fondamental pour l'adsorption du dihydrogène. L'hydrogène dissocié va venir créer une liaison covalente avec le métal. Plus la particule métallique sera petite et plus cette liaison sera stable [22].

Lors de la synthèse Fischer-Tropsch, les réactifs s'adsorbent simultanément sur les sites actifs créant une compétitivité entre l'adsorption des molécules de CO et celle des molécules d'hydrogène. La dissociation du CO et les propriétés hydrogénantes du métal sont alors modifiées par l'interaction des réactifs entre eux [23]. Les produits de la réaction peuvent venir enrober les grains de catalyseur limitant alors la migration du CO et de l'hydrogène en direction des sites actifs. Il semblerait que la diffusion plus lente du CO par rapport à l'hydrogène soit l'étape cinétiquement déterminante de la réaction et soit à l'origine de la baisse en sélectivité des alcanes à longues chaînes (C<sub>5</sub>+) [24][25].

Il en est de même pour ce qui concerne la température de réaction. Plus celle-ci sera élevée et plus forte sera la liaison entre l'hydrogène et le métal [26]. Comparativement, à température ambiante, il a été observé une prédominance pour la désorption de l'hydrogène par rapport au CO [17][21][22].

Si la nature du métal ainsi que la température influencent la méthode d'adsorption du CO, elles peuvent également influencer la capacité de CO à se dissocier. Les métaux les plus souvent utilisés en SFT sont les métaux du VIII<sup>ème</sup> groupe. Comme l'indique la figure 7, les métaux se situant à gauche du tableau de la classification périodique sont capables d'induire la dissociation à température ambiante, alors que ceux situés à droite deviennent plus efficaces à une température plus élevée. Dans les conditions de la synthèse de Fischer-Tropsch, les formes d'adsorptions dissociatives et associatives coexistent [27]. On peut cependant noter que les sites de haute coordination tendent à favoriser une adsorption dissociative.



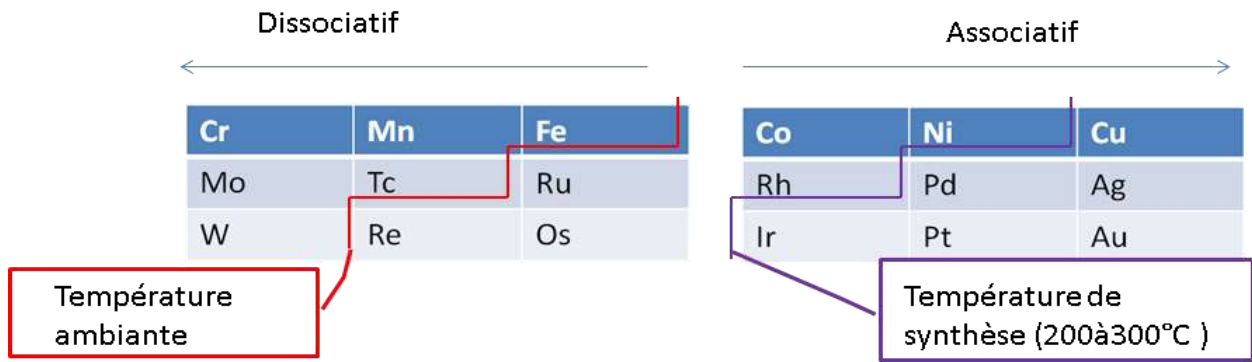


Figure 7 : Mode de chimisorption du CO en fonction du métal et de la température [28]

### I-2-3-2. Les mécanismes réactionnels

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des divers produits à partir des réactifs adsorbés. Voici les principaux mécanismes réactionnels.

#### a) Le mécanisme carbure

C'est en 1926 que Franz Fischer propose le mécanisme carbure. C'est une polymérisation de groupements méthyléniques adsorbés sur le catalyseur [29].

Dans un premier temps, les molécules de CO sont dissociées. Puis, l'hydrogénation du carbone crée la formation du monomère « -CH<sub>2</sub>- ». L'assemblage de plusieurs motifs « -CH<sub>2</sub>- » mis bout à bout forme un alcane.

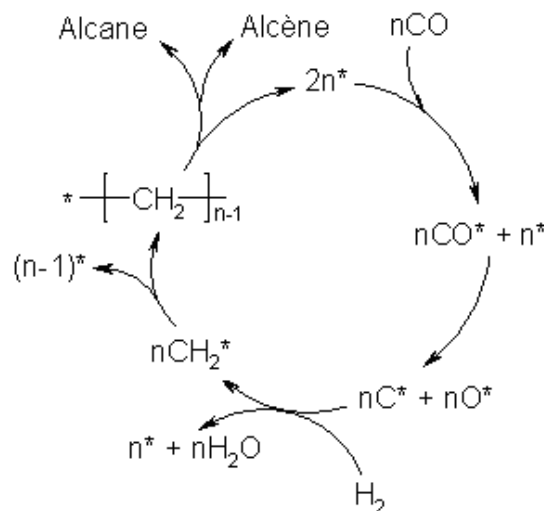


Figure 8 : Cycle catalytique du mécanisme carbure [29]

Généralement, la terminaison de chaîne a lieu par :

- l'élimination en bout de chaîne pour former un alcène.
- l'hydrogénation en bout de chaîne pour former un alcane.

Si ce mécanisme se limite à expliquer la formation d'hydrocarbures, il ne fournit pas d'explication concernant la formation des alcools. De plus, il n'a pas été mis en évidence expérimentalement la présence d'un intermédiaire carbure en présence de catalyseurs à base de cobalt [29].

### b) Le mécanisme hydroxy-carbure

Pour répondre aux problèmes que suscitait le mécanisme carbure, Storch, Golumbic et Anderson ont proposé en 1951 [30] un mécanisme basé sur la formation d'un intermédiaire hydroxylé. Dans ce mécanisme, la molécule de CO ne se dissocie pas lors de son adsorption mais réagit avec l'hydrogène pour former un oxyméthylène. La chaîne hydrocarbonée se forme alors par polycondensation de l'hydroxyle. Expérimentalement, l'intermédiaire d'oxyméthylène n'a jamais pu être mis en évidence. C'est pourquoi d'autres mécanismes pour la synthèse Fischer-Tropsch ont été proposés.

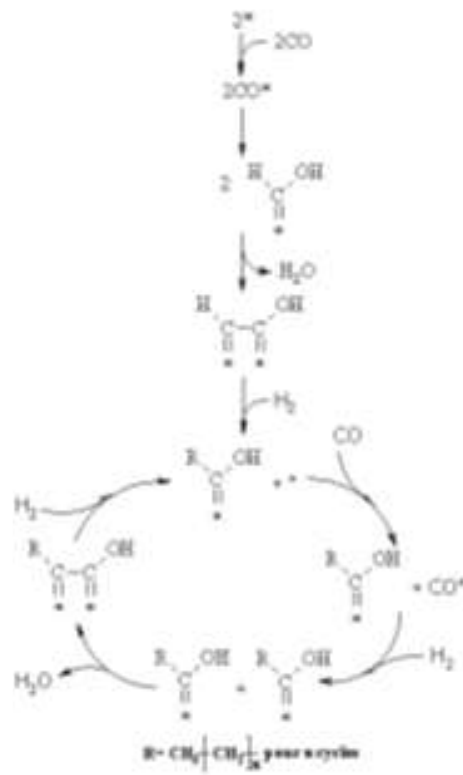


Figure 9 : Cycle catalytique du mécanisme hydroxy-carbure [31]

### c) Le mécanisme par insertion de CO

En 1970, Pichler et Schulz proposent un mécanisme par insertion de CO sur la liaison «Métal-H». L'oxygène est éliminé par hydrogénation puis par déshydratation [32].

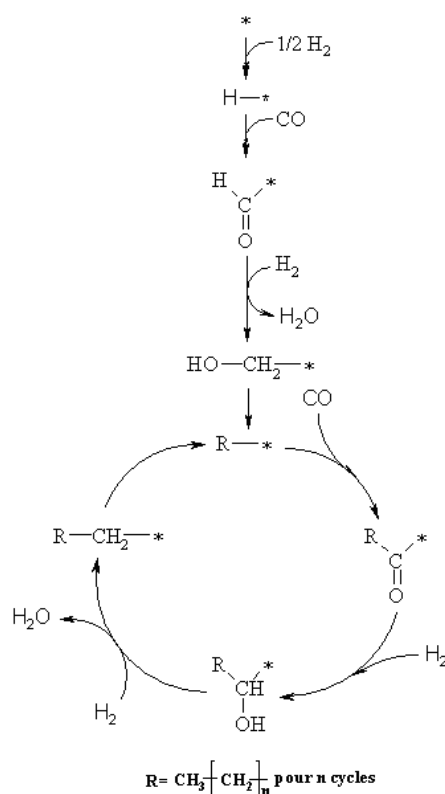


Figure 10 : Cycle catalytique du mécanisme d'insertion de CO [32]

Pourtant la controverse persiste, c'est en 1990, que Dry [33] propose, sur la base du mécanisme carbure, un modèle où les groupements méthyléniques et les molécules de CO sont des espèces intermédiaires de surface. Sa proposition est fondée sur des observations expérimentales réalisées par Heal *et coll.* [19]. Plus récemment, Chaumette et Kiennemann [23][34] ont travaillé sur un modèle tenant compte de la formation des alcanes, des alcènes et des alcools. Pour autant, il n'existe pas à ce jour de mécanisme qui explique la formation de certaines espèces produites lors de la synthèse Fischer-Tropsch comme les iso-alcools ou l'iso-butène. Les recherches continuent à être menées afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de la réaction, notamment par les techniques de modélisation moléculaire.

#### I-2-4. L'aspect cinétique de la réaction

Les différents mécanismes réactionnels ont ceci de commun. Ils reposent tous sur une polymérisation [30][35] de groupements méthyléniques ou par insertion de CO pour expliquer la formation des produits hydrocarbonés et oxygénés. Cette similarité avec les réactions de

polymérisation a été exploitée par Herington [36] et Anderson [37][35][38] sur la base des travaux de Schulz [39]. Ceux-ci dérivent des modèles de polymérisation développés plus tôt par Flory [40]. La distribution obtenue pour caractériser la gamme des produits issus de la SFT tire son nom de ceux de ces chercheurs (distribution d'Anderson-Schulz-Flory ou A.S.F).

Le modèle mathématique Anderson-Schulz-Flory (ASF), issu des études sur les polymères, permet de déterminer la distribution en produits hydrocarbonés obtenus [41] :

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

**Équation 5 : le pourcentage massique en espèces hydrocarbonés à « n » atomes de carbone**

avec  $W_n$ , le pourcentage massique en espèces hydrocarbonés à « n » atomes de carbone

- $\alpha$ , le facteur de probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha = V_p/(V_p+V_t)$  et  $0 < \alpha < 1$ ).

Il représente le lien entre la vitesse une réaction de croissance de chaîne et une réaction de terminaison de chaîne (deux réactions compétitives)

- $V_p$ , la vitesse de propagation de la chaîne
- $V_t$ , la vitesse de terminaison de la chaîne

Si cette probabilité est indépendante de la longueur du fragment issu de l'insertion précédente, alors la probabilité d'obtenir le produit  $C_n$  après  $n$  insertions est égale à  $\alpha^{n-1}(1-\alpha)$ .

La fraction massique  $W_n$  de ce même produit  $C_n$  est alors :

$$W_n = \frac{n \cdot m \cdot \alpha^{n-1}(1 - \alpha)}{\sum_{n=1}^p n \cdot m \cdot \alpha^{n-1}(1 - \alpha)} = \frac{n \cdot \alpha^{n-1}(1 - \alpha)}{1 - \alpha + 2\alpha(1 - \alpha) + \dots + p\alpha^{p-1} \cdot (1 - \alpha)}$$

$$= \frac{n \cdot \alpha^{n-1}(1 - \alpha)}{\frac{1}{(1 - \alpha)}}$$

**Équation 6 : La fraction massique  $W_n$**

Avec  $m$  représentant la masse du monomère considéré et  $n$  le nombre d'unités monomères utilisé (soit dans le cas où celui-ci serait  $-(CH_2)-$ , le nombre d'atomes de carbones impliqués).

A partir de cette équation, on constate que si  $\alpha$  tend vers 1, les espèces hydrocarbonées formées auront un haut poids moléculaire moyen. Donc, si l'on souhaite former des alcanes à longues chaînes hydrocarbonés pour produire du gazole, il faut que  $\alpha$  soit le plus proche de 1.

Dans un système utilisant une représentation logarithmique, l'équation peut alors prendre la forme de :

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

Équation 7 :  $\ln\left(\frac{Wn}{n}\right)$  en fonction de  $n$

Il est alors aisé de déterminer la valeur de  $\alpha$  à partir de la pente et/ou de l'ordonnée à l'origine du tracé de  $\ln\left(\frac{Wn}{n}\right)$  en fonction de  $n$  que l'on nomme « coordonnées A.S.F. ». La valeur que prend  $\alpha$  (fonction du catalyseur et des conditions opératoires) dicte la sélectivité maximale qu'il est possible d'obtenir pour une coupe hydrocarbonée donnée. Cependant ceci n'est pas vrai pour tous les catalyseurs employés et des déviations à cette distribution sont régulièrement observées [33].

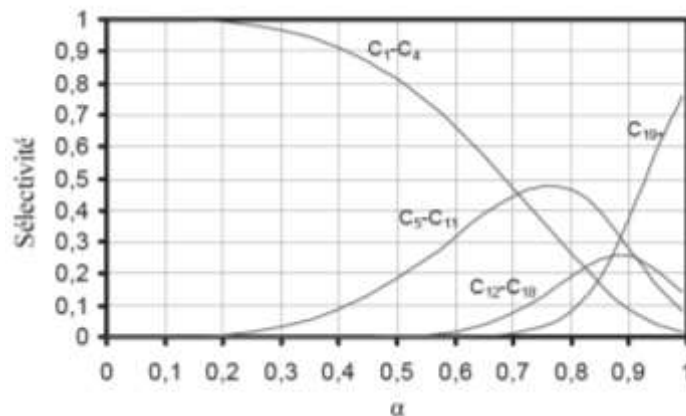


Figure 11 : Distribution massique ASF des produits en fonction de  $\alpha$  (adapté de[33])

Ce modèle est très théorique et des écarts sont généralement observés avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, ce modèle est facilement exploitable et constitue une bonne approche sur la nature des produits lourds résultants de la synthèse Fischer-Tropsch.

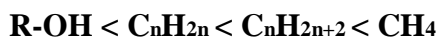
### I-2-5. Les conditions de réaction

La réaction Fischer-Tropsch est certes complexe. La mise en œuvre l'est tout autant. Beaucoup de facteurs expérimentaux peuvent influencer la nature et la répartition des produits obtenus comme la température, la pression, le rapport  $H_2/CO$ .

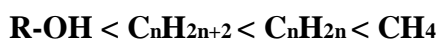
#### I-2-5-1. Effets des conditions de température

Les réactions qui ont lieu lors de la synthèse sont toutes exothermiques [30][28]. Plus la température est élevée, plus la formation de méthane sera favorisée mais aussi, les réactions de craquage des chaînes hydrocarbonées seront plus nombreuses [23]. En effet, au niveau de la

thermodynamique, il existe un ordre préférentiel de formation des espèces. La formation du méthane prédomine et ceci, quelle que soit la température de la réaction (entre 190 et 400°C) :



Si la température est supérieure à 400°C, cet ordre est modifié. La thermodynamique favorise toujours la formation du méthane mais inverse l'ordre de prédominance entre les alcènes et les alcanes :



Lorsque l'on synthétise un catalyseur, l'objectif premier est d'orienter cinétiquement la réaction afin que la formation d'alcanes (à basse température) ou d'alcènes (à haute température) prédomine sur la formation de méthane. Industriellement, les catalyseurs au cobalt sont employés à des températures comprises entre 190 et 250°C alors que pour ceux au fer, cette gamme va de 290 à 350°C.

### I-2-5-2. Effet de la pression

Lorsque la pression est élevée, la sélectivité en méthane diminue et la longueur des chaînes hydrocarbonées augmente. Par contre, à haute pression, la formation d'alcène prédomine sur la formation d'alcanes [23].

### I-2-5-3. Effet du rapport H<sub>2</sub>/CO

Si la quantité d'hydrogène dans le gaz de synthèse est importante (rapport H<sub>2</sub>/CO élevé), la formation d'alcanes prédomine sur celle des alcènes car la probabilité pour que la terminaison des chaînes ait lieu par hydrogénation sera plus élevée que par β-élimination. Par contre, l'hydrogénation favorise le phénomène de désorption de la chaîne hydrocarbonée en formation sur le (ou les) site(s) actif(s). Un rapport H<sub>2</sub>/CO élevé peut ainsi engendrer une diminution du facteur de croissance de chaîne « α » [23]. Cependant les valeurs du ratio peuvent générer des effets bien différents selon le métal actif utilisé. Les effets engendrés sont sensiblement les mêmes pour les catalyseurs à base de cobalt et de fer. Le tableau 2 présente l'influence du rapport H<sub>2</sub>/CO lorsque celui-ci augmente pour les deux types de catalyseurs.

Type de catalyseur	S (CH <sub>4</sub> )	facteur de croissance de chaîne « α »	S(Oléfine)	Taux de ramification
--------------------	----------------------	---------------------------------------	------------	----------------------

Co	↘	↗	↗	-
Fe	↘	↗	↗	↘

**Tableau 2 : Influence de l'augmentation du ratio H<sub>2</sub>/CO sur la sélectivité des catalyseurs [16][42][43]**

#### I-2-5-4. Choix du réacteur

Il existe cinq grandes catégories de réacteurs utilisées en SFT, dont 4 à échelle commerciale (figure 12).

##### ➤ Les réacteurs à lit- fixe

Ils sont parmi les plus anciens en terme de conception (procédé ARGE) [44]. Ils sont constitués d'un faisceau de tubes parallèles remplis de catalyseur ; une enceinte pressurisée où circule un fluide caloporteur les entoure et permet l'évacuation de la chaleur produite par la réaction. Coûteux à réaliser, ces réacteurs présentent les inconvénients, d'une maintenance coûteuse, d'une évacuation de la chaleur difficile à assurer et d'une perte de charge importante. L'utilisation de ces réacteurs en mode *trickle-bed* (alimentation liquide et gazeuse) permet d'améliorer les performances thermiques. Ces réacteurs permettent une faible sensibilité du procédé aux poisons catalytiques, la section en tête de tube servant de zone tampon venant les piéger. Ces réacteurs sont principalement utilisés pour des procédés à basse température destinés à la synthèse de cires et paraffines lourdes.

##### ➤ Les réacteurs à lit fluidisé circulant

Ils intègrent des systèmes de refroidissement et séparation solide-liquide. Le catalyseur, utilisé sous forme de poudre, est stocké dans un silo et distribué dans le courant de gaz de synthèse par un système complexe de vannes régulatrices. Le mélange gaz/solide est entraîné dans la partie montante (*riser*) du réacteur où a lieu la synthèse [44]; les produits de réaction sont ensuite séparés du catalyseur dans les cyclones. Ce type de réacteur permet le contrôle permanent de l'activité de la charge catalytique ainsi que son remplacement progressif, en ligne. Le risque d'agglomération des particules en présence de liquide limite son application à des procédés hautes températures pour lesquelles seuls des produits gazeux sont formés. D'autre part, en cas de présence de poison, toute la charge risque d'être contaminée. Les catalyseurs utilisés devant faire face à des conditions de stress mécanique importantes, ils doivent être particulièrement résistants à l'attrition. Les réacteurs à lit fluidisé circulant sont principalement employés pour

l'obtention d'oléfines et de coupes légères. Le coût assez élevé du réacteur précédent est à l'origine du développement des réacteurs à lit fluidisé. Un distributeur situé dans le bas du réacteur permet la mise en suspension du catalyseur en poudre. Destinée aux procédés hautes températures, cette conception présente les mêmes inconvénients d'attrition et de faible résistance à l'empoisonnement que les systèmes à lit circulant. Cependant les coûts de fabrication et de maintenance sont diminués de moitié. L'encombrement de ces réacteurs est également moindre à iso-capacité.

➤ Les réacteurs *slurry*, ou colonnes à bulles

Ils proposent un concept ressemblant au précédent, à la différence que les particules sont en suspension dans un mélange liquide d'hydrocarbures [45]. Ils assurent un meilleur contrôle thermique. Leurs coûts de fabrication et d'exploitation sont de plus inférieurs de l'ordre de 45% aux réacteurs multi-tubulaires qu'ils concurrencent.

Ces systèmes trouvent leurs principales applications dans les procédés basses températures. Par rapport au lit-fixe, la technologie *slurry* autorise une perte de charge faible qui limite les coûts de recompression des gaz [46]. Toutefois, comme les lits fluidisés, ils restent sensibles à l'attrition, à l'empoisonnement et requièrent un système de séparation solide-liquide pour récupérer le catalyseur.

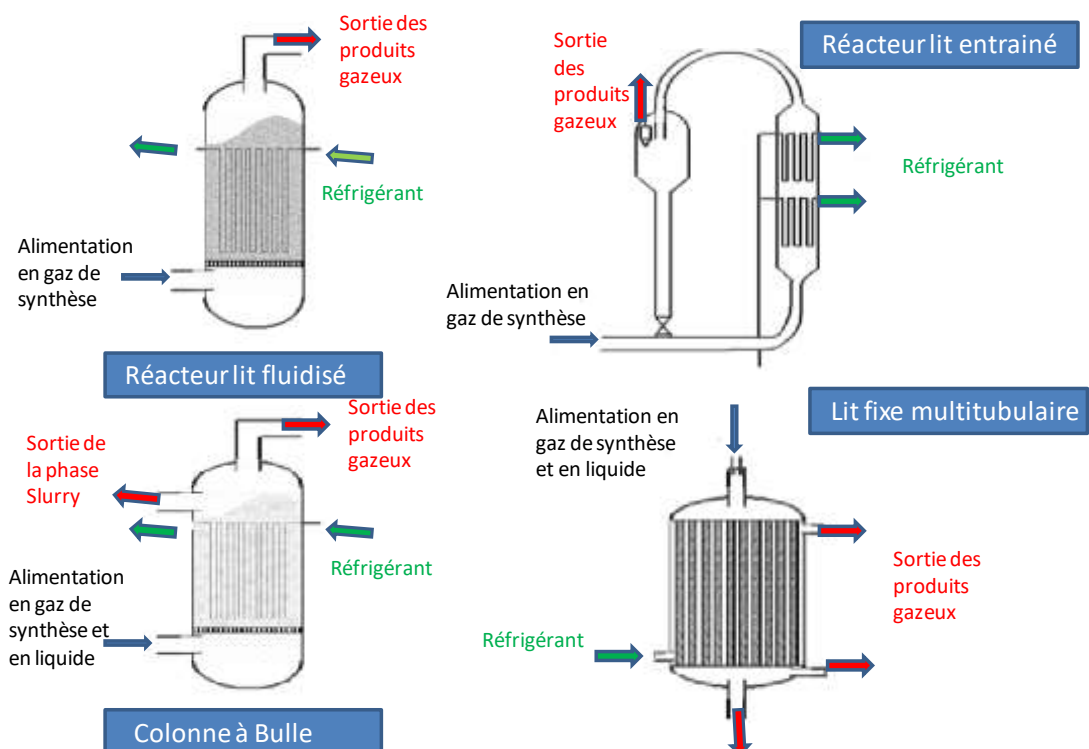




Figure 12 : Les réacteurs pour la Synthèse Fischer Tropsch [47]

### I-3. Un peu d'économie

Si on parle du rendement productif d'une unité Fischer-Tropsch, il faut s'intéresser à sa production moyenne de 5000 tonnes de distillats moyens ( $C_{5+}$ ) par jour [48].

Les frais financiers générés par le transfert thermique des installations dépendent du système utilisé. Les frais engendrés par le système slurry peuvent être 60 % plus bas que ceux du système multitubulaire. Jager [46] a déclaré que les coûts d'un système de réacteur slurry de 10.000 bbl/jour est d'environ 25 % de ceux d'un réacteur tubulaire à lit fixe [48]. Si ces chiffres semblent impressionnants il ne faut pourtant pas oublier les frais engendrés par la production de gaz de synthèse.

Strange *et coll.* [49] ont donné une évaluation économique des coûts engendrés par les trois différentes sections de 45.000 bbl/jour d'une unité de FT [50] :

- Le coût de la préparation du gaz de synthèse (c'est à dire l'usine de séparation d'air, l'oxydation partielle, le reforming à la vapeur du gaz naturel, et le refroidissement du gaz de synthèse) représente environ 66 % du total des frais financiers sur site.
- Le coût de la synthèse FT (réacteurs, unités d'élimination du  $CO_2$ , systèmes de compression et recyclage du gaz de synthèse, récupération de l'hydrogène et des hydrocarbures) correspond à 22 % des coûts totaux.
- En dernier, le coût correspondant à l'élaboration des produits finis et au raffinage des hydrocarbures est d'environ 12 %.

C'est dans ce paysage économique que le choix du catalyseur, ses performances catalytiques et sa durée de vie deviennent cruciaux.

## II. Les catalyseurs conventionnels utilisés en Synthèse Fischer-Tropsch

Les catalyseurs utilisés en réaction Fischer-Tropsch sont généralement des catalyseurs supportés, c'est à dire constitués d'un support type oxyde ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ...), sur lequel on vient déposer un métal, généralement un métal de transition. Après dépôt du métal sur le support oxyde, le catalyseur ainsi obtenu doit subir des traitements thermiques afin de générer la phase active. Chaque métal de base induit des propriétés propres qui vont en partie définir les conditions optimales d'utilisation ainsi que les performances des solides synthétisés.

## II-1. La nature et les propriétés du support

Le support est un élément fondamental du catalyseur. Il doit permettre de disperser la phase active sur une large surface tout en sachant résister aux conditions de la synthèse Fischer-Tropsch (température, pression, production d'eau). Pour cela il est important qu'il possède une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité hydrothermale. Les types de supports généralement envisagés pour préparer des catalyseurs Fischer-Tropsch sont des matériaux oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ...) [51].

### II-1-1. Influence de la nature du support

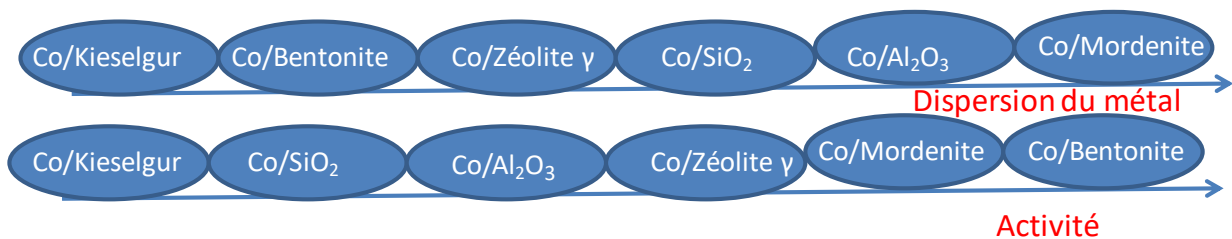
Les métaux peuvent être dispersés sous forme de particules sur des supports de type oxyde ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ...) au cours de la préparation du catalyseur.

Si le fer peut être employé sous des formes non supportées, les autres métaux, étant très coûteux, ne peuvent être employés sans l'intermédiaire d'un support. Il permet de diminuer la masse d'espèce active nécessaire en dispersant et en augmentant la surface métallique accessible pour la synthèse. On constate toutefois que le support peut influencer le comportement catalytique des espèces [52][53][54].

Ainsi, si l'activité des métaux non supportés se classe selon l'ordre suivant  $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Ru}$ , les métaux supportés peuvent avoir des comportements très variés [55]. Sur alumine, l'ordre d'activité serait  $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh}$  [52], alors que sur silice il donnerait plutôt  $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh}$  [53]. Mais ces tendances sont susceptibles d'être elles aussi modifiées par la morphologie des particules métalliques supportées, leurs dispersions, taille et réductibilité, dépendant entre autres des interactions avec le support et du mode de préparation. Ce classement n'est donc qu'indicatif car dépendant en partie des conditions expérimentales au niveau du test catalytique. La texture du support peut également venir modifier les performances par exemple en modifiant la sélectivité en  $\text{C}_{5+}$ . Lapszewicz *et coll.* [56] associent l'augmentation de la sélectivité en méthane avec la baisse du diamètre poreux. Cette modification de la sélectivité serait due à des phénomènes de limitation de transport dans les pores remplis de liquide. La différence de temps de séjour dans les pores pour les hydrocarbures supérieurs peut également expliquer ces modifications de sélectivité, à moins qu'il ne s'agisse d'un simple effet stérique appliqué aux particules métalliques localisées dans les pores de petite taille. Mais ces effets de texture ne semblent pas avoir la même importance selon les conditions de pression employées.

### II-1-2. Surface spécifique du support

Une grande dispersion du cobalt à la surface d'un support catalytique favorise la conversion du CO [57]. Cette dispersion dépend de la nature du support ou d'un éventuel prétraitement de celui-ci avant l'étape d'imprégnation du précurseur de cobalt (pré-calcination, modification du support...). Selon Iglesia *et coll.* [58], l'activité des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt dépendrait uniquement de la dispersion du métal qui elle-même, dépend de la surface spécifique du support. L'augmentation de la dispersion du cobalt favoriserait alors la multiplication du nombre de sites actifs. Les travaux de Bessell [59] ont montré par ailleurs que la dispersion du cobalt à la surface de différents supports n'était pas une condition suffisante pour justifier du caractère actif d'un catalyseur (figure 13). Ces travaux ont également permis de montrer que des supports possédant une faible acidité accentuent la formation de produits hydrocarbonés linéaires alors que les supports acides favorisent l'obtention de produits ramifiés voir même, de composés aromatiques si la réaction est réalisée à haute température.



**Figure 13 : Dispersion du cobalt et activité de catalyseurs supportés par différents matériaux [59]**

Néanmoins, une trop grande dispersion du métal tend à rendre le catalyseur plus difficilement réductible et plus sensible à la désactivation. En effet, il a été constaté, pour la zircone, la silice [60] et l'alumine [60] que plus la surface spécifique d'un support est grande, plus les forces d'interactions entre le cobalt et le support sont fortes diminuant ainsi le nombre de particules Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> réductibles. A partir d'analyses DRX, pour des supports caractérisés par de grandes surfaces spécifiques (supérieures à 180 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), des chercheurs ont observé la formation de petites particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> après calcination. Il a été également constaté que lorsque la surface spécifique d'une alumine augmente, la dispersion du cobalt à la surface du support augmente également contrairement à la sélectivité en composés C<sub>5+</sub> qui diminue [61].

Reuel et Bartholomew [26] [62] ont ainsi proposé un postulat différent de celui d'Iglesia et de son équipe. Ils affirment que l'activité des catalyseurs dépend de la nature du support, de la dispersion de la phase métallique ainsi que de sa teneur dans le catalyseur. Leur théorie s'appuie

sur des travaux qu'ils ont menés concernant la préparation de catalyseurs cobalt sur différents supports oxydes suivis de tests catalytiques à 225°C sous pression atmosphérique [26][62]. Ils ont notamment pu démontrer que l'activité des catalyseurs varie en fonction de la nature du support (figure 14).

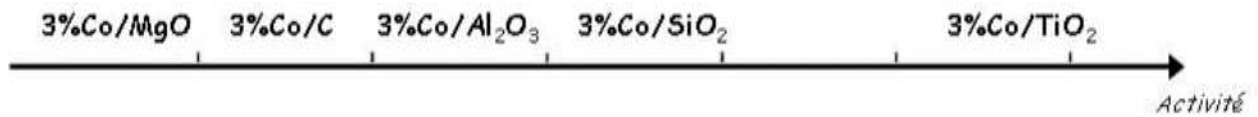


Figure 14 : Activité de catalyseurs supportés par différents matériaux oxydes

### II-1-3. Porosité du support et taille de particules

Dans la littérature de nombreux travaux montrent que la porosité du support joue un rôle important sur la taille des particules d'oxydes de cobalt qui seront formées après calcination ainsi que sur la dispersion du métal à la surface du support [63][64][65]. On associe souvent la taille des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  au caractère réductible d'un catalyseur. En fait, la réductibilité de l'oxyde de cobalt dépend du type d'interaction qui existe entre le métal et le support. Ceci explique alors que les particules d'oxydes de cobalt les plus grosses se réduisent facilement en surface mais plus difficilement à cœur.

#### II-1-3-1. Le diamètre des pores

Le diamètre, la forme et la distribution des pores du support (figure 15) influencent directement la surface spécifique de celui-ci.

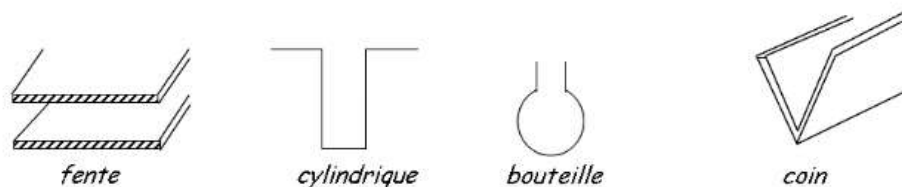


Figure 15 : Diamètres et formes des pores

Le diamètre des pores de la plupart des supports peut être élargi par un traitement thermique à haute température [60]. Ce prétraitement du support aura un fort impact sur les performances

du catalyseur obtenu par la suite à cause notamment, d'une dispersion moins importante de la phase active. Par exemple, sur alumine, si cette pré-calcination est réalisée à des températures supérieures à 1100°C, il a été observé une nette diminution de l'activité du catalyseur parallèlement à une augmentation de la sélectivité en C<sub>5+</sub>.

Xiong *et coll.* [66] ont réalisé une étude concernant l'influence du diamètre des pores d'un support alumine prétraité thermiquement sur l'activité et la sélectivité du catalyseur lors de la synthèse Fischer-Tropsch. Les diamètres de pores les plus importants ont permis la formation des particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> les plus grandes. Par contre, ils ont constaté que l'augmentation de la taille des pores de l'alumine entraîne une diminution de la dispersion du cobalt à la surface du support. Par conséquent, l'activité et la sélectivité des catalyseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont très sensibles à la porosité de l'alumine. Si le diamètre des pores est trop petit, le nombre de sites actifs pour la synthèse Fischer-Tropsch diminue à cause d'une réductibilité du catalyseur plus difficile [66].

D'autres auteurs [67] ont également observé des corrélations entre l'activité et la sélectivité de catalyseurs Fischer-Tropsch d'une part et la texture des supports d'autre part. Ils indiquent que la transformation du CO en hydrocarbures lors de la synthèse Fischer-Tropsch est intimement liée au diamètre des pores du support.

### 2-1-3-2. La taille des particules

Borg *et coll.* ont montré que la taille des particules de cobalt est liée à la sélectivité du catalyseur pour une série de catalyseurs au cobalt supporté sur de l'alumine  $\gamma$ . La sélectivité en C<sub>5+</sub> a augmenté fortement avec l'augmentation de la taille des particules comme l'indique la figure 16. On retrouve les mêmes conclusions pour Yermakov *et coll.* qui observent une plus faible activité pour la SFT pour des particules de cobalt de taille inférieure à 6 ou 8 nm [68]. On peut également citer les travaux de Nakhaei *et coll.* Leurs travaux sur l'influence de la taille des particules de cobalt sur la cinétique de la réaction Fischer-Tropsch ont montré que l'activité de la réaction passe par un maximum pour une taille de particules de 7,6 nm [69].

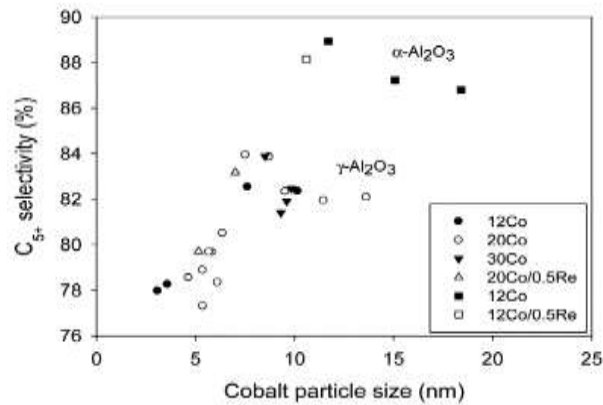


Figure 16 : Relation entre la taille des particules de cobalt et la sélectivité en C<sub>5+</sub> [70]

#### II-1-4. Stabilisation du support

La réduction des catalyseurs et les réactions de la synthèse Fischer-Tropsch produisent de grandes quantités d'eau responsable de la désactivation des catalyseurs et des phénomènes d'attrition du support [71]. Afin de pallier à ces problèmes, de nombreux brevets proposent dans le cas de catalyseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de stabiliser préalablement le support par imprégnation d'un sel métallique suivie d'une calcination à très haute température. Des travaux ont été réalisés en fonction de la nature du métal, de la teneur en métal stabilisateur ou de la température de calcination [72] (figure 17).

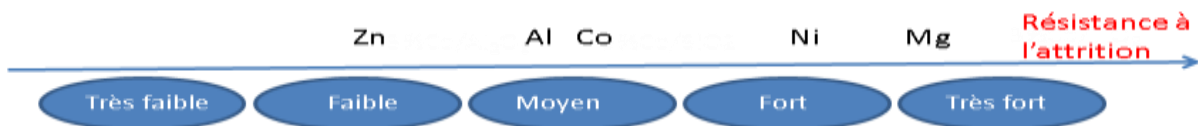


Figure 17 : Potentiel stabilisateur de différents métaux [72]

Il a été observé par DRX, la formation d'un composé d'aluminate métallique de type  $M_{II}Al_2O_4$ . Cette stabilisation consiste donc à faire interagir fortement des ions métalliques  $M^{2+}$  avec l'alumine pour former un aluminate. L'ordre établi par la figure 17 est probablement lié au rayon ionique des différents métaux. En effet, le rayon ionique de  $Mg^{2+}$  est beaucoup plus petit que celui de  $Co^{2+}$  ou de  $Zn^{2+}$  et permet donc au magnésium de mieux se diffuser dans la matrice alumine. Une teneur de 5 à 10% en poids et une calcination autour de 900-1000°C constituent les conditions de préparation optimales [72]. De plus les conditions de calcination ont un impact direct sur les performances catalytiques observées et comparables à celles obtenues suite à une

pré-calcination du support [73]. La stabilisation des supports alumine peut potentiellement être réalisée par d'autres éléments comme le zirconium, le cuivre, le manganèse, le baryum ou bien encore le lanthane [74], par des précipités d'oxydes mixtes comme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [74] ou par imprégnation d'une solution acide dans le but d'abaisser le point isoélectrique de l'alumine.

La stabilité du métal peut par ailleurs dépendre de son énergie de surface. Celle-ci peut se calculer globalement en évaluant le changement de l'énergie de liaison lorsqu'un atome passe de la masse à la surface. Cette énergie de surface dépend de la structure cristalline et du nombre de voisins. L'énergie à fournir pour rompre ces liaisons équivaut à l'enthalpie de sublimation (de l'ordre de 500 KJ/mol pour beaucoup de métaux). Avec une valeur moyenne de  $10^{19}$  atomes par mètre carré, on estime l'énergie de surface de l'ordre de  $2 \text{ J/m}^2$ . Celle-ci peut changer en fonction de l'orientation cristalline. En effet pour une structure cubique centrée, les atomes appartenant aux surfaces d'orientation (111), (100) et (110) possèdent respectivement 9, 8 et 6 voisins proches. L'énergie de surface  $\gamma$  va évoluer comme telle :  $\gamma(111) \leq \gamma(100) \leq \gamma(110)$ . Thermodynamiquement les surfaces d'orientation (111) sont les plus stables [75].

## II-2. Les métaux de transition utilisés

Les principaux catalyseurs industriels employés en SFT sont formulés à partir de fer, de cobalt, de nickel ou de ruthénium selon le type de production recherché. Les catalyseurs au fer ont fait leur apparition bien avant les années 30 pour répondre aux problèmes économiques générés par les catalyseurs à base de cobalt supportés par des matériaux oxydes.

Métal	rapport prix
Fer	1
Cobalt	230
Nickel	250
Ruthenium	31,000
Rhodium	570,000

Figure 18 : Prix relatifs des métaux adaptés par Rao et Coll. [50]

Dans le procédé SAS (Sasol Advanced Synthol), la société Sasol proposa un réacteur à lit fluidisé fonctionnant à haute température en présence d'un catalyseur au fer. Ce procédé est particulièrement bien adapté à la production d'essence mais désormais, l'objectif est d'obtenir préférentiellement des paraffines pour la production de gazole et de kérosène et dans ce cadre,

le catalyseur à base de cobalt paraît beaucoup plus adapté. Les catalyseurs à base de cobalt déposé sur alumine sont très utilisés. De nombreux paramètres influencent les résultats catalytiques de ces solides. Entre autres, la taille des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenues après calcination, la nature du précurseur utilisé, et le taux de cobalt déposé influencent fortement la réductibilité du cobalt et donc les performances catalytiques. Il est en effet connu que le cobalt métallique est la phase active. Les différents paramètres sont liés. Lorsque la charge en cobalt augmente, la dispersion du métal diminue mais la taille des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  augmente. A l'inverse, plus on diminue la charge de cobalt déposée, plus les particules de cobalt métalliques seront petites. Par ailleurs le cobalt présente l'inconvénient de pouvoir réagir avec le support par insertion d'ions  $\text{Co}^{2+}$  dans l'alumine conduisant à la formation d'espèces aluminates de cobalt durant les traitements thermiques. La formation de ces composés induit une perte de cobalt qui devient indisponible pour la réaction FT, les aluminates de cobalt étant non réductibles [76].

### II-3. Rôle des promoteurs

Les promoteurs employés au cours de la fabrication du catalyseur sont essentiellement destinés à accroître la stabilité, l'activité ainsi que la sélectivité pour le produit désiré, du catalyseur afin d'optimiser ses performances sur le temps de cycle considéré. Quelques effets en terme de sélectivité peuvent également être obtenus. Si les alcalins apparaissent comme des promoteurs potentiels à pression atmosphérique, leur action est moindre dès lors que l'on opère au-dessus de 1,5 MPa [77]. Les promoteurs métalliques tels que le rhénium [78], le ruthénium [58] [79] et les platinoïdes sont peut-être les plus influents pour les catalyseurs au cobalt. Sans modifier grandement la sélectivité, ils permettent une activité accrue, principalement en améliorant la dispersion des particules métalliques et en facilitant leur réduction. Le zirconium semble agir essentiellement sur l'activité des catalyseurs supportés sur silice, sans avoir d'action sur la réduction des particules [80]. Lors de la réalisation d'un catalyseur, le choix du métal règle en partie les conditions sous lesquelles la synthèse pourra s'opérer. C'est la formulation du catalyseur et le procédé utilisé qui va donc imposer une gamme d'activité et de sélectivité pour chaque système catalytique. Par exemple, si l'on recherche une production de type Diesel (paraffines linéaires), des conditions douces en température et pression combinées à un catalyseur au cobalt peuvent être préférées à d'autres solutions (figure 19).



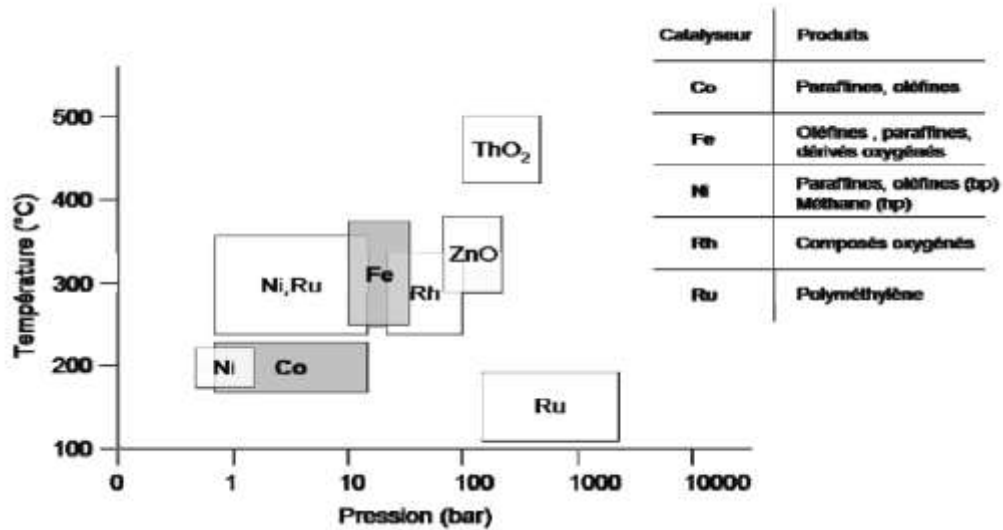


Figure 19 : Domaines d'utilisation de quelques catalyseurs de SFT et produits obtenus [16]

Les variations des conditions de synthèse vont influencer considérablement la sélectivité de la réaction (figure 20). Selon le catalyseur considéré, les tendances observées peuvent différer et il reste très délicat de quantifier ces influences.

Paramètre augmenté	Sélectivité en méthane	$\alpha$	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
Température	↑	↓	Complexe	↑
	↑	↓	Complexe	N-A
Pression	↓	↑	Complexe	↓
	Complexe	↑	↑	N-A
$H_2/CO$	↑	↓	↓	↑
	↑	↓	↓	Complexe
Vitesse spatiale	↓	Complexe	↑	Complexe
	↑	↓	$f_{(conversion)}$	N-A

Figure 20 : Influence des paramètres expérimentaux sur la sélectivité de catalyseurs au fer (Fond grisé) et au cobalt (fond clair) [50] ; N-A (non renseigné)

Parmi les promoteurs utilisés, se trouvent notamment le calcium et le strontium. Tao *et coll.* reporte l'addition du calcium comme promoteur dans un catalyseur à base de Fer pour la synthèse Fischer-Tropsch. Les auteurs concluent que le calcium améliore la basicité de la surface et a un effet positif sur la réduction et la carburation du catalyseur. Cependant, l'addition excessive de calcium peut inhiber la réduction et la carburation du catalyseur [81]. De même l'étude de De le Osa *et coll.* montre une corrélation positive entre la basicité et la taille des

particules dans les catalyseurs préparés avec le promoteur calcium dans des catalyseurs cobalt sur alumine [82]. De la même façon Chang Li *et coll.* montrent que l'ajout de strontium sur des catalyseurs à base de cobalt (2% en masse de strontium et calcination à 700°C) peut améliorer la réductibilité du cobalt et diminuer le dépôt de carbone lors de la réaction. La stabilité de la réaction d'oxydation du méthane est augmentée [83]. Pour finir, on peut citer l'étude de Li *et coll.* sur l'ajout des terres rares sur des catalyseurs à base de fer. Les métaux alcalino-terreux apparaissent comme des promoteurs efficaces pour freiner la formation de méthane et de produits gazeux. Il observe une amélioration des sélectivités en oléfines et en hydrocarbures lourds parallèlement à l'augmentation du nombre atomique de métaux alcalino-terreux. Dans ces métaux alcalino-terreux, Sr a des influences plus prononcées sur l'inhibition de la production d'hydrocarbures légers [84].

### II-4. Différentes méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreuses techniques sont utilisées pour la préparation des catalyseurs pour la réaction Fischer-Tropsch. Nous allons vous présenter les plus utilisées.

#### II-4-1. Les catalyseurs massiques

Les catalyseurs massiques pour la synthèse Fischer-Tropsch sont obtenus par précipitation d'une solution contenant différents précurseurs métalliques. Cette technique de préparation consiste à mettre en solution un précurseur cobalt avec par exemple, un précurseur de silice ou d'alumine. La co-précipitation et l'emploi d'un complexant constituent les deux recours possibles pour préparer un catalyseur par voie de précipitation [85][86].

#### II-4-2. La co-précipitation directe

La co-précipitation directe consiste à faire précipiter ensemble deux précurseurs métalliques. La précipitation surviendra en fonction des pH de précipitation de chaque constituant et de leur concentration. Par cette méthode, Arnoldy *et coll.* [86] sont parvenus à produire un aluminat de cobalt en mélangeant du nitrate de cobalt hexahydraté ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et du nitrate d'aluminium nonahydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) en solution aqueuse et maintenue à un pH proche de 8 par ajout de carbonate de diammonium. Suivant cette voie, l'étape de calcination a dû être menée à très haute température pour accroître le phénomène de frittage afin de favoriser l'homogénéité de la préparation.

### **II-4-3. Recours à un complexant (méthode sol-gel)**

L'ajout d'un complexant (méthode sol-gel) permet d'améliorer grandement l'homogénéité du catalyseur obtenu et simplifie considérablement les conditions de préparation. Il existe bon nombre de complexants comme les acides organiques, les acides aminés et les amines. Ils sont fréquemment envisagés lorsqu'il s'agit de préparer des matériaux cobalt-alumine [86][87].

La préparation d'un catalyseur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par voie de précipitation et par l'utilisation d'acide citrique comme complexant consiste à introduire des solutions de nitrate de cobalt et de nitrate d'aluminium dans une solution d'acide citrique suivant un rapport molaire métal/acide citrique = 1:1 [88][87]. Éventuellement, cette préparation peut être réalisée en broyant chacun des constituants sous leur forme solide mais cela engendre alors des problèmes d'homogénéité [89]. Ce mélange doit ensuite être séché puis calciné dans un four à moufle. La décomposition de l'acide citrique est très exothermique et se produit autour de 270°C. La présence de cobalt dans l'échantillon catalyse l'oxydation du complexant jusqu'à provoquer l'emballement de la réaction [73]. Ce type de préparation peut donc présenter un caractère explosif si certaines précautions ne sont pas prises et se révèle rédhibitoire dans le cadre d'une production à grande échelle. Les différents travaux réalisés sur ce sujet permettent de dire que le solide sera homogène lorsque la température de calcination sera portée au-delà de 700°C.

### **II-4-4. L'imprégnation à sec**

Lors de la préparation d'un catalyseur, on appelle « imprégnation », l'opération qui consiste à mettre en contact un matériau oxyde poreux avec une solution contenant un précurseur métallique. Lors d'une imprégnation à sec, la quantité de solution métallique introduite doit être égale au volume total des pores du matériau oxyde. Dans le cas des catalyseurs Fischer-Tropsch, le précurseur est un sel de cobalt mis en solution. Le support catalytique représente le milieu de dispersion du métal pour donner à terme les sites actifs du catalyseur. La solution va venir s'introduire dans les pores du matériau oxyde par capillarité et créer alors des interactions métal-support.

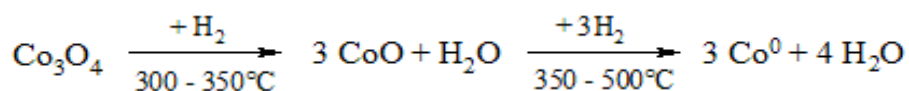
### **II-5. Les conditions de séchage, de calcination et de réduction**

Après réalisation, le catalyseur préparé subit un traitement thermique. Les conditions de séchage, de calcination et de réduction sont également des étapes déterminantes pour l'activité et la sélectivité des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. Rares sont les publications

mentionnant l'impact des conditions de séchage sur les propriétés finales du catalyseur. Coulter et Sault [90][91] ont montré, que sur des catalyseurs Co/SiO<sub>2</sub> préparés par imprégnation à sec à partir de nitrate de cobalt, la distribution en taille de particules, la décomposition du précurseur et la réductibilité du catalyseur dépendent des conditions de séchage. Les caractéristiques finales du catalyseur s'avèrent dépendre des conditions de séchage mais aussi, de l'environnement chimique du matériau durant le séchage. En effet, la présence de gaz comme les oxydes d'azote semble favoriser la formation de silicate de cobalt.

Généralement, les calcinations débutent par une augmentation régulière de la température jusqu'à atteindre un palier de durée variable. Calleja *et coll.* [92] ont étudié l'influence de la température de calcination et de réduction sur un catalyseur Co/zéolithe. Il en est ressorti que la température n'a que peu d'impact sur l'activité pour ce type de catalyseur.

Des analyses structurales par DRX et EXAFS sur un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> ont permis de mettre en évidence la présence de CoO apparaissant lors de la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Co sous H<sub>2</sub> :



**Figure 21 : Réaction de réduction du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en Co<sup>0</sup> [93]**

Lors de la réduction de CoO en Co, la production d'eau y est trois fois supérieure. Cette étape, cinétiquement limitante, va dépendre principalement de la taille des particules. En effet, la réduction de CoO en Co<sup>0</sup> sera facilitée pour des catalyseurs composés de grosses particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [93]. Pour les catalyseurs supportés, une trop grande dispersion du cobalt à la surface du support nuira à sa réduction en Co.

### III. Les catalyseurs à base de lanthane

#### III-1. Historique sur le lanthane

Le lanthane tient son nom du mot grec « lanthanein » [94] qui signifie « cacher », car il est resté longtemps caché dans l'oxyde de cérium. Il fut découvert dans la « terre » d'oxyde obtenue par Johan Gadolin et Anders Gustaf Ekeberg à partir de la gadolinite et de l'euxénite. Il a été isolé en 1839 par Carl Gustaf Mosander sous forme d'oxyde. C'est en 1923 qu'on réussit à en préparer pour la première fois sous forme métallique raisonnablement pur [95]. On l'extrait de

la monazite ((Ce, La, Th, Nd,Y)PO<sub>4</sub>) et de la bastnaésite ((Ce, La, Th, Nd,Y)(CO<sub>3</sub>)F). Sa séparation des autres terres rares est très délicate. À température ambiante, c'est un métal gris argent, malléable, ductile, assez mou pour être coupé au couteau. Il s'oxyde à l'air et dans l'eau. Le lanthane est une des



terres rares encore abondante à l'heure actuelle. Les régions d'exploitation les plus importantes se situent en Australie, en Chine, en Mongolie, en Inde, au Brésil, aux Etats-Unis d'Amérique, en Malaisie, en Russie, en Tanzanie, au Burundi, à Madagascar, en Norvège et en Suède [96].

#### III-2. Utilisation habituelle du lanthane

Depuis sa découverte il y a plusieurs siècles, il est devenu un métal très utilisé dans beaucoup de domaines. Il est utilisé dans de multiples applications industrielles. On en trouve l'utilisation en optique. En effet les verres optiques des appareils photo en sont faits : l'ajout de composés du lanthane augmente l'indice de réfraction et diminue l'aberration chromatique. L'oxyde de lanthane, à des teneurs comprises entre 5 et 40 %, accroît l'indice de réfraction et diminue la dispersion de la lumière. Les verres au lanthane sont universellement employés, en optique de précision, pour réaliser des lentilles de microscopes, de télescopes, des objectifs photographiques [97]. Il apparaît dans les substances phosphorescentes (rouge et vertes) pour les téléviseurs couleurs [98]. Plus simplement, comme élément de pierres à briquets, le lanthane allume toute une armée de lampes de camping au cours de soirées chaudes d'été. Son utilisation est prépondérante dans la structure des matériaux céramiques magnétiques utilisés à des températures élevées LaCrO<sub>3</sub> [99], ainsi que dans les supraconducteurs sous forme

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [100][101] ou les électrodes des générateurs magnétohydrodynamiques conduisant l'énergie cinétique d'un fluide conducteur directement en électricité [102]. Une quantité importante de lanthane et ses dérivés sont requises pour la production de véhicules hybrides. En effet une batterie de véhicule hybride classique contient entre 10 à 15 kilos de lanthane. Comme les ingénieurs cherchent à développer la technologie pour réaliser des économies de carburant, le double de lanthane pourrait devenir nécessaire [103]. Il trouve également son utilité dans le domaine médical où le carbonate de lanthane  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  ingéré sous forme de comprimés croquables est utilisé comme chélateur de phosphates afin de contrôler l'hyperphosphatémie chez les patients hémodialysés pour prévenir l'ostéodystrophie rénale [104]. Par ailleurs une stratégie antimicrobienne contrôlée par des nanoparticules de lanthane est développée à partir d'oxyde de lanthane phosphate [105]. Dans un autre registre, on retrouve l'utilisation du lanthane pour la protection des métaux [106].

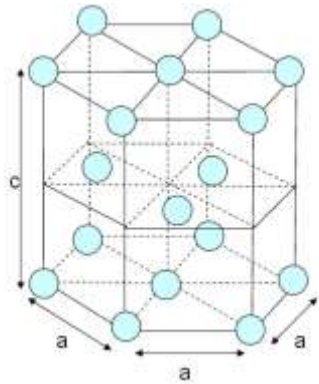
### III-3. Les propriétés du lanthane

On désigne sous le nom de « Terres Rares », des éléments difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques et physiques diffèrent extrêmement peu. On les trouve accumulés dans un certain nombre de minéraux peu communs, tels que la cécite, la gadolinite, la samarskite, l'euxénite, la xénotime, la monazite, le zircon, la thorite, etc [107].

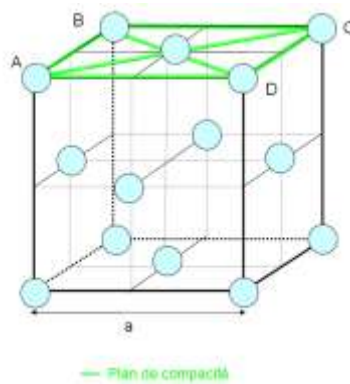
A l'origine on préparait le lanthane par réduction du chlorure et du fluorure avec du sodium ou du calcium. Ce n'est que lorsqu'on a mis au point les procédés modernes de séparation tels que l'extraction dans un liquide et l'échange d'ions (vers 1950) qu'il a été possible de séparer les sels des terres rares dans des quantités raisonnables. Dans ce cas, on fait souvent usage d'une solution aqueuse que l'on extrait dans du phosphate de tri-n-butyle. Ce traitement peut être réalisé sous la forme d'un procédé en continu [95]. Pour obtenir les lanthanides, on peut également traiter la monazite avec de l'acide sulfurique concentré (à une température de  $200^\circ\text{C}$ ), ce qui conduit à des solutions de sulfates de lanthane, de thorium et des lanthanides présents. Après addition d'ammoniac, le sel de thorium précipite en premier. Après addition de sulfate de sodium, les sels des lanthanides plus légers précipitent; ceux-ci sont soumis, après la séparation, à une purification ultérieure [95]. On prépare du lanthane relativement pur (99 %) par réduction du fluorure avec du calcium ou par électrolyse du fluorure ou du chlorure de lanthane en fusion [95].

### III-3-1. La structure cristalline du lanthane

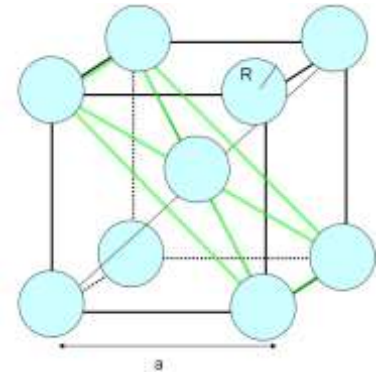
Elle évolue en fonction de sa température (figure 22). En effet à température ambiante le lanthane cristallise en structure Hexagonale compacte. Par contre si sa température augmente il passe par une structure cubique face centrée à 350°C. Entre 868°C et 920 °C on observe une structure cubique centrée.



*Structure Hexagonale compacte*



*Structure cubique face centrée*

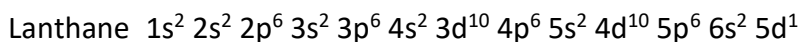


*Structure cubique centrée*

**Figure 22 : Structure cristalline du lanthane (les boules bleues représentent toutes des atomes de Lanthane)**

### III-3-2. La structure électronique du lanthane

Le lanthane fait partie des métaux de transition, c'est à dire les métaux qui possèdent un remplissage partiel d'une couche d ou f pour l'atome ou pour un ion usuel de cet élément. Le lanthane appartient à la troisième série des métaux de transitions. Il peut arriver qu'un électron occupe une orbitale 5d au lieu d'une orbitale 4f. Voici la structure électronique du lanthane :



Des irrégularités peuvent être nombreuses en raison du très faible écart d'énergie (environ 1 eV) entre les orbitales 4f, 5d et 6s [108].

### III-3-3. Propriétés physico-chimiques

Le lanthane est un métal mou, blanc et plutôt brillant. Son numéro atomique est 57 et sa masse atomique de 138,91 g.mol<sup>-1</sup>. Il a un rayon atomique (Van der Waals) de 0,186 nm et un rayon ionique de 0,104 nm (+3). Sa température de Fusion est de 826°C. C'est un métal ayant une électronégativité assez faible. Il est très réducteur.

### III-3-4. Les composés métalliques

Tous les halogénures de degré d'oxydation +III existent (de la forme  $\text{MX}_3$ ). Ils ont tous des températures de fusion élevées et des structures tridimensionnelles, donc plutôt à caractère ionique. Si on compare le lanthane aux autres lanthanides, on observe que les ions  $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sont solubles et légèrement acides, tandis que le Lanthane est trop réactif pour exister sous forme ionique dans l'eau. Par ailleurs si  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  est une base faible,  $\text{Y}(\text{OH})_3$  est une base assez forte et  $\text{La}(\text{OH})_3$  est une base très forte. En effet, plus la taille du cation augmente, plus son acidité diminue (la charge étant moins concentrée). La base conjuguée est donc plus forte.

On trouve souvent le lanthane sous la forme de  $\text{La}_2\text{O}_3$  (figure 23).

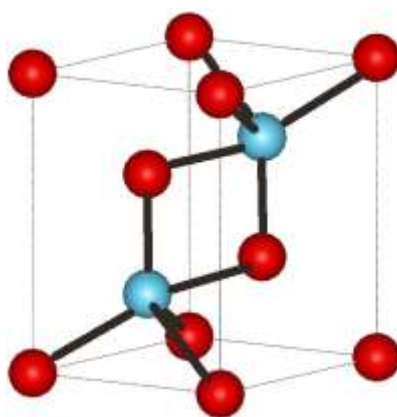


Figure 23 : Structure cristalline de  $\text{La}_2\text{O}_3$

### III-4. Utilisation du lanthane en catalyse

Les utilisations du lanthane en catalyse sont très diverses. Il est utilisé comme catalyseur dans diverses réactions. Sous forme de nitrate de lanthane, il devient, d'après les travaux de Fuming *et coll.* un catalyseur homogène très efficace pour la trans-estérification du carbonate de diméthyle (DMC) avec de l'éthanol [109]. Galleja *et coll.* [92] ont développé une méthode simple pour la production de biodiesel à partir d'huile de *Jatropha* non comestible (*Jatropha* est une espèce d'arbuste de la famille des Euphorbiaceae originaire du Brésil) qui contient un taux élevé d'acide gras en utilisant un catalyseur acide-base bifonctionnel. Ce catalyseur acide-base contient des oxydes métalliques mixtes  $\text{CaO}$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  dans différents rapports atomiques  $\text{Ca/La}$ . Par ailleurs Xin *et coll.* ont travaillé sur la synthèse du carbonate de diéthyle à partir de l'urée et de l'éthanol sur de l'oxyde de lanthane en tant que catalyseur hétérogène [110].

Si le Lanthane est utilisé directement comme catalyseur, il est également reconnu comme promoteur. En effet Xu *et coll.* utilisent le lanthane dans la conversion de  $\text{CO} + \text{H}_2$  sur des



catalyseurs K/Fe/silicalite-2 pour augmenter la sélectivité en oléfines [111]. En l'ajoutant au catalyseur bimétallique Pt /Sn, Li *et coll.* améliorent la déshydrogénation du propane [112]. Il est reporté pour un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que le lanthane interagit fortement avec Pd, dans la phase d'hydrogénation in situ du phénol en cyclohexanone. Ceci est mis en évidence notamment par un déplacement du pic de réduction de PdO vers les plus hautes températures en réaction en température programmée sous hydrogène [113]. Le Lanthane peut contribuer à la stabilisation de l'alumine. L'équipe d'Alphonse *et coll.* a montré que l'amélioration de la porosité et la stabilité thermique des alumines peut être expliquée par la formation d'espèces thermiquement stables entre les sites réactifs de surface (sites acides de Lewis fort) et les atomes de lanthane [114]. Blanchard *et coll.* ont reporté la préparation d'une alumine modifiée par le Lanthane puis imprégnée par un dépôt de Mo et Co. Les résultats ont montré que la présence de La dans la formulation du catalyseur induisait une diminution de la conversion en hydrodésulfuration du thiophène. Ceci serait dû à l'adsorption préférentielle sur le lanthane des groupes hydroxyle de l'espèce oxomolybdate, présents dans la solution d'imprégnation en tant qu'entités monomères.

Le lanthane peut également être utilisé comme support de catalyseur. Par exemple, Niemi *et coll.* ont préparé des séries de catalyseurs à base d'oxyde de zirconium et de lanthane pour tester leur efficacité dans le couplage oxydant du méthane. Les meilleurs rendements en hydrocarbures ont été obtenus avec le catalyseur à base de strontium déposé sur un support zircone dopé par 16,1% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [115]. Par ailleurs l'ajout d'oxydes basiques La et Ce à SiO<sub>2</sub> conduit à des catalyseurs actifs pour la production de H<sub>2</sub> et une faible formation de carbone. Le meilleur catalyseur, que l'équipe de Marcos *et coll.* ait réalisé, pour le reformage de l'éthanol contient 2% de La, 48% de Ce et 50% de Si. Sa haute performance a été attribuée aux lacunes d'oxygène, à une plus grande surface de métal et à une faible formation de carbone [116].

Le lanthane participe également à la synthèse de nouveaux matériaux. Plusieurs matériaux de type oxy-apatite La<sub>10-x</sub>(Ge<sub>5,5</sub> Al<sub>0,5</sub> O<sub>24</sub>) O<sub>2,75-1.5x</sub> ont été préparés par Reina *et coll.* sous la forme de phases cristallines hautement stables. L'étude de l'impédance a montré que tous les échantillons sont des conducteurs ioniques d'oxyde [117]. Middelkoop *et coll.* ont quant à eux fabriqué et caractérisé des pérovskites denses à base d'oxyde de lanthane pour des membranes de séparation capillaires pour les applications à haute température [118].

Une utilisation importante du lanthane concerne la réaction de reformage du méthane. Dans un premier temps on peut citer l'étude de Dedov *et coll.* Les catalyseurs obtenus en incorporant à la fois des ions lanthane et cérium dans une matrice silicate avec un rapport

Si/(0.9La+0.1Ce) égal à 10 ont permis d'augmenter l'activité et le rendement en hydrocarbures  $C_{2+}$  [119]. L'équipe de D. Pakhare *et coll.* ont comparé  $La_2Zr_2O_7$  (LZ) substitué par le ruthénium ou le platine pour le reformage du méthane à partir de  $CO_2$ . Il en découle que le mécanisme de la réaction de reformage à sec du méthane sur des supports lanthane-zirconium diffère de celui observé sur lanthane-ruthénium-zirconium. Il explique cela par la différence entre les énergies d'activation [120]. Par ailleurs Song *et coll.* ont réussi à augmenter la performance catalytique pour le reformage du méthane à partir du dioxyde de carbone sec par la synthèse de catalyseurs à base de lanthane et de nickel supporté par de l'alumine [121]. Si on regarde les travaux de Neal *et coll.*, on constate que la présence de lanthane dans un catalyseur redox de type  $Fe_2O_3La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-6}$  permet une amélioration des performances catalytiques dans la réaction d'oxydation partielle du méthane [122]. L'étude de l'oxydation partielle du méthane a aussi été menée sur une pérovskite  $LaCoO_3$  supportée par une céramique monolithique utilisant la méthodologie de Pechini. Les catalyseurs se sont révélés très actifs pour la réaction et extrêmement stables au cours des essais [123].

La liste des études proposée ci-avant n'est pas exhaustive, mais elle nous montre les différents axes de la chimie du solide qui utilise le lanthane. Nous allons maintenant nous intéresser à l'usage de celui-ci pour la réaction Fischer-Tropsch. On se limitera aux catalyseurs à base de fer et de cobalt. Nakhaei *et coll.* ont étudié les effets des promoteurs Mg, Ca et La sur la structure, la surface, la réduction, la carburation et le comportement catalytique de la synthèse  $Fe/Cu/SiO_2$  lors de la réaction Fischer-Tropsch [124]. Dans une de ces études, Nakhaei *et coll.* expliquent que la cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur à base de fer nano-structuré promu par La, Mg et Ca est influencée par le changement de la basicité de surface (dans l'ordre  $Ca > Mg > La$ ). En résumé, la vitesse de la réaction diminue avec l'augmentation de la basicité de la surface du catalyseur [125]. L'étude des effets synergiques des promoteurs La et Ba sur les catalyseurs nano-structurés au Fer a également été réalisée en synthèse Fischer-Tropsch par Zamani *et coll.* Les auteurs ont montré que l'association des deux promoteurs améliore considérablement l'activité des réactions FT et WGS [126]. Par contre, l'équipe de Zhao qui a travaillé sur les effets de  $La_2O_3$  sur un catalyseur au fer pour la synthèse Fischer-Tropsch, a montré que l'ajout de  $La_2O_3$  augmente la sélectivité pour le méthane et supprime la formation d'hydrocarbures  $C_{5+}$  [127].

En ce qui concerne les catalyseurs à base de cobalt, l'étude de Barrault *et coll.* montre que la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides est directement influencée par le

support et les promoteurs (La, Ce et Mn) sur les catalyseurs au cobalt [128]. En Comparant les promoteurs cérium et lanthane sur le catalyseur à base de cobalt, l'équipe de Ernst *et coll.* conclut que l'ajout de Ce ou de La entraîne une augmentation de la formation de méthane et une diminution de la formation de  $C_{22+}$  et par contre une augmentation des  $C_5-C_{13}$  probablement due à une diminution de la taille des particules de Co [129]. Vada *et coll.* ont montré que le lanthane utilisé comme promoteur sur un catalyseur à base de cobalt bloque la chimisorption du CO et entraîne de ce fait une diminution de la croissance des chaînes des hydrocarbures formés [130]. L'effet du dopage par le lanthane sur la durée de vie des catalyseurs  $Co/Al_2O_3$  a également été étudié par Hemmati *et coll.* Le lanthane modifie l'état chimique du support en formant des oxydes mixtes avec l'alumine qui sont plus résistants à l'oxydation. Il constate une amélioration de la résistance à la désactivation du catalyseur [131]. Cai *et coll.* ont observé l'effet du dopage par  $La_2O_3$  sur le catalyseur à base de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch. Ils ont conclu que ce dopage avait extrêmement influencé la performance catalytique grâce à une meilleure réductibilité, et une baisse de la sélectivité du méthane [132]. Par contre Zhang *et coll.* ont observé une augmentation de la sélectivité en méthane et en  $CO_2$ , et une suppression de la formation de  $C_{5+}$  en introduisant du lanthane sur des catalyseurs  $Co/TiO_2$  [133].

L'utilisation de pérovskites de type  $La(1-y)Co_{0.4}Fe_{0.6}O_3$   $\delta$  a été reportée dans la littérature. Il a été montré que l'introduction de lanthane en sous stœchiométrie par rapport à la structure de  $LaCoO_3$  permet d'augmenter l'activité en synthèse et conduit à observer une grande stabilité [134]. L'utilisation de pérovskites  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  pour la Synthèse de Fischer-Tropsch à partir d'une charge simulée de BioSynGaz par Escalona *et coll.* conduit à observer une grande stabilité dans des atmosphères réductrices du catalyseur due à la présence d'un mélange de structures cristallines orthorhombique et rhomboédrique. L'activité augmente avec l'augmentation de la carence en lanthane [135].

## IV. Objectif de Thèse

La problématique énergétique mondiale replace la réaction Fischer-Tropsch au premier plan des solutions alternatives pour la production d'hydrocarbures. Dans cette optique, les procédés XTL pourrait connaître un essor industriel important dans les années à venir. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le développement de catalyseurs pour la synthèse

d'alcanes par la réaction Fischer-Tropsch (FT), à partir de syngaz obtenu à partir de gaz naturel ( $H_2/CO = 2$ ).

Si on se réfère à la littérature, on peut constater que de nombreux travaux de recherche portent sur le procédé Fischer-Tropsch basse température utilisant des catalyseurs à base de cobalt sur alumine. Le développement de ces études et de ces divers procédés de fabrication a débouché sur la mise en place de différentes techniques de préparation. Toutes ces recherches sur les catalyseurs Fischer-Tropsch ont permis de sélectionner les plus actifs et les plus sélectifs possibles en produits hydrocarbonés lourds et ayant de bonnes propriétés de résistance à la désactivation et à l'attrition. Cependant les catalyseurs habituellement utilisés en synthèse FT pour la production d'alcanes, à base de cobalt déposé sur un support alumine doivent encore être optimisés. En effet, la formation d'aluminates de cobalt au cours des traitements thermiques conduit à une diminution du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction et donc à une diminution de l'activité. Le but de cette thèse a donc été d'essayer de déposer une couche de protection entre le support alumine et les atomes de cobalt. L'objectif de ce dépôt est d'empêcher la formation d'aluminates de cobalt et ainsi de conserver tous les sites de cobalt métallique efficaces lors de réaction Fischer-Tropsch. L'étude bibliographique a montré que le lanthane était un candidat potentiel intéressant. Cependant peu d'informations sont disponibles dans la littérature et les résultats sont souvent controversés quant au rôle exact du lanthane lors de la réaction. Il existe peu d'études dans la littérature notamment concernant la nature et la quantification des différentes phases présentes durant les étapes de synthèse, de traitements thermiques, d'activation et de réaction. De plus les résultats restent controversés, notamment en ce qui concerne l'influence du rapport La/Al. Le but de cette thèse a donc été d'étudier la genèse des phases actives des catalyseurs  $LaCo/Al_2O_3$  en vue de leur optimisation. Pour cela des caractérisations ont été effectuées aux différentes étapes afin de comprendre la germination des phases oxydes et la genèse des phases actives.

Pour cela, des catalyseurs à base de cobalt ont été préparés par imprégnation à sec de l'alumine sur laquelle différents teneurs de lanthane (entre 0 et 20 % en masse) ont été déposées, suivie d'un séchage et d'une calcination. La teneur est de 10% en masse de cobalt sur le support. Pour cela, les catalyseurs ont été caractérisés à chaque étape de leur préparation par diverses techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Ces caractérisations ont été réalisés

à la fois sur les supports d'alumine modifiés à base de lanthane, afin de déterminer sa répartition, mais également sur les catalyseurs à base de cobalt afin d'étudier la genèse de la phase active. Des tests catalytiques en réacteur à lit fixe sous pression ont par ailleurs été pratiqués pour étudier le comportement de ces catalyseurs en réaction Fischer-Tropsch.

## Bibliographie

- [1] "Centre interprofessionnel Technique d'étude de la pollution atmosphérique", <http://www.citepa.org>.
- [2] "the shift projec", <http://www.theshiftproject.org>.
- [3] "Agence internationale de l'énergie", <http://iea.org>.
- [4] P. Chaumette, *Revue de l'IFP* 5(1996), 711-727.
- [5] A. Vosloo, *Fuel Process. Technol.* 71(2001), 149-155.
- [6] *Hydrocarbon Processing*, 2000.
- [7] P. Chaumette, C. Verdon et P. Boucot, *Top. Catal.* 301(1995), 2.
- [8] G. L. Van de Steene, *Bois et énergie* 1(2003), 25.
- [9] J. Bobin, H. Nifenecker et C. Stéphan, *EDS Sciences* (2007).
- [10] "Cours de JP Limage. Les procédés de conversion des garges Lourdes", pp. Stage IFP Training Brutsraffinage -produits-schémas de fabrication, 2007.
- [11] "gazeification", <http://www.gazeification.info.fr>.
- [12] A. Khodakov, W. Chu et P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107(2007), 1692-1744.
- [13] F. Fischer et H. Tropsch, *Brennstoff Chem* 4 (1923), 276.
- [14] P. Maitlis, H. Long, M. Turner et Z. Wanq, *Chem. Commun.* (1996), 1-8.
- [15] A. Adesina, *Appl. Catal. Gen* 345(1996), 138.
- [16] M. Röper, *Appl. Catal. Rev* (1984), 41.
- [17] M. Zonneville, J. Geerling et R. Van Santen, *J. Cat.* 148 (1994), 417-426.
- [18] R. Brückner, *Mécanisme Réactionnel en Chimie Organique, De Broeck* (1999), 622.
- [19] M. Heal, E. Leisegang et R. Torrington, *J. Cat.* 136(1992), 161-169.
- [20] T. Ishihara, N. Horiuchi, K. Eguchi et H. Arai, *J. Cat* 130(1991), 202-211.
- [21] T. Ishihara, N. Horiuci, T. Inoue, K. Eguchi, Y. Takita et H. Arai, *J. Cat* 136(1992), 232-241.
- [22] M. Boudard, M. Vannice et J. Benson, *Z. Phys. Chem. Wiesbaden* 64(1969), 171-177.
- [23] A. Kienneman et P. Courty, *A.C.* 5 (2002)31-37.
- [24] E. Iglesia, S. Soled, J. Baumgartner et C. Reyes, *J. Cat.* 153(1995), 108-122.
- [25] E. Iglesia, *Adv. Catal.* 39(1993), 221-302.
- [26] R. Reuel et C. Bartholomew, *J. Cat.* 85(1984), 63-77.
- [27] D. Koster et R. Van Santen, *Surf. Sci.* 366(1990), 233.
- [28] J. Hindermann, G. Hutchings et A. Kiennemann, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1(1993), 35.
- [29] F. Fischer et H. Tropsch, *Brennstoff-Chem.* 7(1926), 97-104.

- [30] H. Storch, N. Golumbic et R. Anderson, *Wiley & Sons N.Y (1951)*.
- [31] B.H.Davis, *Fuel Process. Technol. (2001)*, 157-166.
- [32] H. Schulz, *Appl. Catal. Gen. 134(1999)*, 3-12.
- [33] M. Dry, *Catal. Today 6(1990)*, 183-372.
- [34] A. Kienneman, S. Boujana, C. Diagne, P. Courty et P. Chaumette, *Stud.Surf.Sci.Cat 61(1991)*, 243-250.
- [35] R. Anderson, *Ed. Emmet P.H., Reinhold, N.-Y.30 (1956)*.
- [36] E. Herington, *Chem. Ind. 65(1946)*, 242-265.
- [37] R. Friedel et R. Anderson, *J. Am. Chem. Soc 72(1950)*, 1211-2307.
- [38] R. Anderson, *Academic Press Inc (1984)*, 50.
- [39] G. Schulz, *Z. Phys. Chem 30(1939)*, 379-398.
- [40] F. P.J., *J. Am. Chem. Soc 58(1936)*, 1877-1885.
- [41] G. Henrici-Olivé et S. Olivé, *Angew. Chem., Int. Ed. English 15(1976)*, 136-141.
- [42] A. Kienneman et P. Courty, *AC 6(2002)*, 31-37.
- [43] C. Frohning, H. Kolbel, M. Ralek, W. Rotting et F. Schnur, *John Wiley ans Sons N.Y (1982)*, 309-342.
- [44] M. Dry, *Catal Today 23(2002)*, 227-241.
- [45] B. Davis, *Catal. Today 71(2002)*, 249-300.
- [46] B. Jager et R. Espinoza, *Catal. Today 23(1995)*, 17-28.
- [47] B. Jager, *Spring Nat. Meeting (2003)*, 12.
- [48] *sasolchevron*, [www.sasolchevron.com](http://www.sasolchevron.com).
- [49] A.N.Strange, *Proc.3rd.Con.Nat.Gas Utilisation*, p. 635, 2003.
- [50] G. Choi et S. S. F. J. Kramer, *Design/economics of a natural(1996)*.
- [51] W. A.Y.Khodakov, *Chem. Rev. 107(2007)*, 105.
- [52] M. Vannice, *J. Catal 37(1975)*, 449-461.
- [53] M. Vannice, *Catal. Rev. 14(1976)*, 153-191.
- [54] M. Vannice, *J. Catal 50(1977)*, 228-236.
- [55] F. Fischer, H. Tropsch et P. Dilthey, *Brenn. Chem. 6(1925)*, 265.
- [56] J. Lapszewicz, H. Loeh et J. Chipperfield, *Chem. Commun (1993)*, 913-914.
- [57] R. Espinoza, K. Jothimurugesan, K. Coy, J. Ortego Jr, N. Srinivasan et Ionkina, *Brevet n°wo2005046855, ConocoPhillips Co. (2005)*.
- [58] E. Iglesia, S. Soled et R. Fiato, *J.Cat. 96(1993)*, 253-268.
- [59] S. Bessell, *App.Catal.Gen 96 (1993)*, 256-268.
- [60] D. Enache, M. Roy-Auberger et R. Revel, *Appl.Catal.Gen 268(2004)*, 51-60.
- [61] E. Van Steen, G. Sewell, R. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. De Lange et C. O'Connor, *J.Catal 162(1996)*, 220-229.
- [62] R. Reuel et C. Bartlolomew, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev 24(1985)*, 56-51.
- [63] A. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara et F. Villain, *J.Phys.Chem.B 105(2001)*, 9805-9811.

- [64] A. Khodakov, A. Griboval -Constant, R. Bechara et V. Zholobenko, *J.Catal.* 206(2002), 230-241.
- [65] A. Khodakov, R. Bechara et A. Griboval-Constant, *Appl.Catal.Gen* 254(2003), 273-288.
- [66] H. Xiong, y. Zhang, S. Wang et J. Li, *J.Catal.Commun.* 6(2005), 512-516.
- [67] N. Elbashir, P. Dutta, A. Mannivannan, M. Seehra et C. Roberts, *Appl.catal.Gen.* 285(2005), 169-180.
- [68] A. Lisitsyn, A. Golovin, V. kuznetsov et Y. Yermakov, *Mol.chem* 1(1984), 115-135.
- [69] A. Nakhaei Pour, E. Hosaini, A. Travasoli et A. Behroozsarand, *Journal of natural Gas Science and Engineering* 21(2014), 772-778.
- [70] Y. Borg, P. Dietzel, I. Spjekavik, E. Tveten, J. Walmsley, D. Spyridon, S. Eri, A. Holmen et E. Rytter, *J. Cat.* 259(2008), 161-164.
- [71] C. Berlote, C. Mims et G. Kiss, *J.Cat.* 210(2002), 84-86.
- [72] E. Rytter, T. Skagseth, H. Wigum et N. Sincadu, *Patent publication n°wo2005072866,Satoil ASA*, 2005.
- [73] S. Eri, K. kinnari, D. Schanke et A. Hilmen, *Patent publication n°WO0247816,Station ASA* , 2002.
- [74] J. Ortego, K. Jothimurugesan, R. Espinoza et K. Coy, *Patent publication n°WO2004035511 Conoco PhillipsCo.*, 2004.
- [75] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, 1997.
- [76] R. Chin et D. Hercules, *J.Phys.Chem* (1982), 107-112.
- [77] A. Steynberg, *Studies Surf. Sci. Cat.* 1(2004), 152-258.
- [78] A. Hillmen, D. Schanke et A. Holmen, *Catal. Lett.*38 (1996), 134-151.
- [79] C. Bianchi, S. Merlotti et C. Ragaini, *Catal. Lett* 41(1996), 79-82.
- [80] S. Ali, B. Chen et J. Goodwin, *J. Catal.* 160(1996), 43-51.
- [81] Z. Tao, Y. Yang, C. Zhang, T. Li, J. Wang, H. Wan, H. Xiang et Y. Li, *J. Catal.* 7(2006), 1061-1066.
- [82] A. De le Osa, A. De Lucas, A. Romero, J. Valverde et P. Sanchez, *Fuel* 90(2011), 1935-1945.
- [83] C. Yu, X. Zhou, W. Weng, J. Hu, C. Xi-rong et L. Wei, *J. Fuel Chem. Tech.* 40(2012), 1222-1229.
- [84] J. Li, C. Zhang, X. Cheng, M. Quing, J. Xu, B. Wu, Y. Yang et Y. Li, *Appl. Catal. Gen.* 464(2013), 10-19.
- [85] G. Busca, V. Lorenzelli et V. Bolis, *Mater.Chem.Phys* 31(1992), 221-228.
- [86] P. Arnoldy et J. Moulijn, *J. Catal.* 93(1985), 38-45.
- [87] M. Zayat et D. Levy, *Chem.Mater.* 12(2000), 2763-2769.
- [88] W. Cho et M. Kakihana, *J.Alloy.Com.* 287(1999), 87-90.
- [89] L. Qingwen, L. Guoan et S. Youqin, *Anal.Chim.Acta.* 409(2000), 137-142.
- [90] K. Coulter et A. Sault, *J.Catal.* 154(1995), 56-64.
- [91] K. Coulter et A. Sault, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc* 368(1995), 115-119.
- [92] G. Galleja, A. De Lucas et V. Grieken, *Appl. Catal.* 68(1991), 11-29.
- [93] Y. Ji, Z. Zhao, A. Duan, G. Jiang et J. Liu, *J.Phys .Chem.* 113(2009), 7186-7199.
- [94] P. Richard, B. Berlinger et J. Aaseth, *Academic press (four edition )* (2015).

- [95] A. Leveque et P. Maestro, «Les terres rares,» *STI* (2014).
- [96] «Ecoinfo: les terres rares,» <http://ecoinfo.cnrs.fr>.
- [97] S. kuhn, A. Herrmann et C. Rüssel, *J. lum.* 157(2015), 390-397.
- [98] «La fluorescence,» <http://www.fossiliraptor.be>.
- [99] S. Guillemet, M. Boulos, B. Durand, T. Lebey et Q. Nguyen. Brevet EP2013155 A1, (14/01/2007).
- [100] J. Bardeen, L. Cooper et J. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108(1957), 1175-1204.
- [101] T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, J.-B. Moussy, C. Deville-Cavellin et M. Laguës, *J. Phys. Rev. Lett.* 84(2000), 147-150.
- [102] «Electrode de générateur magnéto-hydrodynamique». Canada Brevet 1091740.
- [103] «SCF,» <http://www.societechimiquedefrance.fr>.
- [104] B. Lacour, A. Lucas, D. Auchere, N. Ruellan, N. Patey et A. Druke, *Kidney Int.* 69(2005), 1062-1069.
- [105] L. Gerber, N. Moser, N. Luechinger, W. Starck et N. Grass, *Chem. Com.* (2012), 3869-3871.
- [106] S. Zhang, G. Kong, J.-T. Lu, C. Che et L. Liu, *Surf. coat. Tech.* CT19809(2014).
- [107] P. Truchot, Les terres rares Gauthier-Villars (Paris)(1898).
- [108] B. Fosset, J. Laudin, F. Lahitète et V. Prévost, *STI* (1012).
- [109] M. Fuming, E. Chen et G. Li, *School of Chemistry and Chemical Engineering* (2009), 73-33.
- [110] S. Xin, L. Wang, k. Huang, H. Li et F. Li, *Fuel Process. Tech.* 126(2014), 453-459.
- [111] W. Xu, R. Li, J. Ma et S. Fan, *Catal. Lett.* 5(1990), 21-28.
- [112] R. Li, N. Wong et K. Tin, *Catal.lett.* 50(1998), 219-223.
- [113] Y. Xiang, L. Kong et C. Lu, *Reac. Kinet. Mech. Cat* (2010), 227-235.
- [114] P. Alphonse et B. Faure, *Micropor. Mesopor. Mat* 196(2014), 191-198.
- [115] V. M. Niemi et A. O. I. Krause, *Catal. Lett.* 144(1994), 397-408.
- [116] F. Marcos, A. Lucredio et M. Assaf, *Royal society of chemistry. DOI: 10.1039/c4ra04157g* (2014).
- [117] L. Léon -Reina, E. Rosilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, A. Llobet, D. Sheptyakov et M. Aranga, *J. Mat. Chem. DOI: 10.1039/b503374h*(2005).
- [118] V. Middelkoop, H. Chen, B. Michielsen, M. Jacobs, G. Syvertsen-Wiig, M. Mertens, A. Buekenhoudt et F. Snijkers, *Journal of membrane science* 468(2014), 250-258.
- [119] A. Dedov, A. Loktev, N. Tel'pukhovskaya, K. Parkhomenko et M. Gerashchenko, *Chem. Tech. Fuels Oils.* 2(2010), 46.
- [120] D. Pakhare, D. Haynes, D. Shekhawat et J. Spivez, *Appl Petrochem Res.* 2(2012), 35-37.
- [121] S. Song, J. Park, T. Chang et J. Suh, *Reac. Kin. Mech. Catal.* 108(2013), 161-171.
- [122] L. Neal, A. Shafiearhood et F. Li, *J. Catal.* 10(2014), 3560-3569.
- [123] R. Brackmann, C. Perez et M. Schmal, *Inter. J. Hydro.Ener.* 36(2014), 13991-14007.
- [124] A. Nakhaei Pour, S. kamali Shahri, H. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasoli et M. Marvast, *Appl. Cat. Gen* 348(2008), 201-208.
- [125] A. Nakhaei Pour, M. Housaindokht, S. Tayyari, J. Zarkesh et M. Alei, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2(2010), 61-68.



- [126] Y. Zamani, M. Bakavoli, M. Rahimizadeh, A. Mohajeri et S. Seyedi, *Chin.J. Catal.* 33(2012), 1119–1124.
- [127] L. Zhao, G. Liu et J. Li, *Chin.J. Catal.* 30(2009), 637–642.
- [128] J. Barrault et N. Biwole, *Bull. Soc. Chim. Belg* 104(1995), 149-153.
- [129] B. Ernst, *Prepr.Pap.Chem.Soc.Div.Fuel.Chem* 42(1997), 637-644.
- [130] S. Vada, A. Kazi, F. Beddu-Addo, B. Chen et J. Goodwin Jr, *Stud. Surf. Scien. Catal.* 81(1994), 443-448.
- [131] M. Hemmati Reza, M. Kazemeini, J. Zarkesh et F. Khorraheh, *J. Taiw. Instit. Chemi.Eng.* 43(2012), 704-710.
- [132] Z. Cai, J. Li, K. Liew et J. Hu, *J. mol.Catal.Chem.* 330(2010), 10-17.
- [133] Y. Zhang, K. Liew, J. Li et X. Zhan, «Yajie Zhang ; Kongyong Liew ; Jinlin Li ; Xiaodong Zhan,» *Catal. Lett.* 139(2010), 1-6.
- [134] L. Bedel, A. Roger, J. Rehspringer, Y. Zimmerman et A. Kiennemann, *J.catal.* 235(2005), 279-294.
- [135] N. Escalona, S. Fuentealba et G. Pecchi, *Appl. Catal. Gen.* 381(2010), 253-260.

## CHAPITRE 2

### Protocoles et techniques opératoires

## SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 2

I. Synthèse des catalyseurs.....	49
I-1. Préparation du support.....	49
I-2. Support modifié par ajout de lanthane (xLa/A).....	50
I-3. Catalyseurs à base de lanthane et de cobalt (xLa10Co/A).....	51
I-3-1. Imprégnations successives du lanthane puis du cobalt.....	51
I-3-2. Co-imprégnation du lanthane et du cobalt.....	51
I-3-3. Catalyseur à base de lanthane et de 20% de cobalt (10La20Co/A).....	52
I-4. Traitements thermiques.....	52
I-4-1. Maturation, séchage.....	52
I-4-2. La calcination.....	53
I-5. Bilan des catalyseurs synthétisés et nomenclature.....	54
II. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	55
II-1. Méthodes ex-situ.....	55
II-1-1. Analyses texturales BET/BJH.....	55
II-1-2. Analyses élémentaires par fluorescence X.....	56
II-1-3. Microscope à balayage électronique couplé à la microanalyse X : MEB/EDX.....	57
II-1-4. Analyse thermogravimétrique: A.T.G.....	58
II-1-5. Diffraction de rayons X : DRX.....	59
II-1-6. Spectroscopie Raman.....	60
II-1-7. Spectroscopie Infrarouge.....	61
II-1-8. Etude de surface par spectroscopie induite par rayons X : XPS.....	63
II-1-8-1. La technique.....	63
II-1-8-2. Les contraintes pour la modélisation.....	64
II-1-9. Spectroscopie LEIS.....	66
II-2. Etude du catalyseur sous hydrogène.....	67
II-2-1. Etude de la réduction à température programmée ou TPR.....	68
II-2-1-1. La technique utilisée.....	68
II-2-1-2. Thermogrammes d'échantillons d'aluminate de cobalt de référence.....	68
II-2-2. Analyse de surface par XPS <i>semi in-situ</i> .....	69
III. Le test catalytique :.....	70
III-1. Présentation du montage catalytique.....	70
III-1-1. Le pilote « micro-lit fixe ».....	70
III-1-2. L'unité REALCAT.....	72
III-2. Calcul des performances catalytiques.....	73
III-2-1. Les colonnes utilisées.....	73
III-2-2. Calcul de la conversion.....	74
III-2-3. Calcul des sélectivités.....	74
Conclusion.....	75
Références.....	76

## Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier le rôle du lanthane déposé au préalable sur le support alumine dans les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté. Dans ce cadre, différents types de catalyseurs ont été fabriqués. Le pourcentage massique de cobalt a été fixé à 10% massique pour tous les catalyseurs sauf pour le catalyseur à double imprégnation de cobalt (20%). Ce chapitre a pour but de vous présenter les différentes méthodes de préparation des catalyseurs, les techniques de caractérisation physico-chimiques et enfin les conditions opératoires utilisées pour la réaction Fischer-Tropsch.

Ce chapitre présente dans une première partie les méthodes de préparation des catalyseurs supportés. On y détaillera tout d'abord l'imprégnation du lanthane puis du Co ainsi que les conditions de traitement thermiques utilisés. Dans une deuxième partie, les techniques physico-chimiques permettant de caractériser les catalyseurs aux différentes étapes, de la synthèse au test en réaction Fischer-Tropsch, sont ensuite développées. Dans une troisième partie, le montage de test catalytique Fischer-Tropsch ainsi que les conditions opératoires utilisées sont présentés.

## I. Synthèse des catalyseurs

### I-1. Préparation du support

La technique la plus utilisée lors de la préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch est l'imprégnation par humidité naissante [1] [2] [3]. Lors de cette préparation le support est mis en contact avec une solution de précurseur par remplissage des pores du support avec la solution. L'imprégnation du support est l'étape principale du protocole de synthèse puisque les premières interactions entre le support et le métal ont lieu lors de cette étape. Sous l'effet des forces de capillarité, la solution s'introduit dans les pores du support et s'y répartit. Le support utilisé est une alumine à larges pores préalablement tamisée (tamis de 100 $\mu$ m). Les principales propriétés texturales sont présentées dans le tableau 1. Lors de l'imprégnation des différents précurseurs hydratés, il est important de tenir compte de l'eau d'hydratation apporté par le solide.

Support	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre moyen de pores (nm)	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	7	0,84

Tableau 1: Caractéristiques du support

### I-2. Support modifié par ajout de lanthane (xLa/A)

Le précurseur de lanthane utilisé est le nitrate de lanthane de formule La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O.

La quantité de précurseur que l'on peut introduire dans le support dépend de la solubilité de la solution dans le milieu solvant et du volume du catalyseur.

Nous noterons **xLa/A** les solides à base de lanthane seul après traitements thermiques (maturation, séchage et calcination). x représente le pourcentage massique de lanthane introduit : x = 5, 10, 15 ou 20 % et A le support alumine.

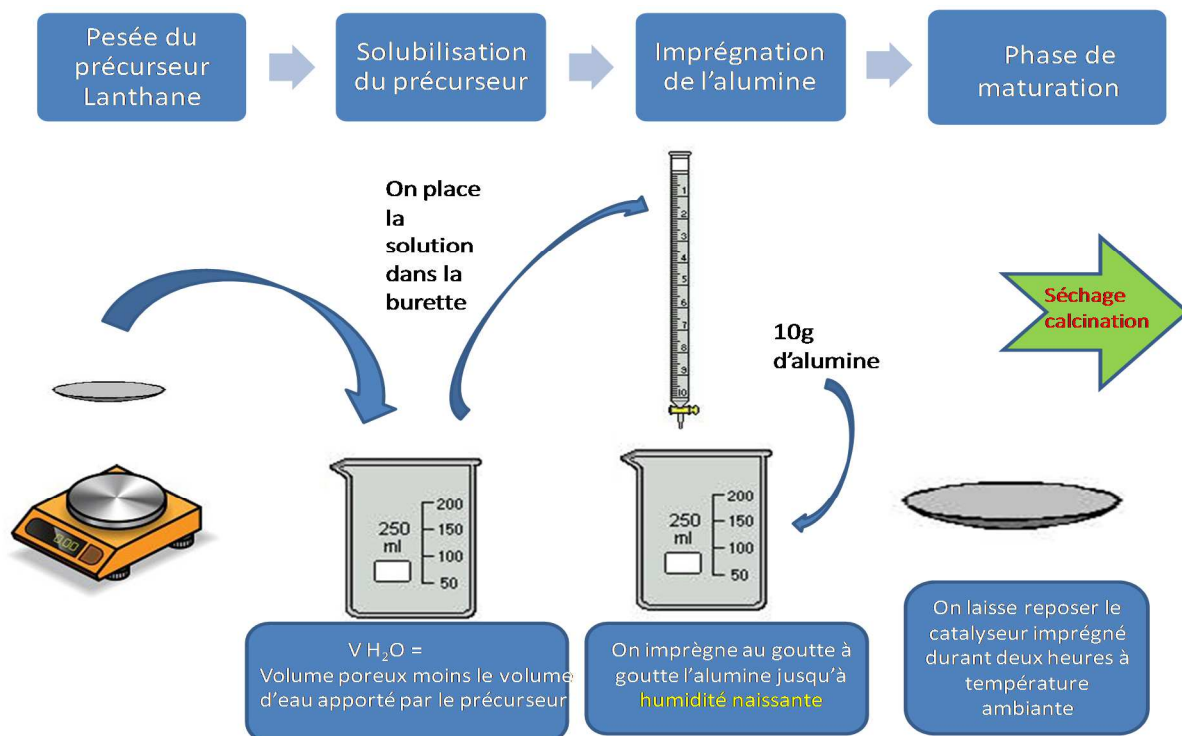


Figure 1: Schéma expérimental de l'imprégnation du lanthane sur l'alumine

### I-3. Catalyseurs à base de lanthane et de cobalt (xLa10Co/A)

Différents paramètres ont été étudiés : imprégnations successives du lanthane puis du cobalt, co-imprégnation du lanthane et du cobalt. Pour tous ces catalyseurs, après séchage la calcination est réalisée sous air à 400°C. Tous les catalyseurs sont préparés avec un pourcentage massique de cobalt égal à 10%.

#### I-3-1. Imprégnations successives du lanthane puis du cobalt

Avant l'imprégnation du cobalt le solide déjà imprégné de lanthane a été séché et calciné (cf. I.4). Les catalyseurs ont été réalisés suivant le protocole décrit en figure 2 :

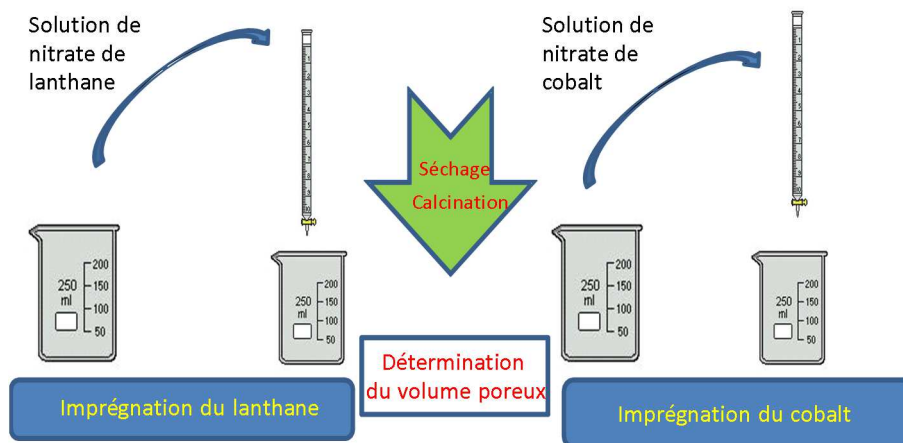


Figure 2: Schéma expérimental de l'imprégnation du lanthane et du cobalt

Pour réaliser ces catalyseurs, il a fallu après l'imprégnation du lanthane remesurer le volume poreux avant d'y déposer le cobalt.

Nous noterons **xLa10Co/A** les catalyseurs à base de lanthane et de cobalt (déposés par imprégnations successives) après traitements thermiques (maturation, séchage et calcination). x représente le pourcentage massique de lanthane introduit: x = 5, 10, 15 ou 20 %.

#### I-3-2. Co-imprégnation du lanthane et du cobalt

Pour réaliser ce catalyseur co-imprégné (10% de La et 10% de Co) (noté **co-10La10Co/A**), nous avons imprégné l'alumine avec une solution contenant à la fois le précurseur de lanthane et le précurseur de cobalt. Ils sont déposés en même temps sur l'alumine en utilisant le protocole décrit en figure 3.

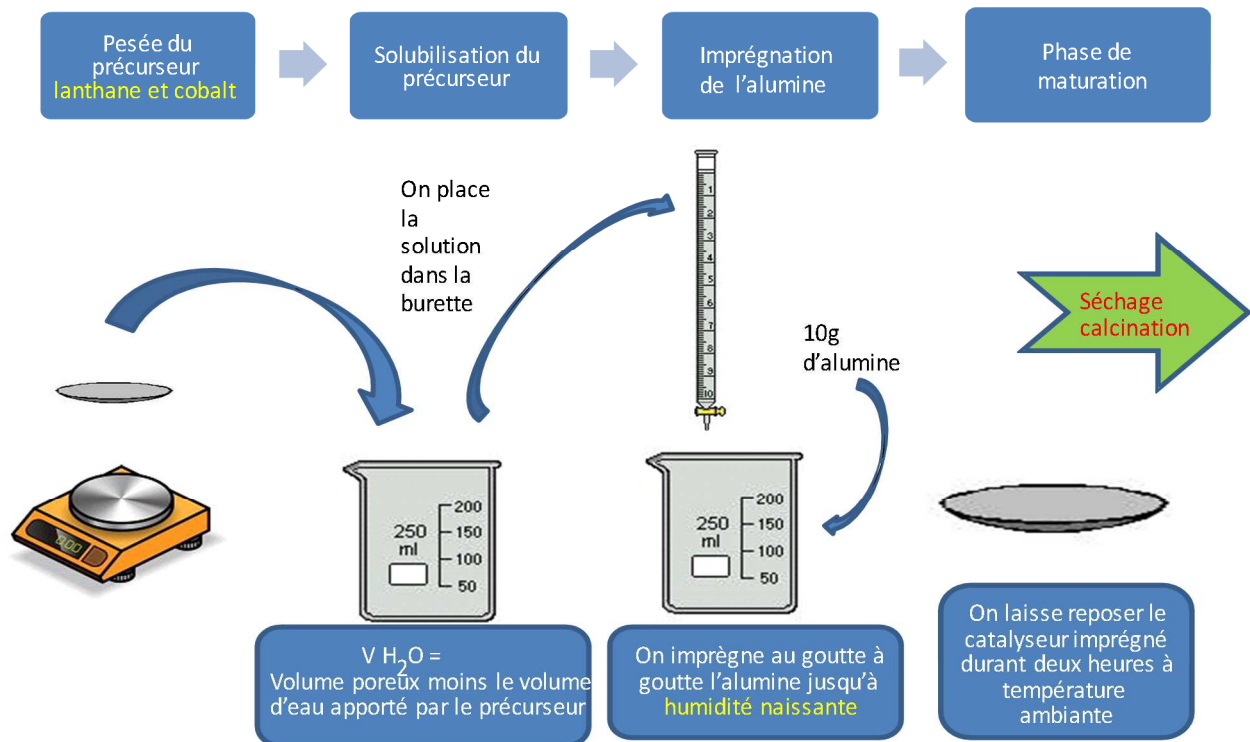


Figure 3: Schéma expérimental de la co-imprégnation du lanthane et du cobalt sur l'alumine

### I-3-3. Catalyseur à base de lanthane et de 20% de cobalt (10La20Co/A)

Ce catalyseur a été préparé par 2 imprégnations successives de cobalt sur le support alumine modifié par ajout de lanthane, séché et calciné à 400°C. La composition massique en lanthane choisie est de 10%. Le solide est calciné à 400°C entre chaque étape d'imprégnation. La composition massique en cobalt pour les deux couches successives sera également de 10% Co. Le protocole expérimental est similaire à celui de la figure 2. Le catalyseur est noté : **10La20Co/A**.

## I-4. Traitements thermiques

### I-4-1. Maturation, séchage

La phase de maturation, qui est mise en place avant la phase de séchage, consiste à laisser reposer le catalyseur imprégné durant deux heures à l'air, à température ambiante. Le séchage, qui a pour but d'éliminer l'eau des pores du support, est réalisé en réacteur tubulaire en Pyrex sous flux d'air (tableau 2).

<b>Conditions de séchage pour un échantillon de 10g de catalyseur</b>	
Débit d'air en mL /min	3
Rampe de température en °C/min	1
Température de palier en °C	100
Durée du palier en heure	10

**Tableau 2 : Condition de séchage sous air d'un échantillon de 10g de catalyseur**

### I-4-2. La calcination

L'étape de calcination a lieu juste après l'étape de séchage dans le même réacteur tubulaire en pyrex. Il permet de décomposer le précurseur métallique et d'éliminer les molécules organiques éventuelles qui se trouvent à la surface du support. Pour le traitement des supports modifiés par ajout de lanthane, nous avons réalisé des calcinations à 800°C sous air ou sous vide afin de comparer avec la calcination à 400°C sous air. Par contre dans toute l'étude la calcination des catalyseurs à base de cobalt est toujours faite à 400°C sous air (tableau 3).

<b>Conditions de calcination pour un échantillon de 10g de catalyseur</b>	
Débit d'air en mL /min	3
Rampe de température en °C/min	1
Température de palier en °C	400 ou 800
Durée du palier en heure	5

**Tableau 3: Conditions de calcination sous air d'un échantillon de 10g de catalyseur**



### I-5. Bilan des catalyseurs synthétisés et nomenclature

Les tableaux ci-dessous récapitulent les catalyseurs synthétisés.

% de lanthane	% de cobalt	Température de calcination (°C)	Nom
5	10	400	5La10Co/A
10	10	400	10La10Co/A
15	10	400	15La10Co/A
20	10	400	20La10Co/A

**Tableau 4: Catalyseurs calcinés à 400°C sous air**

% de lanthane	% de cobalt	Température de calcination (°C) et atmosphère	Nom
5	10	800 sous air	5La10Co/A/800air
10	10	800 sous air	10La10Co/A/800air
10	10	800 sous air	15La10Co/A/800air
10	10	800 sous vide	10La10Co/A/800vide
20	10	800 sous vide	20La10Co/A/800vide

**Tableau 5: Catalyseurs calcinés à 800°C sous air et sous vide**

% de lanthane	% de cobalt	Température de calcination (°C) et méthode d'imprégnation	Nom
0	10	400	10Co/A
10	10	400°C coimprégnation	co-10La10Co/A
10	20	400°C imprégnations successives	10La20Co/A

**Tableau 6: Autres catalyseurs préparés**

## II. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation ex-situ (BET, MEB, ATG, DRX, IR, Raman, TPR, XPS et LEIS) pour caractériser la nature et la dispersion des phases oxydes présentes dans les catalyseurs mais également l’XPS semi in-situ en réduction sous hydrogène pour étudier les catalyseurs réduits.

### II-1. Méthodes ex-situ

#### II-1-1. Analyses texturales BET/BJH

La texture d’un catalyseur est définie par sa surface spécifique et sa porosité. Celle-ci est caractérisée par le volume poreux et le diamètre moyen de pores. Ces caractéristiques sont déduites de l’étude des isothermes d’adsorption et de désorption de l’azote à 77 K (figure 4). La surface spécifique peut être définie comme la surface totale développée par unité de masse du solide en tenant compte des aspérités et de la porosité.

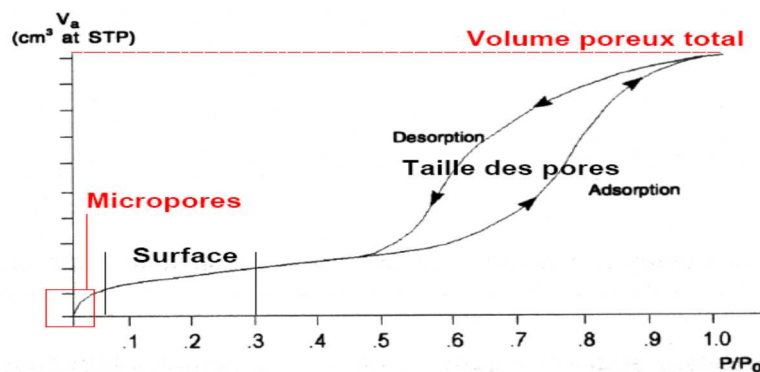


Figure 4: Isotherme d’adsorption et de désorption de l’azote [4]

L’adsorption est un phénomène qui se produit quand un solide est mis en contact avec un gaz ou un liquide (appelé aussi adsorbat): leurs atomes sont retenus par des liaisons de faible énergie et se concentrent à la surface du solide. La quantité de gaz adsorbé dépend essentiellement de l’étendue de l’interface, de la pression du gaz et de la température. Un état d’équilibre est atteint entre la phase gazeuse et la phase « adsorbée ». A température fixée, l’ensemble des états d’équilibre pour différentes pressions relatives du gaz est appelé isotherme d’adsorption. L’analyse de cette isotherme et l’utilisation d’un modèle d’adsorption

(B.E.T, De Boer, Langmuir pour les plus connus) permettent de déterminer la surface spécifique [5]. Nos mesures ont été effectuées en utilisant l'azote comme gaz adsorbant et la méthode B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) a été utilisée pour la détermination des surfaces spécifiques. Ces mesures BET sont déterminées par adsorption et désorption d'azote à 77K sur un appareillage nommé ASAP 2000 de la société Micrometrics fonctionnant en mode multipoint. Les analyses permettent d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon exprimée par le modèle BET [3], ainsi que le volume poreux et le diamètre de pore calculés par application du modèle BJH. Les incertitudes apportées par cette technique sont à hauteur de  $\pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la mesure de l'aire spécifique, de  $\pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le volume poreux et enfin de  $\pm 2 \text{ \AA}$  pour l'estimation du diamètre de pores.

### II-1.2. Analyses élémentaires par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique permettant l'analyse élémentaire. On peut savoir quelle est la quantité d'atomes contenus dans l'échantillon analysé mais par contre on ne sait pas sous quelle forme chimique. Cette technique utilise l'effet photoélectrique, l'émission spontanée et la diffraction des rayons X. Cependant, cette technique ne peut pas mesurer les éléments légers (faible numéro atomique): la mesure de l'hydrogène H, du lithium Li et du béryllium Be est impossible, celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicate.

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres, c'est la fluorescence. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X fluorescents, on voit des pics caractéristiques des éléments présents, on sait donc quels éléments on a, et la hauteur des pics permet de déterminer leur quantité.

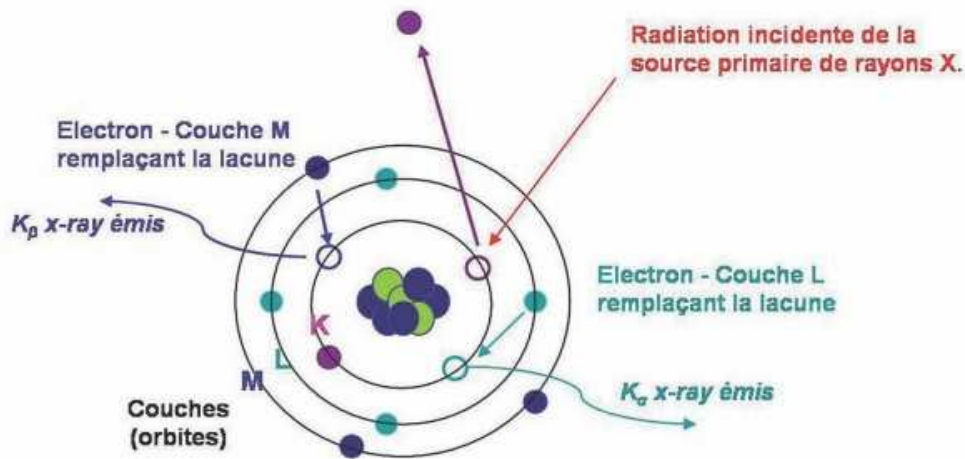


Figure 5 : Principe de la Fluorescence X [6]

L'analyse élémentaire a été déterminée avec l'utilisation d'un spectromètre de fluorescence micro-XRay à énergie dispersive M4 TORNADO (Bruker). Cet instrument est équipé d'un tube à rayons X Rhodium 50 kV/600 mA (30 W). Pour la caractérisation de l'échantillon, on a utilisé les rayons X Rhodium avec une lentille polycapillaire permettant l'excitation d'une zone de 200  $\mu\text{m}$ . Le détecteur utilisé était un Silicon-Drift-Detector Si (Li) avec une résolution <145 eV à 100000 cps (Mn  $K_{\alpha}$ ) et refroidi avec un refroidissement Peltier (253°K). Les éléments qui peuvent être mesurés par cette unité instrumentale vont du sodium (Na) à l'uranium (U). L'analyse quantitative a été effectuée en utilisant le paramètre fondamental (FP) (standardless). La mesure a été effectuée sous vide (20 mbar).

### II-1-3. Microscope à balayage électronique couplé à la microanalyse X : MEB/EDX

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons sous vide le tout dans une enceinte pressurisée à quelques millibars. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie, des électrons rétrodiffusés et des photons (figure 6). Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs

électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

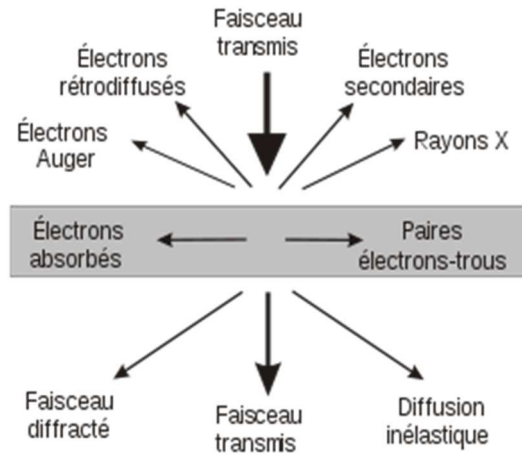


Figure 6 : Principe du MEB

Les électrons rétrodiffusés proviennent de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons de revenir à l'état fondamental. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Il est possible alors d'obtenir une cartographie de l'échantillon analysé. Les études microscopiques des catalyseurs ont été réalisées à l'aide d'un microscope à balayage électronique environnemental (ESEM) de modèle Quanta 200 de la société FEI. Les analyses X par dispersion d'énergie couplée au MEB ont été faites par un système QuanTax QX2 de la marque Roentex.

#### II-1-4. Analyse thermogravimétrique: A.T.G.

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). Les échantillons ont été analysés à l'aide de l'instrument de la marque TA instruments (modèle 2960 SDT, V3.0F). Les profils de températures choisis au cours des

caractérisations sont identiques à ceux employés lors de la préparation des catalyseurs (montée en température de 1°C/min avec un palier de calcination à 400°C).

### II-1-5. Diffraction de rayons X : DRX

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse donnant la structure atomique (position relative des atomes) du matériau analysé. Un matériau est en général un polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal (peut être non parfait) constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  en fonction des indices de MILLER  $hkl$ . Dans le cas d'un matériau polycristallin constitué d'un très grand nombre de grains vis-à-vis de la dimension du faisceau incident, il y aura toujours une famille de plans  $\{hkl\}$  donnant lieu à une diffraction : on obtient donc simultanément les faisceaux susceptibles de diffracter et ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet  $2\theta$  (un cône par famille de plans  $hkl$ ). La DRX est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident (photons diffractés de même longueur d'onde que les photons primaires) sur les électrons des atomes du réseau périodique qui composent l'échantillon analysé. Chaque atome du matériau constitue alors une source secondaire de photons X en phase avec les photons primaires. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda,$$

où  $\lambda$ : longueur d'onde monochromatique,  $n$ : ordre de la diffraction,  $d$ : la distance inter réticulaire des plans et  $\theta$ : angle de diffraction.

Par la loi de Bragg (figure 7), on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction (figure 8). On parle d'«indexation des pics». Les pics les plus intenses pour le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apparaissent à 59,5°.

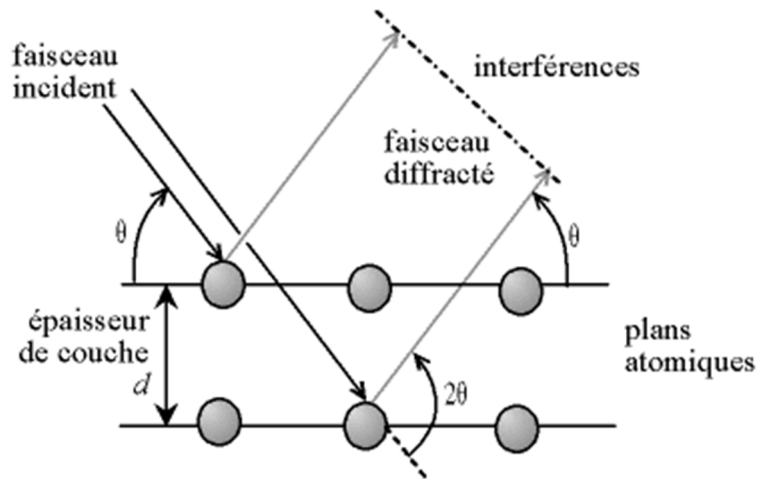


Figure 7 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [7]

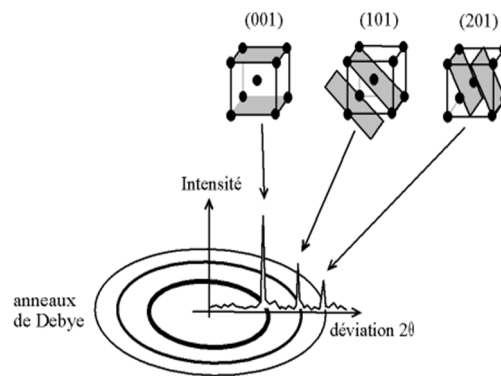


Figure 8 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) [7]

L'appareil permettant les analyses est un diffractomètre Brüker D8 utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,154\text{nm}$ ). Les caractérisations sont généralement réalisées à température ambiante pour des angles «  $2\theta$  » compris entre 20 et 70 °, avec un pas de 0,02s. La durée d'acquisition est d'une nuit. La quantité d'échantillon introduite est de l'ordre de 200 mg.

### II-1-6. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur la mise en évidence des vibrations moléculaires par le changement de longueur d'onde de la lumière qui se diffuse dans la matière. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique (type laser) est envoyée sur un matériau, un phénomène de diffusion a lieu. Cette diffusion peut être de deux natures : la diffusion élastique, où la lumière diffusée est de la même longueur d'onde que la lumière excitatrice, et la diffusion

inélastique, où la lumière diffusée est de longueur d'onde différente. Dans le premier cas, on parle de diffusion Rayleigh, et dans le second de diffusion Raman (figure 9).

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux, sans exiger de préparation particulière.

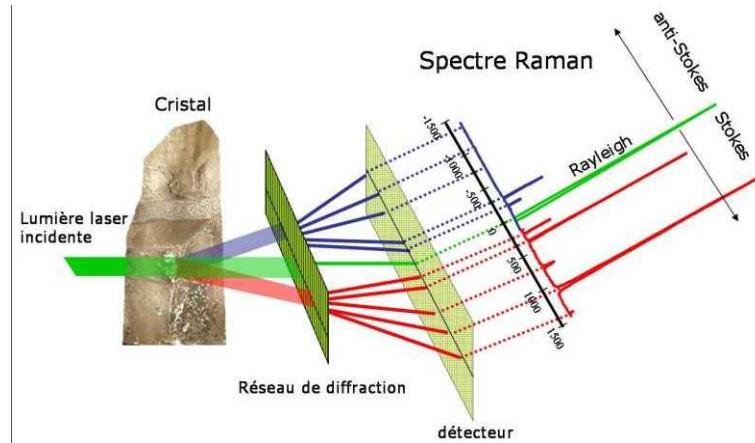


Figure 9: Principe de l'effet Raman [8]

La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre qui correspond à l'empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée. Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman (axe des ordonnées) en fonction de la différence de fréquence entre celle de la raie excitatrice et celles des raies de diffusion (axe des abscisses exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ). Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées sur les grains de catalyseur à l'air à température ambiante avec un instrument de la marque ISA DILOR-JOBIN YVON-SPEX Horiba utilisant un faisceau laser avec une longueur d'onde de 532 nm.

### II-1-7. Spectroscopie Infrarouge

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre 0,8  $\mu\text{m}$  et



1 000  $\mu\text{m}$ ), les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde  $> 20 \mu\text{m}$ ).

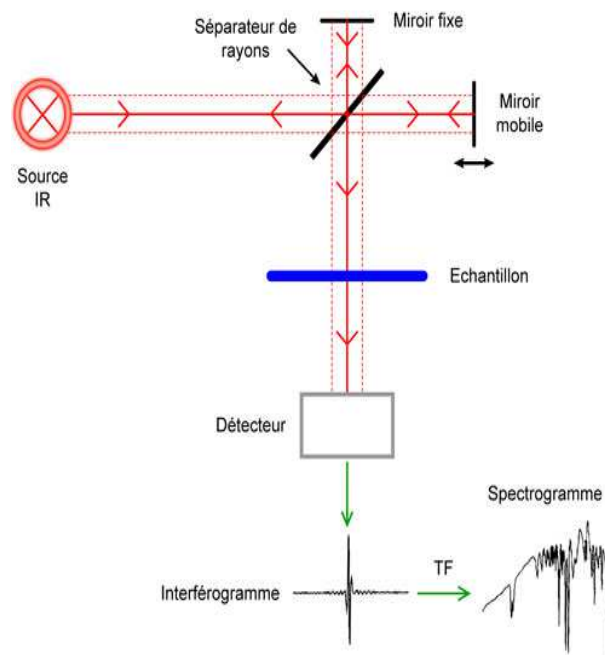


Figure 10: Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [9]

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par

convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires. Certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre Nicolet Protege System 460 équipé d'un détecteur MCT.

### **II-1.8. Etude de surface par spectroscopie induite par rayons X : XPS**

#### **II-1-8-1. La technique**

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) donne accès aux éléments chimiques de surface sur une profondeur de l'ordre de 10 nm et renseigne sur leurs natures, leurs concentrations et également sur leurs degrés d'oxydation. L'XPS est une technique de caractérisation qualitative et quantitative. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. Cette technique d'analyse est non destructive. L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instable les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie peut permettre aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique  $E_c$ . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques, comme le montre la figure 11.

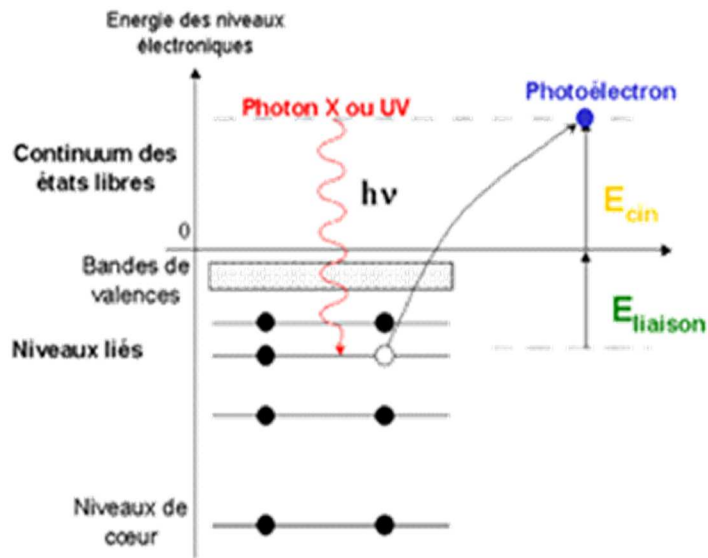


Figure 11: Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X

La relation ci-dessous permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons correspondant à la différence entre l'énergie du faisceau incident et l'énergie cinétique :  $E_l = h\nu - E_{cin}$

La lacune résultante de l'extraction de l'électron est comblée par le déplacement d'un électron des couches supérieures vers cette lacune. Cette désexcitation porte le nom d'effet Auger. Les analyses de surface ont été faites sur un spectromètre de XPS Axis-Ultra de Kratos. Les analyses sont effectuées à l'aide d'une source de puissance 300 W dans un vide égal à  $10^{-7}$  Pa. Le calibrage de l'appareillage est réalisé avec la raie  $K\alpha$  de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV.

### II-1-8-2. Les contraintes pour la modélisation

Les décompositions spectrales ont pour but de mettre en évidence les états oxydes présents dans les catalyseurs. Elles ont été réalisées pour le niveau 1s du carbone et 2p du cobalt. Les spectres de l'orbitale 2p du cobalt ont été analysés et décomposés afin de déterminer les pourcentages des espèces  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  dans les catalyseurs calcinés avant réduction. Après application des contraintes (tableau 7), le logiciel affine les paramètres libres afin d'obtenir une enveloppe spectrale théorique aussi proche que possible de l'enveloppe expérimentale. Les calculs sont réalisés sur orbitale entière. Pour le carbone les paramètres de décomposition sont laissés libres autour de l'énergie de liaison de référence 285 eV pour les carbones libre et 289

eV pour les carbonates. Les paramètres utilisés pour le cobalt sont présentés dans le tableau 7 et un exemple de décomposition est présenté figure 12.

Pics indexés	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur	Aire	GL
$\text{Co}^{2+}_{3/2}$	$E_A$	$L_A$	$A_A$	30
Satellite1 $\text{Co}^{2+}_{3/2}$	$E_A+2.2$	-	$A_A*0.5$	30
Satellite2 $\text{Co}^{2+}_{3/2}$	$E_A+6$	-	-	30
$\text{Co}^{3+}_{3/2}$	$E_D$	$L_D$	$A_D$	30
Satellite1 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	$E_D+1.77$	$L_D*1.57$	$A_D*0.83$	30
Satellite2 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	$E_D+5.06$	$L_D*2.35$	$A_D*0.38$	30
Satellite3 $\text{Co}^{3+}_{3/2}$	-	-	-	30
$\text{Co}^{2+}_{1/2}$	$E_A+15.5$	$L_H$	$A_H$	30
Satellite1 $\text{Co}^{2+}_{1/2}$	$E_A+17.5$	-	$A_H*0.5$	30
Satellite2 $\text{Co}^{2+}_{1/2}$	$E_A+21.5$	-	-	30
$\text{Co}^{3+}_{1/2}$	$E_D+15.5$	$L_D$	$A_D$	30
Satellite1 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	$E_D+17.27$	$L_D*1.57$	$A_D*0.83$	30
Satellite2 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	$E_D+20.56$	$L_D*2.35$	$A_D*0.38$	30
Satellite3 $\text{Co}^{3+}_{1/2}$	-	-	-	30

**Tableau 7 : Ensemble des contraintes à imposer pour la décomposition spectrale du cobalt avant réduction (GL : rapport de forme Gaussienne/Lorentzienne du pic)**

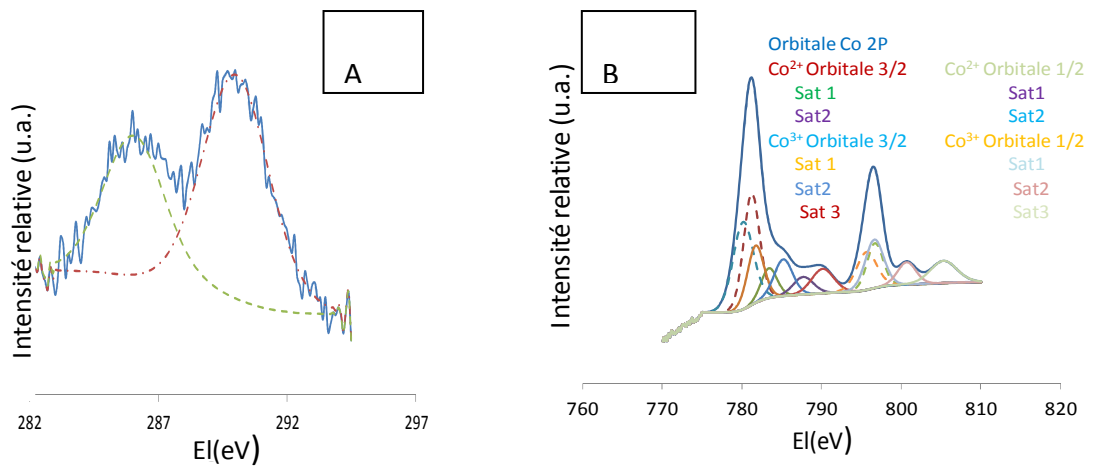


Figure 12 : Décomposition des orbitales 1S du carbone (figure A) et de l'orbitale 2p du cobalt (figure B) pour 5La 10Co/A avant réduction

### II-1-9. Spectroscopie LEIS

La technique du LEIS ou rétrodiffusion d'ion projectile de basse énergie est une méthode spectroscopie qui consiste à analyser en énergie cinétique les ions diffusés à angle droit par la surface. C'est une technique d'analyse d'extrême surface avec une résolution en profondeur de l'ordre de la couche atomique.

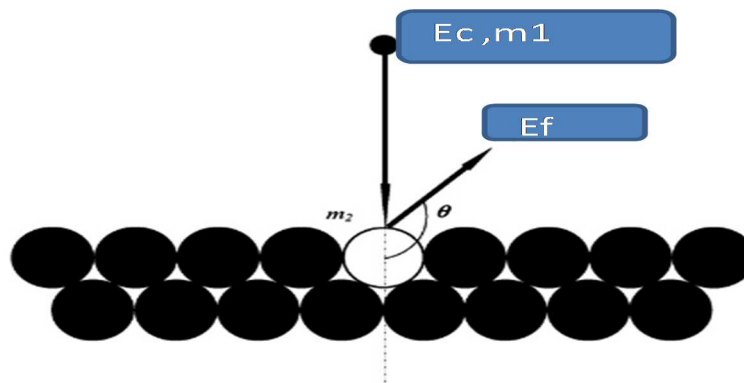


Figure 13 : Principe de la spectroscopie LEIS

Un faisceau d'ions de gaz rare (comme He, Ne ou Ar) de faible énergie cinétique (entre 0,5 et 10 keV) bombarde la surface de l'échantillon. Une infime partie des ions incidents (1/1000) qui entrent en collision avec les atomes de surface sont rétrodiffusés avec une énergie cinétique finale qui dépend de la masse de l'atome cible (figure 14). Le reste est neutralisé au moment de la collision et/ou lors de la traversée de l'échantillon analysé.

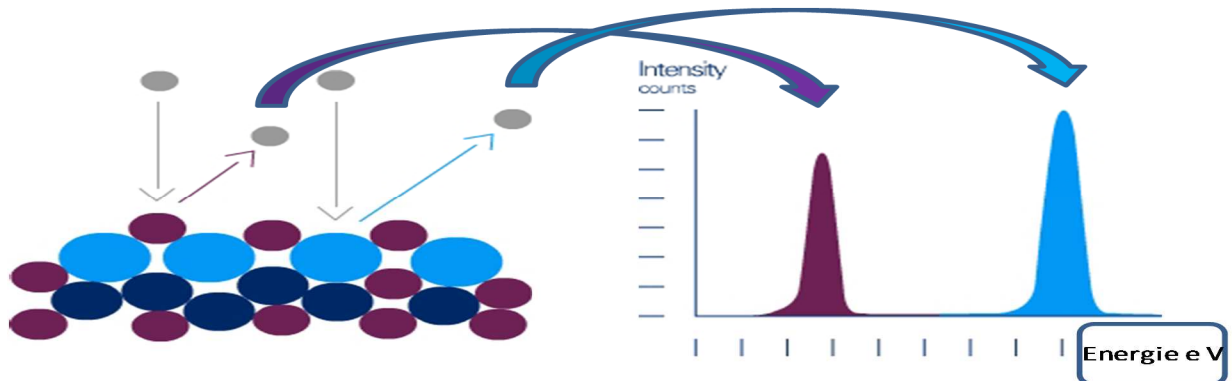


Figure 14 : Contribution de surface et de sous surface d'un signal LEIS

En plus du phénomène de rétrodiffusion de l'ion incident par un atome de surface, on peut observer une neutralisation de la partie des ions qui pénètre dans l'échantillon. C'est à ce moment que peuvent se produire des collisions avec des atomes situés dans les couches inférieures. Une partie de ces atomes d'He peut sortir du matériau sous forme neutre et ne sera donc pas détectée. Le signal LEIS rend compte à la fois de la présence de l'élément en surface, c'est-à-dire sur la première couche atomique (pic de surface) mais également des éléments situés dans les couches inférieures (pics situés dans les énergies plus basses que le pic de surface) pour une profondeur d'analyse de l'ordre du nm.

Les spectres LEIS ont été réalisés sur un spectromètre Qtac100 (ION TOF GmbH) avec une source d'ions primaires  $^4\text{He}^+$  de 3 keV.

## II-2. Etude du catalyseur sous hydrogène

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

## II-2-1. Etude de la réduction à température programmée ou TPR

### II-2-1-1. La technique utilisée

La réduction à température programmée (TPR) est une technique pour la caractérisation des matériaux solides souvent utilisée dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elle permet de trouver les conditions de réduction les plus efficaces. Le catalyseur oxydé est soumis à une élévation de la température sous flux d'hydrogène dilué. Nos catalyseurs ont été réduits sous hydrogène dilué et un détecteur à conductivité thermique (TCD) a permis de quantifier la consommation d'hydrogène en fonction de la température. 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<sup>-1</sup>, 50 mL.min<sup>-1</sup>) et ramené à température ambiante. La réduction est réalisée sous un flux 5 %vol H<sub>2</sub> dans l'argon avec un débit de 50 mL.min<sup>-1</sup>. La montée en température de l'ambient à 1050 °C se fait avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>.

### II-2-1-2. Thermogrammes d'échantillons d'aluminate de cobalt de référence

Dans la littérature, la formation d'aluminates de cobalt est souvent reportée lorsque l'on dépose le cobalt sur l'alumine. Alan Jean-Marie dans le cadre de ses travaux de thèse réalisés au laboratoire de l'UCCS de Lille 1 [10], a fabriqué plusieurs échantillons d'aluminates de cobalt. Ces matériaux obtenus par voie sol-gel, inspirés des travaux de Wang *et coll.* [11] nous ont permis de constituer des références pour l'interprétation des résultats de caractérisation. Nous avons étudié des échantillons contenant un pourcentage de cobalt respectivement de 5%, 10% (correspondant à des espèces du type Co<sup>II</sup><sub>1-x</sub>Al<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub>) et enfin 33% (correspondant à l'espèce Co<sup>II</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Les profils TPR obtenus des trois échantillons sont présentés à la figure 15.

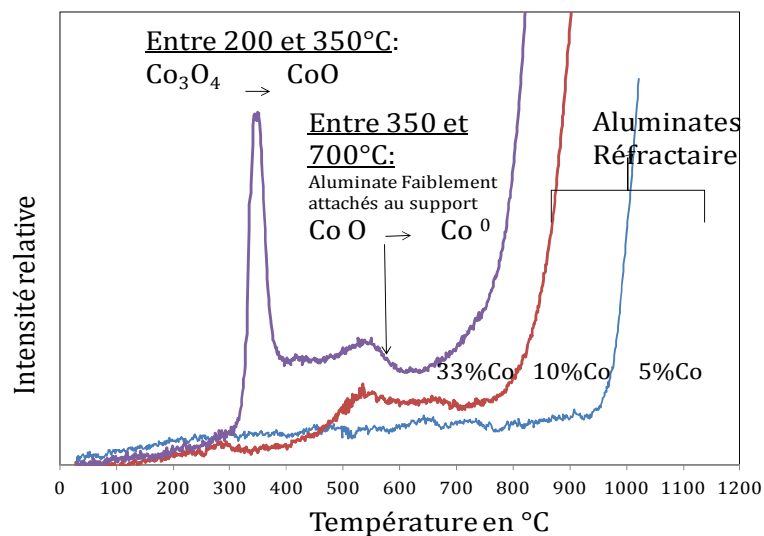


Figure 15 : Profil TPR d'échantillons massiques d'aluminate de cobalt

On observe que plus le pourcentage de cobalt dans les aluminates est important, plus ils apparaissent à des températures faibles. On peut observer en effet que les aluminates dit réfractaires apparaissent à des températures proches de 650°C pour un pourcentage de 33% de Co alors que pour un pourcentage de 5% de Co ils ne sont observables qu'à 950°C.

### II-2-2. Analyse de surface par XPS *semi in-situ*

La technique XPS nous donne la possibilité d'entreprendre des analyses dite « *semi in-situ* ». En effet il est possible de faire subir aux catalyseurs un traitement thermique semblable à celui de la réduction directement dans une chambre adjacente à la chambre d'analyse du spectromètre. Le catalyseur est réduit sous hydrogène pur à une température de 400°C (en 3°C/min) durant 5h. A l'issue du traitement thermique, la température est diminuée progressivement pour éviter tout choc thermique. La plaque métallique supportant le catalyseur est transférée dans la chambre d'analyse sans aucune exposition à l'air, afin de minimiser les possibilités de ré-oxydation. La qualification « *semi in-situ* » vient du fait que l'échantillon n'est pas analysé directement sous flux réactionnel. Cette méthode permet d'aboutir à la nature des espèces après traitement réducteur. Dans un souci de reproductibilité de nos travaux, les contraintes appliquées aux espèces cobalt sont respectivement les mêmes que celles énumérées dans la partie précédente. De plus, les paramètres de décomposition pour l'espèce  $\text{Co}^0$  sont laissés libres autour de l'énergie de liaison de référence. La décomposition mène dans ce cas à la



quantification du taux de transformation des particules oxydes en particules métalliques  $\text{Co}^0$  comme le montre la figure 16.

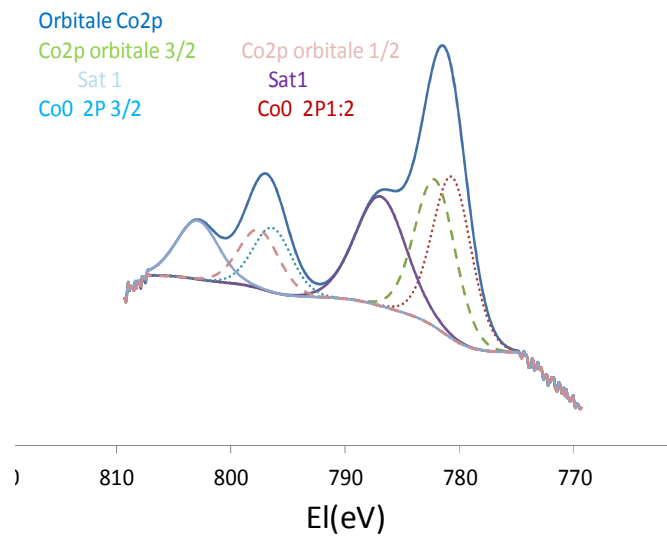


Figure 16 : Décomposition de l'orbitale 2p du cobalt pour 5La10Co/A après réduction

### III. Le test catalytique :

Bien que le but principal de cette thèse porte sur la caractérisation des catalyseurs à base de La et Co, des tests en réactions Fischer-Tropsch ont été réalisés. Cette partie va vous décrire le matériel utilisé ainsi que les conditions opératoires mis en place lors de ces tests.

#### III-1. Présentation du montage catalytique

La première étape lors de la mise en place du test catalytique est l'étape de réduction du catalyseur. L'activité catalytique est dépendante de la réductibilité du catalyseur. Cette phase réactionnelle est primordiale puisqu'elle permet de former le cobalt  $\text{Co}^0$  qui représente la phase active du catalyseur.

##### III-1-1. Le pilote « micro-lit fixe »

En laboratoire, ce pilote facilite l'étude des performances catalytiques des matériaux, par l'élaboration de tests catalytiques rapides et précis renseignant sur la conversion du monoxyde

de carbone et les sélectivités en phase gaz. Son aptitude à renseigner rapidement sur la conversion donne l'occasion à l'expérimentateur de mettre en place des screening de catalyseurs permettant de révéler le plus compétitif parmi un lot entier.

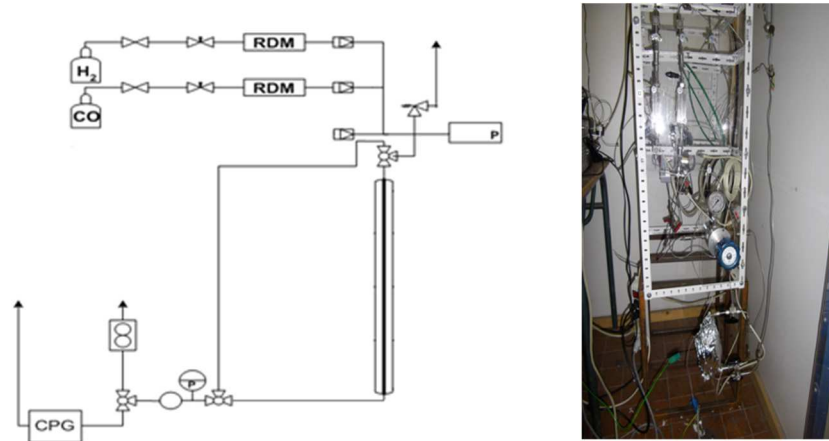


Figure 17: Représentation schématique et vue générale du pilote micro-lit fixe

Le micro-lit fixe est équipée de 1 réacteur (dint = 2 mm) fonctionnant à une pression totale de 20 bars, un rapport de  $H_2/CO = 2$ . La « Gas Hour Space Velocity (GHSV) » a été fixée à  $3375 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$ . La masse de catalyseur utilisée est de 30 mg. Les effluents gazeux sont analysés par micro GC. Les conditions utilisées en réduction et en réaction sont présentées figure 18.

Avant la réaction, tous les échantillons ont été activés dans un flux d'hydrogène pur à la pression atmosphérique pendant 10 h à 673 K avec une GHSV de  $2 \text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . Lors de la réduction, la rampe de température a été de  $3^\circ\text{C}$  par minute. Après la réduction, les catalyseurs ont été refroidis à  $160^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $10^\circ\text{C}$  par min. Un flux de gaz de synthèse prémélangé est progressivement introduit. Lorsque la pression atteint 20 bars, la température augmente lentement jusque  $220^\circ\text{C}$  ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

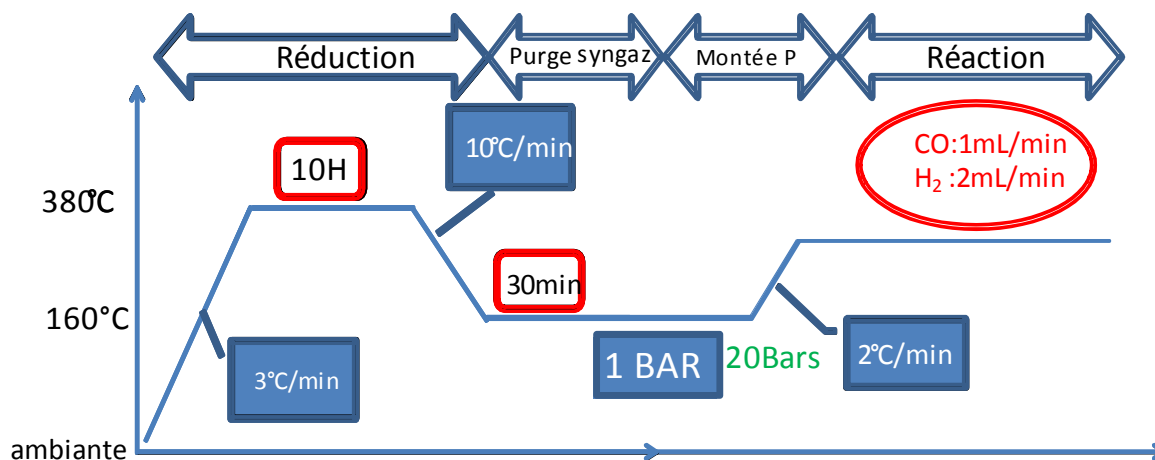


Figure 18: conditions opératoires utilisées en réduction et en réaction

### III-1-2. L'unité REALCAT

L'unité « Flowrence high throughput » installée dans le cadre du projet REALCAT est décrite de façon schématique figure 19.

L'unité catalytique est équipée de 16 réacteurs en parallèles (dint = 2 mm) fonctionnant à une pression totale de 20 bars, un rapport de H<sub>2</sub>/CO = 2. La « Gas Hour Space Velocity (GHSV) » a été fixée à 3375 cm<sup>3</sup>/g h. La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg. Avant la réaction, tous les échantillons ont été activés dans un flux d'hydrogène pur à la pression atmosphérique au cours de 10 h à 400°C avec une GHSV = 2 NL.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Lors de la réduction, la rampe de température est égale à 3 °C par minute. Après la réduction, les catalyseurs ont été refroidis à 160°C et un flux de gaz de synthèse prémélangée a été progressivement introduit. Lorsque la pression atteint 20 bars, la température augmente lentement jusque 220°C.

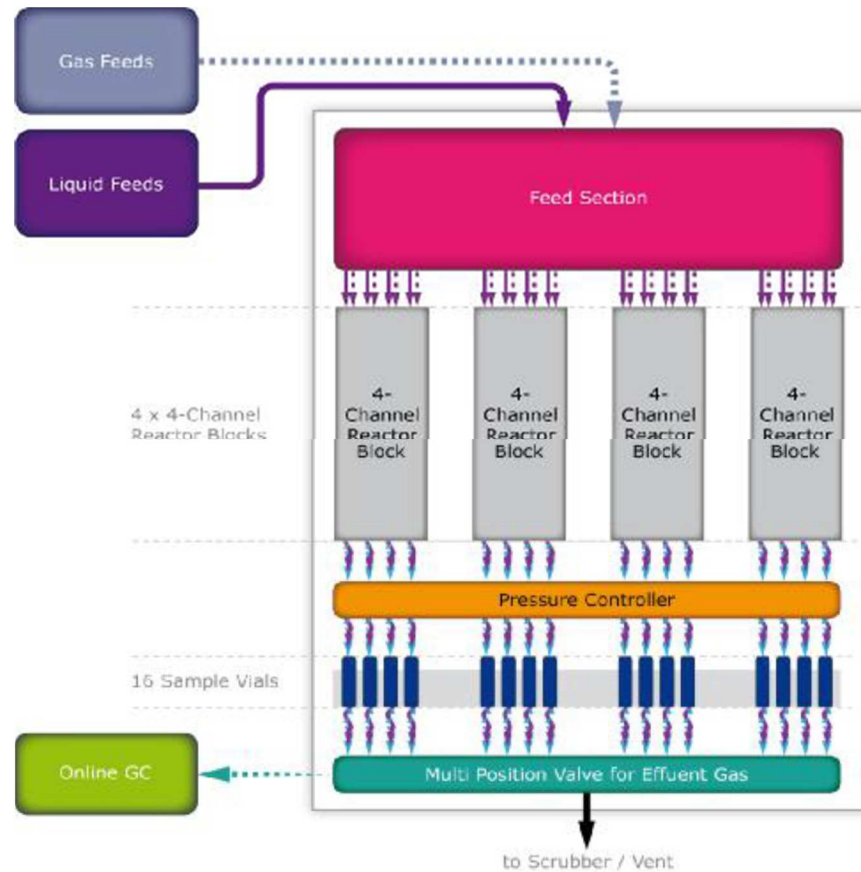


Figure 19: Présentation de l'unité Réalcat

## III-2. Calcul des performances catalytiques

### III-2-1. Les colonnes utilisées

L'équipement varian est équipé de 2 colonnes, une colonne remplie reliée au TCD et une colonne capillaire reliée au FID. Les hydrocarbures sont analysés au FID sur une colonne CP-Sil5. La colonne CTRI reliée au TCD renferme deux types de garnissage procurant des temps de rétention différents pour chaque espèce et dupliquant ainsi le nombre de pics sur le chromatogramme de la figure 20. Le tamis moléculaire de la colonne permet de séparer H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO. Les flux molaires sortants (F<sub>i</sub><sup>S</sup>) de CO et CH<sub>4</sub> sont calculés à partir de l'équation suivante en supposant que les réponses chromatographiques soient constantes sur toute la plage de concentration ce qui a été confirmé lors d'une campagne d'étalonnage.

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

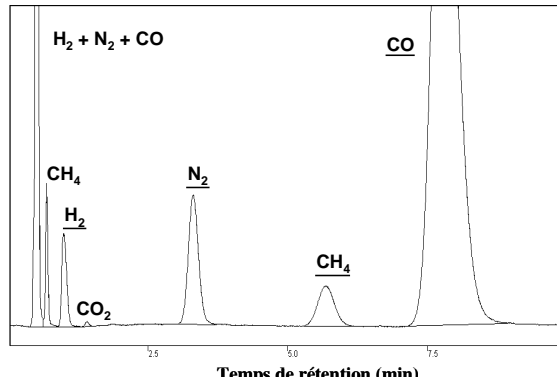


Figure 20: Chromatogramme obtenu à partir de la colonne CTR I (espèces soulignées séparées par le tamis moléculaire ; non soulignées séparées par le mélange polymérique).

La section contenant le polymère poreux dans la colonne CTRI permet de séparer CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> alors que H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO sont tous co-élus en un pic inexploitable (figure 20). Nous n'avons pas observé la présence de CO<sub>2</sub> durant les tests catalytiques réalisées.

### III.2.2. Calcul de la conversion

On utilise N<sub>2</sub> comme étalon interne (5% dans CO). La conversion s'obtient en faisant le rapport de la quantité de CO résiduelle en sortie de réacteur par rapport à la quantité de CO initiale (obtenue en Bypass), en normalisant le tout sur l'azote.

$$X_{CO} \text{ en } \% = \frac{\left(\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}\right)_e - \left(\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}\right)_s}{\left(\frac{A_{CO}}{A_{N_2}}\right)_e}$$

$$X_{CO} \text{ en } \% = 1 - \frac{(A_{CO})_s}{(A_{CO})_e} \cdot \frac{(A_{N_2})_e}{(A_{N_2})_s} \times 100$$

A représente la surface des pics de CO ou N<sub>2</sub> en entrée ou sortie du réacteur.

### III.2.3. Calcul des sélectivités

La réponse chromatographique des hydrocarbures détectés par FID est liée à la quantité de carbone contenue dans la molécule ( $m_{C,i}$  g.C.hr<sup>-1</sup>). Slemr [12] et ses collaborateurs ont démontré que les facteurs de réponse par unité de carbone sont équivalents à 10 % près pour

les hydrocarbures ayant moins de 10 carbones. Le calcul du flux molaire de l'espèce  $i$  ( $F_i^S$ ) peut ainsi se réaliser en se basant sur le flux molaire du méthane ( $F_{CH_4}^S$ ) mesuré par TCD.

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

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

Les sélectivités sont alors calculées par le rapport de chaque pic d'hydrocarbures à l'aire totale mesurée au FID.

## Conclusion

Ce chapitre présente les différentes étapes du protocole de préparation des catalyseurs synthétisés ainsi que les techniques de caractérisations utilisées. Nous exposerons, dans les chapitres suivants, 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 catalyseurs préparés par dépôt de lanthane sur l'alumine (chapitre 3). Nous montrerons ensuite les résultats relatifs aux différentes voies de synthèses utilisées pour préparer les catalyseurs supportés à base de lanthane et de cobalt (chapitres 4 et 5). Enfin la conclusion de cette étude et les perspectives envisagées pour ce travail seront présentées.

## Références

- [1] A. Khodakov, W. Chu et P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107(2007), 1692-744.
- [2] S. Storsaeter, B. Totdal, J. Walmley, B. Tanem et A. Holmen, *J.Catal.* 236(2005), 139-52.
- [3] J. Van de Loosdrecht, A. Van Der Kraan, A. Van Dillen et J. Gees, *Appl.Catal.* 150(1997), 365-367.
- [4] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyelle et j. Rouquerol, *Technique de l'ingénieur*(1985).
- [5] S. Brunauer, P. Emmett et E. Teller, *J.Am.Chem.Soc.* 60(1938), 309-319.
- [6] A. Péquignot, *La lettre de l'OCIM* 116(2011), 4-9.
- [7] C. Aronica et E. Jeanneau, "*Techniques et études des structures cristallines*",6(2009).
- [8] <http://planet-terre.ens-lyon.fr>.
- [9] A. Hadni, G. Boutry, P. Goeslich et T. Moss, *Inter. Séries.Monograph.Infrad.Scién.Tech.*(1967), 9-133.
- [10] J. Alan, "*Contrôle du dépôt et de décomposition des précurseurs de cobalt dans la conception de catalyseurs Fischer Tropsch*",(2010).
- [11] C. Wang, S. Liu, L. Liu et X. Bai, *Mater .Chem.Phys.* 96(1996), 137-142.
- [12] J. Slemr, F. Slemr, H. D'Souza et R. Partridge, *J.Chromat.A* 1061(2004), 75-84.

## CHAPITRE 3

### Dépôt de lanthane sur alumine



## SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 3

Introduction.....	79
I. Influence du taux de lanthane (calcination à 400°C) .....	79
I-1. Analyse texturale des catalyseurs calcinés .....	80
I-1-1. Evolution texturale par la méthode BET/BJH .....	80
I-1-2. Morphologie des grains et répartition du lanthane .....	81
I-1-3. Analyse quantitative par fluorescence .....	84
I-1-4. Conclusion.....	85
I-2. Caractérisation des phases oxydes.....	86
I-2-1. Etude ATG .....	86
I-2-2. Etude DRX .....	87
I-2-3. Spectroscopie Raman .....	88
I-2-4. Spectroscopie Infrarouge .....	89
I-2-5. Profil de réduction TPR .....	92
I-2-6. Analyse de surface XPS.....	93
I-2-7. Conclusion.....	95
II. Influence des paramètres de calcination .....	96
II-1. Influence de la température.....	96
II-1-1. Analyse structurale des matériaux calcinés à 800°C sous air .....	96
II-1-2. Analyse DRX .....	99
II-1-3. Spectroscopie Raman.....	99
II-1-4. Spectroscopie infrarouge .....	100
II-1-5. Etude XPS .....	101
2-2. Influence du traitement de calcination .....	103
II-2-1. Analyse structurale des catalyseurs calcinés à 800°C sous vide .....	104
II-2-2. Etude DRX .....	106
II-2-3. Spectroscopie infrarouge .....	107
II-2-4. Etude XPS .....	107
II-3. Conclusion.....	109
III. Analyse LEIS des matériaux calcinés à 400°C .....	110
IV. Discussion et conclusion .....	115
Références.....	118

## Introduction

Afin d'étudier l'impact du lanthane déposé sur le support lors de la synthèse des catalyseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisés en réaction Fischer-Tropsch, nous avons dans un premier temps préparé des matériaux supports à base de lanthane seul. Nous avons étudié la genèse des différentes phases formées au cours de leur préparation par différentes techniques de caractérisations physico-chimiques. Ainsi, nous avons préparé différents échantillons à 5, 10, 15 et 20 % massique de La sur l'alumine par la technique de l'humidité naissante. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres à savoir la température de calcination (400 ou 800°C) ainsi que la méthode de calcination utilisée (sous vide ou sous air). L'objectif de ce chapitre est ainsi d'étudier l'influence des paramètres étudiés sur la nature et la distribution des phases de lanthane sur alumine.

### I. Influence du taux de lanthane (calcination à 400°C)

Le nitrate de lanthane (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 98% de pureté et fluka) sera tout au long de notre étude le précurseur de lanthane de référence. Dans cette partie nous avons réalisé des matériaux à base de nitrate de lanthane déposé sur le support alumine par la technique de l'humidité naissante qui vous a été détaillée au chapitre 2. Nous avons utilisé les conditions de séchage et de calcination suivantes :

Conditions de calcination pour un échantillon de 10g de catalyseur	
Débit d'air en mL/min	3
Rampe de température en °C/min	1
Température de palier en °C	400
Durée du palier en heure	5

**Tableau 1: conditions de calcination**

Nous noterons **xLa/A** les matériaux à base de lanthane seul déposé sur l'alumine après traitements thermiques (maturation, séchage et calcination). x représente le pourcentage massique de lanthane introduit : x = 5, 10, 15 ou 20 %.

## I-1. Analyse texturale des catalyseurs calcinés

### I-1-1. Evolution texturale par la méthode BET/BJH

Afin de déterminer l'influence du taux de lanthane sur la surface spécifique et la porosité des catalyseurs, une étude par la méthode B.E.T-B.J.H est menée. Les figures 1 et 2 ainsi que le tableau 2 présentent les résultats obtenus pour les échantillons calcinés. L'alumine utilisée présente une surface spécifique de  $187 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Si on regarde attentivement la figure 1, on constate que l'on peut décomposer l'isotherme par deux pics de Gauss, le premier centré à environ  $40 \text{ \AA}$  et le second sur  $90 \text{ \AA}$ . Cette répartition bimodale de la taille des pores se retrouve sur tous les supports modifiés. On peut observer que les isothermes de la figure 2, obtenues pour différents taux de lanthane, sont tous du même type IV avec un cycle d'hystérésis H1 selon la classification donnée par l'IUPAC [1]. L'isotherme d'adsorption du type IV, pour les pressions relatives élevées, est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion): cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible: on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

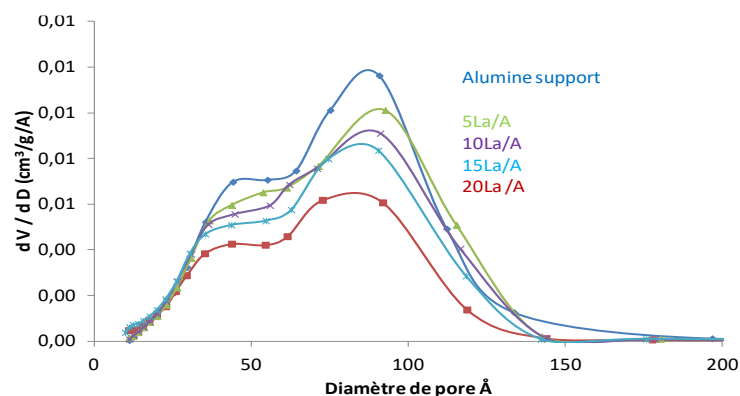


Figure 1: Distribution de taille des pores (méthode BJH)

L'introduction de lanthane sur l'alumine entraîne, comme le montre le tableau 2, une diminution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores lorsque la teneur en La augmente, en accord avec la littérature [2]. Dans le tableau 2, nous avons calculé la surface spécifique par gramme d'alumine en tenant compte de la quantité de lanthane imprégné.

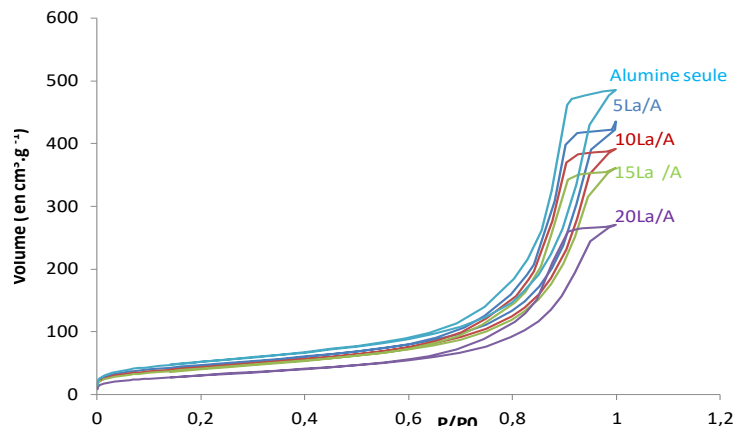


Figure 2: Isothermes (méthode BET)

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{gAl}_2\text{O}_3^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Dp moyen (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	187	187	0,43	9,2
5La/A	170	179	0,39	9,2
10La/A	158	197	0,36	8,9
15La/A	151	177	0,35	8,4
20La/A	114	142	0,26	8,2

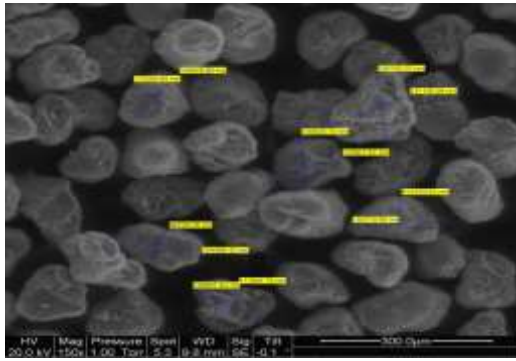
Tableau 2: Evolution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores en fonction du taux de lanthane

La surface spécifique par gramme d'alumine varie peu jusque 15% de lanthane et est même maximale pour le catalyseur contenant 10% de lanthane. Pour 10La/A, l'hypothèse d'une création de porosité pourrait être avancée. Une baisse importante de la surface spécifique corrigée est en revanche observée pour le support 20La/A en accord avec une diminution du volume poreux et du diamètre des pores. Ceci peut s'expliquer par un bouchage des pores, phénomène attendu pour les hautes teneurs en métal déposé.

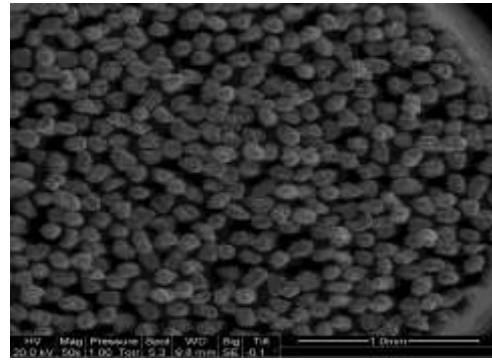
### I-1-2. Morphologie des grains et répartition du lanthane

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage afin d'observer la morphologie des grains et d'obtenir la répartition des éléments chimiques en fonction du taux de lanthane déposé. Les figures 3 et 4 présentent les clichés obtenus par M.E.B-E.D.X pour l'alumine et les différents supports calcinés ainsi que leur analyse par élément (cf chapitre 2).

La figure 3 montre que les grains d'alumine sont réguliers et de dimensions similaires avec une moyenne de diamètre de grain de l'ordre de 130  $\mu\text{m}$  (tamis de 100  $\mu\text{m}$ ).

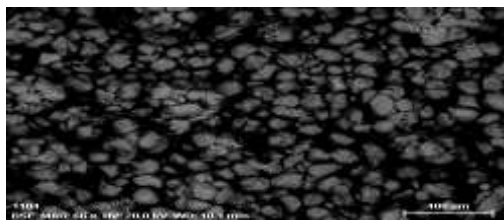


Alumine observée avec un objectif de 300µm

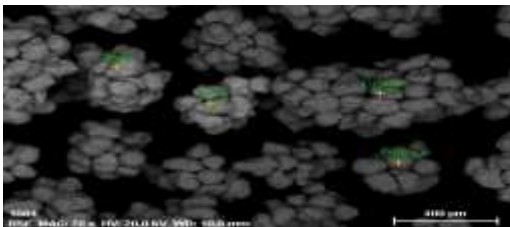
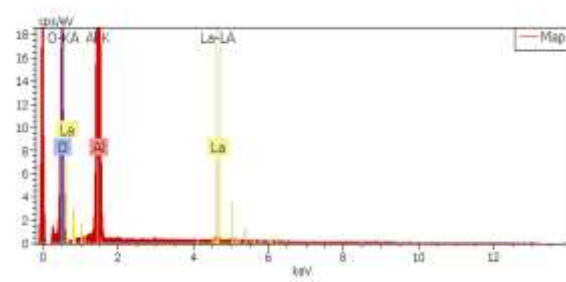


Alumine observée avec un objectif de 1mm

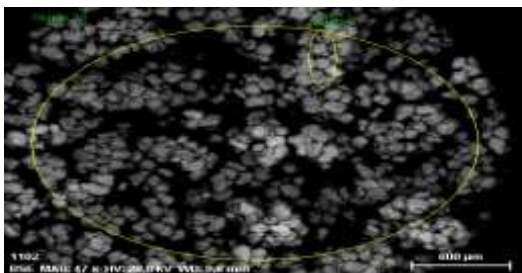
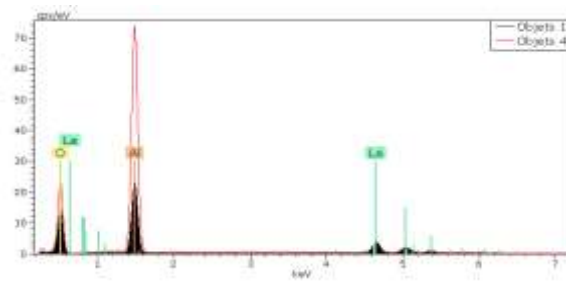
Figure 3: Observation de l'alumine support par le microscope électronique à balayage



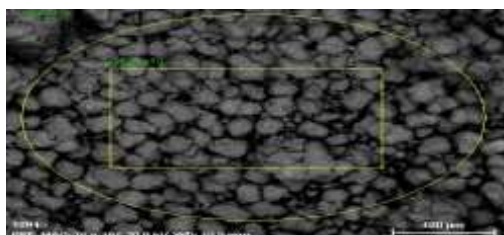
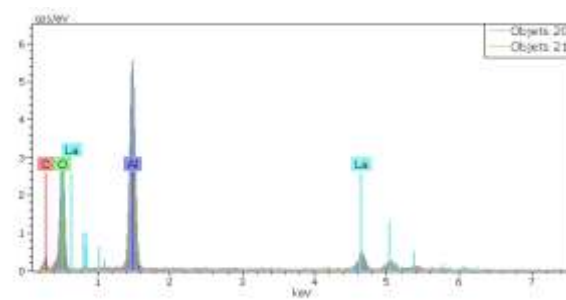
5La/A



10La/A



15La/A



20La/A

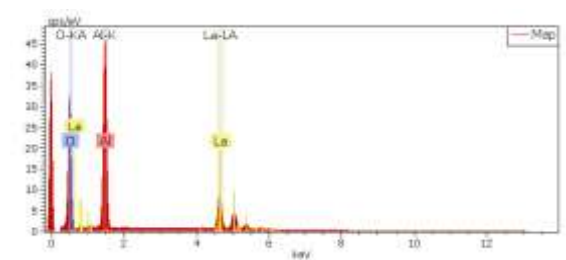


Figure 4: Etude de l'homogénéité de la répartition du lanthane déposé sur l'alumine

Ces analyses ont été obtenues par analyse moyenne de la partie d'échantillon contenu dans le cercle jaune placé sur les clichés. Afin de s'assurer de la reproductivité des résultats concernant la composition des grains, au moins cinq portions d'échantillons ont été analysées à différents endroits du porte-échantillon. Si on regarde les clichés de la figure 4, on peut observer que les grains d'alumine de tous les échantillons ne présentent pas de signes de frittage. Les grains ont gardé leur forme régulière après dépôt de lanthane et traitements thermiques.

Le tableau 3 nous donne les résultats en fonction du taux de lanthane déposé.

La % massique théorique	O % massique	Al % massique	La % massique
5	51,9	46,1	<b>2</b>
10	53,7	31,3	<b>11</b>
15	48,6	37,4	<b>14</b>
20	49,6	28,4	<b>22</b>

**Tableau 3: Moyenne des analyses EDX des catalyseurs - Résultats obtenus par MEB à différents endroits de l'échantillon**

On peut constater que les proportions de lanthane issues de l'analyse par le M.E.B sont en adéquation avec les pourcentages théoriquement déposés. On rappelle que les résultats E.D.X peuvent présenter une erreur relative de 20% en masse.

Afin de mieux analyser la répartition du lanthane sur les grains d'alumine, observons la cartographie des éléments oxygène, lanthane et aluminium présentée par la figure 5. En regardant les clichés des différents échantillons, on peut observer l'homogénéité générale du dépôt de lanthane sur l'alumine (figure jaune). En effet nous n'observons pas de répartition disparate du lanthane sur l'alumine mais bien une répartition qui semble régulière sur les différents grains. Pourtant quand le pourcentage de lanthane approche de 20 % on commence à observer une structure irrégulière du dépôt de lanthane qui finit par former des ilots. Il semble que le lanthane finisse par se déposer en paquets. Ces paquets de lanthane peuvent atteindre 6 à 7 microns de large.

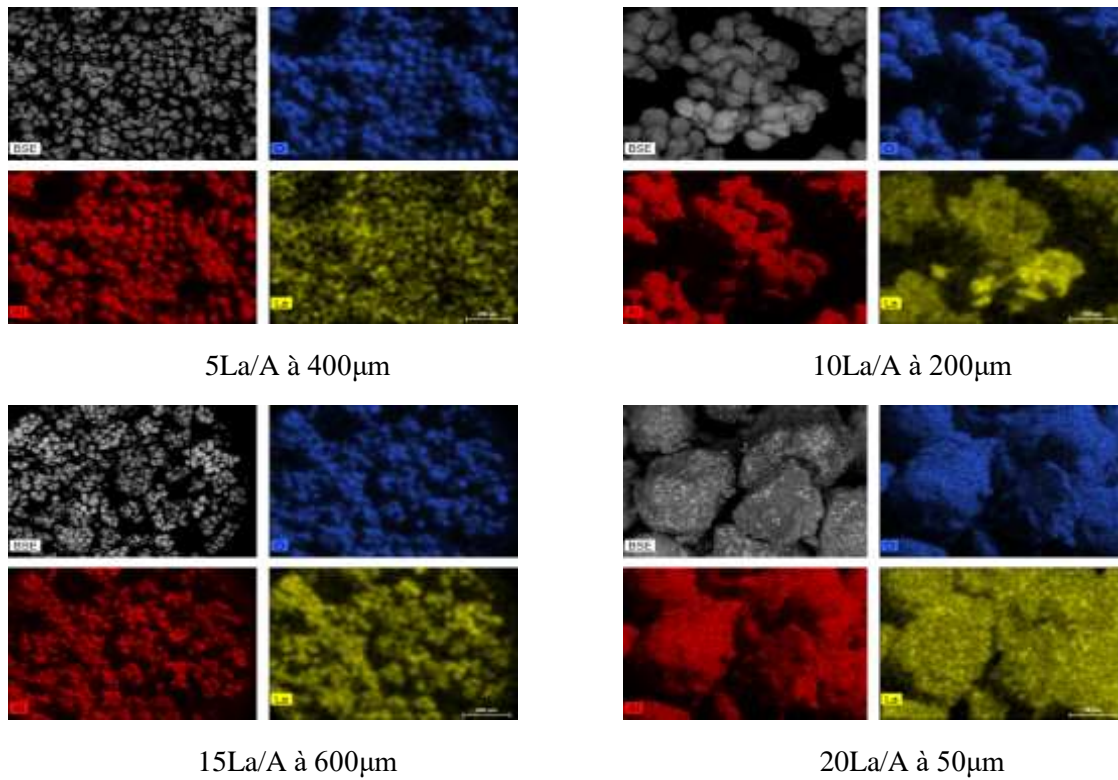


Figure 5: Cartographie des différents échantillons

### I-1-3. Analyse quantitative par fluorescence

Les analyses élémentaires ont été réalisées par fluorescence X sur une trentaine de points par échantillon et analysés par Rayon X (tube en Rh).

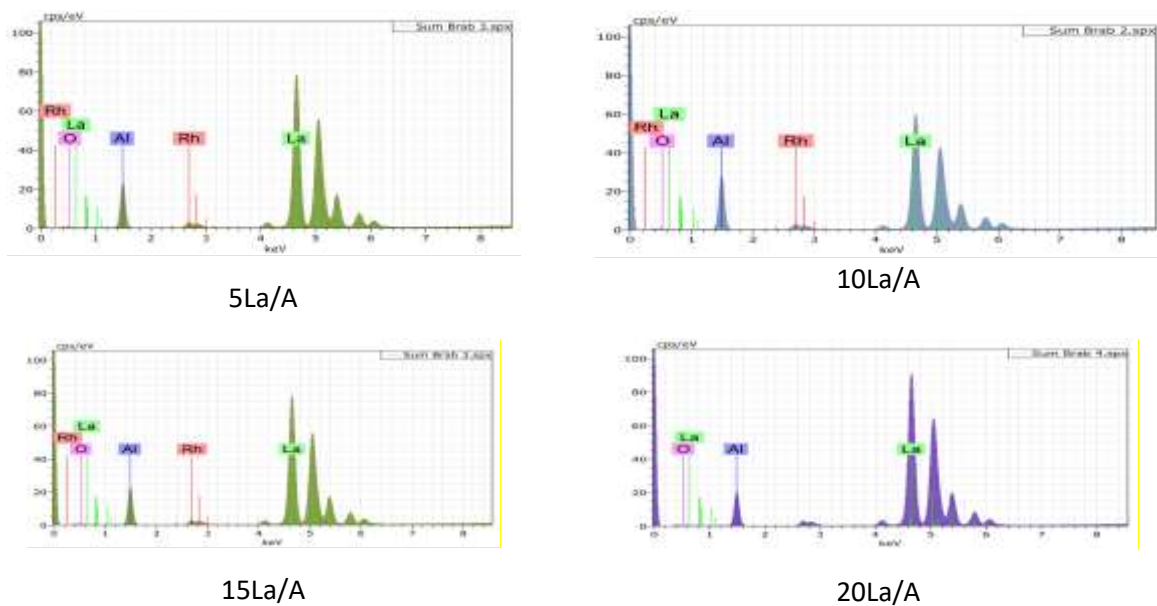


Figure 6: Histogrammes des analyses élémentaires par fluorescence X des échantillons xLa/A calcinés à 400°C

	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Théorique	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Analyse élémentaire	% La Théorique	% La Analyse élémentaire	La/Al Théorique	La/Al Analyse élémentaire
5La/A	95	93,4	5	6,50	0,11	0,09
10La/A	90	87,0	10	11,90	0,19	0,16
15La/A	85	80,9	15	17,00	0,25	0,23
20La/A	80	76,1	20	23,90	0,33	0,29

**Tableau 4 : Résultats d'analyse élémentaire par fluorescence X**

Le tableau 4 montre que les résultats de l'analyse élémentaire sont globalement plus élevés par rapport aux résultats obtenus en E.D.X. En effet, les pourcentages obtenus par nos analyses en Fluorescence X ne tiennent compte que de la présence de lanthane sur alumine. Si d'autres éléments sont présents dans les échantillons cela peut fausser les pourcentages en lanthane car ils peuvent être « transparents » dans cette technique. En effet, après être irradiés par des rayons X des éléments légers (depuis l'hydrogène jusqu'au néon) peuvent émettre une énergie faible (<1keV) qui n'est pas perceptible par le détecteur de la Fluorescence X. Ce peut être le cas des carbonates. La quantification que nous avons réalisée est basée sur des paramètres fondamentaux qui somment à 100% les pourcentages massiques des éléments détectés par la fluorescence X. Étant donné que la fluorescence X est aveugle aux éléments légers, leur présence induit une surévaluation des éléments détectés ce qui explique que nos pourcentages en lanthane sont plus élevés que les valeurs théoriques. Il devient particulièrement intéressant de calculer les rapports La/Al à partir des valeurs obtenues en analyse élémentaire. Il apparait que ces rapports sont en accord avec les rapports La/Al théoriques tenant compte des incertitudes de mesure.

#### **I-1-4. Conclusion**

Les supports synthétisés sont adaptés à la synthèse Fischer-Tropsch avec un minimum d'aire spécifique obtenu de 114 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poreux de 0,26 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les clichés du MEB semblent confirmer que le lanthane se répartit de façon régulière sur les grains d'alumine ceci jusqu'à une valeur de 15% en lanthane. De manière générale le dépôt de lanthane provoque une diminution des surfaces spécifiques et des volumes poreux. L'hypothèse d'une création de porosité peut être envisagée pour le support 10La/A. Pour le support 20La/A, un bouchage des pores est observé ainsi qu'une moins bonne répartition du lanthane sur l'alumine.



## I-2. Caractérisation des phases oxydes

La nature et la dispersion des phases oxydes présentes au sein des solides calcinés ont été étudiées par diverses techniques de caractérisation à savoir, l'analyse thermique gravimétrique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et Infrarouge et enfin par des analyses de surface XPS et LEIS.

### I-2-1. Etude ATG

La figure 7 présente la courbe ATG obtenue pour le solide 10La/A, en comparaison de celle obtenue pour le composé  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  massique.

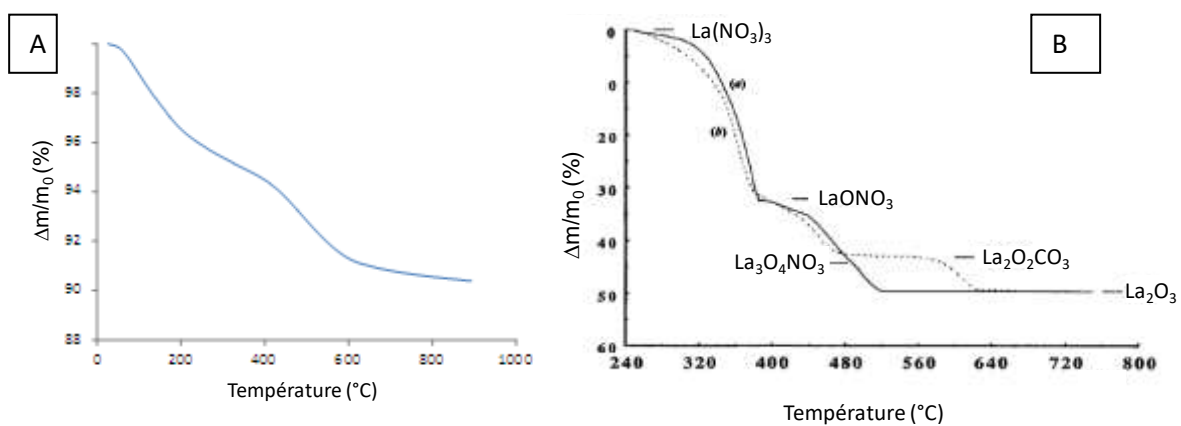
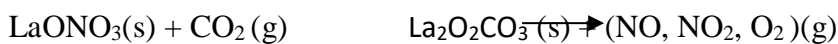


Figure 7: Courbe ATG du composé 10La/A calciné(A) et  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  massique(B) [3]

D'après l'étude de Godichon *et coll.* [3] la décomposition du nitrate de lanthane massique se fait en deux grandes parties, la déshydratation de la phase hexahydratée jusque 255 °C puis la décomposition de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . On peut tout d'abord constater que la décomposition du 10La/A présente les mêmes profils de transformation. En effet, on observe une décomposition effective à 350 °C sur la figure 7A qui se traduit entre 320-470°C par la formation de  $\text{LaONO}_3$  sur la courbe de l'échantillon massique figure 7B [3]. Ensuite vers 450°C sur la figure 7A,  $\text{LaONO}_3$  peut se transformer en  $\text{La}_3\text{O}_4\text{NO}_3$  entre 400 et 490°C (figure 7B). Pourtant sous air la formation à 350°C de la phase monoclinique de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  est particulièrement importante comme l'ont bien décrit Ivanov *et coll.* [4]. Elle est due à la grande réactivité de  $\text{LaONO}_3$  avec  $\text{CO}_2$  :



Par la suite  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  va se décomposer en  $\text{La}_2\text{O}_3$  qui a une microstructure dominée par les imperfections structurales, probablement à l'origine de son instabilité dans des conditions ambiantes (figure 7B) [3].

On peut conclure deux choses de cette étude. La première chose est qu'à la température de calcination de 400°C choisie on n'obtient pas de couche d'oxyde de type  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Il semblerait qu'à cette même température de calcination on puisse obtenir un mélange d'espèces de type  $\text{LaONO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  provenant de la décomposition encore en cours du nitrate de lanthane. Mais on peut également obtenir des aluminates de lanthane par incorporation du lanthane dans la structure cristalline de l'alumine.

### I-2-2. Etude DRX

Pour tenter d'identifier les espèces présentes dans nos solides nous avons effectué une étude D.R.X. La figure 8 présente les diffractogrammes obtenus pour les composés de référence  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$  et la figure 9, les diffractogrammes obtenus pour les solides calcinés.

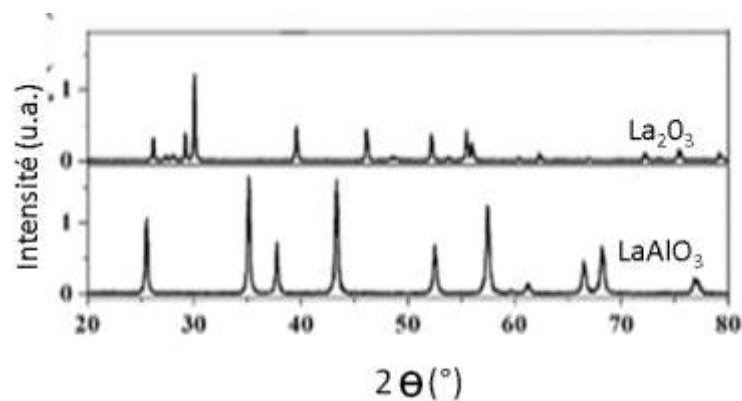


Figure 8: Diffractogrammes DRX de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de l'aluminate de lanthane  $\text{LaAlO}_3$  [5]

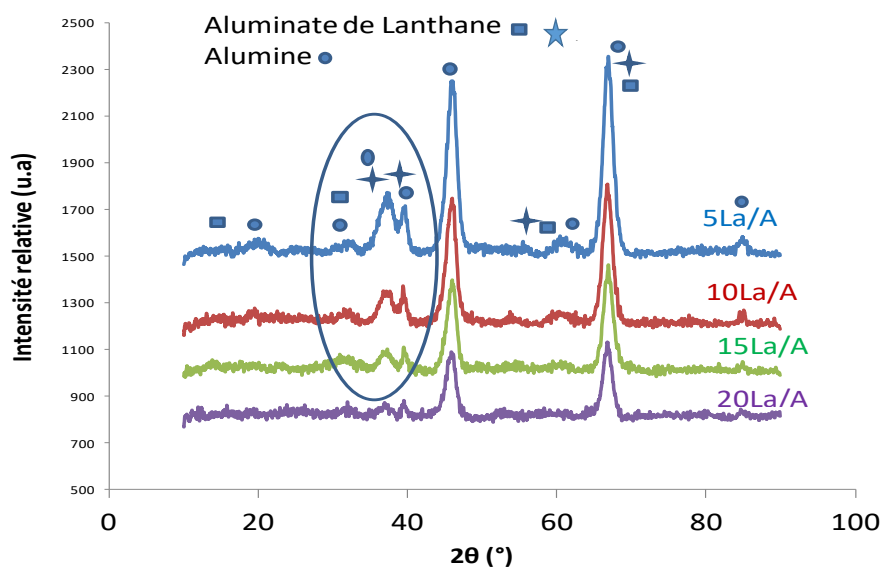


Figure 9: Diffractogrammes DRX des solides calcinés à 400°C

On peut remarquer que les pics de diffraction observés sont principalement les pics correspondant à l'alumine. On ne peut visualiser des pics correspondant à des oxydes de lanthane et en particulier l'espèce  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

Par contre sur les diffractogrammes on observe la présence de pics de diffraction de faible intensité à  $38^\circ$  et  $58^\circ$  attribués à l'espèce  $\text{LaAlO}_3$ , due à l'interaction du lanthane avec l'alumine. Les pics correspondant à la présence des espèces aluminates de lanthane sont difficilement observables car les plus intenses apparaissent aux mêmes angles que ceux de l'alumine. Si on se penche sur l'étude DRX de  $\text{LaAlO}_3$  en fonction de la température de calcination de S.K. Behera *et coll.* [6], on se rend compte que l'on commence à observer la présence de pics de diffraction de  $\text{LaAlO}_3$  à partir de  $600^\circ\text{C}$  pour le composé massif mais qu'à  $400^\circ\text{C}$  ces mêmes pics font partie du bruit de fond des diffractogrammes. L'équipe de Shuai Li [7] qui a travaillé sur la synthèse et la caractérisation de poudres d'aluminate de lanthane, présente également des diffractogrammes à partir de  $900^\circ\text{C}$  pour visualiser la présence de  $\text{LaAlO}_3$ .

### I-2-3. Spectroscopie Raman

La figure 10 présente les spectres obtenus par spectroscopie Raman pour les solides calcinés, pour les différents teneurs de lanthane étudiées.

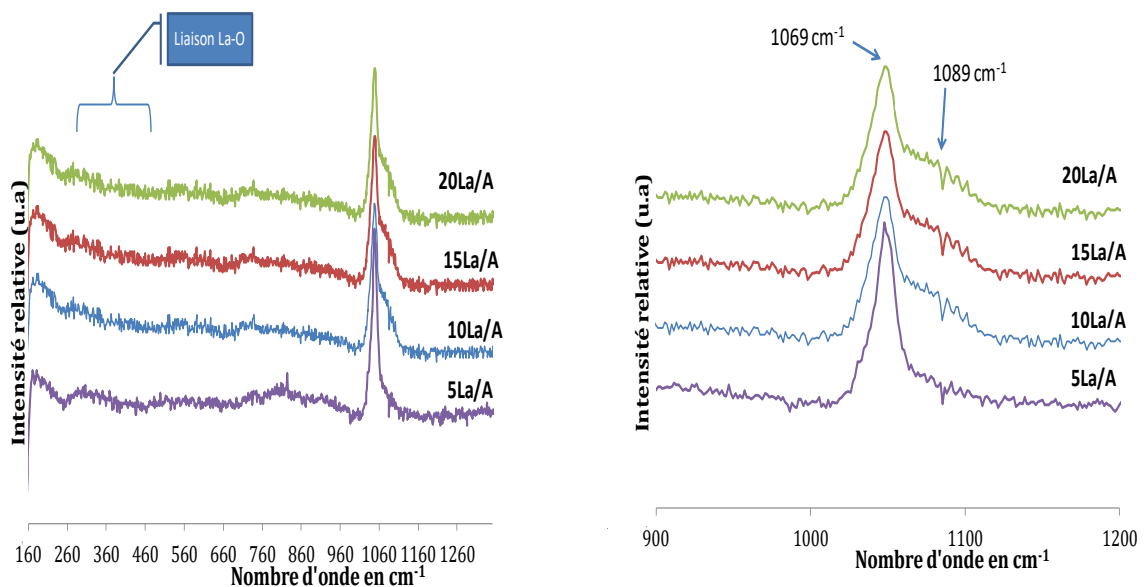


Figure 10: Spectres Raman des solides calcinés

Les raies du lanthane (situées entre  $330$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ ) ne sont pas observées, ce qui laisse penser qu'il est très dispersé sur l'alumine. De ce fait on ne peut observer dans la zone de  $360\text{ cm}^{-1}$  la

présence de la liaison La-O. Par contre, on observe une raie très visible à  $1069\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement à  $1089\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la présence d'espèces carbonates [8].

L'ion carbonate est une espèce chimique constituée de quatre atomes non linéaires et il doit avoir  $3(4)-6 = 6$  modes normaux de vibrations. On en trouve trois en Raman : un signal fort à  $1064\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique non dégénérée, un signal plus faible à  $1415\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirement asymétrique doublement dégénéré et un signal faible à  $680\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la double dégénérescence (dans le plan). Nous observons sur la figure 10 deux pics, un très intense à  $1069\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode principal de vibration et un autre à  $1089\text{ cm}^{-1}$ . Dans la littérature on attribue la fréquence de  $1069\text{ cm}^{-1}$  aux carbonates dit libres et la fréquence à  $1089\text{ cm}^{-1}$  aux carbonates liés au métal support [9].

#### I-2-4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La technique expérimentale est détaillée dans le chapitre 2. Nous avons réalisé des pastilles de solide dilué à 1% dans du KBr et normalisé les courbes à la fois sur la masse de solide et également sur la masse de la pastille. Une analyse par spectroscopie infrarouge est une méthode qui peut nous permettre de déterminer l'identité des espèces carbonates contenues dans nos échantillons et en particulier des carbonates de lanthane. Nous avons comparé les spectres de nos échantillons avec ceux issus de la littérature et notamment pour les espèces  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  massiques [10].

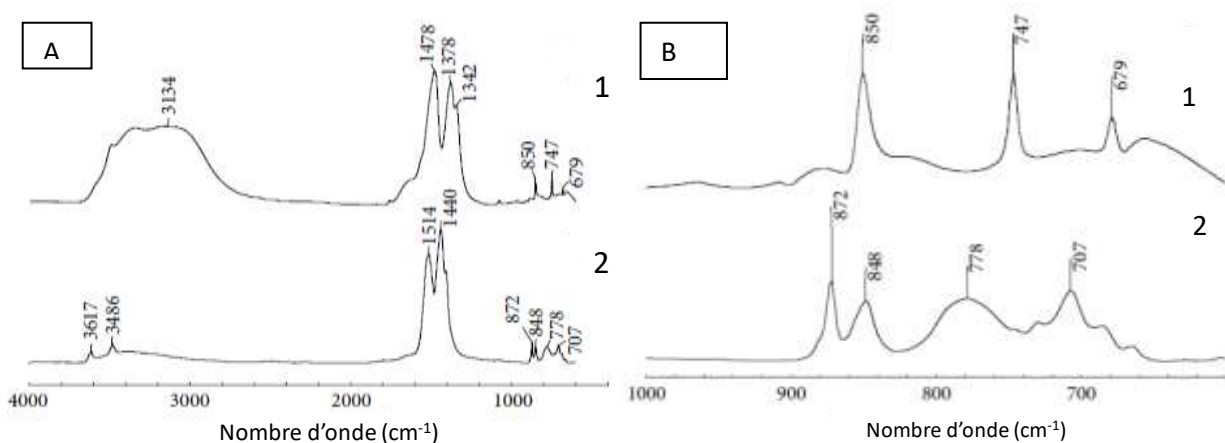


Figure 11: FTIR du  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (spectre 1) et  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  (spectre 2) figure A: de 0 à  $4000\text{ cm}^{-1}$  et figure B: Zoom 600 à  $1000\text{ cm}^{-1}$  [10]

Les figures 12 et 13 présentent les spectres des échantillons normalisés à 100 g d'échantillon dilué et en fonction de la masse de solide utilisée pour réaliser la pastille. Ceci nous donne la possibilité de comparer nos échantillons quantitativement les uns par rapport aux autres.

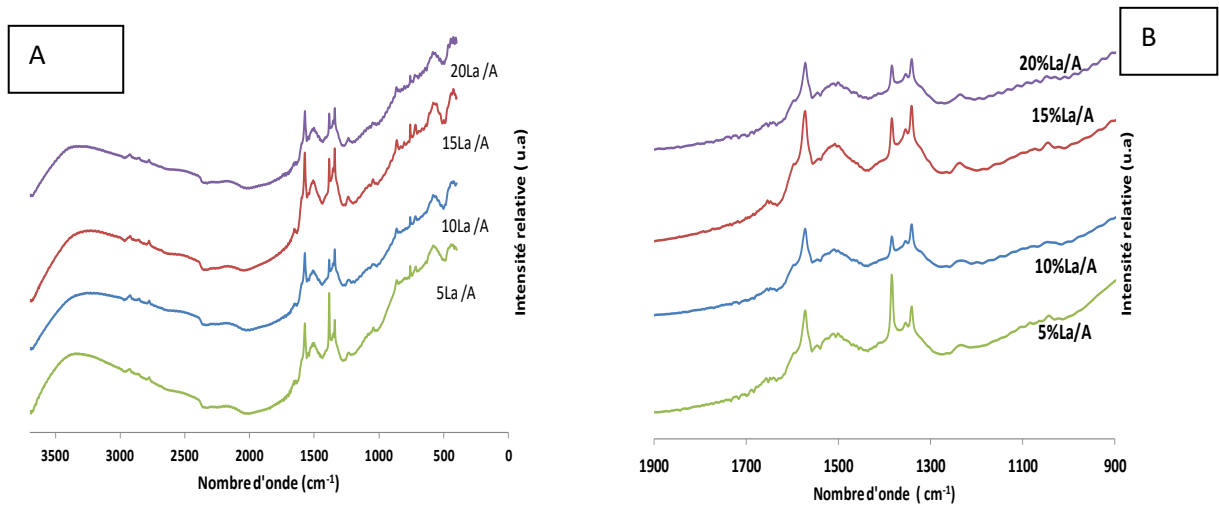


Figure 12: FTIR des échantillons (figure A: 0-3500  $\text{cm}^{-1}$ , figure B: 900-1900  $\text{cm}^{-1}$ )

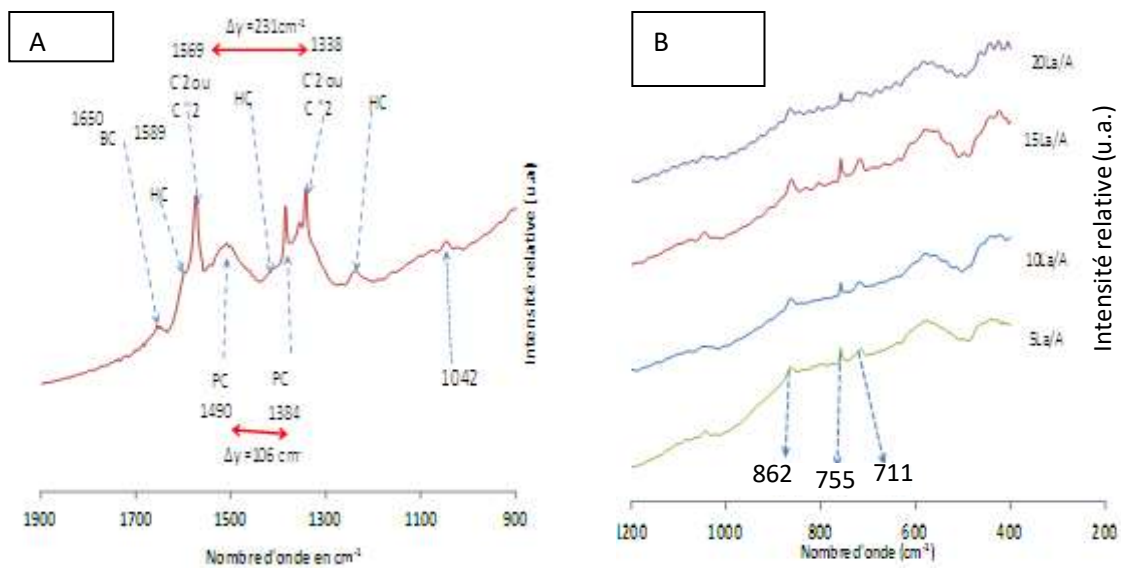
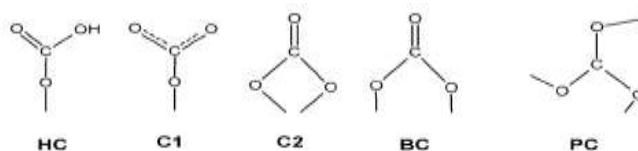


Figure 13: FTIR des échantillons – Zoom de la figure 12 (figure A: 900-1900  $\text{cm}^{-1}$ , figure B: 200-1200  $\text{cm}^{-1}$ )

On peut tout d'abord conclure en observant la figure 12, que les échantillons ont le même profil quel que soit le taux de lanthane déposé. La partie du spectre de 2500  $\text{cm}^{-1}$  à près de 4000  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'eau adsorbée. Par comparaison avec les références (figure 11) les bandes correspondant à la présence de lanthane sont attendues entre 600 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . En effet quand

on examine les spectres de référence de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  massique, on observe trois bandes à  $850\text{ cm}^{-1}$ ,  $747\text{ cm}^{-1}$  et  $679\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et quatre bandes à  $872\text{ cm}^{-1}$ ,  $848\text{ cm}^{-1}$ ,  $778\text{ cm}^{-1}$  et  $707\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  (figure 11 B). Pour les solides La/A on relève trois bandes principales de faibles intensités à  $862\text{ cm}^{-1}$ ,  $755\text{ cm}^{-1}$  et  $711\text{ cm}^{-1}$  (figure 13B). Nos échantillons étant supportés sur alumine, on peut observer un léger déplacement des pics quand on les compare avec les spectres de composés massiques. Au vu de ces résultats la présence des deux espèces  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  et  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$  peut être envisagée. Toutefois si on regarde les spectres des figures 12A et 13A on peut constater que l'on n'observe pas les pics caractéristiques des  $\text{OH}^-$  classiquement observés à  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Ceci laisse supposer que la nature des carbonates de lanthane de nos échantillons serait plutôt de la forme  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ .

Dans la suite de notre étude, nous avons recherché à identifier la nature des espèces carbonates observées. Pour cela nous nous sommes intéressés de façon particulière à la région des spectres entre  $900$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  [11]. La figure 13A nous montre les fréquences de vibrations des carbonates observés sur nos catalyseurs pour cette même région. Dans la littérature, les espèces carbonates se différencient par des modes de liaison au support différents comme l'indique la figure 14.



**Figure 14: Structure des espèces carbonées et hydrogénocarbonées [11]**

Les carbonates faiblement liés au support ou dit monodentés, notés C1 sont situés généralement entre  $1480$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$  avec un décalage spectral de  $\Delta\gamma < 100\text{ cm}^{-1}$ . Cette zone peut être également attribuée à la présence de carbonates polydentés (PC). On trouve par ailleurs une large bande comprise entre  $1560$  et  $1320\text{ cm}^{-1}$  avec un décalage spectral  $\Delta\gamma$  compris entre  $210$  et  $235\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribué aux carbonates bidentés (C2). On trouve ensuite une bande située vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de deux formes de carbonates : les hydrogénocarbonates (HC), et les carbonates pontés (BC). On peut constater en regardant la figure 13A, où nous avons identifié les différentes bandes relatives à ces différentes espèces, que nos échantillons possèdent une grande quantité de carbonates de forme C2 (bande à  $1569$  et  $1338\text{ cm}^{-1}$  et décalage spectral de  $231\text{ cm}^{-1}$ ) et PC (bande de  $1510$  et  $1384\text{ cm}^{-1}$  avec un décalage spectral de  $231\text{ cm}^{-1}$ ).

L'étude infrarouge des solides calcinés a ainsi montré que l'ensemble des supports modifiés par ajout de lanthane possèdent des espèces carbonates de nature et de quantités similaires.

### I-2-5. Profil de réduction TPR

La figure 15 présente la réduction en température programmée de l'échantillon 10La/A. Un seul pic large de consommation d'hydrogène est observé entre 380 et 550°C.

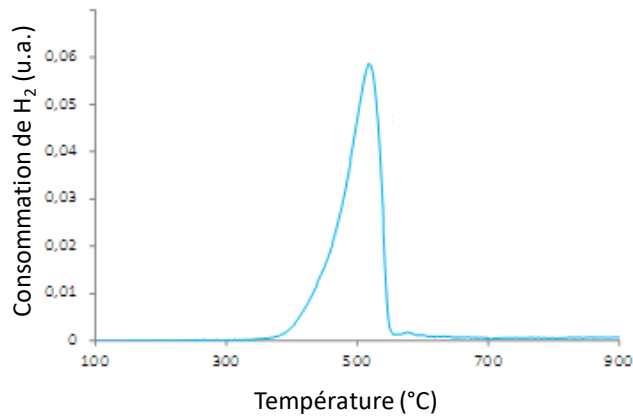


Figure 15: TPR du catalyseur 10La/A

La figure 16 présente le suivi par spectrométrie de masse des produits venant de la montée en température sous hydrogène de l'échantillon 10La/A. On peut observer tout d'abord une grande et longue décomposition entre 100 et 500°C des carbonates ( $m/z = 44$ ) puis un pic assez prédominant entre 400 et 500°C correspondant à la réduction des NO ( $m/z = 30$ ). Ceci laisse penser qu'il peut rester des ions nitrate après calcination.

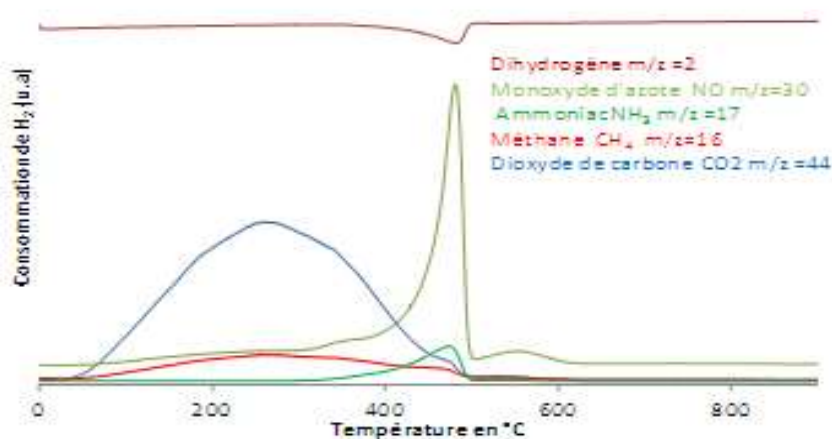


Figure 16: TPR et spectromètre de masse

A la température de calcination de 400°C, il reste une partie des carbonates fortement attachés au support qui partent après 400°C.

### I-2-6. Analyse de surface XPS

Une étude de la surface par XPS a été réalisée pour déterminer la nature des espèces en surface. Le tableau 5 résume toutes les énergies de liaisons des niveaux 3d du lanthane, 1s de l'oxygène et 1s du carbone pour les différents échantillons. On peut observer que les énergies de liaison de l'orbitale 1s de l'oxygène sont centrées, comme on peut s'y attendre sur 531 eV pour tous les échantillons.

Energie de liaison (e V)			
Catalyseurs	La3d5/2	O1s	C1s (pic principal)
5La/A	835,5	531,3	285,1
10La/A	835,5	531,2	285,3
15La/A	835,2	531,4	285,3
20La/A	834,9	531,5	285,4

Tableau 5: Les énergies de liaison en eV

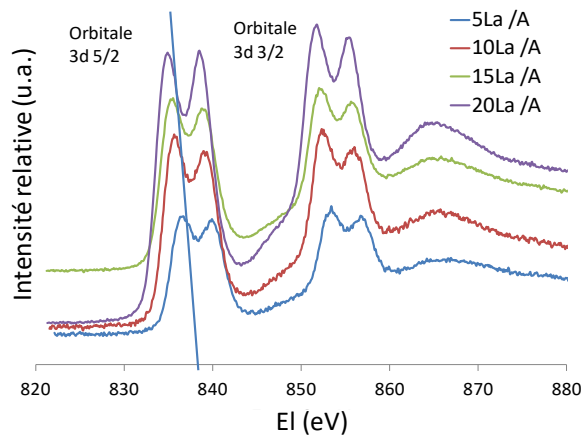


Figure 17: Spectres XPS du La3d des supports xLa/A calcinés

De façon générale, en regardant la figure 17 et le tableau 5, on constate que l'allure des spectres de l'orbitale 3d du lanthane est très semblable pour tous les échantillons. L'énergie de liaison  $E_l(\text{La}3d_{5/2})$  à 835,1 eV caractérise la forme  $\text{La}^{3+}$  [12]. On peut toutefois observer un déplacement chimique positif des énergies de liaisons vers les hautes énergies lorsque le taux de lanthane diminue. Ceci peut être expliqué par une plus forte interaction entre le lanthane et le support qui peut s'expliquer par une intrusion du lanthane dans l'alumine pour des pourcentages faibles en lanthane.



En examinant le tableau 5 et la figure 18, on peut également remarquer que l'énergie de liaison de l'orbitale 1s du carbone reste centrée sur 285 eV. On note la présence également d'un pic centré à 289 eV caractéristique des espèces carbonates.

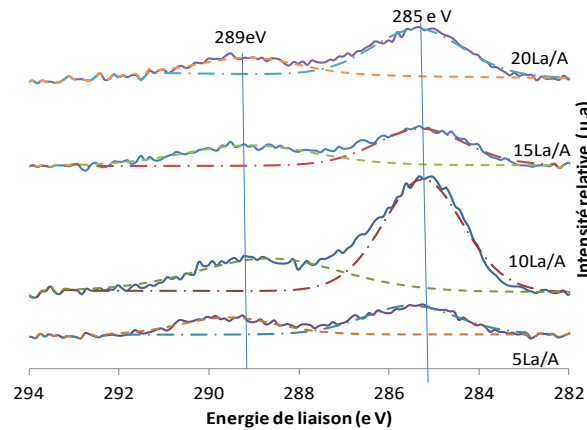


Figure 18: Spectre du C1S (trait plein) contribution du carbone à 285 eV ( \_.\_.\_ ) contribution de carbone à 289 eV ( - - - )

Le tableau 6 rassemble les pourcentages atomiques du lanthane et des carbonates calculés en fonction du taux de lanthane déposé.

	% atomique La	% atomique carbonate	Rapport des % atomiques CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /C total	Rapport des % atomiques Al/O
5La/A	1,2	1,0	0,3	0,7
10La/A	3,3	1,8	0,2	0,6
15La/A	4,8	2,0	0,4	0,6
20La/A	9,6	2,1	0,3	0,5

Tableau 6: Pourcentage atomique (XPS) et rapport des différentes espèces

Dans un premier temps on peut observer que le taux de lanthane en surface augmente comme attendu de façon régulière avec le taux de lanthane déposé. Par ailleurs on peut noter que le rapport Al/O est en accord avec la stœchiométrie de 0,67 obtenue pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On peut constater également que ce rapport Al/O ne varie pas jusqu'à 15% de lanthane déposé sur le support. Il semble que l'alumine ne soit donc pas recouverte complètement par le lanthane. Pour les carbonates, si l'on regarde le tableau 6, on peut conclure qu'ils apparaissent en assez faibles quantités par rapport au carbone total détecté en XPS. Par ailleurs, il est intéressant de constater

que le rapport atomique (Carbonate/Carbone total) évolue peu en fonction du taux de lanthane déposé.

Nous avons aussi comparé la quantité de lanthane obtenue par l’XPS, c'est-à-dire à la surface du catalyseur, avec les taux de lanthane effectifs contenus dans le bulk. Nous avons dans un premier temps calculé les rapports La/Al théoriques puis calculé ce même rapport en utilisant les intensités des signaux des orbitales La3d5/2. On peut déjà observer que le rapport obtenu par les signaux XPS est supérieur au rapport théorique. Cette comparaison obtenue par le calcul de  $(La/Al)_{XPS}/(La/Al)_{th.}$ , que l’on retrouve dans la dernière colonne du tableau 7, nous permet d’estimer que l’enrichissement du lanthane en surface est plus important quand le pourcentage de lanthane déposé augmente, excepté pour le 15%.

catalyseur	nLa/nAl (XPS)	nLa/nAl théorique	(nLa/nAl)xps / (nLa/nAl)th.
5La/A	0,03	0,02	1,5
10La/A	0,10	0,04	2,5
15La/A	0,14	0,06	2,4
20La/A	0,34	0,08	4,2

**Tableau 7: Comparaison de l'analyse de surface et de la composition théorique**

On obtient la valeur la plus importante pour le rapport  $(La/Al)_{XPS}/(La/Al)_{th.}$  pour le pourcentage de 20 % de Lanthane. Ceci peut s’expliquer par une plus grande quantité de lanthane déposé. Cette étude a été complétée par une étude d’extrême surface des solides par LEIS (cf III).

### I-2-7. Conclusion

L’étude des solides par M.E.B et E.D.X a montré que le lanthane est réparti de façon homogène sur les grains d’alumine jusqu’à une teneur de 15% de lanthane. La diffraction des rayons X semble révéler la présence d’espèces de type LaAlO<sub>3</sub> sur le support. L’étude par spectroscopie infrarouge a par ailleurs mis en évidence la présence des espèces carbonates confirmée par l’analyse Raman, TPR et XPS de nos échantillons. On peut donc envisager que les échantillons calcinés à 400°C sous air, puissent être constitués d’un mélange non pas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais de différentes structures de lanthane (aluminate et carbonates) et d’espèces carbonates faiblement ou plus fortement liées au support. L’analyse XPS montre par ailleurs que le lanthane est sous

forme  $\text{La}^{3+}$  et que l'enrichissement de la surface en La est proportionnel à la quantité de lanthane déposé (excepté pour le 15%).

Nous avons poursuivi notre travail en faisant varier les différents paramètres de calcination afin de voir si cela peut avoir un effet sur la nature des phases de lanthane et éventuellement sur la quantités des carbonates observés.

## II. Influence des paramètres de calcination

Les paramètres que nous avons fait varier pour la calcination sont la température de calcination puis la nature du gaz vecteur durant cette calcination. Nous avons calciné nos échantillons à  $800^\circ\text{C}$  dans le but initial d'obtenir la structure  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Nous avons par ailleurs réalisé la calcination à  $800^\circ\text{C}$  sous air mais également sous vide pour étudier l'effet de la nature du gaz notamment sur les espèces carbonates. Il est à noter que tous nos échantillons proviennent du même lot d'alumine imprégnée par humidité naissante.

### II-1. Influence de la température

Dans un premier temps nous avons réalisé une calcination du solide séché à  $800^\circ\text{C}$  sous air. Nous noterons **xLa/A/800 air** les matériaux à base de lanthane déposé sur l'alumine après traitements thermiques (maturation, séchage et calcination à  $800^\circ\text{C}$  sous air).

x représente le pourcentage massique de lanthane introduit :  $x = 5, 10, \text{ ou } 20 \%$ .

#### II-1-1. Analyse structurale des matériaux calcinés à $800^\circ\text{C}$ sous air

Afin de déterminer l'influence de la température de calcination sur la surface spécifique et la porosité des catalyseurs, une étude par la méthode B.E.T-B.J.H est menée sur les supports calcinés à  $800^\circ\text{C}$ . Les figures 19A et 19B ainsi que le tableau 8 présentent les résultats obtenus. Au regard de la figure 19A, on constate que l'on peut décomposer l'isotherme par deux pics de Gauss, le premier centré à environ  $40 \text{ \AA}$  et le second sur  $90 \text{ \AA}$ . Cette répartition bimodale de la taille des pores a déjà été observée sur les catalyseurs calcinés à  $400^\circ\text{C}$ . Le tableau 8 nous montre que le dépôt de lanthane sur l'alumine entraîne une diminution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores. Cette même diminution avait pu être observée pour les supports calcinés à  $400^\circ\text{C}$ . Le tableau 8 nous indique également la création d'une

porosité pour l'échantillon contenant 5% de lanthane ce qui également avait été observé mais pour l'échantillon contenant 10% de lanthane calciné à 400°C. Les valeurs du volume poreux et les diamètres de pores décroissent quand le taux de lanthane augmente et cette évolution ne semble pas être affectée fortement par le changement de température de calcination.

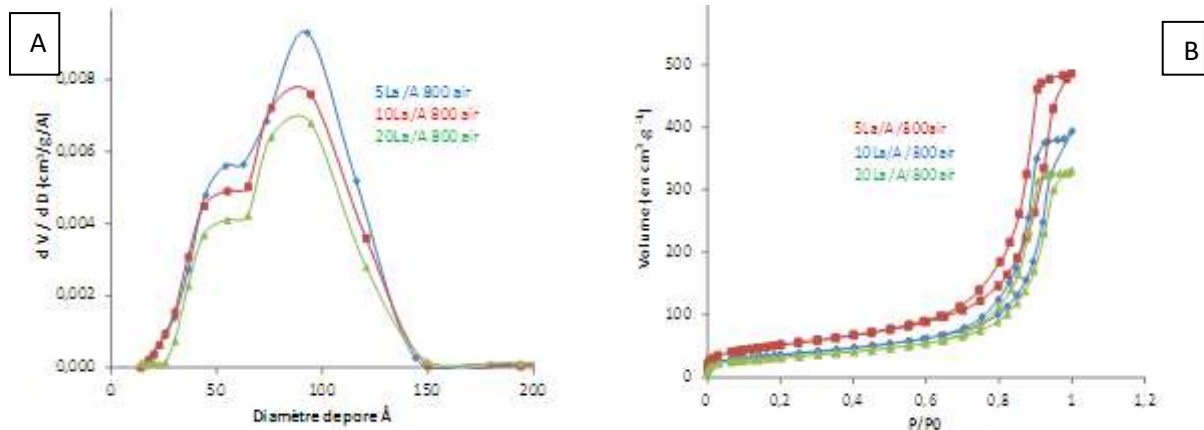


Figure 19: distribution de taille des pores (figure A) et isothermes (figure B) pour les catalyseurs calcinés à 800°C sous air

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{gAl}_2\text{O}_3^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ moyen (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	187	187	0,43	9,2
5La/A/800 air	178	197	0,39	9,2
10La/A/800 air	154	171	0,32	8,9
20La/A/800 air	113	141	0,27	8,2

Tableau 8: Evolution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores

La figure 20, vous présente les clichés obtenus par M.E.B et E.D.X pour les différents matériaux calcinés à 800°C ainsi que leurs analyses par élément. Par ailleurs, on n'observe pas de phénomène de frittage sur les clichés pris à 50  $\mu\text{m}$ . Les résultats par analyse E.D.X ont montré que les teneurs en La sont en accord avec les teneurs théoriques et proches de celles obtenues après calcination à 400°C. Or les échantillons proviennent du même lot de support séché. Ceci montre que la montée en température n'induit pas de perte de lanthane.

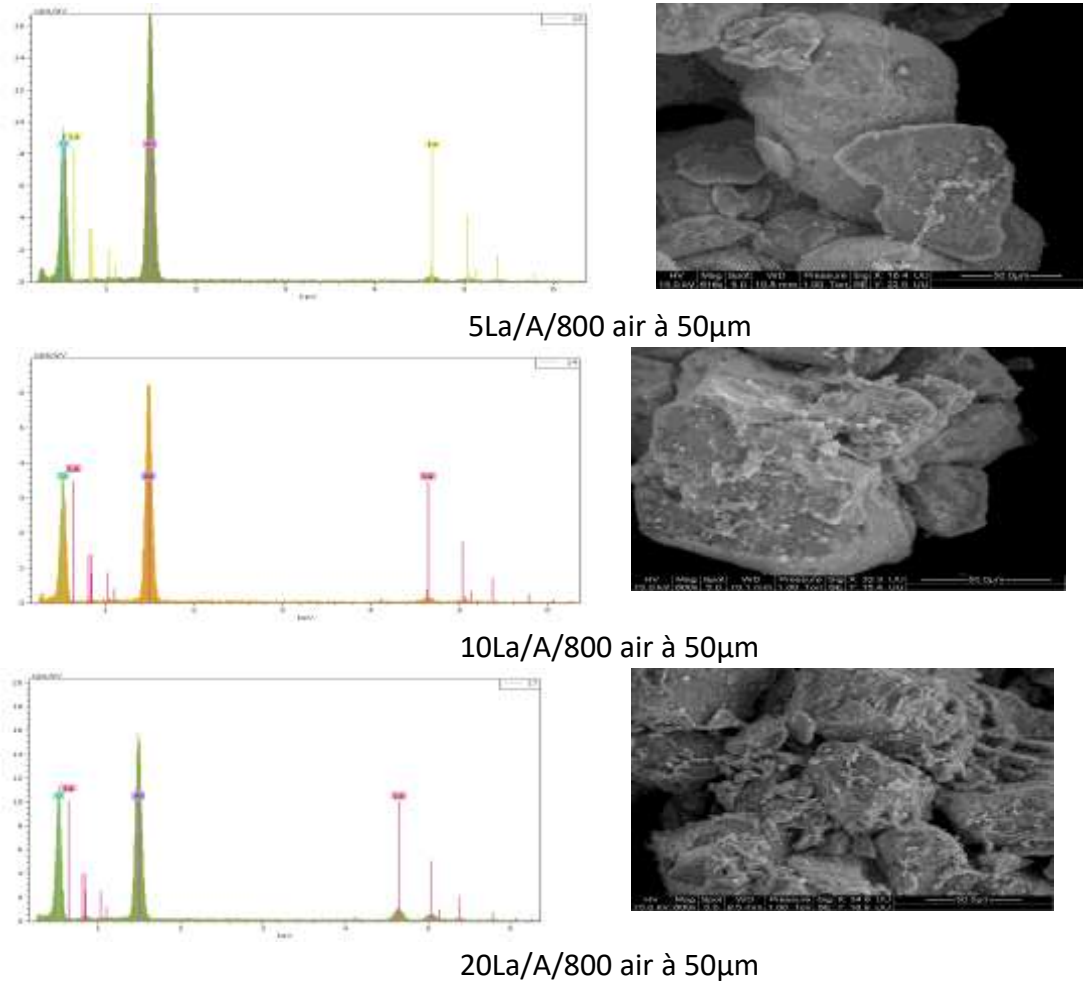


Figure 20: Etude MEB-EDX des solides xLa/A/800 air

La cartographie des éléments (figure 21) nous montre par ailleurs que le lanthane semble se déposer de façon homogène sur tous les grains d'alumine.

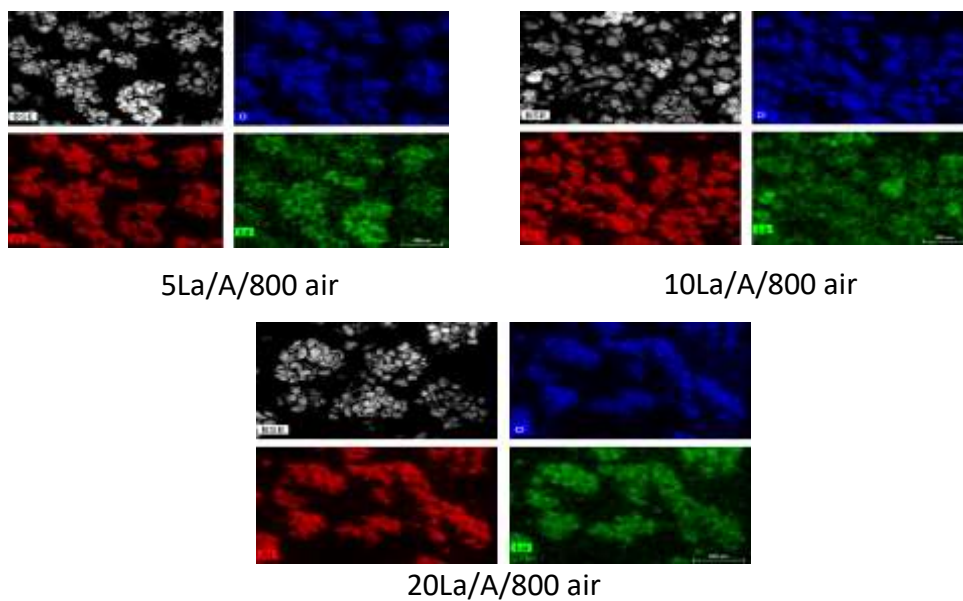


Figure 21: Cartographie des différents éléments pour les échantillons xLa/A/800 air

### II-1-2. Analyse DRX

Les diffractogrammes des solides calcinés à 800°C sous air sont rassemblés dans la figure 22.

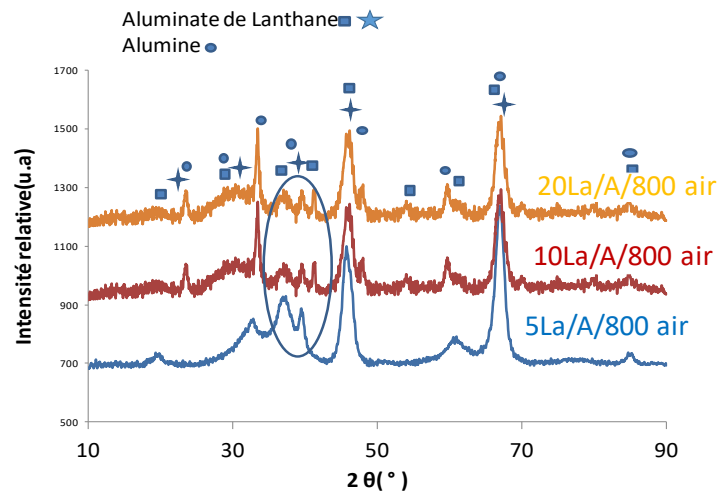


Figure 22: Diffractogrammes DRX pour les supports calcinés à 800°C sous air

On peut distinguer, comme pour les échantillons calcinés à 400°C, la présence de pics caractéristiques des aluminates de lanthane de la forme  $\text{LaAlO}_3$ . Les pics caractéristiques de la forme  $\text{La}_2\text{O}_3$  ne sont en revanche pas observés quelle que soit la teneur en lanthane.

### II-1-3. Spectroscopie Raman

La figure 23 présente la comparaison des spectres Raman des supports 10La/A calcinés sous air à 400 °C et à 800°C. On peut observer une raie principale située à 1069  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration élongation symétrique non dégénérée et plus particulièrement aux espèces carbonates.

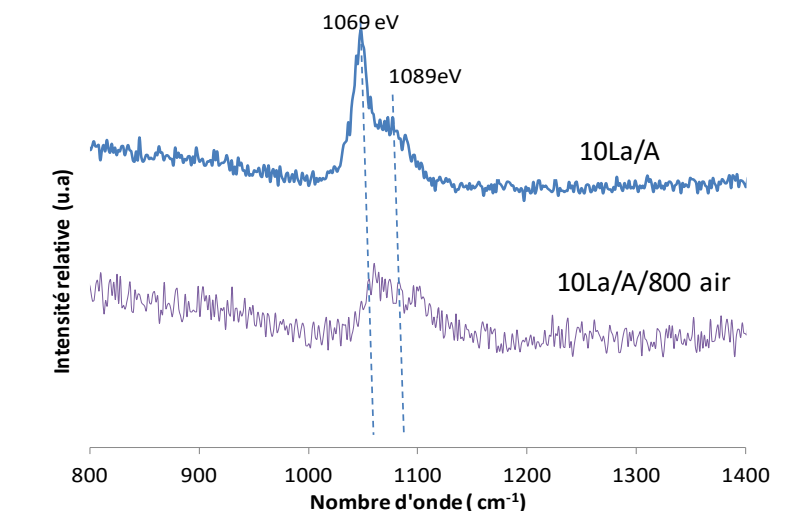
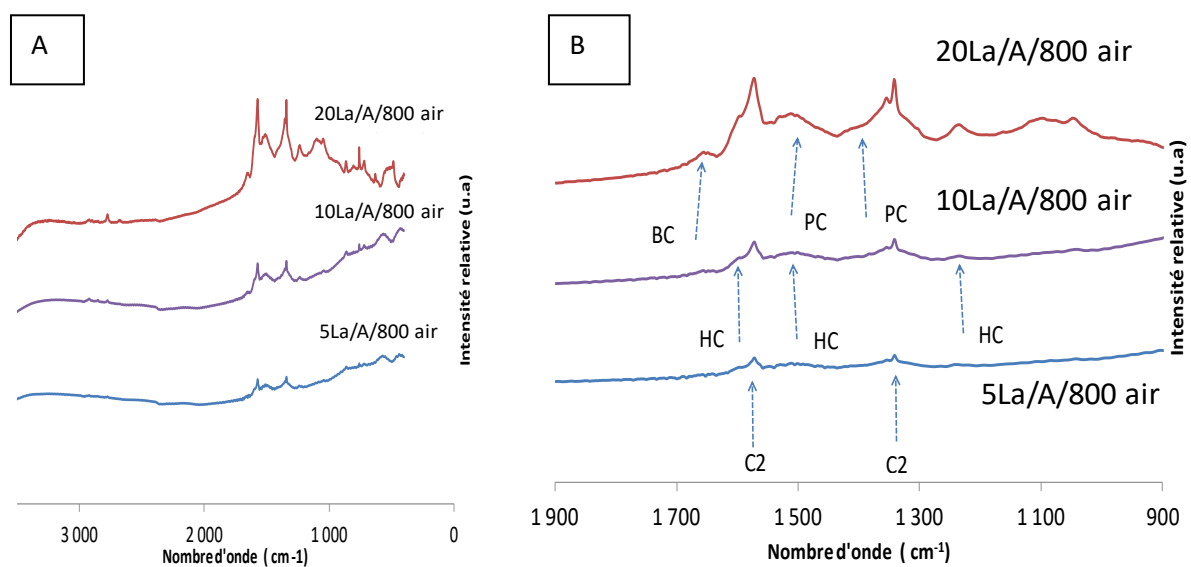


Figure 23: Influence de la température de calcination

La figure 23 montre que la calcination à 800°C semble réduire la quantité d'espèces carbonates présentes dans nos échantillons. Cette étude Raman a été complétée par une étude infrarouge pour étudier l'effet de la température de calcination sur la nature et la quantité de ces espèces carbonates.

#### II-1-4. Spectroscopie infrarouge

La figure 24 présente les spectres infrarouges des échantillons calcinés à 800°C sous air.



**Figure 24: FTIR des échantillons calcinés à 800°C sous air (figure A: 0- 3500  $\text{cm}^{-1}$ , figure B: 900-1900  $\text{cm}^{-1}$ )**

On peut remarquer en comparant les figures 12A et 24A que la quantité des espèces carbonate semble diminuer en globalité quand on augmente la température de 400°C à 800°C sous air. Par ailleurs quand on analyse la figure 24B, il semble que plus on augmente la quantité de lanthane sur l'échantillon, plus on voit apparaître des formes de carbonates différentes. Pour l'échantillon contenant le plus faible taux de lanthane, seule la forme C2 (carbonates bi dentées) semble être observée alors que la forme HC (la forme hydrogencarbonates) semble apparaitre pour l'échantillon contenant 10% de lanthane. Pour l'échantillon contenant 20% de lanthane, les différentes formes de carbonates observées pour une calcination de 400°C sont présentes.

II-1-5. Etude XPS

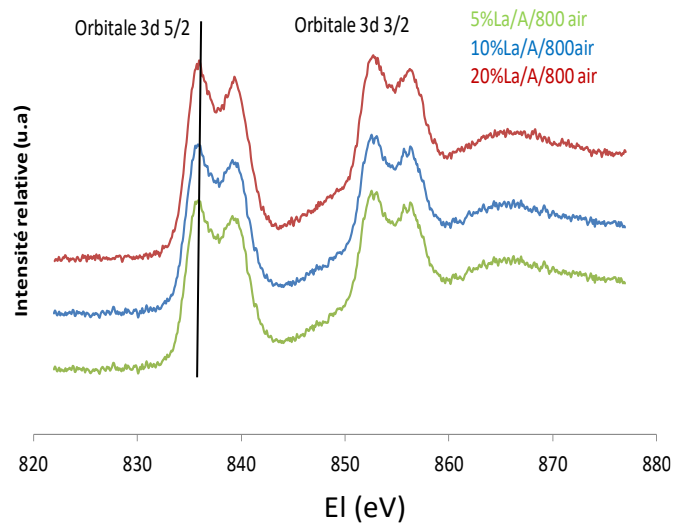


Figure 25: Spectre du La3d des solides calcinés à 800°C

Energies de liaison (eV)			
Catalyseurs	La3d5/2	O1s	C1s
5La/A/800 air	835,6	531,4	285,1
10La/A/800 air	835,9	531,3	285,2
20La/A/800 air	835,6	531,3	285,2

Tableau 9: Les énergies de liaison en eV pour les catalyseurs calciné à 800°C sous air

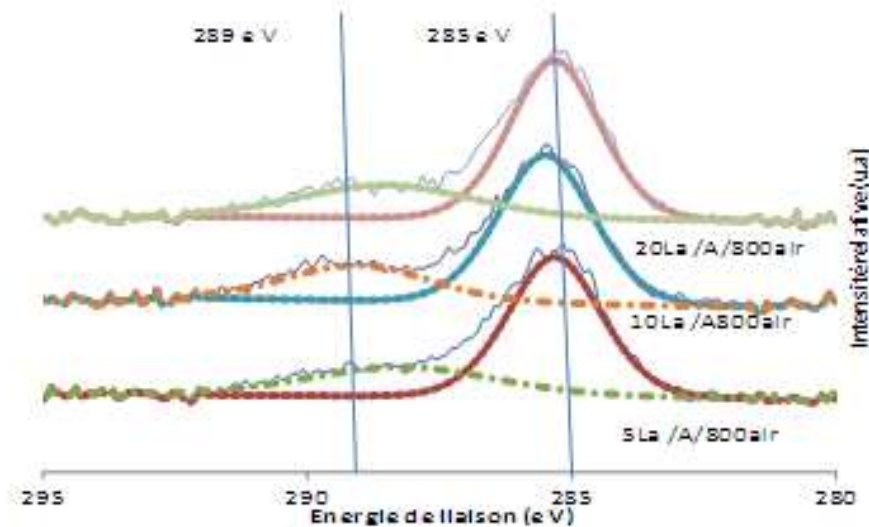
On observe que pour le niveau La3d, comme pour les matériaux calcinés à 400°C, les courbes sont décalées vers les hautes énergies par rapport à la valeur de référence de 835,1eV pour La<sup>3+</sup> (Figure 25, tableau 9). Cependant, le déplacement observé est plus important à 800°C qu’à 400°C. Il semble qu’il y ait plus d’interaction du lanthane avec l’alumine. Par ailleurs les spectres de l’orbitale 1s de l’oxygène sont tous centrés sur 531 eV et le rapport Al/O est égal à la valeur théorique obtenue pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,67 (tableau 10).

Pourcentage atomique (%)				
Catalyseurs	Lanthane	Carbonate 289eV	Carbonate /Carbone total	Al/O
5La/A/800 air	1,5	2,9	0,2	0,6
10La/A/800 air	3,1	4,8	0,3	0,6
20La/A/800 air	7,4	4,3	0,3	0,6

Tableau 10: Pourcentage atomique des différentes espèces (solides calcinés à 800°C sous air)



De plus, on peut constater (tableau 10), que le taux des espèces carbonate sur le support ne semble pas être influencé par la quantité de lanthane déposé. Nous avons déjà constaté la même tendance sur les matériaux calcinés à 400°C.



**Figure 26: Evolution de l'orbitale C1s (trait plein) pour les solides calcinés à 800°C sous air contribution à 285 eV ( -.-.- ) contribution à 289 eV ( - - - )**

Comme pour l'étude des échantillons calcinés à 400°C, nous avons calculé les rapports La/Al théoriques puis calculé ce même rapport en utilisant les intensités des signaux Al2p et des orbitales La3d obtenus en XPS (tableau 11).

catalyseur	nLa/nAl (XPS)	nLa/nAl théorique	(nLa/nAl)xps / (nLa/nAl)th.
5La/A/800 air	0,05	0,02	2,5
10La/A/800 air	0,10	0,04	2,5
20La/A/800 air	0,30	0,08	3,7

**Tableau 11: Comparaison de l'analyse de surface et de la composition théorique pour les catalyseurs calcinés à 800°C sous air**

La figure 27 présente la comparaison des résultats obtenus pour les calcinations à 400°C et à 800°C sous air.

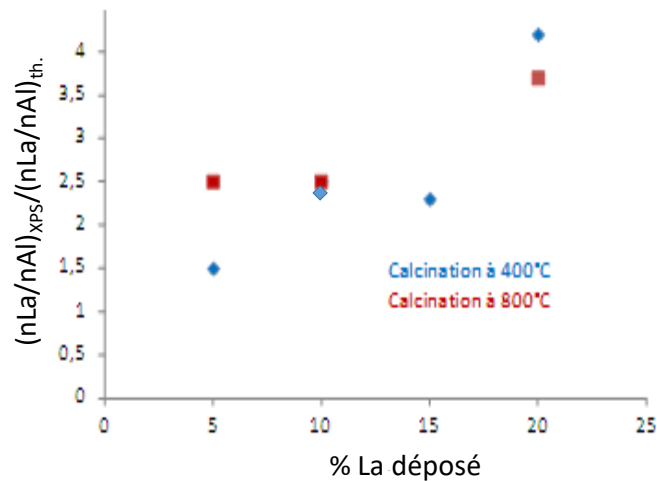


Figure 27: Comparaison du rapport  $(nLa/nAl)_{XPS}/(nLa/nAl)_{th.}$  en fonction de la température de calcination

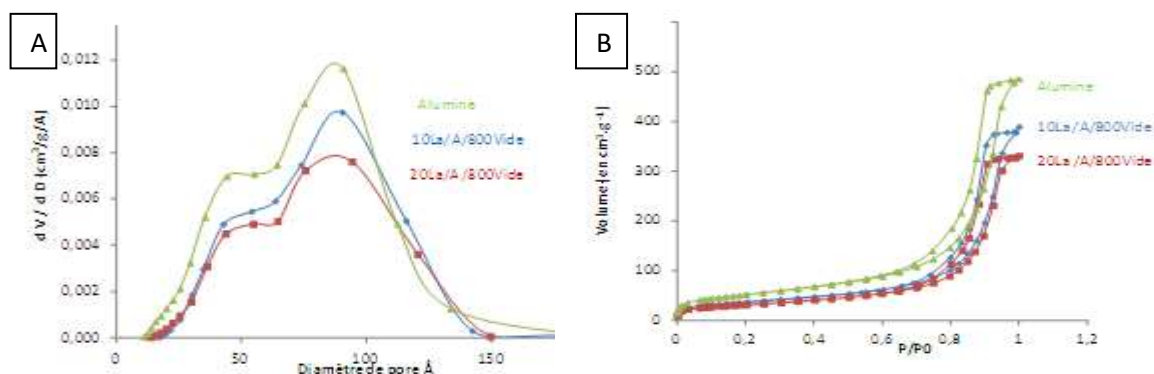
On peut constater que le rapport  $(nLa/nAl)_{XPS}/(nLa/nAl)_{th.}$  obtenu pour le support 5La/A/800 air est supérieur à celui obtenu pour le catalyseur calciné à 400°C. Pour des pourcentages en lanthane supérieurs à 5% la tendance semble s'inverser. Le rapport obtenu pour les solides calcinés à 800°C évolue entre 2,5 et 3,7 tandis que pour les échantillons calcinés à 400°C il évolue entre 1,5 et 4,2. Les résultats sont en accord avec la plus forte interaction du lanthane avec l'alumine observée pour une calcination à 800°C pour la teneur de 20% de La. Néanmoins l'écart observé entre les deux températures de calcination reste relativement modéré.

## 2-2. Influence du traitement de calcination

Dans un second temps, nous avons réalisé une calcination des solides à 800°C sous vide afin de déterminer si la nature du gaz vecteur pouvait influencer la nature des phases et plus particulièrement la quantité de carbonates. Nous noterons **xLa/A/800 vide** les matériaux à base de lanthane seul déposé sur l'alumine après traitements thermiques (maturation, séchage et calcination à 800 °C sous vide). x représente le pourcentage massique de lanthane introduit : x = 10 ou 20 %. Il est par ailleurs également important de rappeler que les échantillons proviennent d'un même lot d'alumine imprégnée de lanthane.

### II-2-1. Analyse structurale des catalyseurs calcinés à 800°C sous vide

Les figures 28 A et B ainsi que le tableau 12 présentent les résultats obtenus par la méthode BET et BJH.



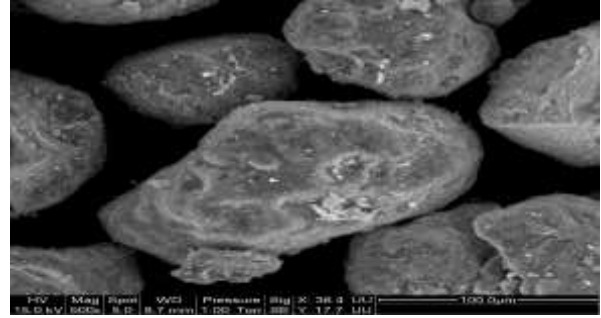
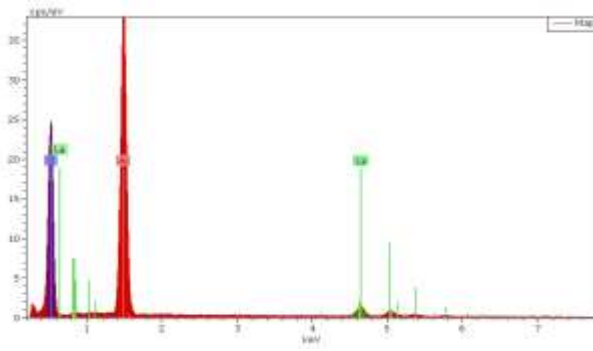
**Figure 28: Distribution de taille des pores (méthode BJH) isothermes (méthode BET) pour les catalyseurs calcinés à 800°C sous vide**

	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g$ d' $Al_2O_3^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Dp moyen (nm)
$Al_2O_3$	187	187	0,48	9,2
10La/A/800vide	132	155	0,31	8,8
20La/A/800vide	113	141	0,27	8,3

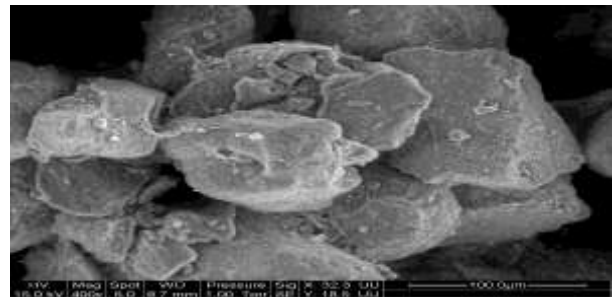
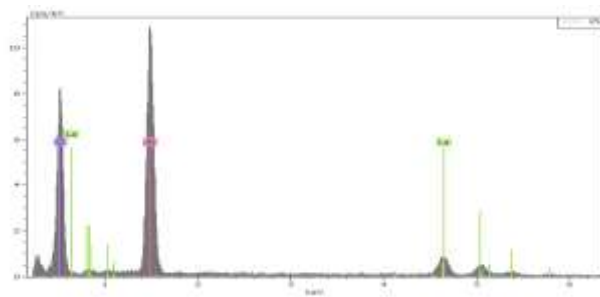
**Tableau 12 : Evolution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores des solides calcinés à 800°C sous vide**

La calcination à 800°C sous vide ne semble pas avoir d'effet notable sur l'allure des isothermes obtenues, comme le montre la figure 28A (comparaison figure 1 et figure 19). On observe par contre une forte diminution de la surface spécifique. On observe en effet une perte d'environ 40 % de la surface spécifique pour l'échantillon contenant 10 % de lanthane, par rapport à la calcination à 400°C, ainsi qu'une perte de 30 % toujours pour le même échantillon par rapport à la calcination à 800°C sous air. Il y a en revanche peu d'effet de la nature du gaz et de la température pour une teneur de 20% en lanthane. Les valeurs du volume poreux et du diamètre des pores suivent une évolution similaire à celle observée précédemment.

Les figures ci-contre présentent les clichés obtenus par M.E.B-E.D.X pour les différents solides calcinés à 800°C sous vide ainsi que leur analyse par élément.



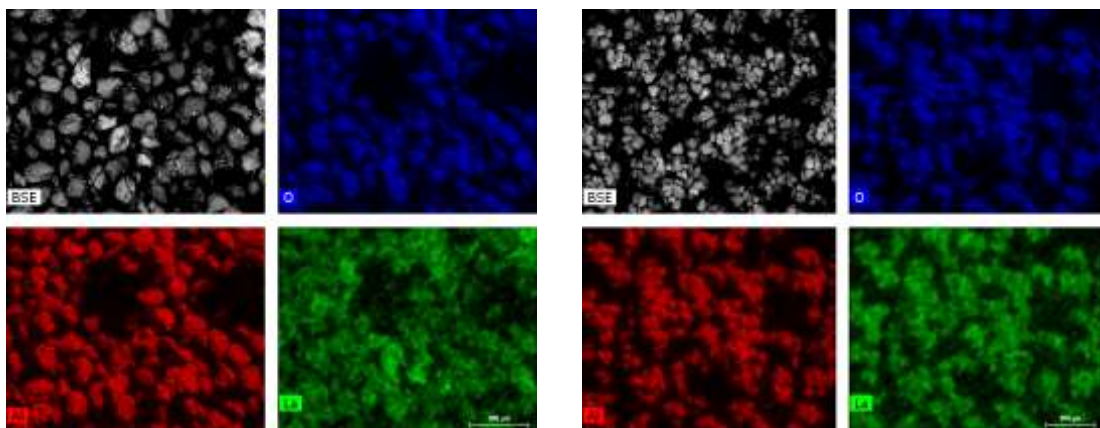
10La/A/800 vide à 100 µm



20La/A/800 vide à 100 µm

**Figure 29: Etude MEB-EDX des solides xLa/A/800 vide**

La cartographie des éléments oxygène, lanthane et aluminium présentée par la figure 30, nous laisse constater l'homogénéité générale du dépôt de lanthane sur l'alumine (figure verte). En effet nous n'observons pas de répartition disparate du lanthane sur l'alumine mais bien une répartition qui semble régulière sur les différents grains comme pour les catalyseurs calcinés à 400°C ou à 800°C sous air.



10La/A/800 vide

20La/A/800 vide

**Figure 30: Cartographie des différents éléments pour les solides xLa/A/800 vide**

On peut constater dans le tableau 13, en tenant compte de l'erreur relative, que les teneurs en lanthane fournies par le MEB sont en adéquation avec les valeurs théoriques. Il n'y a donc pas de perte de lanthane lors de calcination à 800°C sous vide. Par ailleurs, comme pour les matériaux précédemment étudiés, on n'observe aucun frittage sur les grains.

La (%) théorique	O (%)	Al (%)	La (%)
10	45,5	40,76	13,7
20	44,87	35,41	19,7

Tableau 13: Analyse EDX Résultats obtenus par MEB à différents endroits des échantillons calcinés à 800°C sous vide

### II-2-2. Etude DRX

Les diffractogrammes obtenus pour les solides calcinés à 800°C sous vide sont similaires à ceux déjà observés (figure 31, figure 22 et figure 9). Le lanthane reste amorphe, la présence d'espèce  $La_2O_3$  n'est toujours pas mise en évidence. Il semble que la présence d'aluminate de lanthane soit encore observée.

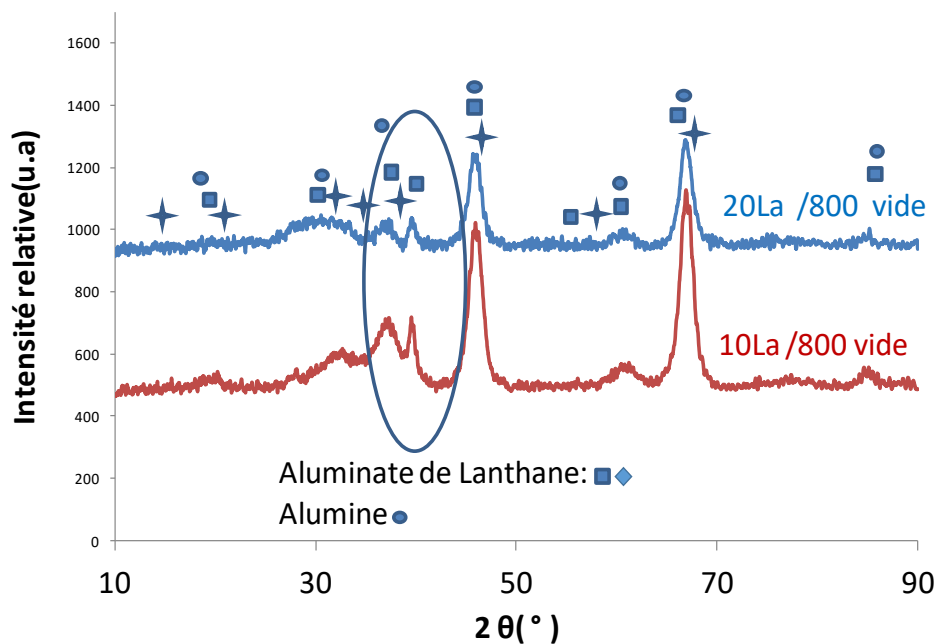
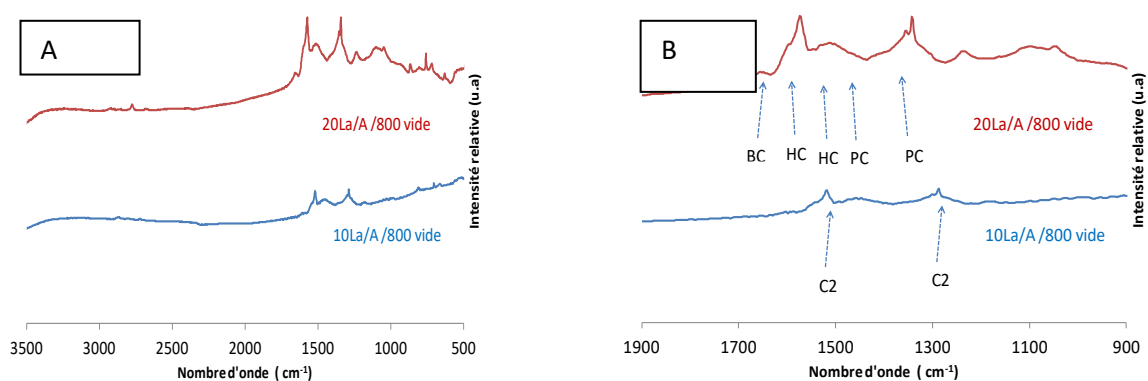


Figure 31: Diffractogrammes DRX des supports calcinés à 800°C sous vide

### II-2-3. Spectroscopie infrarouge



**Figure 32: FTIR des échantillons calcinés à 800°C sous vide  
(figure A: 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , figure B: 900-1900  $\text{cm}^{-1}$ )**

Si on regarde la figure 32 A, on peut remarquer que la quantité de carbonate augmente avec le taux de lanthane déposé. Par ailleurs au regard de la figure 32B, on peut remarquer que plus on augmente la quantité de lanthane sur l'échantillon, plus on voit apparaître des formes de carbonates différentes comme pour les échantillons calcinés à 800°C sous air. De la même façon, on observe l'apparition de la forme HC (la forme hydrogénocarbonates) pour l'échantillon contenant 20% de lanthane. La nature du gaz employé lors de la calcination à 800°C ne semble pas avoir une grande influence sur la nature et la quantité des espèces carbonates présentes sur les solides.

### II-2-4. Etude XPS

Le tableau 14 résume les énergies de liaisons obtenues pour les orbitales 3d du lanthane, 1s de l'oxygène et 2p de l'aluminium pour les différents échantillons calcinés à 800°C sous vide.

Energies de liaison (eV)			
Catalyseurs	La3d5/2	O1s	C1s
10La/A/800 vide	835,8	531,3	285,4
20La/A/800 vide	835,7	531,3	285,3

**Tableau 14: Les énergies de liaison en eV pour les catalyseurs calciné à 800°C sous vide**

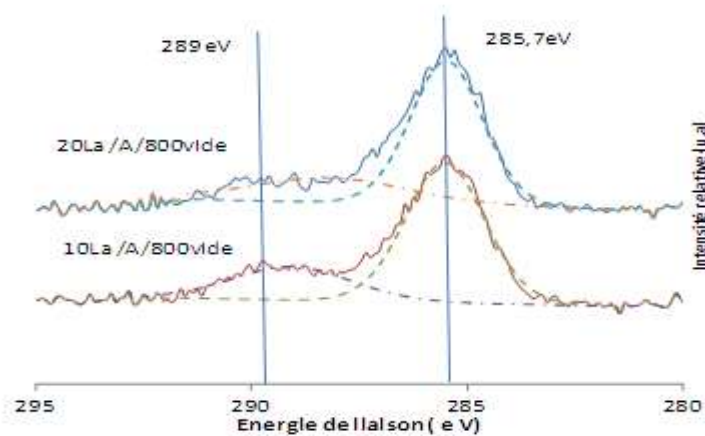
On peut observer, comme pour tous les autres échantillons préparés, que les énergies de liaison de l'orbitale 1s de l'oxygène sont centrées, comme on peut s'y attendre sur 531,3 eV pour tous les échantillons. Si on compare l'énergie de liaison  $E(\text{La}3d5/2)$  à la valeur de 835,1 eV qui

caractérise la forme  $\text{La}^{3+}$ , on observe encore, comme pour les catalyseurs calcinés sous air, un déplacement chimique positif des énergies de liaisons vers les hautes énergies. Le déplacement chimique est voisin de celui observé pour une calcination à 800°C sous air (tableau 9 et 14). Par ailleurs on peut noter que le rapport Al/O reste stable à 0,5, valeur voisine de celle précédemment observée pour une calcination sous air (tableau 15). Il semble que l'alumine ne soit donc pas recouverte complètement par le lanthane.

Pourcentage atomique (%)				
Catalyseurs	Lanthane	Carbonate 289eV	Carbonate /Carbone Total	Al/O
10La/A/800vide	2,7	3,8	0,2	0,5
20La/A/800vide	7,5	4,3	0,2	0,5

**Tableau 15: Pourcentage atomique des différentes espèces (800°C calcinés sous vide)**

Si on regarde le tableau 15 et la figure 33, on note que les carbonates apparaissent en assez faible quantité par rapport au carbone total détecté en XPS. Par ailleurs, il est intéressant de constater que le rapport atomique (Carbonate/Carbone total) n'évolue pas en fonction du taux de lanthane déposé. Le changement de traitement gazeux lors de la calcination ne semble pas avoir de conséquence sur la quantité des espèces carbonates présentes en surface (tableaux 10 et 15). En effet, le pourcentage atomique obtenu pour les carbonates est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour la calcination à 800°C sous air.



**Figure 33: Evolution de l'orbitale C1s (trait plein) pour les solides calcinés à 800°C sous vide contribution à 285eV ( -.-.- ) contribution à 289 eV ( - - - - )**

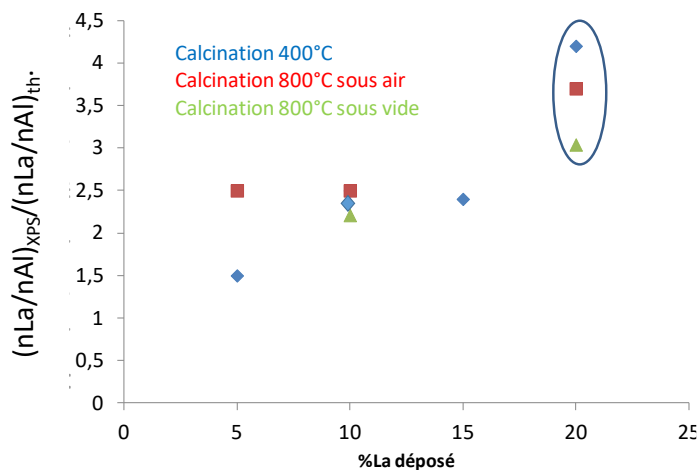
catalyseur	nLa/nAl (XPS)	nLa/nAl théorique	(nLa/nAl) <sub>xps</sub> / (nLa/nAl) <sub>th.</sub>
10La/A/800 vide	0,09	0,04	2,2
20La/A/800 vide	0,28	0,08	3,0

**Tableau 16: Comparaison de l'analyse de surface et de la composition théorique pour les catalyseurs calcinés à 800°C sous vide**

Quand on regarde le tableau 16, on observe toujours que le rapport atomique La/Al obtenu à partir des signaux XPS est supérieur au rapport théorique. Quant au rapport  $(La/Al)_{XPS}/(La/Al)_{bulk}$ , que l'on retrouve dans la dernière colonne du tableau 16, il semble légèrement inférieur à ceux déjà calculé pour les calcination à 400°C et à 800°C sous air.

### II-3. Conclusion

Une augmentation de la température de calcination à 800°C sous air ou sous vide n'a pas permis d'obtenir une phase d'oxyde de lanthane cristallisée. Elle ne permet pas également de diminuer de façon significative le taux de carbonates en bulk et en surface (Infrarouge et XPS). L'effet reste très modéré sur la présence des carbonates. Les effets majeurs d'une augmentation de la température sont une diminution notable de la surface spécifique et un effet sur la dispersion du lanthane. La figure 34 regroupe les valeurs du rapport  $(nLa/nAl)_{XPS}/(nLa/nAl)_{th}$  calculées en fonction du taux de lanthane pour les trois conditions de calcination utilisées.



**Figure 34: Evolution en fonction du taux de Lanthane du rapport  $(nLa/nAl)_{xps} / (nLa/nAl)_{th}$ .**



Au regard de la figure 34, on peut remarquer que les paramètres de calcination influencent fortement le dépôt de lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) sur l'alumine surtout pour les échantillons à fortes teneurs de lanthane. On peut observer que, pour les échantillons calcinés à  $400^\circ\text{C}$ , le rapport ne cesse de croître avec la quantité de lanthane (entre 1,5 et 4,2). Il stagne à 2,5 pour les faibles valeurs de lanthane pour la calcination à  $800^\circ\text{C}$  sous air et sous vide. Par contre pour les fortes teneurs, le lanthane semble apparaître trois à quatre fois plus en surface que théoriquement prévu.

### III. Analyse LEIS des matériaux calcinés à $400^\circ\text{C}$

Nous avons réalisé une étude d'extrême surface de nos échantillons par LEIS. En effet la rétrodiffusion d'ions lents (LEIS) est une technique d'analyse élémentaire de la surface extrême, c'est-à-dire avec une résolution en profondeur de l'ordre de la couche atomique, donc inférieur à un nanomètre. Pour cette étude, nous avons synthétisé deux solides supplémentaires à plus faible teneur en lanthane déposé sur alumine (1 et 2,5%) afin de mieux estimer le recouvrement du support. L'analyse XPS, qui sonde sur une profondeur inférieure à 10 nm, nous a permis d'obtenir des informations de quantification (concentration atomique...) mais également qualitatif (environnement chimique...) des éléments dans une vingtaine de couches atomiques. L'analyse LEIS est un précieux outil pour définir la composition de la surface des échantillons. Cette analyse a été effectuée en utilisant un faisceau primaire d'ions  $^4\text{He}^+$  à 3keV. A partir d'ions primaires de masse égale à 4, on peut détecter tous les éléments de masse supérieure à 4, dont les éléments légers qui peuvent être présents en surface sous forme de contaminant et (ou) impuretés. Il est à noter que tous les échantillons ont été préalablement traités par une source plasma d'oxygène atomique qui réagit avec le carbone de contamination. Etant une technique destructive puisqu'il y a interaction entre les ions et la matière, l'analyse LEIS des différents matériaux a été faite dans les mêmes conditions opératoires. Les échantillons ont reçu une même dose ionique totale envoyée de  $2,3 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup> durant les caractérisations. Les spectres de la figure 35 présentent les résultats obtenus pour les solides calcinés à  $400^\circ\text{C}$ . On observe trois pics distribués en fonction de leur masse : vers 2600 eV pour le lanthane, vers 1700 eV pour l'aluminium et vers 1200 eV pour l'oxygène. Attention, il est important de préciser que le carbone peut être détecté par cette technique d'analyse (car sa masse est bien supérieure à 4) mais son facteur de sensibilité est très faible. Si le carbone est en très faible quantité, son signal passe sous

de seuil de détection de la technique, il ne sera pas détecté. La figure 35 présente la distribution en masse des différents éléments, des plus basses énergies vers les plus élevées, pour les échantillons xLa/A calcinés à 400°C.

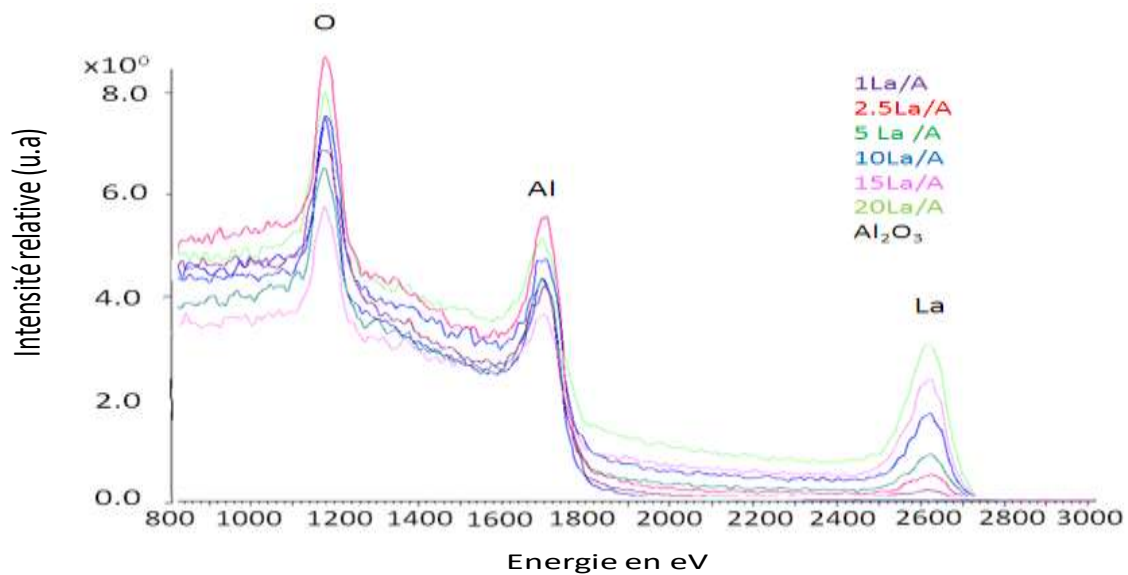


Figure 35: Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  à 3keV) des échantillons x La/A calcinés à 400°C

La première constatation très importante que l'on peut faire pour tous les échantillons allant de 1% à 20% de Lanthane, est que nous arrivons toujours à détecter l'aluminium. Quelle que soit la quantité de La déposé, le pic de surface de l'aluminium est détecté. Ceci indique que le dépôt à base de La ne permet pas de recouvrir complètement la surface de l'alumine.

Si on analyse maintenant le rapport des aires brutes des signaux LEIS Al/O (figure 36), en prenant le rapport des aires brutes Al/O de  $1,80 \pm 0,06$  dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme valeur de référence, on constate que ce rapport diminue suivant la teneur en La jusqu'à  $1,32 \pm 0,02$  pour la plus haute valeur de lanthane déposé. On peut ainsi voir apparaître deux domaines sur le graphe : un premier où le rapport des aires brutes Al/O semble très légèrement diminuer correspondant à des pourcentages de lanthane allant de 1 à 15% et un second domaine où l'on peut constater une baisse plus importante de ce même rapport pour la plus haute valeur de Lanthane déposé. Par ailleurs, si on se réfère aux études XPS déjà présentées sur les échantillons calcinés à 400°C, on constate que le rapport Al/O en XPS est relativement constant. Ceci tend à confirmer que la surface de l'alumine n'est pas recouverte entièrement par du lanthane. Ceci tend à montrer que le taux de recouvrement en La reste relativement faible, même à une teneur élevée de 20% massique.

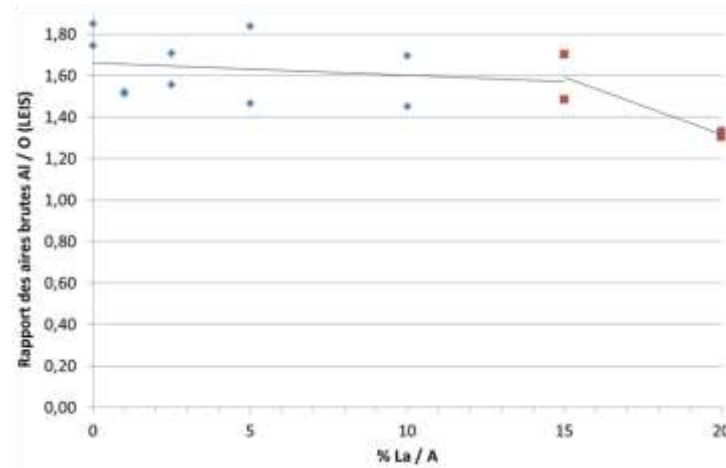


Figure 36: Evolution du rapport des aires brutes Al/O en fonction du taux de lanthane déposé pour les catalyseurs calcinés à 400°C

La figure 37 montre une croissance régulière du pic de surface de lanthane en fonction du taux de lanthane déposé, indiquant que le taux de couverture en lanthane augmente avec la quantité déposée.

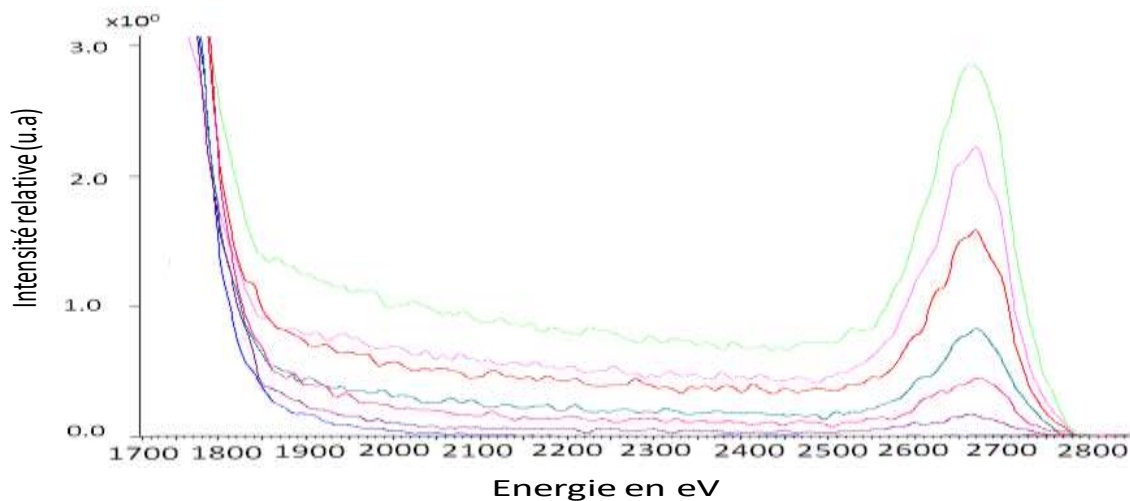


Figure 37: Agrandissement des spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$  à 3keV) dans le domaine [1700-2850 eV] des échantillons  $x\text{La}/\text{A}$  calcinés à 400°C

En observant l'évolution du rapport des aires brutes La/Al (figure 38) en fonction de la quantité de La déposée, on peut penser que le lanthane se dépose de façon régulière sous forme de

monocouche à la surface de l'alumine jusqu'à une teneur de l'ordre de 10% à 15 % de lanthane. On peut en effet observer une évolution linéaire du rapport La/Al jusqu'à 10% de lanthane déposé. Ensuite, il semble que, pour les échantillons contenant 15 et 20% de lanthane, le taux de recouvrement en La reste constant, aux incertitudes près estimées entre 10 et 20%.

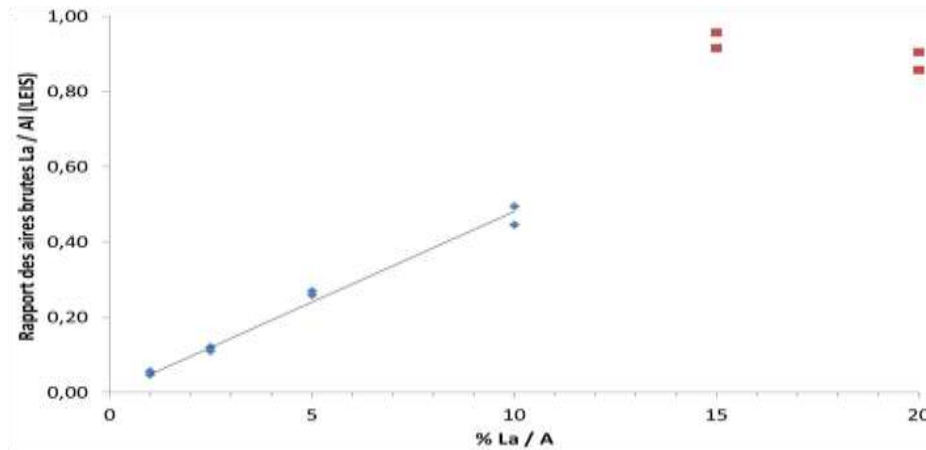


Figure 38: Evolution du rapport des aires brutes La/Al (LEIS) en fonction du taux de lanthane

On peut en regardant la figure 38, toujours envisager de classer nos échantillons en deux domaines en fonction de la quantité de lanthane déposé, le premier domaine correspondant à une augmentation linéaire du taux de recouvrement et le second à une certaine stabilité.

On peut calculer un taux de recouvrement  $\theta$  en Lanthane [13] [14], comme *Hercules et coll.* avec le molybdène sur l'alumine, en comparant le rapport Al/O des catalyseurs avec celui de l'alumine.

$$\theta = 1 - \left( \frac{\left(\frac{Al}{O}\right)_{catalyseur}}{\left(\frac{Al}{O}\right)_{Alumine}} \right)$$

La figure 39 représente l'évolution du taux de recouvrement en fonction du taux de lanthane déposé. Cette méthode permet d'estimer un taux de recouvrement de l'ordre de 15% pour les basses teneurs entre 1 et 15% de Lanthane, qui varie peu et qui augmente jusqu'à 25% pour la plus haute teneur à 20%.

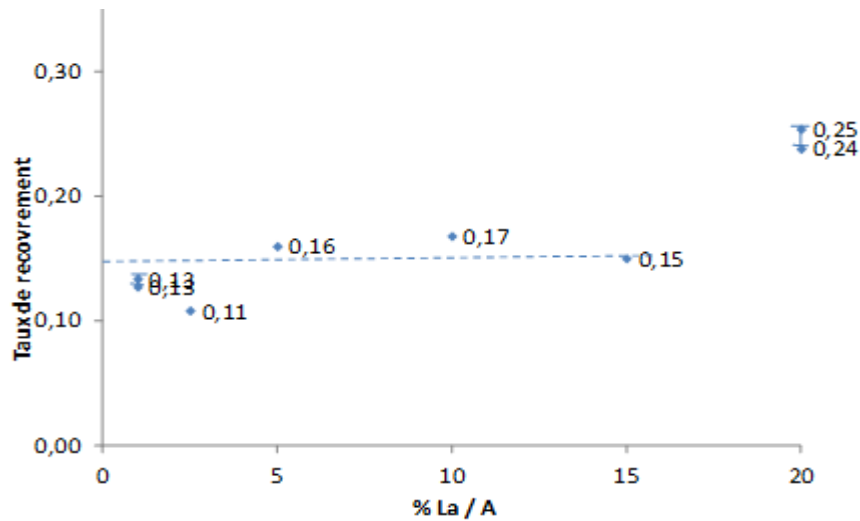


Figure 39: Evolution du taux de recouvrement en fonction du taux de Lanthane déposé

Il est à noter que si l'on considère la structure  $\text{La}_2\text{O}_3$ , on estime, par calcul, à 15% le taux de recouvrement correspondant à la monocouche.

L'ensemble de ces explications tend à montrer un changement du mode de croissance, modélisé par le schéma figure 40. En effet, toutes ces conclusions nous ont amené à pouvoir envisager, comme le montre la figure 40, une possible représentation du taux de recouvrement et de l'épaisseur de lanthane sur les catalyseurs calcinés 400°C.

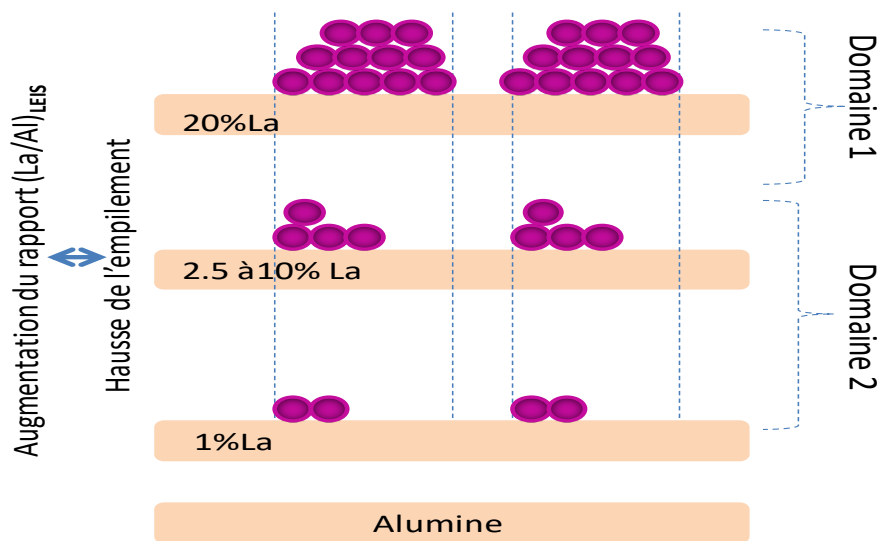


Figure 40: Représentation du taux de recouvrement pour les solides calcinés à 400°C (une sphère violette correspond à 2% de recouvrement)

## IV. Discussion et conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des résultats de caractérisation obtenus pour les supports modifiés à base de différents taux de lanthane déposés sur l'alumine. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la teneur massique en La. Puis, nous avons étudié l'influence de la température de calcination (400°C et 800°C), et de la méthode de calcination utilisée (sous vide ou sous air).

L'étude des solides calcinés a révélé la présence d'une espèce de type aluminate de lanthane  $\text{LaAlO}_3$  pour les 2 températures de calcination utilisées (400 et 800°C). La phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  n'est pas mise en évidence par DRX même à 800°C. Nos résultats ont montré que plus la teneur en lanthane est faible et plus l'interaction du lanthane avec l'alumine semble être importante (DRX et XPS). Nos observations sont en accord avec les résultats de O. Masakuni *et coll.* [15] qui ont étudié l'influence des terres rares sur l'alumine et ont mis en évidence l'action des ions  $\text{La}^{3+}$  avec le support. Un changement de stabilité thermique de l'alumine gamma est observé et expliqué par l'intrusion des ions  $\text{La}^{3+}$  dans la structure de celle-ci. Les terres rares de valence +3 peuvent occuper à la fois les trous dans le cristal en formant une structure cristalline de type  $\text{LaAlO}_3$  mais également former une couche à la surface, ce qui permet d'inhiber le frittage de l'alumine. Par ailleurs Alphonse *et coll.* [16] observent une création de porosité lors de l'introduction de lanthane dans la boehmite pour synthétiser une alumine de transition. La formation d'une espèce  $\text{LaAlO}_3$  a également été reportée dans l'étude de Yamamoto *et coll.* sur des échantillons contenant un excès de lanthane [17]. La formation de  $\text{LaAlO}_3$  ne semble pas améliorer la stabilité thermique de l'alumine. Cette observation a également été rapportée par Beguin *et coll.* [18] lors de la formation d'une espèce du type  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Il est par ailleurs reporté que cette espèce pérovskite de lanthane peut migrer vers la surface.

Une étude spectroscopique menée en combinant les données XPS et LEIS nous a permis d'aboutir à une meilleure compréhension des modes de croissance et de la morphologie du dépôt de lanthane sur alumine (figure 40) pour les supports calcinés à 400°C. L'analyse XPS montre que le lanthane est sous forme  $\text{La}^{3+}$  et que l'enrichissement de la surface en La est proportionnel à la quantité de lanthane déposé (excepté pour le 15%). Nous avons montré au paragraphe III que le lanthane ne se dépose pas en couche régulière mais en îlots plus ou moins réguliers. Les matériaux calcinés à 400°C voient leur profil de lanthane surfacique évoluer de

façon assez régulière : peu de lanthane en surface pour les faibles teneurs en lanthane (5 à 10%) et des ilots de La pour les fortes teneurs (15 et 20 %).

Nous avons par ailleurs montré qu'une augmentation de la température de calcination ne semble pas avoir d'effet sur la nature des espèces présentes. L'effet principal d'une augmentation de température est une diminution de la dispersion du lanthane en surface pour les hautes teneurs en La (figure 34). On constate en effet qu'il y a plus de lanthane en surface pour les faibles teneurs en La lorsque les supports modifiés sont calcinés à 800°C. Cette tendance s'inverse par contre pour les fortes teneurs. Cette observation semble montrer que l'interaction du lanthane avec l'alumine est favorisée à plus basse température (400°C) pour les petites teneurs en lanthane. Pour les fortes teneurs l'interaction est plus importante à 800°C. Les résultats montrent que même pour les fortes teneurs en lanthane (15 et 20%), l'alumine n'est pas entièrement recouverte.

Par ailleurs la présence d'espèces carbonates a également été mise en évidence par différents résultats de caractérisation (IR, Raman, XPS). Une augmentation de la température de calcination de 400°C à 800°C sous air ou sous vide n'a pas induit une diminution significative de la quantité d'espèces carbonates en bulk et en surface du matériau. L'effet de la température et de la nature du gaz reste très modéré sur la présence des carbonates. La présence de carbonates en présence de lanthane est reportée dans la littérature. En effet, de nombreuses études portent sur la réactivité du lanthane et plus particulièrement de l'oxyde lanthane avec l'air. Il a été reporté que la réaction de l'oxyde de lanthane avec l'air peut conduire à la formation de phases de formulation du type  $\text{La}_2(\text{OH})_{6-2x}(\text{CO}_3)_x$ . Vidall *et Coll.* [19] ont proposé un schéma réactionnel (figure 41) résumant les différentes étapes de formation de cette phase partiellement carbonatée.

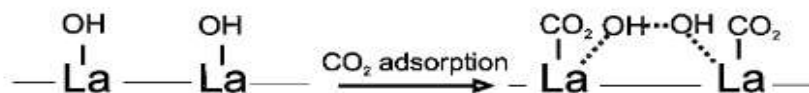
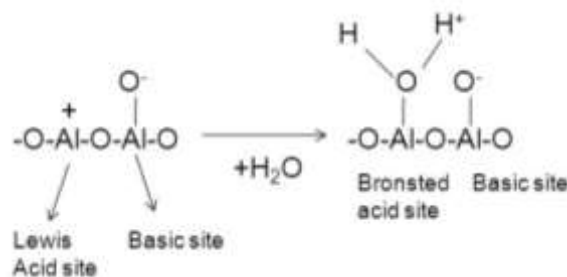


Figure 41 : Modèle proposé par Vidall *et coll.* [19] pour les interactions avec CO<sub>2</sub>

Les auteurs montrent par ailleurs que la surface de l'oxyde de lanthane réagit de façon quasi immédiate avec la vapeur d'eau de l'air, en incorporant des groupements OH, pour donner une phase de composition  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Ces groupements carbonates qui arrivent ensuite au voisinage de

la surface du réactif, généralement sous forme hydroxyde, vont pouvoir s'adsorber pour saturer totalement les cations  $\text{La}^{3+}$ . L'adsorption des espèces carbonates est nettement moins rapide que les phénomènes d'hydratation et engendre un phénomène de basculement ou un rapprochement des groupements OH. Selon Bernal *et coll.* [20] [21], cette structure n'est pas visible par diffraction des rayons X, et est caractéristique d'un oxyde de lanthane vieilli sous air. Ainsi la remise au contact de l'air des solides modifiés calcinés sous vide ne permet pas d'observer une diminution de la quantité des espèces carbonates, comme espérée au départ. Néanmoins il est à noter que la quantité de carbonates reste faible et varie peu pour les différentes conditions de synthèse utilisées.

On peut également s'interroger sur l'évolution de l'acidité de la surface de nos supports. Dans son article, Garbarino *et coll.* [22] en étudiant la conversion de l'éthanol par des supports constitués d'alumine imprégné de lanthane, observe que le dépôt de lanthane modifie les propriétés acido-basiques de l'alumine. En effet, il constate que lorsque la couche de lanthane est proche de la monocouche, on observe certes une diminution de la surface spécifique mais également une perte totale des propriétés acide de la surface de l'alumine. Les sites de Lewis les plus forts disparaissent les premiers laissant des sites moyens et faibles.



En résumé, les échantillons sont constitués d'un mélange de différentes structures de lanthane (oxydes, aluminates et carbonates) et d'espèces carbonates faiblement ou plus fortement liées au support. Cependant même si la couche de lanthane en surface progresse de façon régulière, le recouvrement n'est pas total puisque le signal de l'alumine est toujours détecté en analyse LEIS. Jusqu'à 10% de lanthane, le recouvrement de la surface par le lanthane se fait de façon régulière en monocouche mais à partir d'une teneur de 10% de lanthane, le lanthane forme des empilements.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude du dépôt de cobalt (10%) sur les supports modifiés à base de lanthane calcinés à 800°C sous air ou sous vide.



## Références

- [1] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol, *Technique de l'ingénieur* (2015), 1050.
- [2] C. Lesaint, w. Glomm, O. Borg, S. Eri, E. Rytter et G. Oye, *Appl. Catal. A : Gen* 351(2008), 131-135.
- [3] E. Godichon, J. Auffrédic et D. Louër, *Solid State Ionics* 93 (1996), 51-64.
- [4] B. Ivanov-Emin et Y. Medvedev, *Russian J.Inorg.Chem* 300 (1990) 300-325.
- [5] N. Alves, W. Ferraz et L. Faria, *Radiation Measurements* 71(2014), 90-94.
- [6] S. Behera, P. Sahu, S. Pratihari et S. Bhattacharyya, *Mat. Letter* 58 (2004), 3710–3715.
- [7] S. Li, B. Bergman et Z. Zhao, *Mat. Chemi. Phys* 132(2012), 309-315.
- [8] A. He, F. Zhou, F. Ye, Y. Zhang, X. He, X. Zhang, w. Guo, X. Zhao, Y. Sun et M. Huang, *Journal of spectroscopy* (2013), pp. Article ID 593636,.
- [9] N. Buzgar et A. Ionut Apopei, *University of Iași, Department of Geology* (2009), vol. 2, LV.
- [10] A. He, F. Zhou, F. Ye, Y. Zhang, X. He, X. Zhang, R. Guo, X. Zhao, Y. Sun, M. Huang, Q. Li, Z. Yang, Y. Xu et J. Wu, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Spectroscopy* (2015), vol. 2013, p. 6.
- [11] P. Stelmachowski, S. Sirotin, P. Bazin, F. Maugé et A. Travert, *RSC Publishing Phys.Chem.Chem.phys* 15 (2013), 9335-9342.
- [12] D. Bo et G. Yungeng, *Spectrochimica Acta* 49B (1994), 537-544.
- [13] G. Van Leerdam, H. Brongersma, I. Tijburg et W. Geus, *Appl.Surf. Science* 55 (1992), 11-18.
- [14] V. Sazo, L. Gonzales, J. Goldwasser, M. Houalla et M. Hercules, *Surf. interf. analysis* 23(1995), 367-373.
- [15] O. Mazakuni, K. Mareo et I. Akio, *J of the Less-Common Metals* 162 (1990), 297-308.
- [16] P. Alphonse et B. Faure, *Micropor. Mesopor. Mat* 196 (2014), 191–198.
- [17] R. Yamamoto, C. Bell, Y. Hikita, H. Hwanq, H. Nakamura, T. Kimura et Y. Wakabayashi, *Phys Rev Lett*.3(2015)2011-2020.
- [18] B. Beguin, E. Garbowski et M. Primet, *Appl.Catal.*75(1991) , 119-132.
- [19] H. Vidal, S. Bernal et R. Baker, *J.Catal; support* 183 (1999), 53-62.
- [20] S. Bernal, G. Blanco et J. Gatica, *Academic Plenum Press* (2004), 9-55.
- [21] S. Bernal, F. Botana et R. Garcia, *J.Mater .Sci* 22 (1987), 3793-3800.
- [22] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos et G. Busca, *Appl. Catal. B: Env.* 200 (2017) , 458–468.

## CHAPITRE 4

### Imprégnation du cobalt sur les supports modifiés calcinés à 800°C

## SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 4

I. Les tests catalytiques.....	121
II. Etude des catalyseurs oxydes .....	124
II-1. Répartition du cobalt sur le support à l'échelle microscopique .....	124
II-2. Evolution texturale .....	125
II-3. DRX.....	128
II-4. Spectroscopie Raman .....	129
II-5. TPR .....	130
II-6. Etude XPS .....	132
II-6-1. Nature des espèces oxydes .....	132
II-6-2. Dispersion .....	136
II-7. Conclusion Partielle.....	138
III. Etude des catalyseurs réduits.....	139
III-1. Etude par XPS des espèces réduites .....	139
III-2. Etude de la dispersion .....	142
IV. Discussion et conclusion .....	143
Références .....	146

## Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons étudié les supports xLa/A. En partant de nos supports modifiés calcinés (400°C sous air ou 800°C sous air ou sous vide), nous avons préparé des catalyseurs Fisher-Tropsch par imprégnation d'une solution de nitrate de cobalt. Les catalyseurs à base de cobalt subissent alors, après une étape de maturation, les traitements thermiques de séchage et de calcination sous air à 400°C (cf chapitre 2). L'ensemble des solides synthétisés possède une charge en cobalt égale à 10% en masse totale de catalyseur, teneur choisie et fixée à la valeur classique généralement utilisée afin d'obtenir une bonne dispersion du cobalt en une seule imprégnation.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des catalyseurs à base de cobalt obtenus à partir des supports modifiés xLa/A calcinés à 800°C (l'étude des catalyseurs à base de cobalt obtenus à partir des supports modifiés xLa/A calcinés à 400°C sera présentée dans le chapitre 5). La nomenclature adoptée pour ces catalyseurs est la suivante : xLa10Co/A/800air ou vide (x = 5, 10 et 20 % massique). L'objectif de ce chapitre réside dans la caractérisation des catalyseurs oxydes calcinés sous air et des catalyseurs réduits sous hydrogène. En effet, la nature, la réductibilité et la dispersion des espèces oxydes sont des paramètres clés qui conditionnent le nombre de sites actifs superficiels et donc l'activité catalytique de la synthèse Fischer-Tropsch (cf chapitre 1). Nous présenterons donc dans ce chapitre les propriétés des catalyseurs oxydes avant réduction, à savoir la nature des espèces oxydées présentes sur les catalyseurs, la distribution des différentes phases mais également leurs dispersions au sein des matériaux. Une étude du catalyseur réduit sera également réalisée.

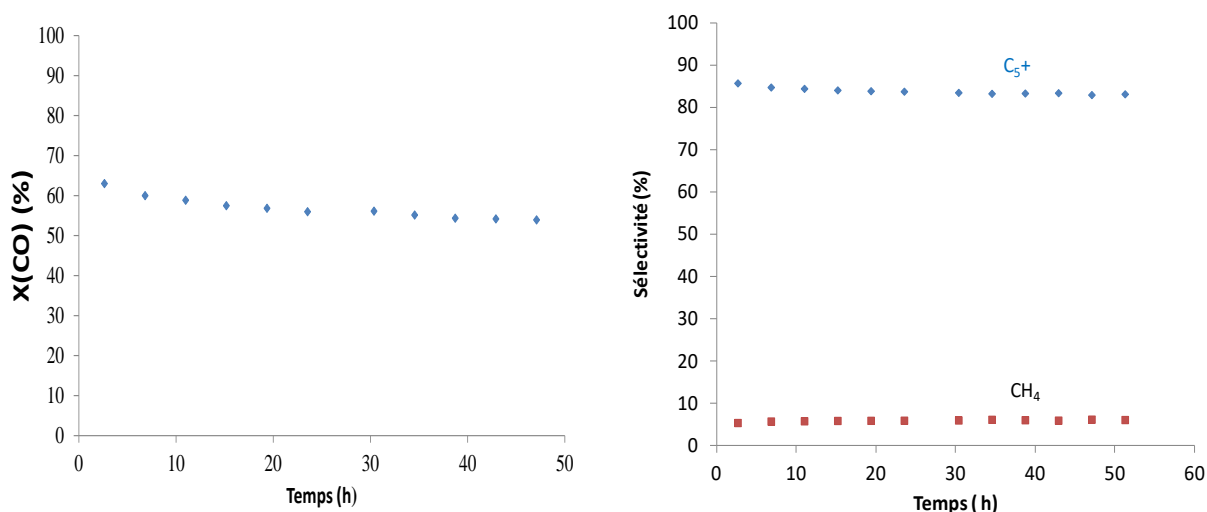
Dans un premier temps, nous présenterons les résultats catalytiques puis une étude physico-chimique des catalyseurs oxydes et réduits permettra d'avancer des explications de manière à corréliser les caractérisations des catalyseurs étudiés avec leurs performances catalytiques.

### I. Les tests catalytiques

Les différents catalyseurs xLa10Co/A/800 ont été testés afin de déterminer leurs performances catalytiques pour la synthèse Fischer-Tropsch en réacteur à lit fixe dans l'unité REALCAT dans les conditions suivantes : réduction 10 h sous H<sub>2</sub> à 400°C (3°K/min), H<sub>2</sub>/CO = 2, P = 20 bar,

100mg, T = 220°C, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>. Le détail est donné en chapitre 2. Les études ont été menées durant une période de 50 heures.

La figure 1 présente les résultats obtenus avec le catalyseur de référence à base de cobalt.



**Figure 1 : Conversion du CO et sélectivités en CH<sub>4</sub> et C<sub>5+</sub> pour le catalyseur de référence 10Co/A (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)**

Une conversion de l'ordre de 55% est obtenue pour un temps de réaction de 50h. On observe une faible désactivation, la conversion diminuant de 64% à 55%. Les sélectivités en méthane et en hydrocarbures lourds varient peu dans le temps et sont égales respectivement à 12 et 82% environ en fin de réaction (tableau 1). La quantité de CO<sub>2</sub> produite est négligeable (< 1%). Ces résultats sont en accord avec la littérature [1-5].

Les performances catalytiques, obtenues à GHSV identique, des catalyseurs préparés sont présentées tableau 1 et figures 2 et 3.

Catalyseurs	Conversion %	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5+</sub> (%)
10Co/A	55	12	6	82
5La10Co/A/800air	7	13	35	52
10La10Co/A/800air	9	11	40	49
20La10Co/A/800air	5	12	53	35
10La10Co/A/800vide	11	11	35	54
20La10Co/A/800vide	5	13	45	42

**Tableau 1 : Performance catalytiques des solides (t = 50h) (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)**

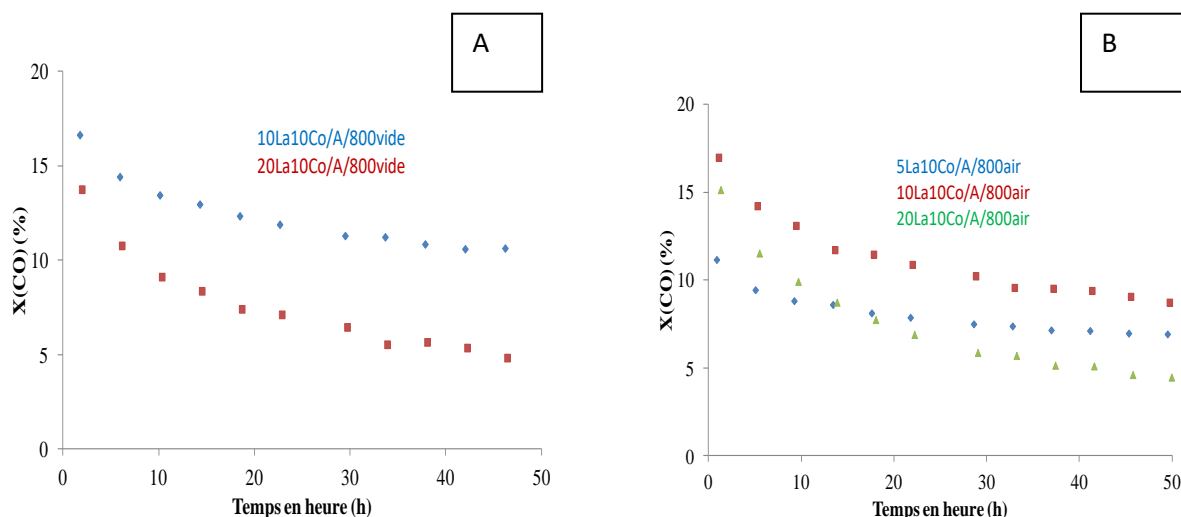


Figure 2 : Conversions du CO pour les catalyseurs xLa10Co/A/800vide (figure A) et xLa10Co/A/800air (figure B) (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

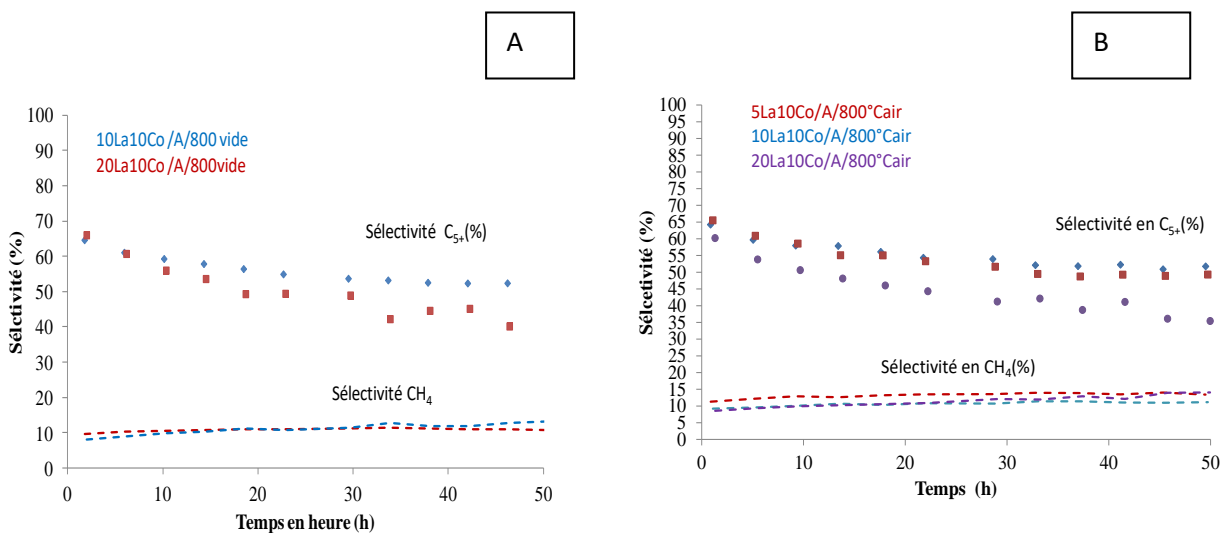


Figure 3 : Sélectivité en CH<sub>4</sub> et C<sub>5+</sub> pour les catalyseurs xLa10Co/A/800vide (figure A) et xLa10Co/A/800air (figure B) (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

Les résultats montrent que tous les catalyseurs synthétisés sont beaucoup moins actifs que le catalyseur de référence et ceci dès le départ de la réaction. Les conversions restent comprises entre 11 et 17% pour un temps de réaction de 1 heure et diminuent pour atteindre des conversions entre 5 et 11% au bout de 50 h de réaction (tableau 1). D'autre part pour tous les catalyseurs on observe une désactivation. La nature du traitement thermique, à savoir calcination sous air ou sous vide à 800°C de l'alumine modifiée ne semble pas avoir un impact important sur les résultats obtenus. La sélectivité en méthane est de l'ordre de 10 à 13% (figure

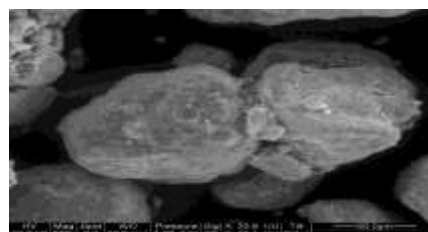
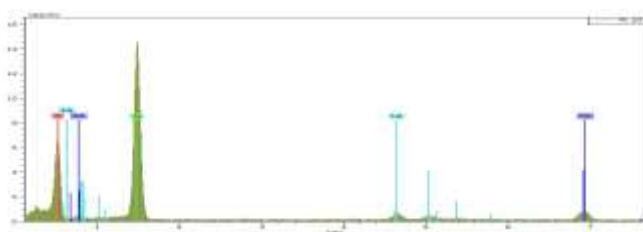
3). Le dimensionnement des microréacteurs de l'unité REALCAT (16 réacteurs en parallèles de diamètre interne égal à 2 mm) ne nous a pas permis de comparer à isoconversion les sélectivités des catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}/800\text{air}$  ou vide à celles du catalyseur de référence  $10\text{Co}/\text{A}$ .

Dans la suite de notre chapitre, nous chercherons, par différentes analyses à expliquer la faible conversion obtenue.

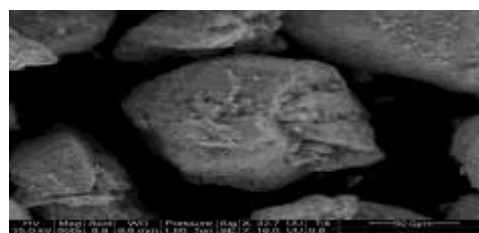
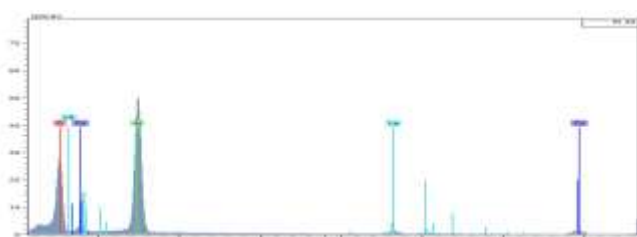
## II. Etude des catalyseurs oxydes

### II-1. Répartition du cobalt sur le support à l'échelle microscopique

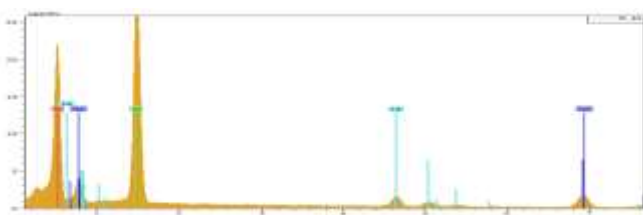
Sur les clichés obtenus par microscope électronique (figure 4), aucun signe de frittage des grains n'est mis en évidence. Pour tous les échantillons une répartition uniforme du cobalt sur l'ensemble des grains semble être obtenue.



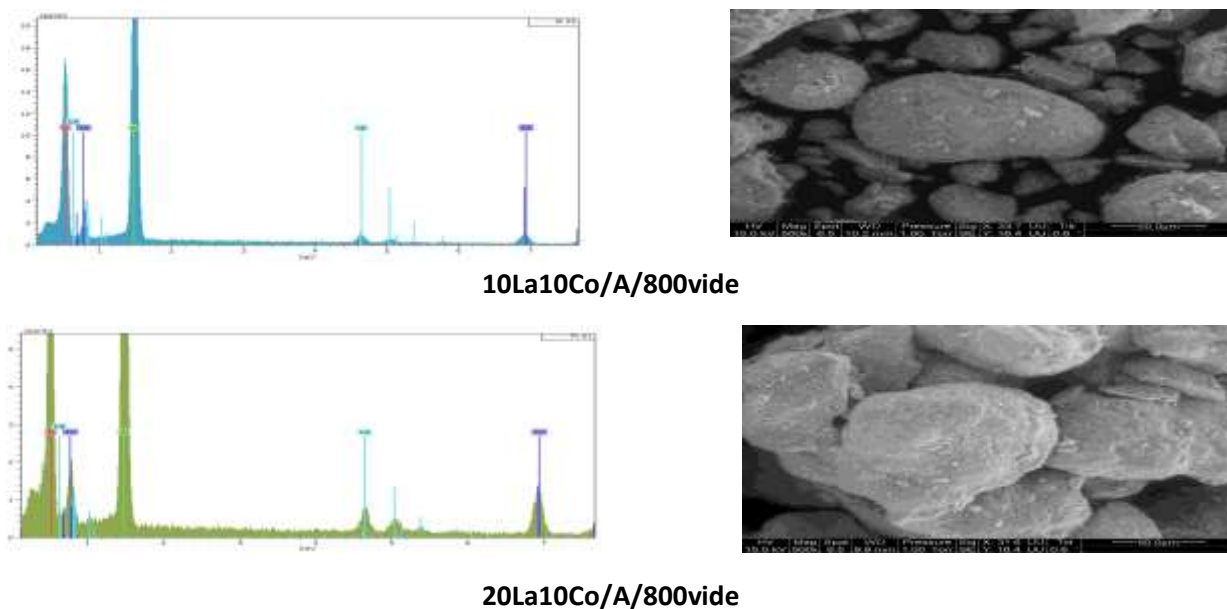
5La10Co/A/800air



10La10Co/A/800air



20La10Co/A/800air



**Figure 4 : Analyse EDX et cartographie à 50µm des catalyseurs par MEB**

On peut constater que les proportions de cobalt obtenues par MEB-EDX (tableau 2) sont en adéquation avec le pourcentage de 10% théoriquement déposé tenant compte de l'erreur expérimentale (+/-15%).

Catalyseurs	% Co massique
5La10Co/A/800air	9
10La10Co/A/800air	12
20La10Co/A/800air	14
10La10Co/A/800vide	14
20La10Co/A/800vide	13

**Tableau 2 : Résultats d'analyse élémentaire par MEB-EDX**

## II-2. Evolution texturale

La figure 5 présente les résultats des analyses obtenues par la méthode BET et le tableau 3 rassemble les valeurs des aires spécifiques calculées pour les différents catalyseurs étudiés.



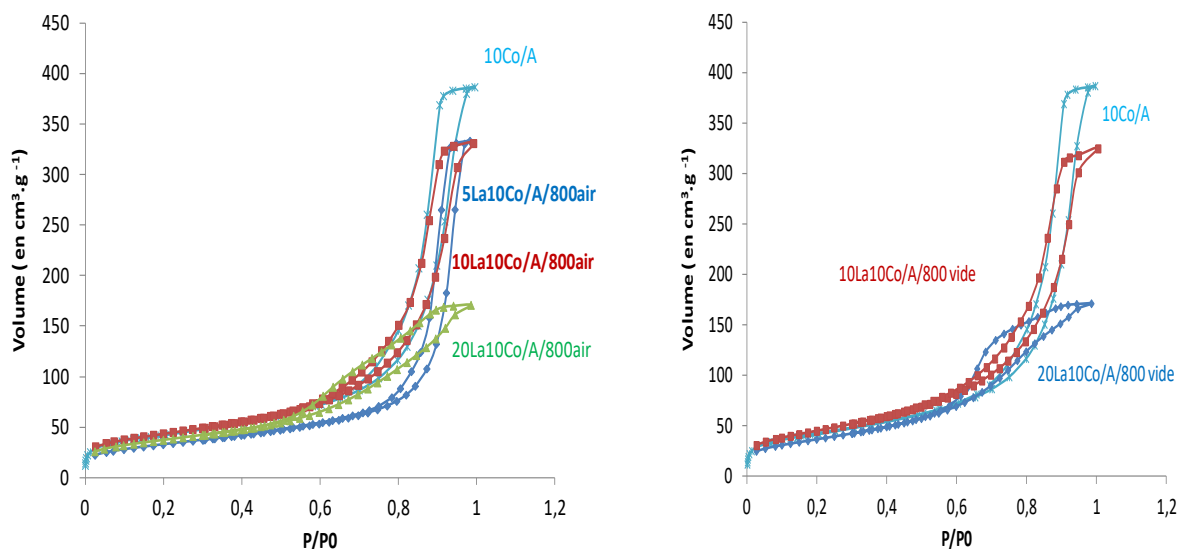


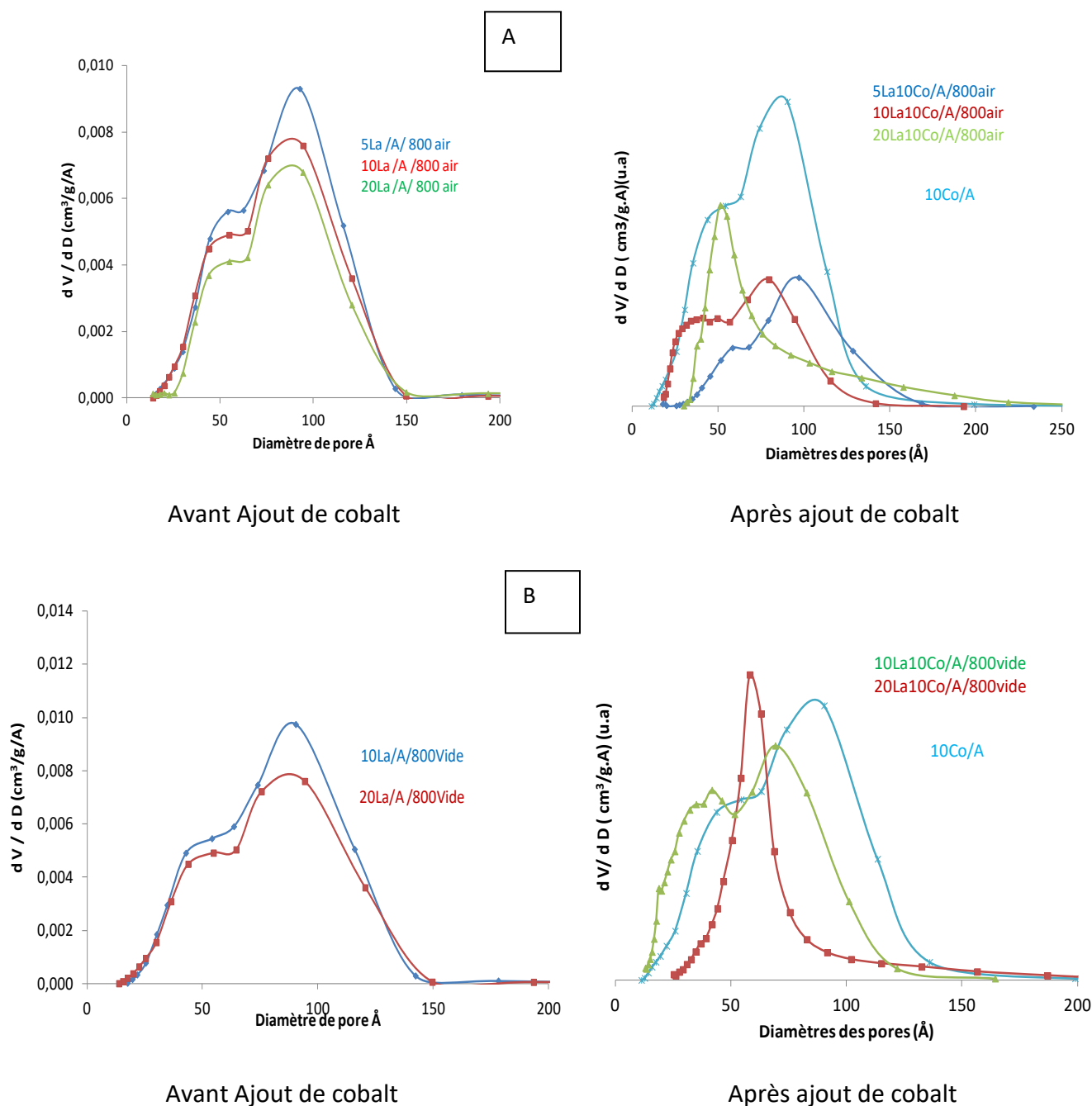
Figure 5 : Isothermes (méthode BET) pour les catalyseurs à base de cobalt

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Avant ajout de cobalt	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Après ajout de cobalt
10Co/A	187	154
10La10Co/A/800vide	132	112
20La10Co/A/800vide	113	96
5La10Co/A/800air	178	117
10La10Co/A/800air	154	128
20La10Co/A/800air	113	97

Tableau 3 : Evolution de la surface spécifique après ajout du cobalt

L'ajout de cobalt sur les supports modifiés à base de lanthane ne semble pas avoir d'effet notable sur l'allure des isothermes obtenues (cf chapitre 3). Pour les catalyseurs des deux séries, comme on peut s'y attendre, on observe une diminution de la surface spécifique après l'ajout de cobalt (tableau 3). Les supports synthétisés sont adaptés à la synthèse Fischer-Tropsch avec un minimum d'aire spécifique obtenu de  $97 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La figure 6 présente les courbes de distribution de taille de pores obtenues en comparaison de celles obtenues avant ajout de cobalt.



**Figure 6 : Distribution de taille des pores (méthode BJH) - Influence du dépôt de cobalt  
A) support calciné sous air et B) support calciné sous vide**

Pour les catalyseurs obtenus après ajout de cobalt sur les supports modifiés à base de lanthane calcinés sous air (figure 6A), l'ajout de cobalt modifie peu l'allure des courbes obtenues. On observe une légère diminution de la distribution de taille de pores. En effet, même si la répartition reste bimodale, elle laisse apparaître des moyennes de diamètres de pores centrées sur 50 et 75 Å et sur 60 et 100 Å pour les catalyseurs contenant respectivement 10 et 5% de

lanthane (Figure 6 A). L'ajout de cobalt sur le solide modifié contenant déjà 20 % de lanthane entraîne une répartition unimodale et une diminution plus importante du diamètre des pores, indiquant un bouchage de ces derniers. Pour le catalyseur préparé à partir du support calciné sous vide (10% de La), l'ajout de cobalt a un effet voisin de celui obtenu pour les catalyseurs préparés à partir des supports calcinés sous air. En effet on observe cependant un léger rétrécissement de la distribution des diamètres de pores. A 20% de lanthane, comme pour le support calciné sous air, un bouchage des pores est proposé pour expliquer le rétrécissement de la distribution des diamètres de pores.

### II-3. DRX

La figure 7 présente les diffractogrammes obtenus pour les différents catalyseurs synthétisés.

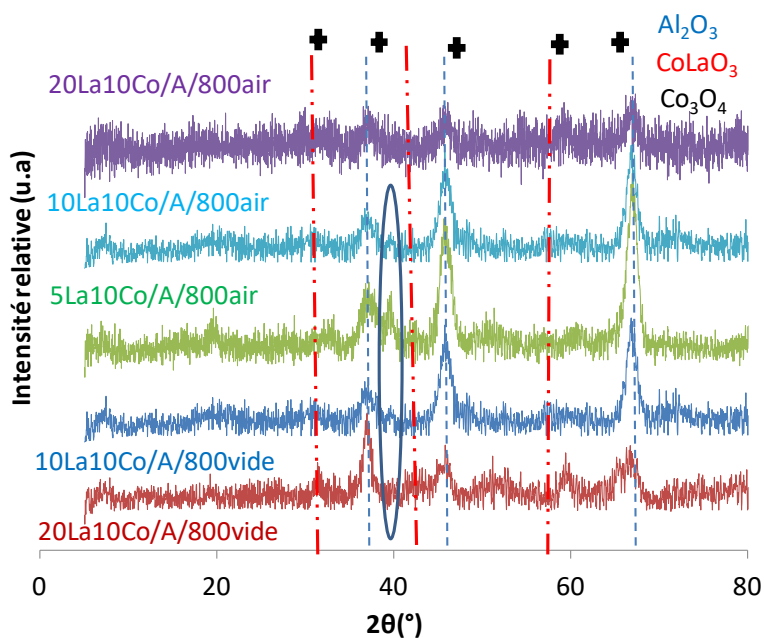


Figure 7 : Diffractogrammes des échantillons

Les différents diffractogrammes DRX obtenus sont assez bruités mais comme on peut s'y attendre, on retrouve les pics de diffraction caractéristiques de l'alumine, ainsi que la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le tableau 4 reporte les tailles moyennes des cristallites obtenues pour  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cf chapitre 2).

Catalyseurs	d(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )(nm)
10Co/A	11
5La10Co/A/800air	7
10La10Co/A/800air	12
20La10Co/A/800air	nd
10La10Co/A/800vide	12
20La10Co/A/800vide	nd

Tableau 4 : taille moyenne des cristallites de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

On n’observe pas de différences significatives entre les catalyseurs. La taille des cristallites est en accord avec la taille habituellement obtenue de 9 nm [1]. Seul le catalyseur obtenu à partir du support modifié à base de 5% de La semble posséder des tailles de cristallites plus faibles. Par ailleurs, la présence des espèces du type aluminat de lanthane (LaAlO<sub>3</sub>) et aluminat de cobalt (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) n’est pas exclue sur les diffractogrammes. La mise en évidence de ces espèces est rendue difficile par le recouvrement des pics de diffraction avec ceux de l’alumine. On peut observer, comme l’indique la figure 7, qu’un pic apparaît sur les diffractogrammes vers 40° [7-12]. Ce pic peut être attribué à la formation d’une structure de type pérovskite LaCoO<sub>3</sub> (fiche JCPDS 01-084-0848). En effet, cette forme de pérovskite a été observée par Velciu *et coll.* lors de leur étude sur l’utilisation des précurseurs de type La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pour obtenir LaCoO<sub>3</sub> [2]. Cependant, Wang *et coll.*, dans leur étude sur l’efficacité des nanoparticules de pérovskite de LaCoO<sub>3</sub> lors de la combustion du méthane, constatent qu’il est assez difficile de distinguer les pics caractéristiques de la pérovskite [3]. Il est plus facile de mettre en évidence cette espèce pérovskite par une étude aux bas angles de diffraction [4] [5] [6], ce que nous n’avons pas pu faire avec l’appareillage utilisé.

#### II-4. Spectroscopie Raman

La figure 8 présente les spectres Raman obtenus pour les catalyseurs calcinés. Nous avons ajouté pour comparaison sur la figure, le spectre obtenu pour le composé Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> massif.

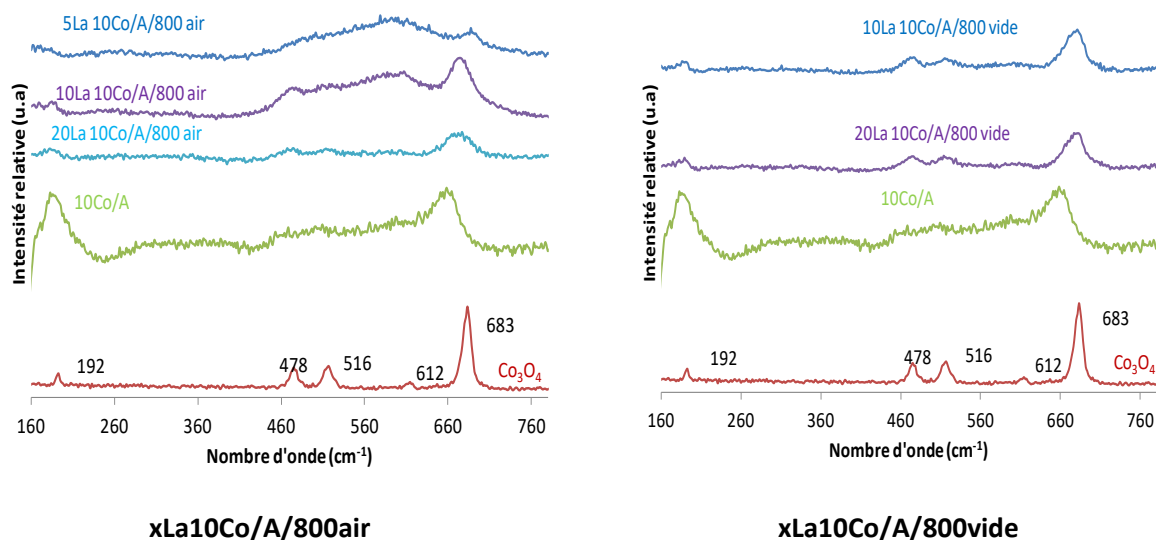


Figure 8 : Spectres Raman des catalyseurs synthétisés

Les raies du lanthane (situées entre 330 et 700  $\text{cm}^{-1}$ ) ne sont pas observées, ce qui laisse penser qu'il est très dispersé sur l'alumine. De ce fait on ne peut observer dans la zone de 360  $\text{cm}^{-1}$  la présence de la liaison La-O. Par ailleurs on peut observer la signature assez présente de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec un pic caractéristique à 680  $\text{cm}^{-1}$ .

## II-5. TPR

La figure 9 nous présente les profils TPR obtenus pour les différents catalyseurs synthétisés en comparaison du catalyseur 10Co/A.

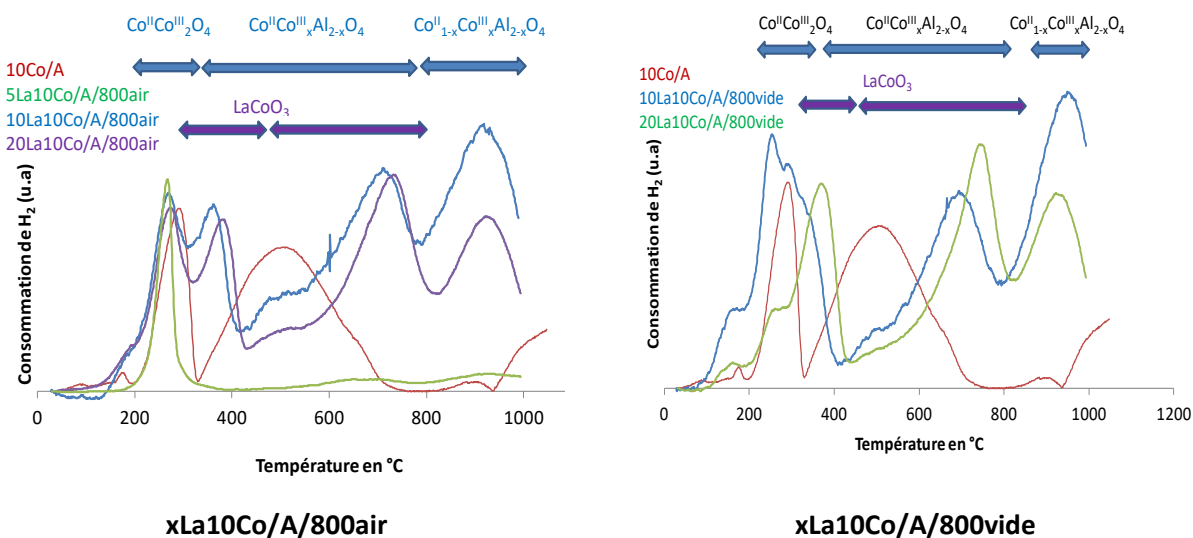


Figure 9 : Profils de réduction des échantillons xLa10Co/A/800 et 10Co/A

On peut observer pour le catalyseur 10Co/A plusieurs pics de réduction.

- Un premier petit pic à 180 °C pouvant correspondre à la réduction des nitrates [7] [8].
- Un second pic entre 200°C et 300°C qui correspond à la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  [9] [8]. Des décalages de pics peuvent aussi être observés en fonction des conditions d'analyse et de la taille des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [10].
- Un troisième pic entre 300°C et 750°C, qui correspond d'une part à la réduction de  $\text{CoO}$  en cobalt métallique et des premiers aluminates de cobalt provenant de l'insertion des ions  $\text{Co}^{3+}$  dans l'alumine. En effet des espèces de type  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_4$ , qui seraient très riches en cobalt, peuvent également débiter leur réduction à des températures voisines de celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et se réduisent alors en cobalt métallique à des températures comprises entre 400 et 800°C.
- Le dernier pic qui apparait ici assez important vers 1000°C correspond à la réduction des aluminates les plus réfractaires provenant de l'insertion des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans l'alumine.

Le catalyseur 5La10Co/A/800air (Figure 9) présente un profil TPR particulier avec un premier pic très intense entre 25 et 300°C et une consommation d'hydrogène quasiment nulle pour les températures supérieures à 300°C. Ceci semble indiquer que pour ce catalyseur la phase oxyde est majoritairement  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec peu d'interaction du cobalt avec le support alumine. Pour ce catalyseur une taille de cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus faible a été observée (7nm).

L'allure des profils TPR obtenus pour les catalyseurs à base de La et Co est différente de celle observée pour le catalyseur de référence. On observe en effet un dédoublement du premier pic correspondant à la réduction de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou un décalage de ce pic vers les plus hautes températures entre 25 et 400 °C. Par ailleurs le pic large observé pour le catalyseur 10Co/A entre 300 et 750°C n'est pas présent pour les catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}/800\text{air}$  ou vide. Deux pics larges de forte intensité apparaissent entre 600 et 1000°C. Le premier pic (entre 600 et 800°C) peut être attribué à la réduction des aluminates de cobalt du type  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  [11] [12] [13] mais aussi à la réduction d'une pérovskite  $\text{LaCoO}_3$  [14] [15] [16] [17] [6]. Le deuxième pic (entre 800 et 1000°C) peut être attribué à la réduction des aluminates de cobalt les plus réfractaires du type  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . La proportion de ces espèces semble varier peu pour les différents catalyseurs étudiés.

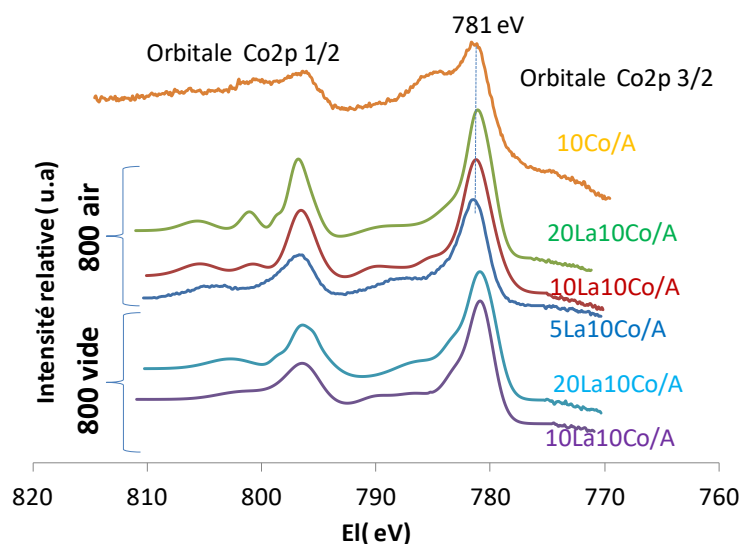
L'aire totale du profil de consommation d'H<sub>2</sub> est directement proportionnelle à la quantité de cobalt présent dans l'échantillon. Cependant il nous a été impossible de déterminer précisément la répartition des différentes phases à partir du rapport des surfaces de pics des profils TPR. En effet, le signal ne revenant pas à la ligne de base, la quantification des espèces les plus réfractaires à la réduction est tronquée. L'appareillage ne nous a par ailleurs pas permis de monter la température à plus de 1050°C.

Ainsi une étude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été réalisée pour quantifier précisément la quantité des espèces Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup> présentes à l'état oxyde sur le catalyseur calciné.

## II-6. Etude XPS

### II-6-1. Nature des espèces oxydes

La figure 10 présente les spectres des orbitales 2p du cobalt, 3d du lanthane, et de l'orbitale 1s du carbone. Le tableau 5 rassemble l'ensemble des différentes énergies de liaison.



A

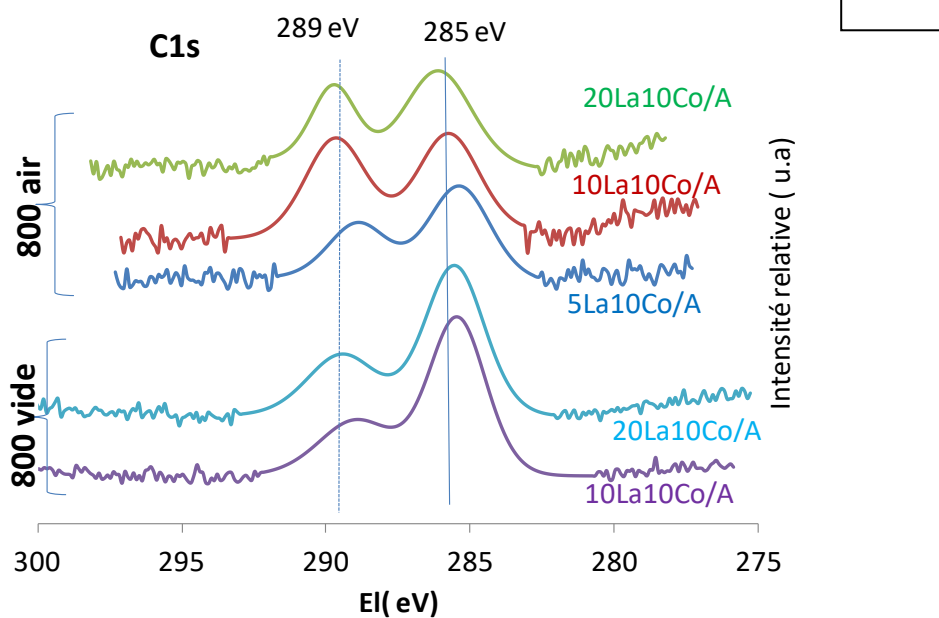
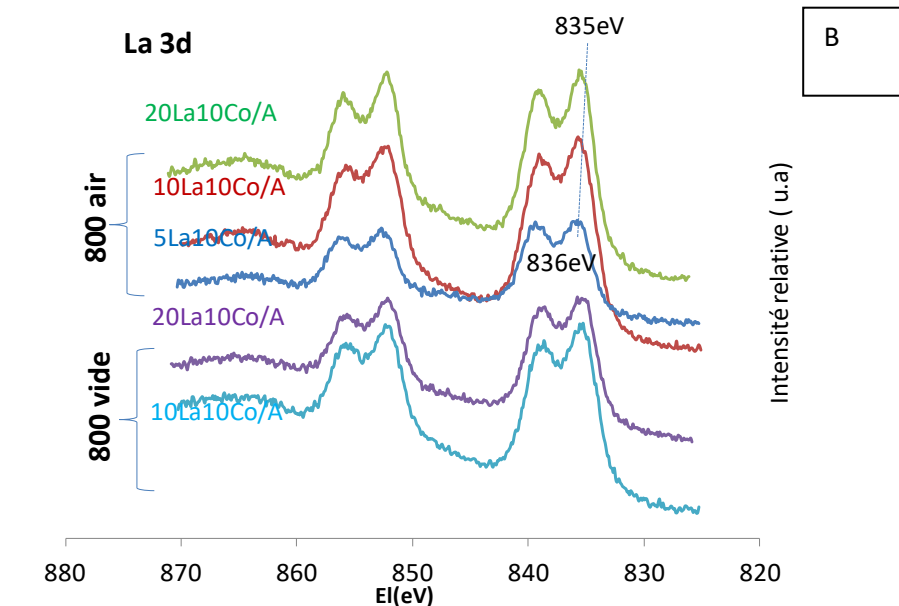


Figure 10 : spectres des orbitales 2p du cobalt (figure A), de l'orbitale 3d du lanthane (figure B) et de l'orbitale 1s du carbone (figure C) pour les catalyseurs xLa10Co/A avant réduction



Catalyseurs	Energies de liaison (eV)				
	<i>La3d5/2</i> (support modifié cf chap.3)	La3d5/2 (après ajout de Co)	Co2p3/2	O1s	C1s (pic principal)
5La10Co/A/800air	835,6	835,8	781,5	531,5	285,2
10La10Co/A/800air	835,9	835,9	781,3	531,5	285,6
20La10Co/A/800air	835,6	835,8	781,2	531,3	284,9
10La10Co/A/800vide	835,8	835,1	780,7	531,3	285,3
20La10Co/A/800vide	835,7	835,3	780,8	531,2	285,5

**Tableau 5 : énergies de liaison des éléments pour les catalyseurs xLa10Co/A/800**

L'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène reste fixée à 531,5 eV pour l'ensemble des catalyseurs.

Pour le niveau La3d, la forme similaire des spectres et les valeurs des énergies de liaison de La3d5/2 (tableau 5) sont caractéristiques de La<sup>3+</sup>. Cependant comme pour les supports modifiés calcinés à 800°C sous air, les spectres des catalyseurs sont décalés vers les hautes énergies par rapport à la valeur de référence de 835,1eV caractéristique de La<sup>3+</sup> (tableau 5). Après l'ajout de cobalt, l'énergie de liaison est peu modifiée laissant penser que le cobalt modifie peu l'interaction du lanthane avec l'alumine pour les supports modifiés sous air. A l'inverse, pour les supports calcinés sous vide, on constate une baisse légère de l'énergie de liaison du lanthane après ajout du cobalt. Il semble que l'ajout de cobalt modifie l'interaction du lanthane avec l'alumine lorsque le support modifié est calciné sous vide. L'interaction du lanthane avec l'alumine est moins importante.

Lorsque l'on observe les énergies de liaison de l'orbitale 2p du cobalt, on voit que dans l'ensemble elles sont décalées vers les hautes énergies comparé à l'énergie de référence à 780,1 eV caractéristique de l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [18]. En effet, les énergies de liaison du cobalt se décalent vers 781 eV avec apparition d'un pic satellite plus intense correspondant à la présence plus importante de Co<sup>2+</sup> (figure 10 A).

L'énergie de liaison du pic principal de l'orbitale 1s du carbone reste centrée sur 285 eV. On note la présence également d'un pic centré à 289 eV caractéristique des espèces carbonates. Le tableau 6 présente les rapports  $(n_C/n_{Al})_{XPS}$  et  $(n_{Carbonate}/n_{Ctotal})_{XPS}$  obtenus après décomposition des spectres :

	Avant l'ajout de Cobalt		Après l'ajout de Cobalt	
	$(n_C/n_{Al})_{XPS}$	$(n_{Carbonate}/n_{Ctotal})_{XPS}$	$(n_C/n_{Al})_{XPS}$	$(n_{Carbonate}/n_{Ctotal})_{XPS}$
5La10Co/A/800air	0,4	0,2	0,5	0,3
10La10Co/A/800air	0,5	0,3	0,9	0,4
20La10Co/A/800air	0,5	0,3	0,3	0,5
10La10Co/A/800vide	0,4	0,2	0,3	0,3
20La10Co/A/800vide	0,6	0,2	0,3	0,3

Tableau 6 : Rapport  $(n_C/n_{Al})_{XPS}$  et  $(n_{Carbonate}/n_{Ctotal})_{XPS}$  avant et après ajout du cobalt

Le taux de carbone présent sur le catalyseur en surface semble globalement peu affecté par l'imprégnation du cobalt sur les supports modifiés. La proportion de carbonate semble quant à elle être légèrement plus importante.

De manière à quantifier les ions  $Co^{2+}$  et  $Co^{3+}$  nous avons décomposé tous les spectres des orbitales 2p du cobalt (voir décomposition chapitre 2). Un exemple de décomposition est donné figure 11.

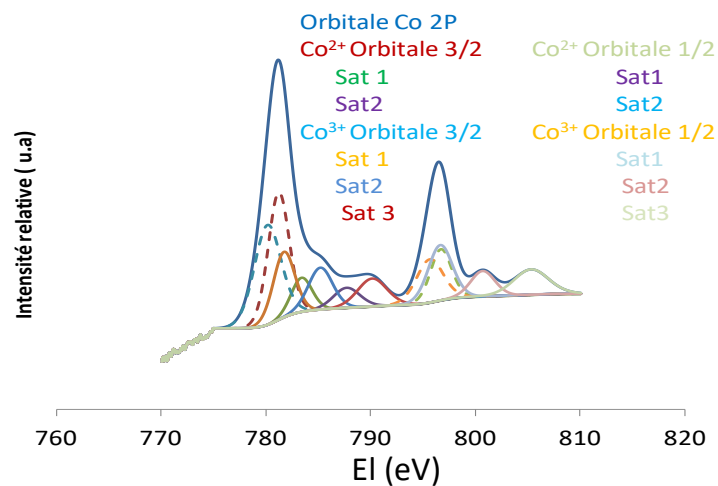


Figure 11: Décomposition de l'orbitale 2p du cobalt avant réduction de 10La10Co/A/800air

La figure 12 rassemble les quantités de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  pour les catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}/800$ . Le catalyseur  $10\text{Co}/\text{A}$  conduit à une quantification de 45% pour  $\text{Co}^{2+}$  et 55% pour  $\text{Co}^{3+}$ . Cette répartition est différente de celle obtenue pour la structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (33% pour  $\text{Co}^{2+}$  et 67% pour  $\text{Co}^{3+}$ ), ceci est dû à la présence d'aluminate de cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) en accord avec la littérature [9].

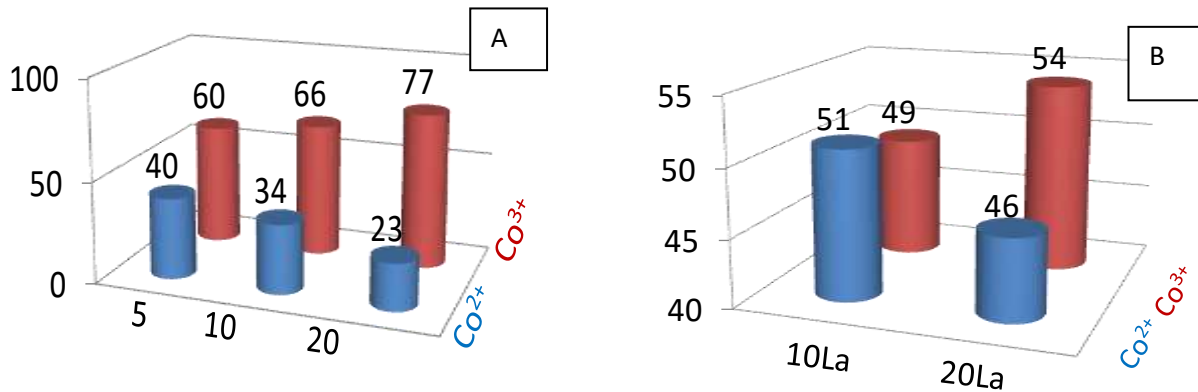


Figure 12 : Pourcentage de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  dans les catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}/\text{air}$  (figure A) et  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}/\text{vide}$  (figure B) avant réduction

On peut observer que pour l'ensemble des échantillons, la quantité de  $\text{Co}^{2+}$  est inversement proportionnelle à la quantité de lanthane déposé. On obtient une grande quantité d'ions  $\text{Co}^{3+}$  supérieure à celle obtenue pour le catalyseur de référence  $10\text{Co}/\text{A}$  excepté pour le catalyseur  $5\text{La}10\text{Co}/\text{A}/800\text{air}$  pour lequel la répartition est très proche de celle de  $10\text{Co}/\text{A}$ . La présence d'une pérovskite, comme observée en DRX, peut expliquer ce phénomène. On peut noter que pour le catalyseur  $10\text{La}10\text{Co}/\text{A}/800\text{air}$ , on obtient une répartition des différentes phases proche de celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Par ailleurs à pourcentage égal en lanthane, la calcination du support modifié sous vide favorise la quantité de  $\text{Co}^{2+}$ .

## II-6-2. Dispersion

Afin d'estimer la dispersion des diverses phases à la surface de nos catalyseurs, nous avons calculé les rapports de données d'intensité obtenues en XPS :  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$  et  $n_{\text{La}}/n_{\text{Al}}$  et comparé les valeurs obtenues aux valeurs théoriques. Le rapport  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  a déjà été calculé au chapitre 3. Afin de calculer le rapport  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ , nous avons tenu compte de la présence de lanthane sur le support modifié. Un exemple de calcul est présenté figure 13.

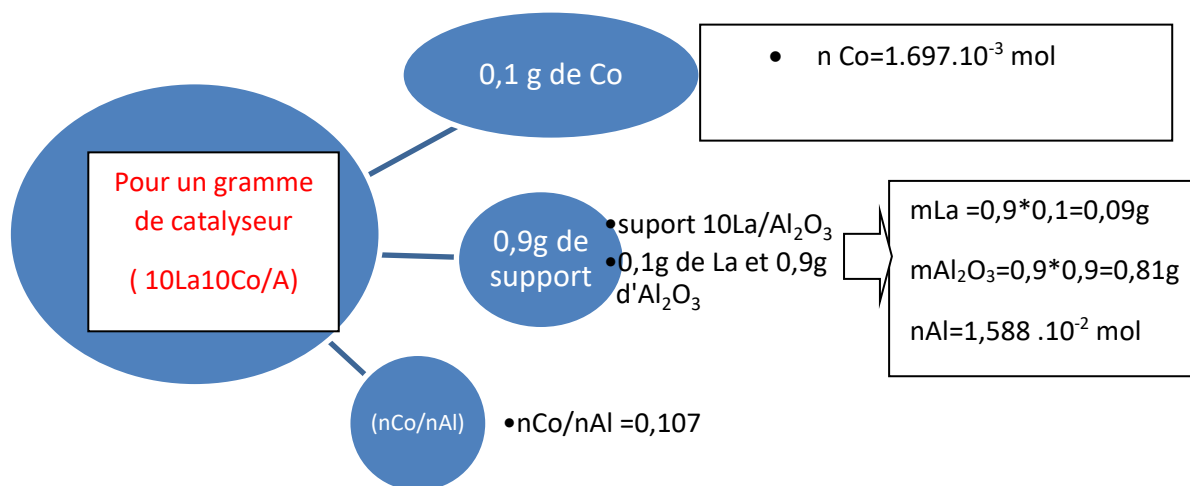


Figure 13 : Récapitulatif du calcul  $(n_{Co}/n_{Al})_{th}$

Le tableau 7 présente les valeurs obtenues :

	10Co/A	5La10Co/A	10La10Co/A	15La10Co/A	20La10Co/A
$(n_{Co}/n_{Al})_{th}$	0,096	0,101	0,107	0,113	0,120

Tableau 7 : Rapport  $(n_{Co}/n_{Al})_{th}$  pour les différents catalyseurs préparés

La figure 14, nous présente l'évolution des rapports  $(n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{XPS}$  en fonction du taux de lanthane présent dans le support modifié. La droite théorique de bonne dispersion est représentée sur chaque graphe.

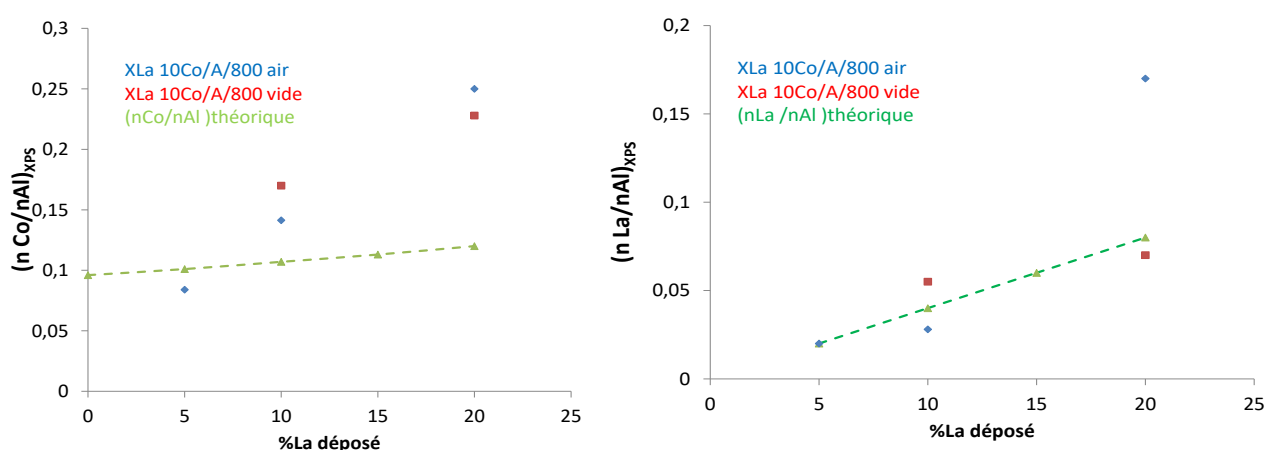


Figure 14 : Comparaison des résultats obtenus en XPS avec les données théoriques

Le rapport  $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}$  semble évoluer linéairement pour les catalyseurs sous air en fonction du taux de lanthane présent dans le support modifié. On constate une évolution beaucoup plus modérée pour les catalyseurs réalisés à partir des supports modifiés calcinés sous vide. Les

mêmes tendances se dessinent pour l'évolution du rapport  $(n_{La}/n_{Al})_{XPS}$  avec toutefois moins de linéarité au-delà de 10% de La pour les supports calcinés sous air.

Le tableau 8 présente les valeurs des rapports  $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}/(n_{Co}/n_{Al})_{th}$  et  $(n_{La}/n_{Al})_{XPS}/(n_{La}/n_{Al})_{th}$  avant (cf chapitre 3) et après ajout de cobalt pour comparaison.

Catalyseurs	$(n_{Co}/n_{Al})_{XPS} / (n_{Co}/n_{Al})_{th}$	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ après ajout de cobalt	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ avant ajout de cobalt (cf chapitre 3)
5La10Co/A/800air	0,8	1,1	2,5
10La10Co/A/800air	1,3	0,7	2,5
20La10Co/A/800air	2,1	2,2	3,7
10La10Co/A/800vide	1,6	1,4	2,2
20La10Co/A/800vide	1,9	0,9	3,0

**Tableau 8 : Comparaison des rapports  $(n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{XPS} / (n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{th}$**

On peut constater que le dépôt de cobalt entraîne une redispersion du lanthane à la surface. En effet les rapports  $(n_{La}/n_{Al})_{XPS}/(n_{La}/n_{Al})_{th}$  obtenus pour les catalyseurs xLa10Co/A/800air ou vide sont inférieurs à ceux obtenus pour les supports modifiés. Le rapport est proche de 1 sauf pour le catalyseur à 20% de lanthane pour lequel on obtient une valeur de 2,2.

Pour le cobalt, le rapport  $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}/(n_{Co}/n_{Al})_{th}$  reste proche de 1 pour des pourcentages en La de 5 et 10%. Le cobalt semble bien dispersé sur le support modifié. Pour une teneur de 20% de La, le rapport est plus important. Ce résultat peut être attribué à la diminution de la quantité d'ions aluminium vus en XPS, due à la quantité importante de lanthane introduit.

## II-7. Conclusion Partielle

Dans une première partie, nous avons étudié les propriétés texturales de nos catalyseurs synthétisés à partir des supports modifiés calcinés sous vide ou sous air. Un bouchage des pores du support est envisagé pour le catalyseur à 20% de La. L'espèce majoritaire présente sur tous les catalyseurs est l'espèce  $Co_3O_4$  (DRX, Raman, TPR et XPS). De plus la présence de la pérovskite  $LaCoO_3$  ainsi que celle d'aluminates réfractaires du type  $CoAl_2O_4$  ont été mis en évidence (DRX, TPR et XPS). L'étude XPS nous a également montré que la quantité d'ions  $Co^{3+}$

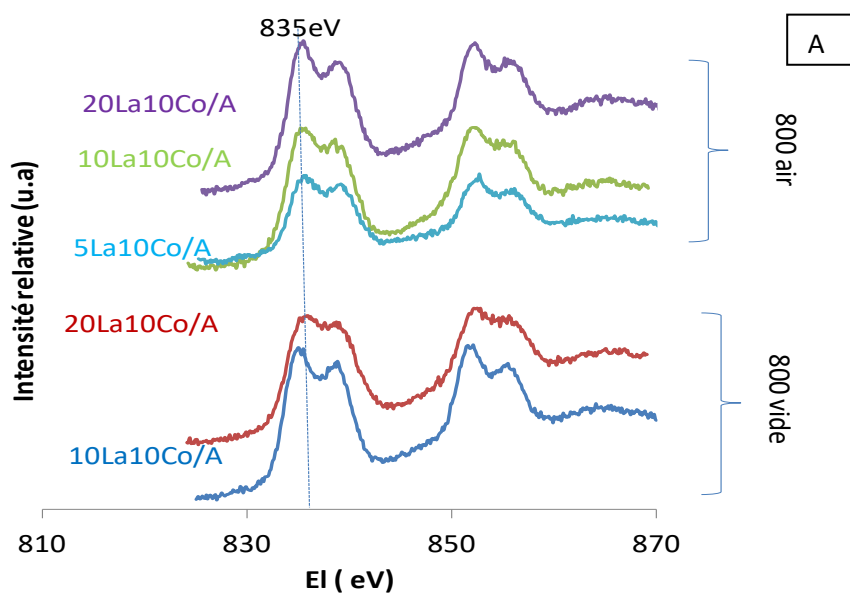
est dans la majorité des cas supérieure à la valeur attendue. De plus le dépôt de cobalt entraîne une redispersion du lanthane à la surface de l'alumine.

### III. Etude des catalyseurs réduits

Une étude des catalyseurs réduits est fondamentale puisque nous devons quantifier la quantité de cobalt métallique que possèdent nos catalyseurs. Pour ce faire nous avons étudié les caractéristiques de nos catalyseurs réduits.

#### III-1. Etude par XPS des espèces réduites

La figure 15 présente les spectres obtenus pour le lanthane, le cobalt et le carbone et tableau 9 rassemble l'ensemble des différentes énergies de liaison.



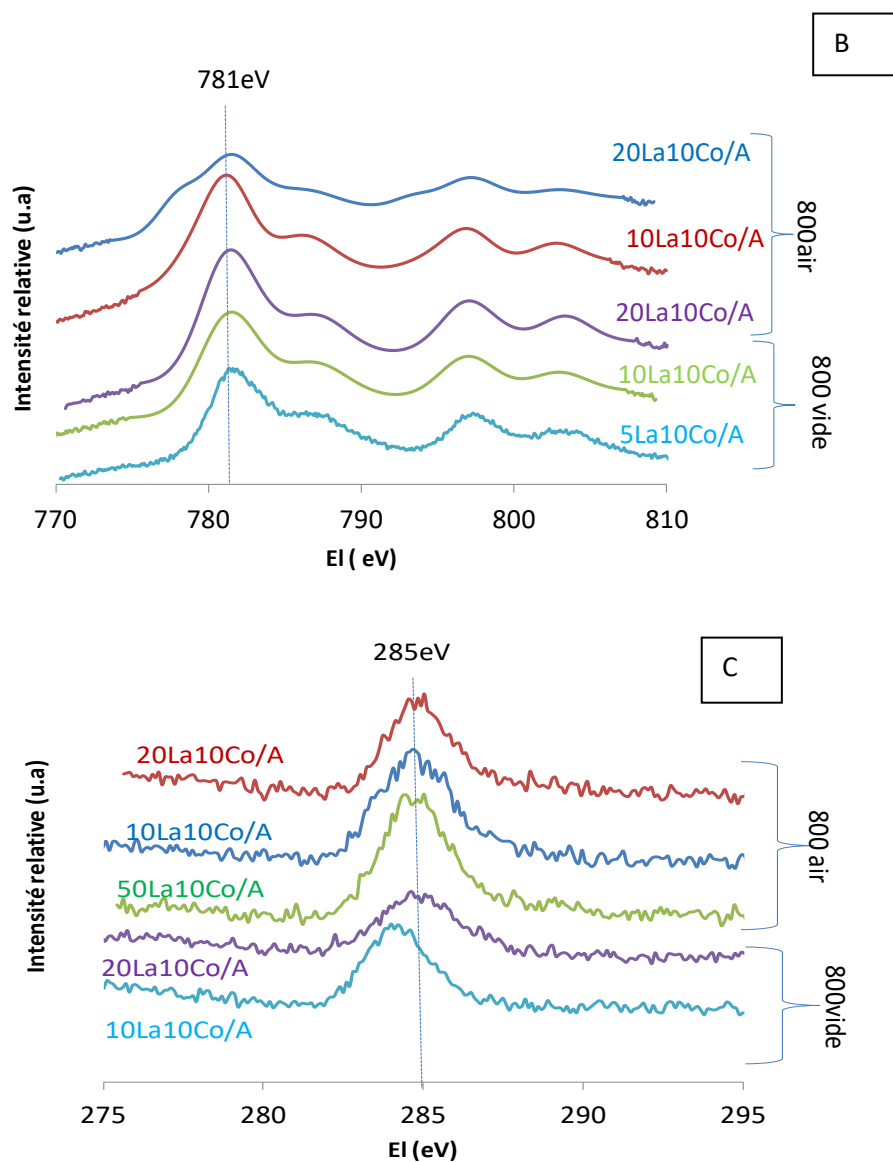


Figure 15 : spectres des orbitales 3d du lanthane (figure A), de l'orbitale 2p du cobalt (figure B) et de l'orbitale 1s du carbone (figure C) pour les catalyseurs xLa10Co/A/800 après réduction

Catalyseurs	Energies de liaison (eV)			
	La3d5/2	Co2p3/2	O1s	C1s
5La10Co/A/800air	835,8	781,1	531,5	285,3
10La10Co/A/800air	835,2	781,1	531,3	284,6
20La10Co/A/800air	835,1	781,0	531,5	284,6
10La10Co/A/800vide	835,0	780,9	530,8	284,0
20La10Co/A/800vide	835,1	781,1	531,0	284,6

Tableau 9 : Les énergies de liaison en eV pour les catalyseurs réduits

Nous n’observons pas de changement d’énergie de liaison pour l’oxygène à 531,5 eV et comme attendu, le lanthane ne se réduit pas (El(La3d5/2) voisin de 835-836 eV). Sur les spectres du carbone 1s, la composante correspondant aux ions carbonates a disparu en accord avec la réduction sous hydrogène (figure 15C). En ce qui concerne le cobalt, les énergies de liaison sont très proches de 781 eV et de façon surprenante l’allure des spectres est peu différente des spectres obtenus avec les catalyseurs oxydes. Le cobalt semble peu réduit. De manière à quantifier le taux de réduction du cobalt, les spectres ont été décomposés (cf chapitre 2). Un exemple de décomposition du spectre est présenté figure 16. Les résultats de la décomposition sont présentés dans la figure 17.

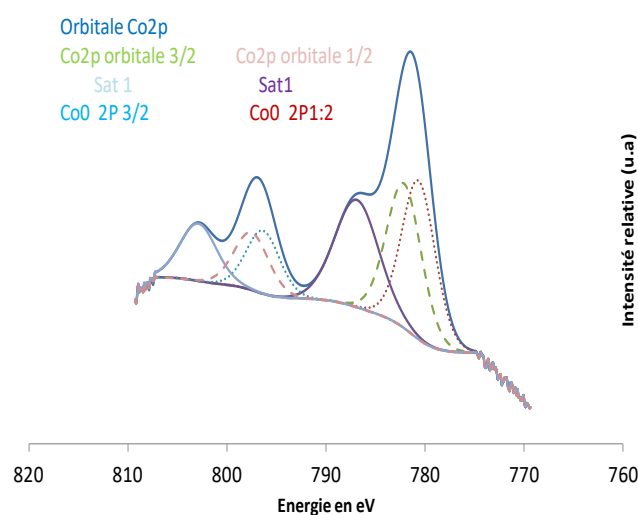


Figure 16 : Décomposition de l’orbitale 2p du cobalt du catalyseur 10La10Co/A/800air réduit

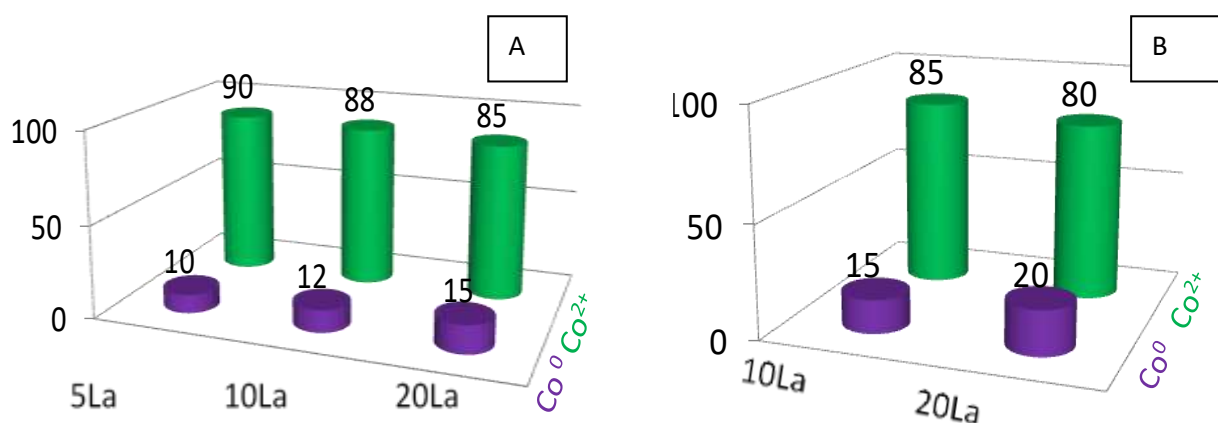


Figure 17 : Pourcentage de Co<sup>2+</sup> et Co<sup>0</sup> dans les catalyseurs xLa10Co/A/800air (figure A) et xLa10Co/A/800vide (Figure B) après réduction



En accord avec l'allure générale des spectres de l'orbitale 2p du cobalt, les résultats des décompositions spectrales montrent que le cobalt est peu réduit (20% maximum). En effet on observe très peu de cobalt métallique même si la calcination du support sous vide semble le favoriser. Dans tous les cas, on obtient un taux de réduction du cobalt en cobalt métallique inférieur au taux de 30% de  $\text{Co}^0$  (70% de  $\text{Co}^{2+}$ ) reporté dans la littérature pour le catalyseur classique 10Co/A [11] [19].

### III-2. Etude de la dispersion

La réduction de nos catalyseur peut avoir un effet sur la dispersion des diverses phases métalliques en surface. De nouveau, les rapports de données d'intensité obtenues en XPS,  $(n_{\text{métal}}/n_{\text{Al}})$  ont été calculés et présentés en figure 18. Le tableau 10 présente les valeurs des rapports  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  et  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  avant et après réduction sous hydrogène pour comparaison.

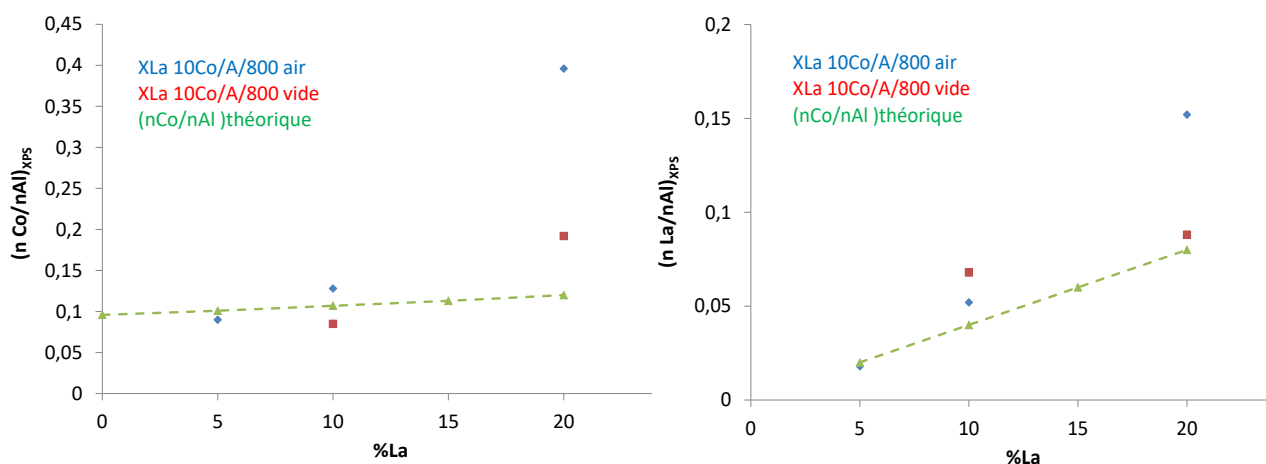


Figure 18 : Comparaison des résultats obtenus en XPS avec les données théoriques pour les catalyseurs réduits

Si on compare les rapports  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  et  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  avant et après réduction (tableau 10), on constate que les valeurs varient peu globalement, tenant compte de l'erreur expérimentale faite lors des décomposition de spectres. Il semble donc que la réduction influe peu sur la dispersion des espèces cobalt et lanthane en surface.

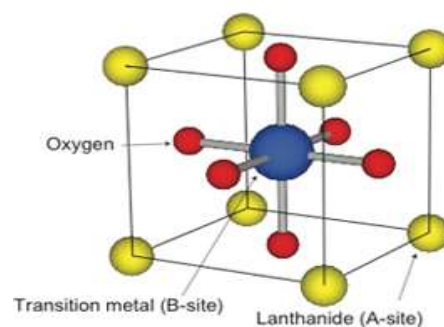
Catalyseurs	$(n_{Co}/n_{Al})_{XPS} / (n_{Co}/n_{Al})_{th}$ avant réduction	$(n_{Co_{total}}/n_{Al})_{XPS} / (n_{Co}/n_{Al})_{th}$ après réduction	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ avant réduction	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ après réduction
5La10Co/A/800air	0,8	0,9	1,1	1,0
10La10Co/A/800air	1,3	1,2	0,7	1,3
20La10Co/A/800air	2,1	3,3	2,2	1,9
10La10Co/A/800vide	1,6	0,8	1,4	1,7
20La10Co/A/800vide	1,9	1,6	0,9	1,1

**Tableau 10 : Comparaison des rapports  $(n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{XPS} / (n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{th}$  pour le lanthane et le cobalt pour les catalyseurs oxydes et réduits**

#### IV. Discussion et conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des résultats obtenus pour les catalyseurs xLa10Co/A/800air ou vide. Nous avons vu que ces solides sont peu actifs en synthèse Fischer-Tropsch comparé au catalyseur de référence 10Co/A. Nous avons donc cherché à expliquer ces résultats catalytiques par des études physico-chimiques du catalyseur oxyde et réduit.

Dans les premières conclusions du chapitre, nous avons confirmé dans les catalyseurs calcinés la présence majoritaire de l'espèce  $Co_3O_4$  (DRX, TPR et XPS). Par ailleurs la présence d'aluminates de cobalt du type  $CoAl_2O_4$  et d'une pérovskite de type  $LaCoO_3$  a également été mise en évidence (figure ci-contre).



Pour l'ensemble des catalyseurs oxydes (excepté pour le 5% La), l'analyse de surface des matériaux a montré que la quantité d'ions  $Co^{3+}$  est supérieure à la valeur obtenue pour le catalyseur de référence 10Co/A (sans lanthane). L'excès observé a été attribué à la présence des ions  $Co^{3+}$  dans la structure de type pérovskite  $LaCoO_3$ . Pour le catalyseur 5La10Co/A/800air, la quantification des espèces observées est proche de celle du catalyseur de référence.

Figure 19 nous proposons un schéma récapitulatif des phases en présence dans les catalyseurs oxydes. Différentes phases de cobalt sont présentes :  $Co_3O_4$ , aluminate de cobalt,

pérovskite de cobalt  $\text{LaCoO}_3$ . On peut par ailleurs au regard du chapitre 3, toujours supposer qu'il puisse exister encore des aluminates de lanthane  $\text{LaAlO}_3$  et des ilots de lanthane déposés sur alumine en fonction du pourcentage de lanthane.

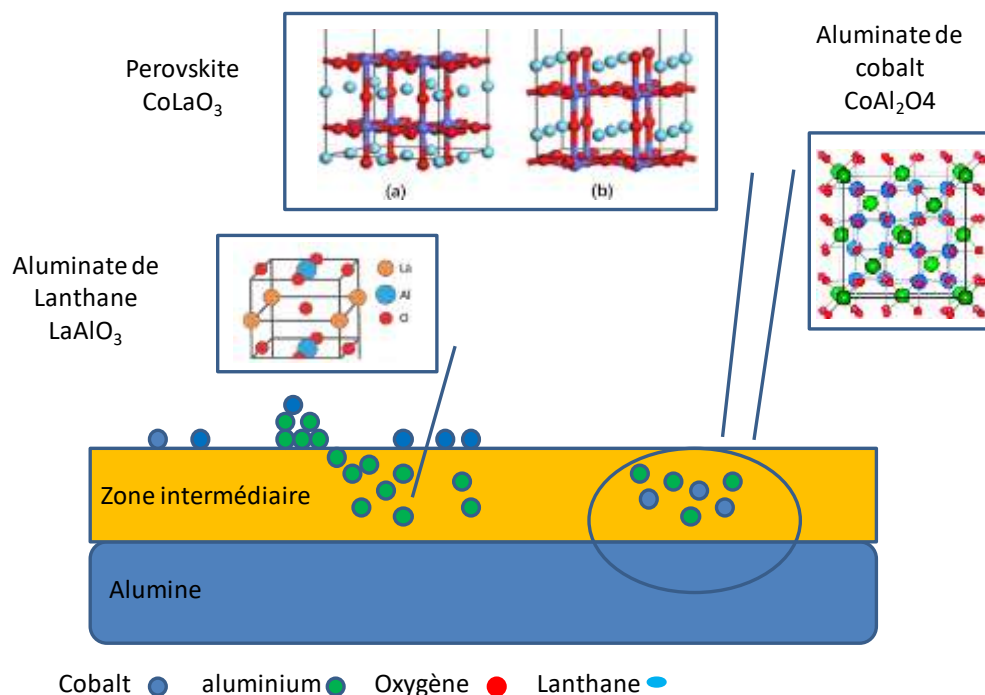


Figure 19 : Schéma récapitulatif des phases présentes dans les catalyseurs oxydes

En ce qui concerne les catalyseurs réduits, l'étude par XPS montre que tous les catalyseurs sont peu réduits avec un taux de cobalt métallique  $\text{Co}^0$  inférieur à 25%. Une forte quantité d'ions  $\text{Co}^{2+}$  non réduits a été mise en évidence pour l'ensemble de nos catalyseurs. La faible quantité de cobalt métallique, alliée à une grande quantité d'ions  $\text{Co}^{2+}$  explique la faible activité de nos catalyseurs pour la réaction Fischer-Tropsch avec de faibles conversions en CO obtenues. Afin d'expliquer cette faible réduction des catalyseurs, nous allons détailler les propriétés réductrices des différentes espèces mises en évidence.

Des aluminates de cobalt de type  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_4$  constituées principalement de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , et des espèces du type d'aluminates de cobalt  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  plus réfractaires constitué de  $\text{Co}^{2+}$  ont été mis en évidence par notre étude TPR. Il est admis que le cobalt  $\text{Co}^{2+}$  présent à l'intérieur de cette structure est très difficile à réduire. L'analyse TPR montre en effet que la réduction a lieu à des températures dépassant  $900^\circ\text{C}$ , ce qui est largement supérieur à la température de réduction de  $400^\circ\text{C}$  utilisée avant la réaction FT. Une phase de type pérovskite de cobalt  $\text{LaCoO}_3$  ( $\text{Co}^{3+}$ ) a également été mise en évidence. Dans cette pérovskite, les ions  $\text{Co}^{3+}$  interviennent comme métal de transition à l'intérieur de la structure. La faible réductibilité observée pour le

cobalt présent dans nos catalyseurs peut ainsi s'expliquer également par la faible réductibilité des ions  $\text{Co}^{3+}$  présents dans la structure pérovskite, comme cela a été reporté dans la littérature. En effet, Nguyen *et coll.*, qui ont utilisé les nanopérovskites  $\text{La}(\text{Co,Cu})\text{O}_3$  réduites comme catalyseur précurseurs pour l'hydrogénation du CO, ont constaté une forte diminution du CO chimisorbé sur les atomes de Co lorsque ceux-ci sont intra-treillis à l'intérieur de la maille cristallographique de la pérovskite [15]. Cela est à l'origine d'une faible activité. Ils justifient ce phénomène par une perte d'énergie d'activation due à la présence importante d'oxygène dans la maille. Sun *et coll.* [20], expliquent qu'il existe différentes structures  $\text{LaCoO}_3$  avec des atomes de cobalt accessibles sur les plans exposés (Figure 19 a) ou avec les atomes de cobalt non accessibles à l'intérieur de la structure (Figure 19 b). Cela laisse supposer que le cobalt contenu dans la pérovskite ne puisse pas se réduire entièrement en surface ni fortement en profondeur. Guillaume *et coll.* dans leur étude sur la capacité de stockage de l'oxygène dans les oxydes liés à la pérovskite parlent même de piégeage du métal noble dans la structure de la pérovskite [21], empêchant la réduction. Dacquin *et coll.* dans leur étude sur l'influence des méthodes de préparation de  $\text{LaCoO}_3$  sur les performances catalytiques dans la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  évoquent la possibilité d'un affaiblissement de la liaison Co-O par l'incorporation partielle de particules dans la structure de la pérovskite, ce qui conduit à une meilleure réduction du cobalt [22]. Par ailleurs dans leur étude, Bedel *et Coll.* ont utilisé pour la réaction Fischer-Tropsch la phase rhomboédrique de  $\text{LaCoO}_3$  et la phase orthorhombique de  $\text{LaFeO}_3$ . Ils ont montré que la forme rhomboédrique de  $\text{LaCoO}_3$  ne peut pas être utilisée comme phase active. En effet, il constate que seule la structure  $\text{LaFeO}_3$ , est capable de maintenir sa structure même avec un nombre élevé de lacunes cationiques [4].

En résumé, les résultats semblent montrer qu'une grande partie du cobalt est en interaction forte avec le support sous la forme d'aluminates de cobalt. Le dépôt de lanthane suivi d'une calcination à 800°C n'a pas permis d'empêcher l'interaction du cobalt avec le support. Ce cobalt ne se réduit pas et est inactif en synthèse FT. La forme pérovskite piège, quant à elle, la forme de cobalt  $\text{Co}^{3+}$  intra-treillis et l'empêche ainsi de pouvoir se réduire en  $\text{Co}^{2+}$  puis en  $\text{Co}^0$ . Ces phénomènes peuvent expliquer la faible activité de nos catalyseurs.

Les atomes de cobalt métallique, en faible quantité, peuvent alors se retrouver sur l'alumine, sur des îlots de lanthane ou être piégés dans la structure de l'alumine. On peut alors

pour cette dernière possibilité se poser la question de l'accessibilité difficile des sites actifs. Ceci peut bien sûr expliquer les performances catalytiques faibles de nos catalyseurs.

Ce chapitre vient de présenter l'étude des catalyseurs xLa<sub>10</sub>Co/800air ou vide. Nous avons pu constater que le cobalt semble piégé dans différentes structures et ne peut ainsi se réduire efficacement. Le chapitre suivant va vous présenter, les catalyseurs xLa<sub>10</sub>Co/A dont le support modifié a été préalablement calciné à 400°C.

## Références

- [1] A. Nakhael, E. Hosaini, A. Trivasoli et A. Behroozsarand, *Journal of natural Gas Science and Engineering* 21(2014), 772-778.
- [2] G. Velciu, A. Melinescu, V. Marinescu et M. Preda, *Ceramic International* 41(2015), 6876–6881.
- [3] Y. Wang, J. Ren, ,. y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo et G. Lu, *J. Phys. Chem. C* 112(2008), 15293-15298.
- [4] L. Bedel, A. Roger, C. Estournes et A. Kiennemann, *Catal. Today* 85 (2003), 207-218.
- [5] K. Niu, L. Liang, J. Li et F. Zhang, *Micro.Meso.Mat.*220 (2016), 220–224.
- [6] H. Li, k. Yu, C. Wan, J. Zhu, X. Li, S. Tong et Y. Zhao, *Cat. Today* 281(2017), 534-541.
- [7] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette et A. Kiennemann, *Catal.Today* 39(1998), 398-341.
- [8] A. Jean-Marie, Griboval-Constant, A. Khodakov et F. Diehl, *Catal.Today* 171(2011), 180-185.
- [9] A. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson et P. Chaumette, *J.Catal.* 168(1997), 16-25.
- [10] P. Arnoldy et J. Moulijn, *J.Catal* 93(1985), 38-54.
- [11] J. Alan, (2010), *Thèse*.
- [12] E. Rytter et A. Holmen, *Cat.Today.* 275 (2016), 11-19.
- [13] Y. Liu, L. Jia, B. Hou, D. Sun et D. Li, *Appl. Catal. A* 530 (2017), 30-36.
- [14] R. Brackmann, C. Perez et M. Schmal, 13991-14007.
- [15] T. Nguyen , Ngo Thi Thuan et S. kaliaguine, *J of Science, Natural Sciences and Technology* 25 (2009) , 112-122.
- [16] G. Siquin, C. Petit, J. Hindermann et A. Kiennemann, *Catal.Today* 70 (2001) , 183–196.
- [17] F. Ling , A. Okonkwo Chika, Q. Xiong, M. Luo, X. Pan, L. Jia, J. Huang, D. Sun et Q. Li, *Inter.J.Hydro.Ener.* 41(2016), 6115-6126.
- [18] M. Biesinger, B. Payne, A. Grosvenor, L. W.M. Lau, A. R. Gerson et R. St.C. Smart, *Appl. Surf. Scien.*257 (2011), 2717-2730.
- [19] H. karaca, *Thèse:Propriétés catalytiques et versatilité des catalyse* (2010).
- [20] L. Sun, G. Li, W. Chen, F. Luo, J. Hu et H. Qin, *Appl. Surf. Sci.*309(2014), 128-132.
- [21] N. Guilhaume et M. Primet, *J.Catal.* 116(1998), 581-589.
- [22] J. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer et P. Granger, *Appl. Catal B* 91 (2009) 596–60, 596–604.

## CHAPITRE 5

### Imprégnation du cobalt sur les supports modifiés calcinés à 400°C sous air

## SOMMAIRE DETAILLE DU CHAPITRE 5

Introduction .....	149
Partie I. Etude des catalyseurs xLa10Co/A .....	149
I. Etude des catalyseurs oxydes .....	149
I-1. Répartition du cobalt sur le support à l'échelle microscopique .....	149
I-2. Evolution texturale par la méthode BET/BJH .....	150
I-3. Etude Raman .....	151
I-4. Etude par DRX .....	152
I-5. Etude par TPR .....	153
I-6. Etude de surface par XPS .....	155
I-6-1. Nature des espèces .....	155
I-6-2. Etude de la dispersion .....	158
I.7. Etude LEIS .....	160
II. Etude de la réduction .....	164
II.1. Nature et quantification des espèces .....	164
II.2. Dispersion des espèces après réduction .....	166
III. Tests catalytiques .....	168
Partie II. Etude du catalyseur obtenu par co-imprégnation de La et Co et étude du catalyseur à 20% de Co .....	170
I. Etude du catalyseur co-10La10Co/A .....	170
I.1. Etude texturale .....	170
I.2. Nature et dispersion des espèces oxydes .....	171
I.3. Nature et dispersion des espèces après réduction .....	173
I.4. résultats catalytiques .....	174
II. Etude du catalyseur 10La20Co/A .....	174
Partie III. Discussion et Conclusion .....	175
références .....	180

## Introduction

Le chapitre 5 est consacré dans une première partie à l'étude des catalyseurs à base de cobalt obtenus à partir des supports modifiés xLa/A calcinés à 400°C sous air. La nomenclature adoptée pour ces catalyseurs est la suivante : xLa10Co/A (x = 5, 10, 15 et 20 % massique). L'objectif de ce chapitre réside dans la caractérisation des catalyseurs oxydes calcinés sous air et des catalyseurs réduits sous hydrogène. Nous présenterons donc dans ce chapitre les propriétés des catalyseurs oxydes avant réduction, à savoir la nature des espèces oxydées présentes sur les catalyseurs, la distribution des différentes phases mais également leurs dispersions au sein des matériaux. Une étude du catalyseur réduit sera également réalisée en lien avec les résultats catalytiques. Dans une deuxième partie pour comparaison, nous présenterons l'étude d'un catalyseur obtenu par coimprégnation du lanthane et du cobalt (noté co-10La10Co/A) et d'un catalyseur à 20% de cobalt (noté 10La20Co/A) (cf chapitre 2).

### Partie I. Etude des catalyseurs xLa10Co/A

#### I. Etude des catalyseurs oxydes

##### I-1. Répartition du cobalt sur le support à l'échelle microscopique

Les échantillons ont été observés par microscopie électronique à balayage. Les grains de catalyseur gardent une forme régulière et il ne semble pas y avoir de signe de frittage. On peut constater que le cobalt semble bien réparti sur tous les grains de catalyseurs. On n'observe pas d'encroûtement ni d'endroit vide de cobalt (figure 1). Par ailleurs les proportions de cobalt obtenues par MEB-EDX sont en adéquation avec le pourcentage de 10% massique théoriquement déposé tenant compte de l'erreur expérimentale (tableau 1).

	% La	% Co
5La10Co/A	4,6	8,5
10La10Co/A	10,2	9,4
15La10Co/A	17,7	9,1
20La10Co/A	19,7	9,2

Tableau 1 : Moyenne des analyses élémentaires par MEB-EDX



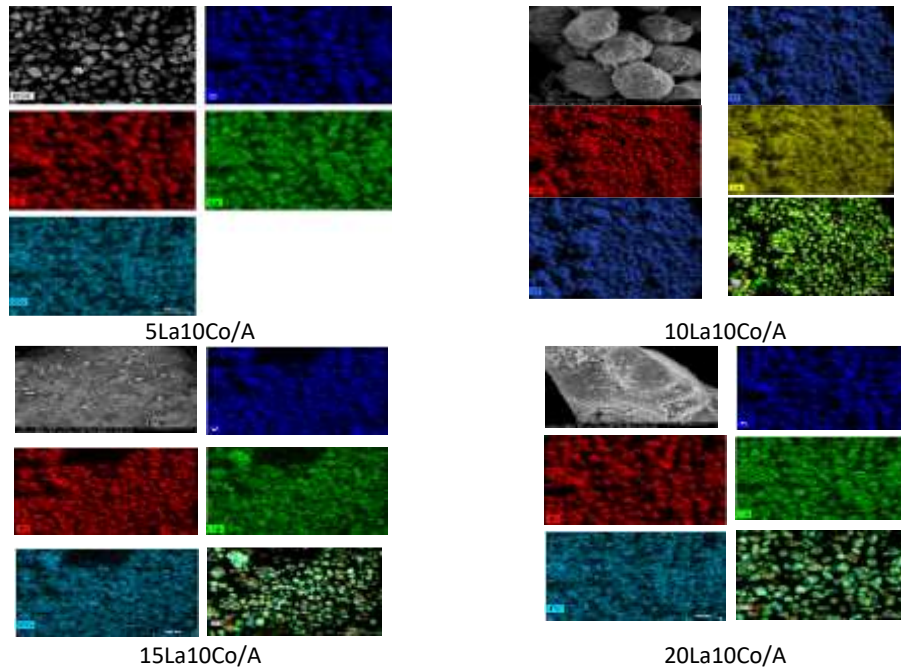


Figure 1 : Clichés MEB par élément des échantillons xLa10Co/A (échelle de 500  $\mu\text{m}$ )

## I-2. Evolution texturale par la méthode BET/BJH

Les résultats sont reportés figure 2 et tableau 2.

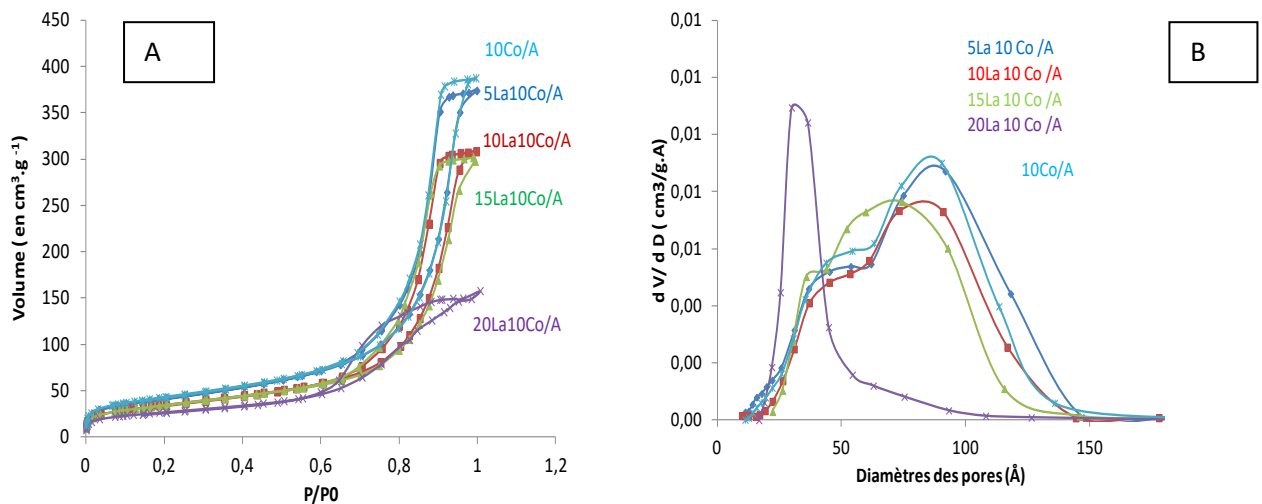


Figure 2 : A) Isothermes (BET) et B) Distribution de taille des pores (BJH)

L'allure des isothermes est semblable à celle observée précédemment (chapitre 3 et 4). L'ajout de cobalt ne modifie pas les courbes de distribution de taille de pores (figure 1 du chapitre 3) excepté pour le catalyseur 20La10Co/A. Comme attendu, l'introduction de cobalt sur le support modifié entraîne une diminution de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre

moyen des pores (tableau 2 et figure 3). Le diamètre moyen de pores ainsi que le volume poreux diminuent après l'ajout de cobalt de façon progressive puis chutent brutalement pour le catalyseur 20La10Co/A pour lequel un bouchage des pores semble avoir lieu.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) avant ajout de cobalt	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) après ajout de cobalt
$\text{Al}_2\text{O}_3$	187	-
10Co/A	-	154
5La10Co/A	170	149
10La10Co/A	158	133
15La10Co/A	151	124
20La10Co/A	114	96

Tableau 2 : Evolution de la surface spécifique après ajout de cobalt

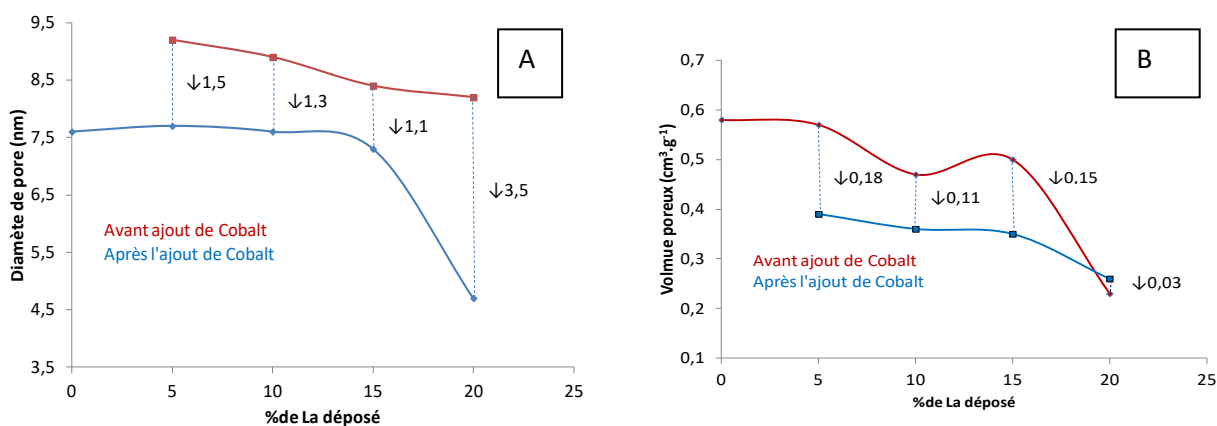


Figure 3 : Evolution du volume poreux et du diamètre des pores

### I-3. Etude Raman

La figure 4 présente les spectres Raman obtenus pour les catalyseurs calcinés ainsi que le spectre du composé  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massif pour comparaison.

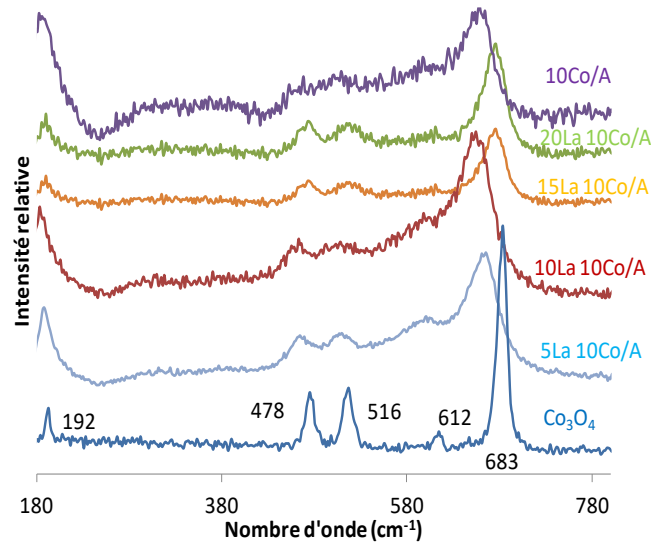


Figure 4: Spectres Raman des catalyseurs calcinés

Il apparaît que les spectres des différents catalyseurs présentent une allure similaire à celle du catalyseur de référence 10Co/A avec des raies larges caractéristiques de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (vers  $190\text{ cm}^{-1}$ ,  $480\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ ) [1] [2]. La largeur des raies indique une espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  moins bien cristallisée que dans le cas du composé massique.

#### I-4. Etude par DRX

La figure 5 présente les diffractogrammes obtenus pour les différents échantillons.

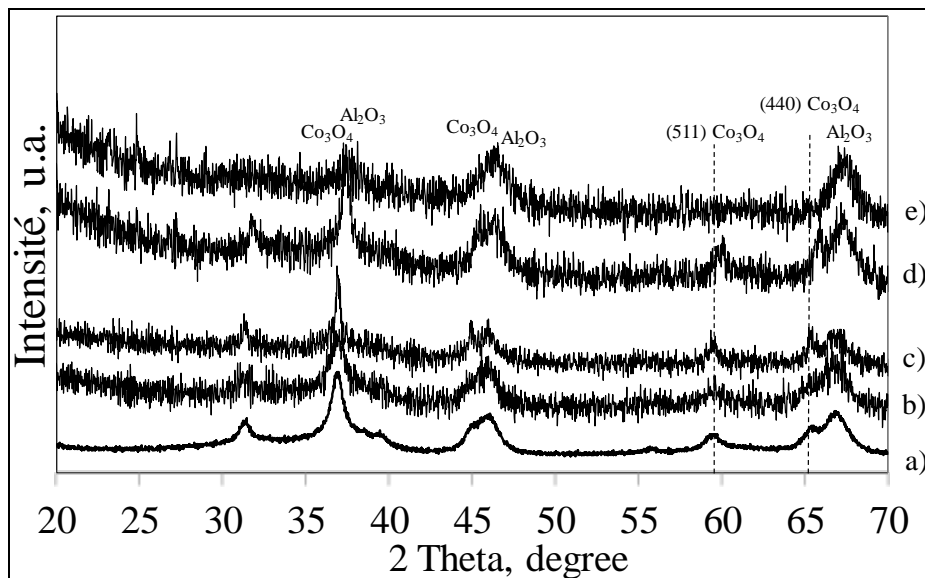


Figure 5: Diffractogrammes DRX : a) 10Co/A, b) 5La10Co/A, c) 10La10Co/A, d) 15La10Co/A, e) 20La10Co/A

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs calcinés montrent la présence des pics de diffraction attribués à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristallisée. Par ailleurs, comme il a été remarqué au

chapitre 4 pour les catalyseurs obtenus à partir des supports modifiés calcinés à 800°C, la présence des espèces du type aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ) et aluminate de cobalt ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) n'est pas exclue sur les diffractogrammes. La mise en évidence de ces espèces est rendue difficile par le recouvrement des pics de diffraction avec ceux de l'alumine. De plus, nous n'observons pas de pic à 42°, attribué à la formation d'une pérovskite de type  $\text{LaCoO}_3$ , comme cela a été observé avec les supports modifiés calcinés à 800°C (chapitre 4).

Les tailles moyennes des cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les catalyseurs calcinés, calculées à partir de l'équation de Scherrer, sont présentées dans le tableau 3.

Catalyseurs	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (nm)
10Co/A	11
5La10Co/A	6
10La10Co/A	9
15La10Co/A	12
20La10Co/A	n.d.

**Tableau 3 : Taille moyenne des cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour les catalyseurs xLa10Co/A**

Pour les catalyseurs 10La10Co/A et 15La10Co/A, les tailles des cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont semblables et proches de la valeur obtenue avec le catalyseur de référence 10Co/A. Des études ont montré [3, 4] que la réductibilité des particules de cobalt supportées sur alumine dépend principalement de leurs tailles. Les petites particules de cobalt sont moins réductibles que les grosses. Il a été montré que pour les tailles de cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de l'ordre de 8 à 10 nm, la réduction de ces cristallites est facilitée. Ainsi, pour les catalyseurs 10La10Co/A et 15La10Co/A, les tailles des cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenues sont proches de la valeur optimale connue pour induire une réductibilité élevée des cristallites de cobalt et de bonnes performances catalytiques. Toutefois, pour le catalyseur 5La10Co/A la taille moyenne des cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenue est plus faible (6 nm) que la taille optimale, indiquant une dispersion plus élevée. Pour le catalyseur 20La10Co/A, les pics de diffraction caractéristiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ne sont pas visibles. Cela peut suggérer une forte concentration d'aluminate de cobalt amorphe.

### I-5. Etude par TPR

La réductibilité des catalyseurs cobalt-lanthane supportés sur alumine a été étudiée par réduction en température programmée (Figure 6).

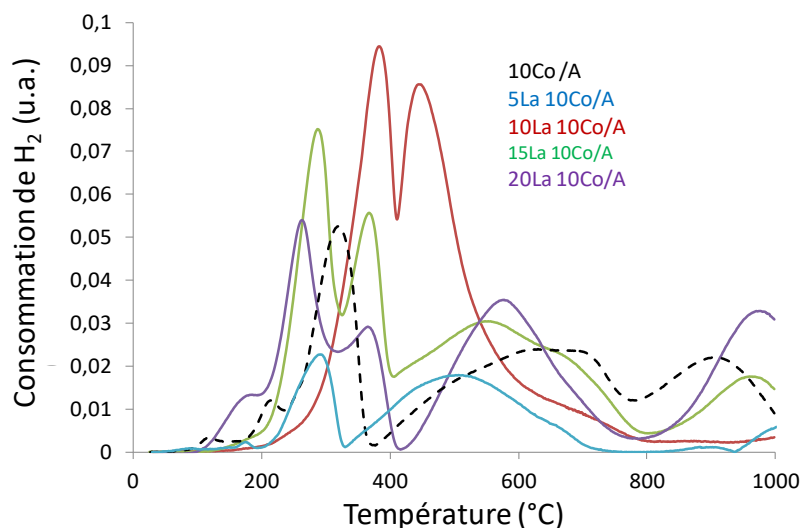


Figure 6: Evolution du profil de réduction en fonction du taux de lanthane

Le profil TPR du catalyseur 10Co/A présente trois groupes de pics de consommation d'hydrogène comme vu au chapitre 4: pics à faible, moyenne et haute température. En accord avec la littérature [3-5], les pics observés entre la température ambiante et 400°C sont principalement attribuables à la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ . L'épaule observée à 190°C est liée à la réduction sous hydrogène des ions nitrates non décomposés résiduels [3-4]. Le deuxième groupe de pics situé entre 400 et 780°C est principalement attribuable à la réduction des particules de  $\text{CoO}$  en cobalt métallique et des espèces de cobalt interagissant avec le support, tandis que les pics à température élevée ( $T > 780^\circ\text{C}$ ) sont attribuables à la réduction des composés d'aluminates de cobalt très réfractaires et/ou de particules d'oxyde de cobalt de très petite taille. La formation des aluminates de cobalt est due à la forte interaction entre  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et le support et peut être engendrée par l'introduction de  $\text{Co}^{2+}$  dans les vacances tétraédriques de la structure spinelle de l'alumine. Le profil TPR du catalyseur 10La10Co/A est très différent de celui du catalyseur monométallique de référence 10Co/A. En effet, la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  apparaît à température plus élevée lorsque le lanthane est présent, et les aluminates de cobalt ne sont pas observés après 800°C. Ce résultat montre que le dépôt de 10 % en masse de lanthane avant l'introduction de cobalt permet de prévenir la formation de l'aluminate de cobalt plus réfractaire qui est responsable de la perte d'activité (tableau 4). En revanche, les profils TPR des catalyseurs 15La10Co/A et 20La10Co/A sont semblables au profil obtenu pour le catalyseur 10Co/A.

Nous avons estimé la répartition des différentes phases à partir du rapport des surfaces de pics des profils TPR. L'aire totale du profil de consommation d'H<sub>2</sub> est en effet directement proportionnelle à la quantité de cobalt présent dans l'échantillon. Pour cela nous avons simulé le retour à la ligne de base à température supérieure à 1000°C et décomposé les profils TPR. Les résultats obtenus (+/- 15% d'erreur) sont donnés dans le tableau 4. Pour les catalyseurs 15La10Co/A et 20La10Co/A, la fraction de cobalt peu réductible (T > 1000°C) est du même ordre de grandeur (environ 25 %) et proche de celle de 10Co/A. La valeur obtenue pour le catalyseur 10Co/A est en accord avec la littérature [3].

	fraction de cobalt à faible température (20°C < T < 400°C)	fraction de cobalt à température moyenne (400°C < T < 800°C)	Fraction de cobalt à haute température (T > 800°C)
10Co/A	31	46	23
5La10Co/A	37	45	18
10La10Co/A	100		0
15La10Co/A	32	44	24
20La10Co/A	39	35	26

**Tableau 4 : Evaluation de la fraction de cobalt dans les domaines de températures considérés**

Les résultats montrent donc que 10 % en masse de lanthane semble être la valeur optimale qui prévient la formation des aluminates de cobalt les plus réfractaires. Il semble qu'une quantité élevée de lanthane déposé (> 15 %) ne permette pas d'obtenir une bonne protection du support. Ceci est en accord avec la moins bonne dispersion de lanthane, comme cela a été vu au chapitre 3.

## I-6. Etude de surface par XPS

### I-6-1. Nature des espèces

La figure 7 présente l'évolution des spectres XPS des orbitales 1s du carbone, 3d du lanthane et 2p du cobalt en fonction du taux de lanthane déposé pour les catalyseurs xLa10Co/A calcinés avant réduction. Le tableau 5 rassemble l'ensemble des différentes énergies de liaison.

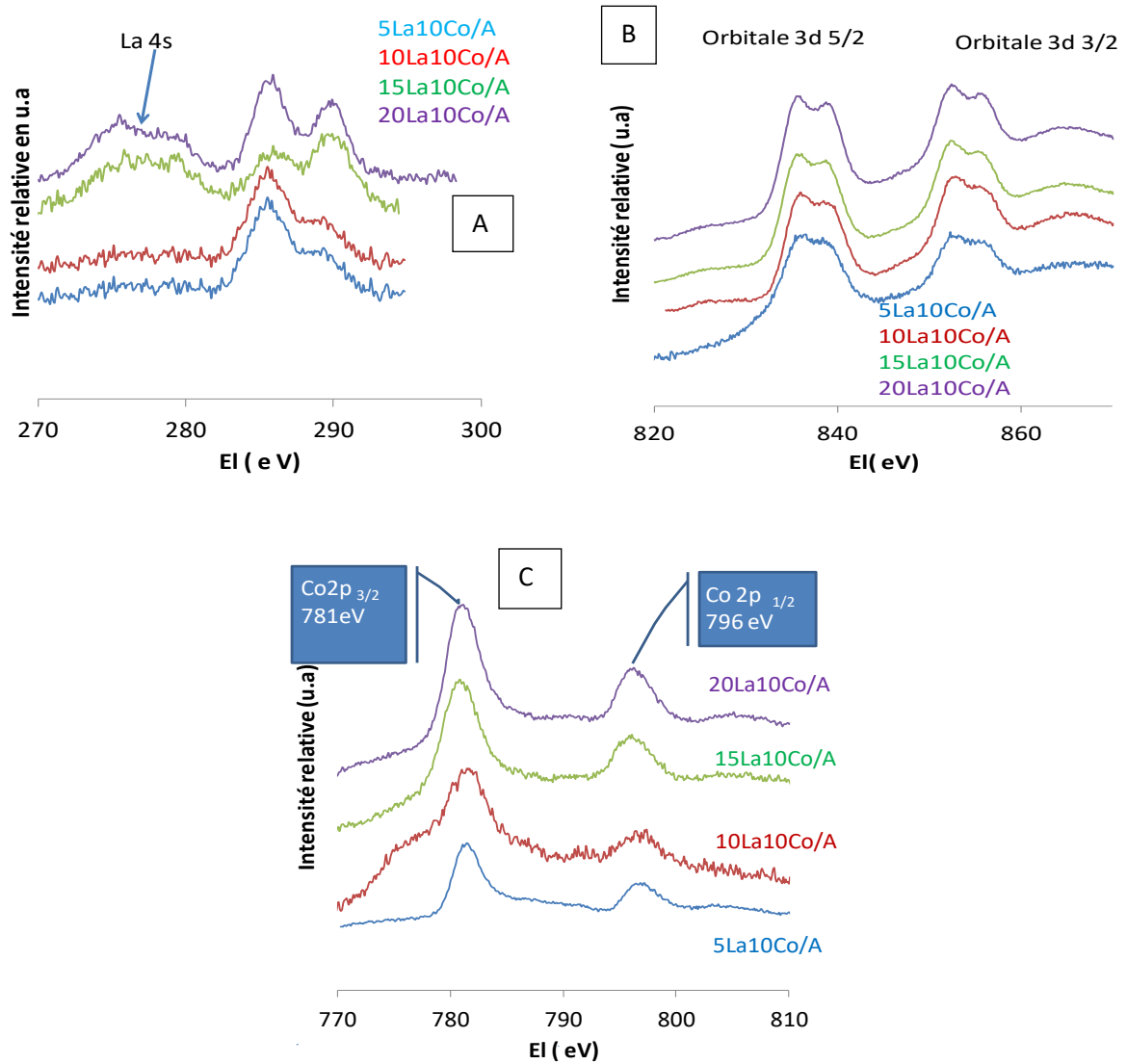


Figure 7 : Evolution de l'orbitale 1s du carbone (figure A), l'orbitale 3d du lanthane (figure B) et l'orbitale 2p du cobalt (figure C) en fonction du taux de lanthane déposé (avant réduction)

Catalyseurs	La3d5/2	Co2p3/2	O1s
5La10Co/A	835,4	780,8	531,5
10La10Co/A	835,5	780,6	531,5
15La10Co/A	835,6	781,3	531,6
20La10Co/A	835,7	781,2	531,6

Tableau 5 : Tableau des énergies de liaison des différents éléments

L'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène reste égale à 531,5 eV. Sur les spectres du carbone 1s, une contribution due à la présence d'espèces carbonates (énergie de liaison à 289 eV) est mise en évidence. On observe une augmentation de celle-ci avec l'augmentation de la teneur en lanthane. L'allure des spectres XPS du niveau 3d du lanthane ainsi que les valeurs des

énergies de liaison pour  $La3d_{5/2}$  (tableau 5) sont caractéristiques de  $La^{3+}$  dans  $La_2O_3$ . L'allure des spectres est similaire pour tous les catalyseurs. L'augmentation de l'énergie de liaison vers les hautes énergies lorsque le taux de lanthane diminue, observée précédemment pour les supports modifiés (cf I-2-6 chapitre 3), n'est pas observée pour les catalyseurs obtenus après dépôt de cobalt. L'énergie de liaison varie peu pour les catalyseurs  $xLa_{10}Co/A$  autour de 835,5 eV. Cette observation laisse suggérer que l'imprégnation de cobalt sur le catalyseur à base de lanthane induit une modification de l'interaction du lanthane avec le support.

L'allure des spectres XPS du  $Co2p$  (Figure 7, tableau 5) est caractéristique de la présence de  $Co_3O_4$ , identifié par les énergies de liaison inférieures à 781eV, un écart ( $EI(Co2p_{1/2}) - EI(Co2p_{3/2})$ ) de 15,2 eV et l'absence de structure satellite intense à +5-6 eV [4] [5] [6] [7]. Cette observation concorde avec les données XRD. Toutefois un déplacement de l'énergie de liaison du pic  $Co2p_{3/2}$  vers des énergies de liaison plus élevées ( $> 781$  eV) est observé pour les catalyseurs  $15La_{10}Co/A$  et  $20La_{10}Co/A$ . Ces valeurs et l'élargissement du signal sont en accord avec la présence de ions  $Co^{2+}$  à la surface, en accord avec la présence des espèces aluminates dans le bulk observée par TPR.

Nous avons alors cherché à quantifier la proportion des différentes espèces pour le cobalt ( $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ) en décomposant les spectres des orbitales 2p du cobalt comme expliqué au chapitre 2. Un exemple de décomposition est présenté figure 8.

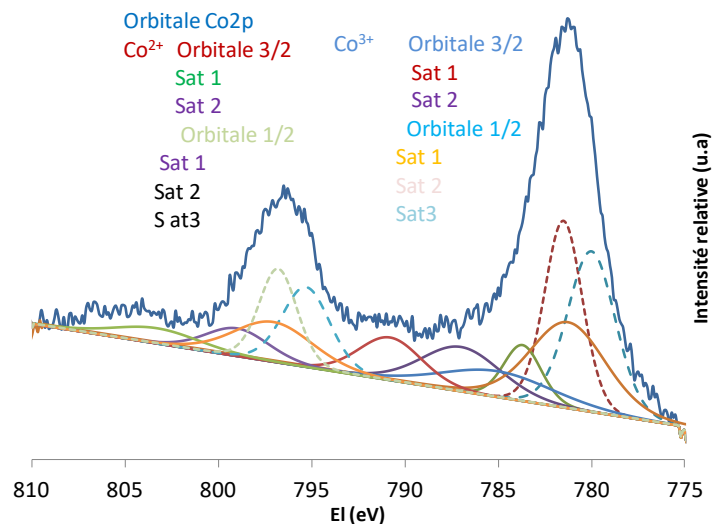


Figure 8 : Exemple de décomposition de l'orbitale 2p du cobalt pour 15La10Co/A



La figure 9 rassemble les quantités de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  obtenues pour les catalyseurs  $x\text{La}10\text{Co}/\text{A}$ . Pour rappel, pour le catalyseur  $10\text{Co}/\text{A}$  dans les mêmes conditions les proportions obtenues en surface sont de 45% pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$  et 55% pour l'ion  $\text{Co}^{3+}$ .

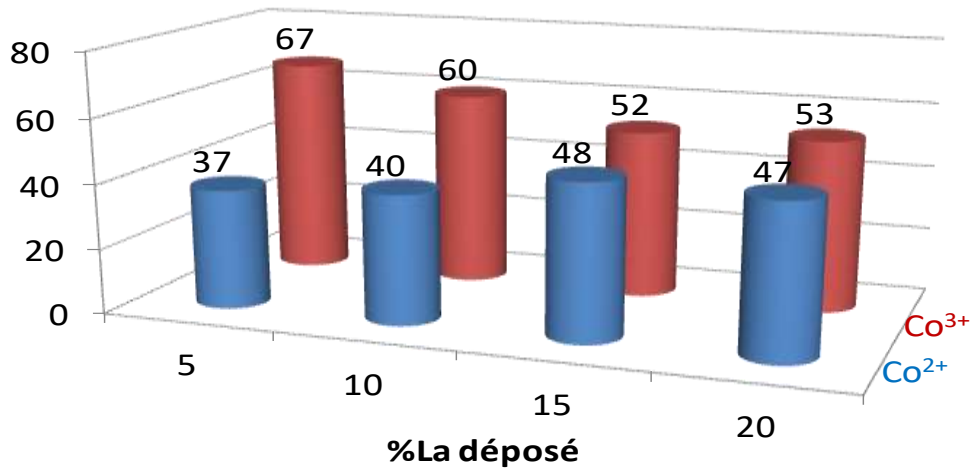


Figure 9 : Pourcentage de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  dans les catalyseurs avant réduction

On peut tout d'abord observer que le rapport de 66%  $\text{Co}^{3+}$  et 34%  $\text{Co}^{2+}$  correspondant à la forme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est respecté pour les catalyseurs contenant 5 et 10 % de lanthane. Par contre ce rapport n'est plus respecté pour des teneurs en La supérieures. En effet, on voit apparaître plus de  $\text{Co}^{2+}$  pour les échantillons contenant 15 et 20 % de lanthane. Ces résultats sont en accord avec les résultats TPR qui avaient montré la présence des aluminates de cobalt pour ces deux catalyseurs.

### I-6-2. Etude de la dispersion

La dispersion du cobalt dans les catalyseurs calcinés a été estimée par l'évolution du rapport  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$ , déterminé par XPS, comparé à la valeur théorique calculée notée  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  (figure 10). De même nous avons tracé le rapport obtenu pour le lanthane  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}$  en fonction du taux de La déposé et comparé ce rapport au rapport  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  théorique (figure 10). Le tableau 6 présente les résultats obtenus  $(n_{\text{métal}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{métal}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ . Pour le lanthane, les valeurs sont comparées avant (cf chapitre 3) et après ajout de cobalt. Le rapport  $(n_{\text{C}}/n_{\text{Al}})$  déterminé par XPS est également calculé avant et après ajout de cobalt pour comparaison.

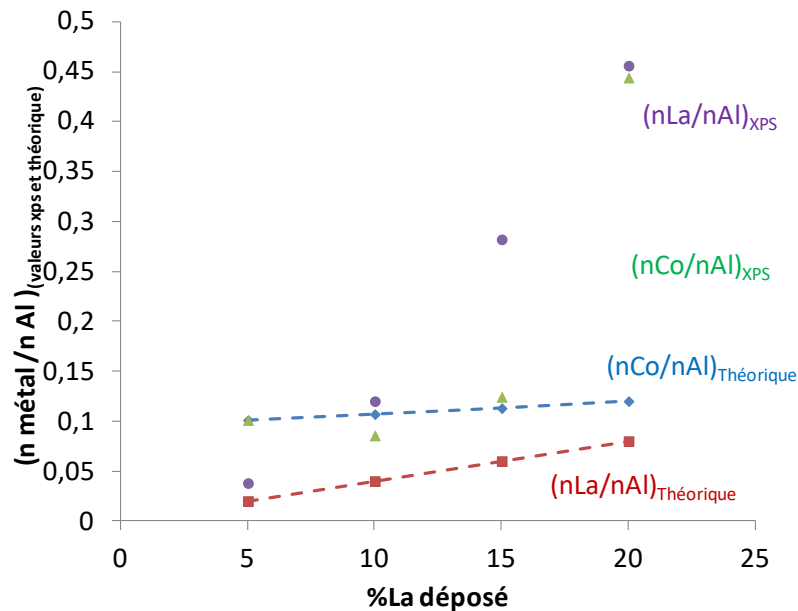


Figure 10 : Comparaison des résultats obtenus en XPS avec les données théoriques

Catalyseurs	$(n_{Co}/n_{Al})_{XPS} / (n_{Co}/n_{Al})_{th}$	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ avant ajout de cobalt	$(n_{La}/n_{Al})_{XPS} / (n_{La}/n_{Al})_{th}$ après ajout de cobalt	$(n_C/n_{Al})_{XPS}$ avant ajout de cobalt	$(n_C/n_{Al})_{XPS}$ après ajout de cobalt
5La10Co/A	1,0	1,5	1,9	0,07	0,01
10La10Co/A	0,8	2,5	3,0	0,15	0,03
15La10Co/A	1,1	2,4	4,7	0,19	0,09
20La10Co/A	3,7	4,2	5,7	0,21	0,21

Tableau 6 : Valeurs des rapports  $(n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{XPS}/(n_{m\acute{e}tal}/n_{Al})_{th}$  et  $(n_C/n_{Al})_{XPS}$

La présence de carbone a été mise en évidence et le rapport  $(n_C/n_{Al})_{XPS}$  augmente avec la teneur en lanthane en accord avec la plus forte concentration d'espèces carbonates (à 15 et 20% de La) (figure 7A et tableau 6). Cette augmentation du rapport  $(n_C/n_{Al})_{XPS}$  avec la teneur en lanthane avait été préalablement observée pour les supports modifiés xLa/A.

On peut noter, comme cela a été observé pour les supports modifiés calcinés à 400°C, que les valeurs des rapports atomiques  $(n_{La}/n_{Al})_{XPS}$  sont supérieures aux valeurs théoriques attendues, calculées à partir de la composition massique des catalyseurs. Ce rapport évolue linéairement avec le taux de lanthane présent dans le catalyseur. On remarque cependant que le rapport  $(n_{La}/n_{Al})_{XPS}/(n_{La}/n_{Al})_{th}$  obtenu est plus important après dépôt de cobalt (tableau 6). Ainsi l'imprégnation de cobalt sur les supports calcinés à base de lanthane xLa/A semble modifier la répartition du lanthane sur l'alumine. Cette explication est en accord avec les valeurs

différentes de l'énergie de liaison du  $La3d5/2$  obtenues lorsque le cobalt est imprégné sur les supports modifiés à base de lanthane  $xLa/A$  (cf remarque I.6.1.).

De plus, les résultats semblent montrer que le cobalt est bien dispersé en monocouche sur le support modifié calciné à 400°C pour une teneur en lanthane inférieure à 20 %. En effet le rapport  $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}/(n_{Co}/n_{Al})_{th}$  est voisin de 1. Pour la teneur de 20% en La, la valeur du rapport atomique Co/Al calculés par XPS est supérieure à la valeur théorique attendue, avec un rapport  $(n_{Co}/n_{Al})_{XPS}/(n_{Co}/n_{Al})_{th}$  nettement supérieur à 1. Cela peut s'expliquer par une agglomération du cobalt. Toutefois, nous ne pouvons exclure que cette observation résulte de la réduction maximale du signal Al en raison de la couverture du support par le lanthane. Une étude d'extrême surface a été réalisée pour préciser le dépôt des espèces sur le support.

### I.7. Etude LEIS

Après l'étude de surface sur une épaisseur d'environ 10 nm, nous avons réalisé une étude d'extrême surface de nos catalyseurs. Il est à noter que, comme pour les échantillons  $xLa/A$ , les échantillons  $xLa10Co/A$  ont été préalablement traités in situ par une source plasma d'oxygène atomique afin de s'affranchir du carbone de contamination. Ils ont reçu par ailleurs la même dose ionique durant l'analyse, ce qui nous donne la possibilité de faire une étude comparative. La figure 11 présente les spectres obtenus pour le catalyseur 10La10Co/A en comparaison du support modifié 10La/A et la figure 12 présente les spectres obtenus pour le catalyseur 20La10Co/A en comparaison du support modifié 20La/A.

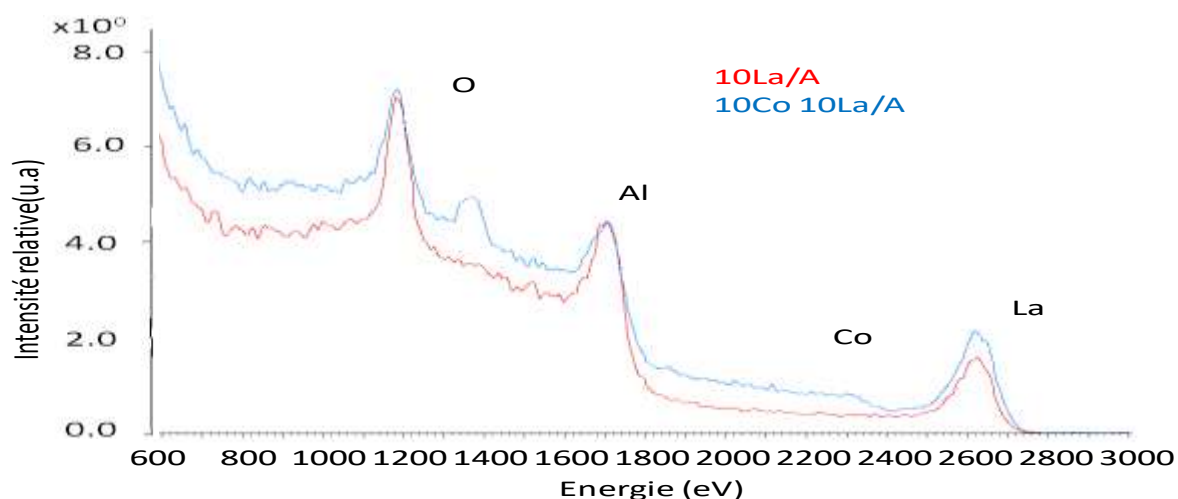


Figure 11 : Figures LEIS ( $^4He^+$ , 3 kEv) des solides 10La/A et 10La10Co/A

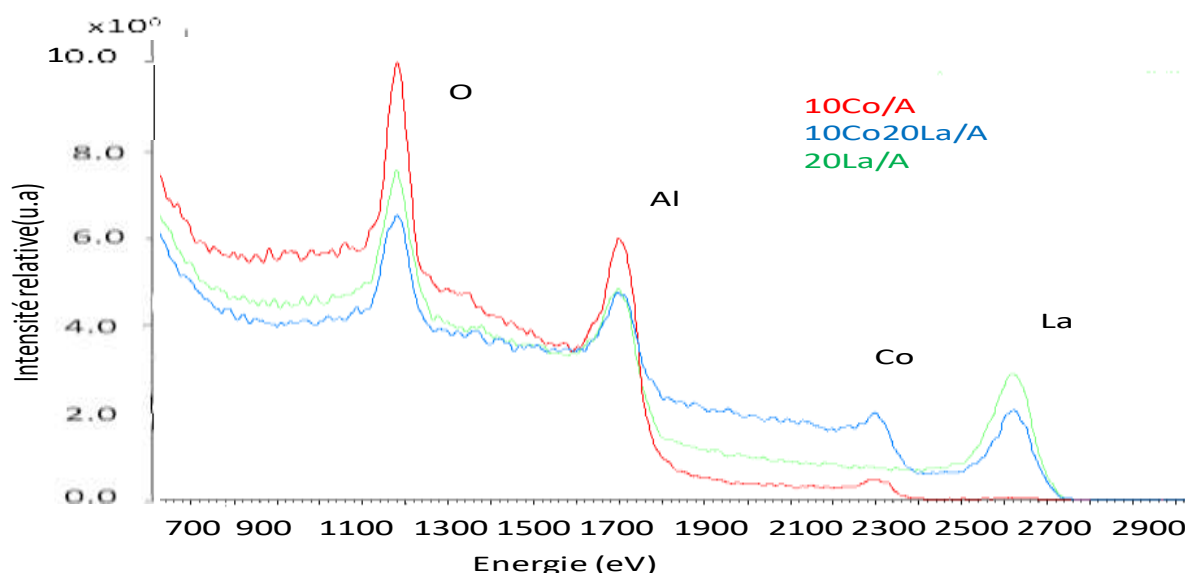


Figure 12 : Spectres LEIS ( $^4\text{He}^+$ , 3keV) des solides 10Co/A , 20La10Co/A et 20La/A

Si à basse énergie, on peut toujours distinguer les éléments légers comme l'oxygène ( $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ), à énergie plus haute, on verra apparaître les éléments plus lourds comme l'aluminium ( $M_{\text{Al}} = 27\text{g.mol}^{-1}$ ) et ensuite le lanthane ( $M_{\text{La}} = 138,9 \text{ g.mol}^{-1}$ ). On observe ainsi sur les figure 11 et 12 trois pics : vers 2600 eV pour le lanthane, 1700 eV pour l'aluminium et 1190 eV pour l'oxygène. Le cobalt apparaît vers 2300 eV.

Il est à remarquer, comme pour les supports xLa/A, que le pic de l'aluminium est toujours observé, montrant que la surface de l'alumine n'est pas entièrement recouverte ni par le lanthane ni par le cobalt.

Le tableau 7 rassemble les rapports des aires des pics obtenus par rapport à l'aire du pic de Al ou O, ainsi que le taux de recouvrement calculé comme au paragraphe III du chapitre 3.

	10Co/A	10La10Co/A	10La/A	20La10Co/A	20La/A
Al/O	1,61	1,46-1,70	1,45-1,70	1,08	1,30
Co/Al	0,07	0,11	-	0,42	-
La/Al	-	0,81	0,45	0,92	0,90
(La+Co)/Al	-	0,88	-	1,34	-
Taux de recouvrement	0,08	0,18	0,17	0,38	0,25

Tableau 7 : Rapports des aires de pics et taux de recouvrement de l'alumine

A basse teneur, on observe que l'ajout de Co ne modifie pas le taux de recouvrement total qui reste constant (0,18 pour 10La10Co/A et 0,17 pour 10La/A (cf. tableau 7 et Fig.39 Chap3), suggérant que le cobalt se déposerait préférentiellement sur La au lieu de Al. De plus, on observe une augmentation du rapport des aires brutes des pics de surface La/Al, indiquant une redispersion des espèces La sous forme de frittage lors de l'imprégnation (figure 13).

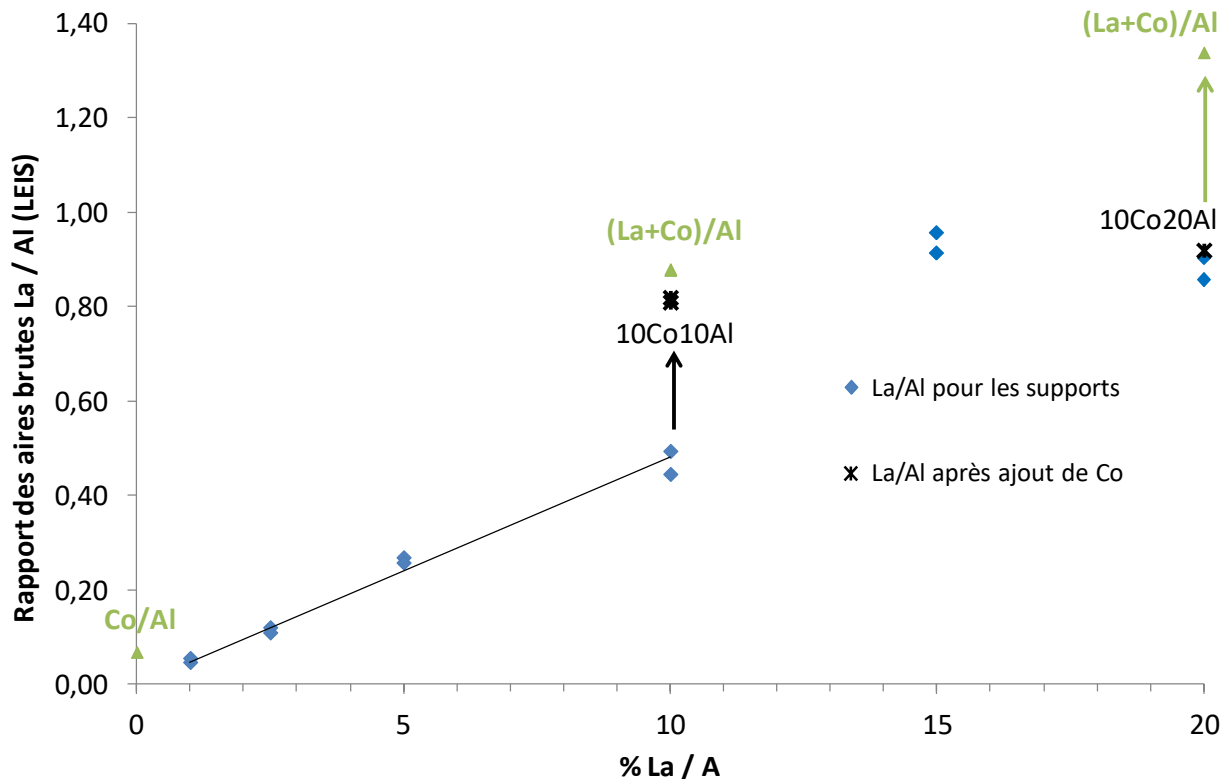


Figure 13 : Evolution du rapport des aires brutes La/Al (LEIS) en fonction du pourcentage de La déposé

A haute teneur, on observe que l'ajout de Co modifie le taux de recouvrement total : il augmente de 0,25 pour 20La/A à 0,38 pour 20La10Co/A et on n'observe pas de variation du rapport des aires brutes des pics de surface La/Al, suggérant que le cobalt se déposerait préférentiellement sur l'alumine. Enfin, lorsque le Co est déposé sur alumine seule, le taux de recouvrement est de 0,08. Il semblerait donc que le Co soit mieux dispersé et plus accessible en surface lorsqu'il est déposé sur les supports La/A.

Le rapport Al/O est à comparer à celui de l'alumine seule (environ 1,80). Plus le rapport diminue et plus la quantité d'espèces déposées en surface est importante. Le rapport (Al/O)<sub>LEIS</sub> obtenu pour le catalyseur 10La10Co/A est proche de celui du support modifié 10La/A (tableau

7), indiquant que le cobalt se déposerait préférentiellement sur La plutôt que sur Al. Par contre, le rapport  $(Al/O)_{LEIS}$  obtenu pour le catalyseur 20La10Co/A est inférieur à celui du support modifié correspondant 20La/A (on passe de 1,3 à 1,08), indiquant cette fois qu'une partie du cobalt se se dépose sur Al. De plus pour le catalyseur 20La10Co/A, le rapport  $(Co/Al)_{LEIS}$  est supérieur à celui de la référence 10Co/A (0,42 au lieu de 0,07). On disperse donc plus de cobalt en extrême surface pour ce catalyseur. Cette observation conforte le fait que pour ce solide, le cobalt se dépose à la fois sur Al et sur La, contrairement au catalyseur 10La10Co/A pour lequel le dépôt se fait préférentiellement sur La.

Comparons maintenant le rapport  $(La/Al)_{LEIS}$  (tableau 7) pour les catalyseurs étudiés. Le dépôt de cobalt sur le support 10La/A induit une augmentation du rapport  $(La/Al)_{LEIS}$  (0,81 au lieu de 0,45) alors que le taux de recouvrement reste constant pour les deux solides (0,17-0,18). Ce résultat tend à montrer que le dépôt de cobalt entraîne un frittage du lanthane, le cobalt se déposant préférentiellement sur La. En revanche un phénomène contraire est observé pour la teneur de 20% de La. En effet Le dépôt de cobalt sur le support 20La/A ne modifie pas la valeur du rapport  $(La/Al)_{LEIS}$  obtenu (0,92-0,90) alors que le taux de recouvrement augmente, passant de 0,25 à 0,38. Dans ce cas, le frittage du lanthane n'est donc plus observé et le cobalt se met préférentiellement sur Al.

Ces résultats concordent avec les résultats obtenus précédemment. En effet le dépôt du cobalt préférentiellement sur Al pour le catalyseur 20La10Co/A est en accord avec l'interaction forte du cobalt avec le support et la présence des aluminates de cobalt mise en évidence par TPR. Pour le catalyseur 10La10Co/A l'absence d'aluminate de cobalt concorde avec le dépôt préférentiel du cobalt sur La.

Toutes ces conclusions nous amènent à proposer figure 14 une possible représentation de la disposition du cobalt et du lanthane sur les solides préparés.

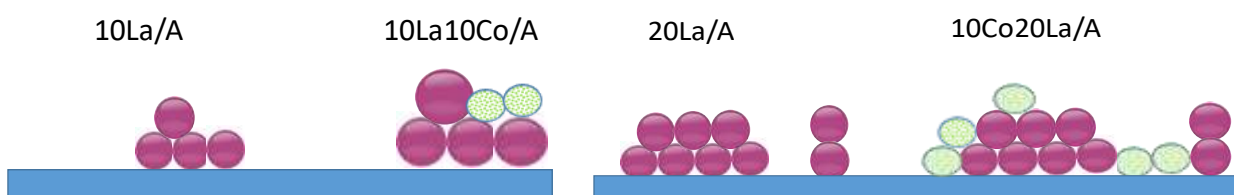


Figure 14 : Représentation du taux de recouvrement (les sphères violettes représentent le lanthane et les vertes le cobalt)

## II. Etude de la réduction

### II.1. Nature et quantification des espèces

La figure 15 présente les spectres XPS obtenus pour les éléments étudiés.

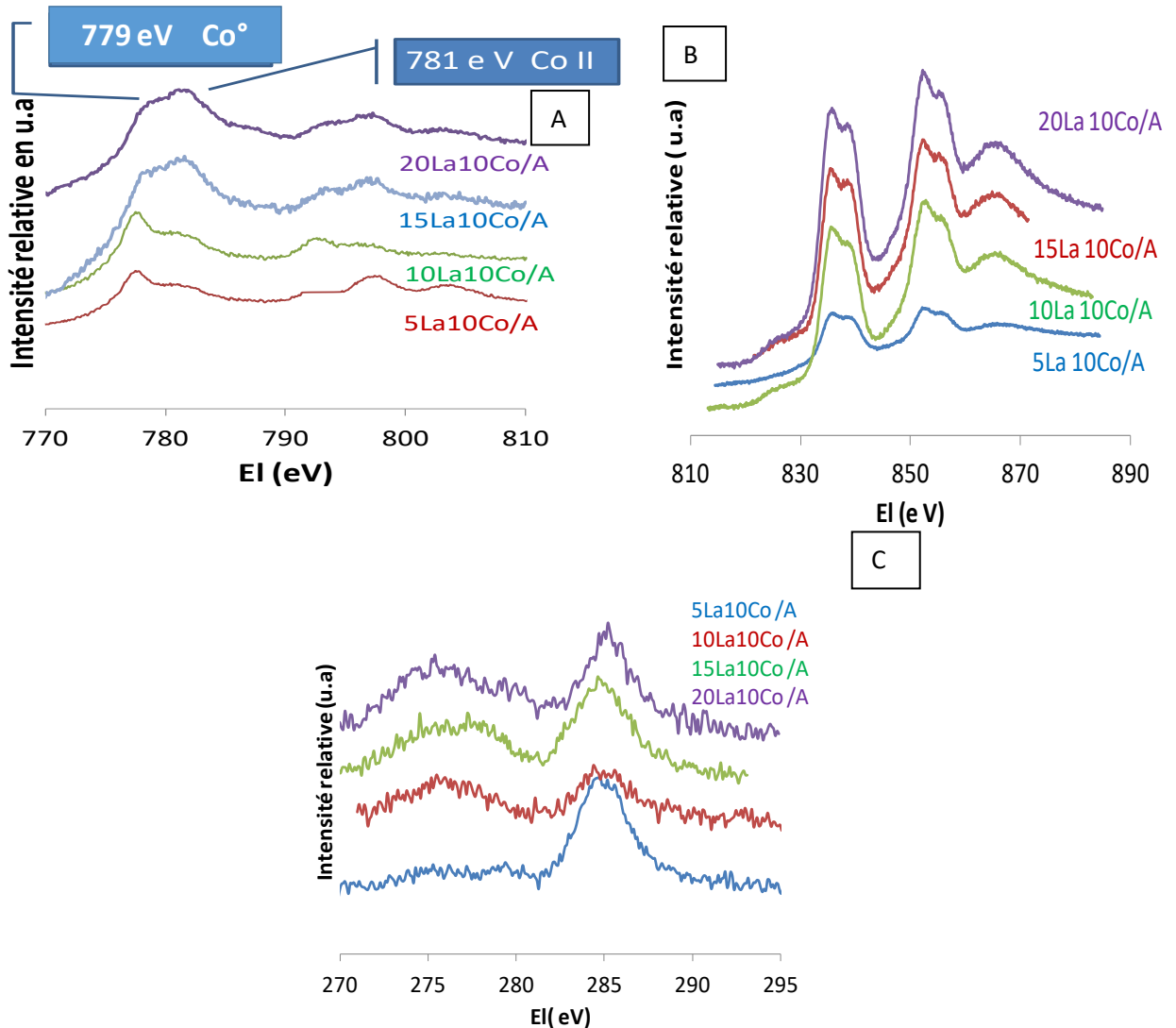


Figure 15 : Spectres XPS : Co<sub>2p</sub> (A), La<sub>3d</sub> (B) et C<sub>1s</sub> (C) pour les catalyseurs réduits

La composante carbonate n'est plus présente sur les spectres du carbone 1s en accord avec la réduction (figure 15C). L'allure des spectres du niveau 3d du lanthane après réduction reste caractéristique de La<sup>3+</sup>. En analysant les données du tableau 9 rassemblant les énergies de liaison par élément, nous n'observons pas de changement concernant l'orbitale 3d du lanthane, en accord avec la non réduction de celui-ci à 400°C sous hydrogène. Si on regarde l'énergie de liaison globale pour le cobalt 2p<sub>3/2</sub>, on observe que les valeurs restent proches de la valeur du

cobalt oxyde pour les catalyseurs 15La10Co/A et 20La10Co/A, alors qu'un déplacement vers 779 eV caractéristique de la présence du cobalt réduit est observé à plus faible teneur en lanthane.

Catalyseurs	La3d5/2	Co2p3/2	O1s
5La10Co/A	835,2	779,3	531,2
10La10Co/A	835,3	779,6	531,3
15La10Co/A	835,2	781,3	531,1
20La10Co/A	834,4	781,7	531,0

Tableau 9 : Tableau des énergies de liaison des différents éléments (catalyseurs réduits)

De manière à obtenir des informations quantitatives, nous avons décomposé l'orbitale 2p du cobalt comme le montre un exemple en figure 16 (décomposition et contraintes utilisées chapitre 2).

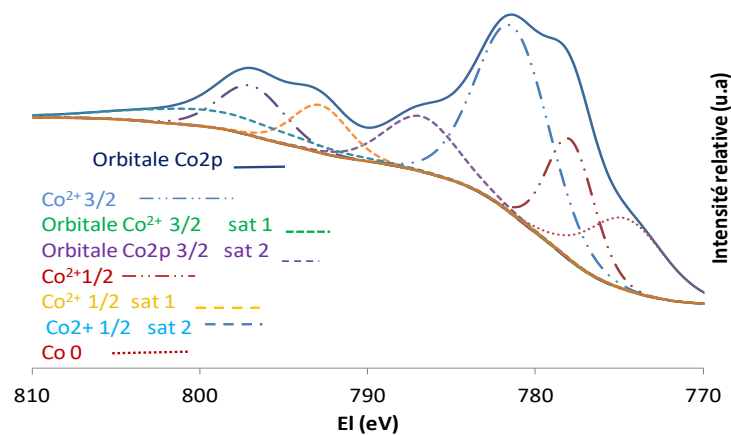


Figure 16 : Décomposition de l'orbitale 2p du cobalt après réduction pour 15La10Co/A

La figure 17 rassemble la quantité des phases  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^0$  obtenue par la décomposition de l'orbitale 2p du cobalt pour les catalyseurs réduits.



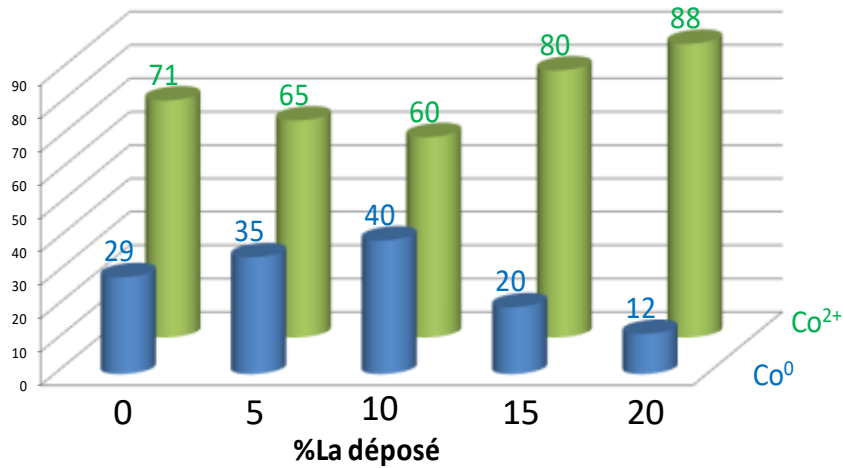


Figure 17 : Pourcentage de Co<sup>0</sup> et Co<sup>2+</sup> dans les catalyseurs après réduction

On note que la quantité de Co<sup>0</sup> formée est faible pour les catalyseurs à forte teneur de lanthane. Pour le catalyseur 5La10Co/A, le taux de Co<sup>0</sup> est proche de la valeur obtenue avec le catalyseur classique 10Co/A [8]. Le meilleur taux de réduction est obtenu avec le catalyseur contenant 10% de La.

## II.2. Dispersion des espèces après réduction

Les rapports de données d'intensité obtenues en XPS, ( $n_{\text{métal}}/n_{\text{Al}}$ ) ont été calculés et sont présentés en figure 18 en comparaison des valeurs théoriques. Le tableau 10 présente les valeurs des rapports  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  et  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}}/(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  avant et après réduction sous hydrogène pour comparaison.

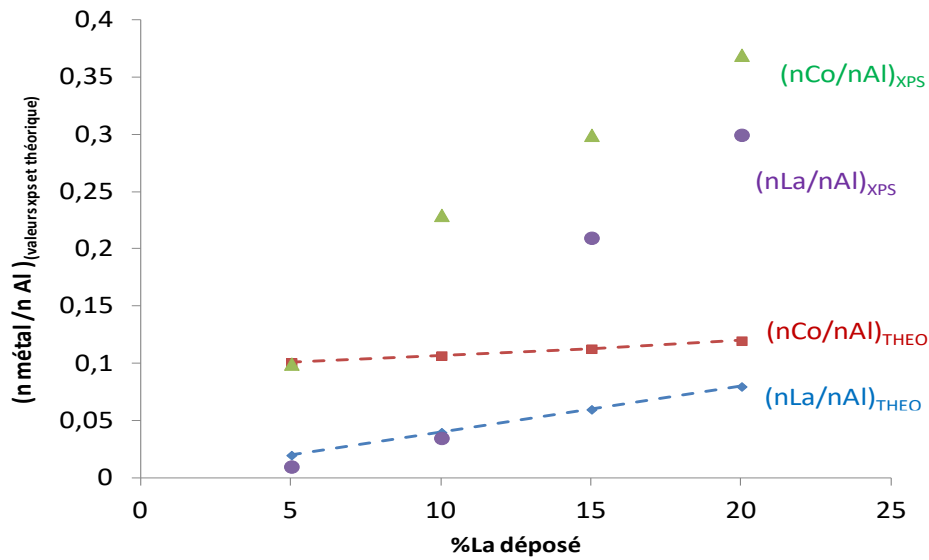


Figure 18 : Comparaison des résultats obtenus en XPS avec les données théoriques

Catalyseurs	$(n_{\text{Co total}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ après réduction	$(n_{\text{Co total}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ avant réduction	$(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ après réduction	$(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$ avant réduction
5La10Co/A	1	1,0	0,5	1,9
10La10Co/A	2,1	0,8	0,8	3,0
15La10Co/A	2,6	1,1	3,5	4,7
20La10Co/A	3,2	3,7	3,6	5,7

Tableau 10 : Estimation de la dispersion du cobalt total et du lanthane après réduction

Si on compare les rapports  $(n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  avant et après réduction, on constate que les valeurs varient peu globalement, tenant compte de l'erreur expérimentale faite lors des décompositions de spectres. Il semble donc que la réduction a un effet limité sur la redistribution du cobalt en surface.

Si on compare maintenant les rapports  $(n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{XPS}} / (n_{\text{La}}/n_{\text{Al}})_{\text{th}}$  avant et après réduction, on constate que les valeurs sont plus faibles après réduction. La réduction du cobalt semble avoir un effet modéré de redistribution du lanthane en surface.

### III. Tests catalytiques

Les différents catalyseurs xLa10Co/A ont été testés afin de déterminer leurs performances catalytiques pour la synthèse Fischer-Tropsch. Les tests ont été réalisés en réacteur micro-lit fixe à 20 bars de pression pour une température de 220°C. Les études ont été menées durant une période de 30 heures. La figure 19 présente l'évolution de la conversion en fonction du temps. Un exemple de suivi des sélectivités est présenté figure 20. Les résultats catalytiques obtenus à 30h de réaction sont reportés au tableau 11.

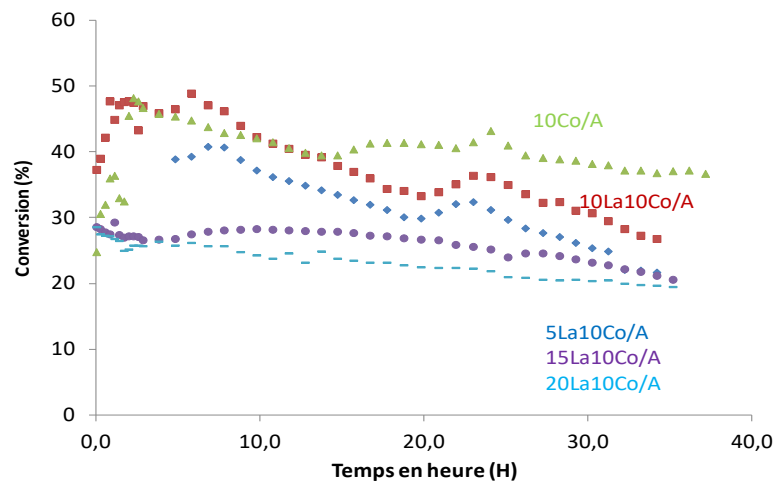


Figure 19 : Suivi de la conversion du CO pour le catalyseur de référence 10Co/A et xLa10Co/A (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

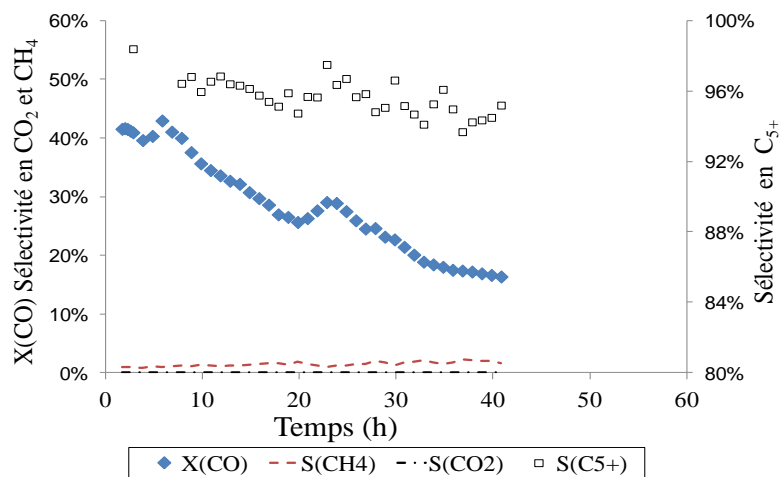


Figure 20: Exemple de suivi de la conversion du CO et sélectivité en C<sub>5+</sub> et CH<sub>4</sub> pour le catalyseur 10La10Co/A (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)

Catalyseurs	Conversion %	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5+</sub> (%)
10Co/A	40	13	81
5La10Co/A	23,7	5	85
10La10Co/A	31,1	3	91
15La10Co/A	26,2	7	83
20La10Co/A	20,6	8	82

**Tableau 11 : Performance catalytiques des catalyseurs à tr = 30h (220°C, 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>)**

Les performances catalytiques (tableau 11) sont à comparer à celle du catalyseur monométallique à base de cobalt. Pour l'échantillon 10Co/A, nous obtenons des performances conformes aux données de la littérature [9] [10] [11]. Pour les catalyseurs contenant 5 et 10 % de lanthane on observe que la conversion en CO est proche de celle obtenue pour le catalyseur 10Co/A jusqu'à 15 h de réaction puis une désactivation importante a lieu. Les catalyseurs possédant les plus forts taux de lanthane, affichent une conversion plus faible que le catalyseur de référence, dès le début de la réaction.

Le catalyseur à base de lanthane permettant d'obtenir les meilleures performances catalytiques est le catalyseur 10La10Co/A pour lequel la plus grande proportion de cobalt réduit a été observée. Au début de la réaction, la conversion obtenue avec le catalyseur 10La10Co/A est similaire à celle obtenue avec la référence 10Co/A. On obtient une très faible sélectivité en méthane (3 % au lieu de 13 % après 48 h de réaction), ce qui améliore les performances catalytiques. En outre, une sélectivité plus élevée de C<sub>5+</sub> (91 au lieu de 83%) est obtenue et CO<sub>2</sub> n'est pas observée. La sélectivité en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> n'est pas affectée par la préparation du catalyseur (environ 6-7 %). Néanmoins, les catalyseurs cobalt-lanthane se désactivent après plusieurs heures.

## Partie II. Etude du catalyseur obtenu par co-imprégnation de La et Co et étude du catalyseur à 20% de Co

### I. Etude du catalyseur co-10La10Co/A

#### I.1. Etude texturale

Nous avons comparé les caractéristiques du catalyseur 10La10Co/A, décrit précédemment, et le catalyseur obtenu en imprégnant simultanément le cobalt et le lanthane noté co-10La10Co/A.

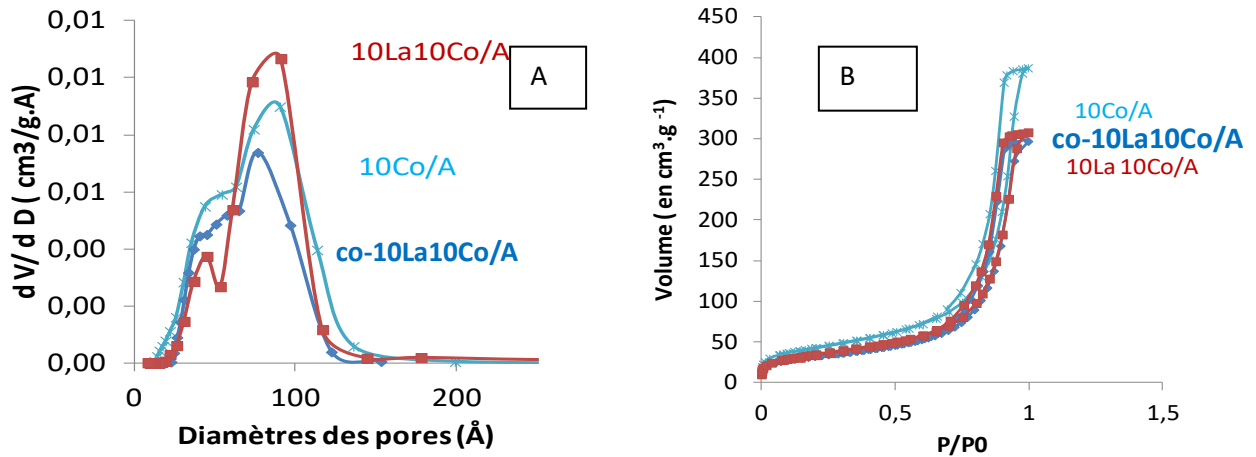
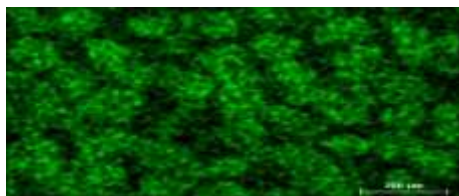
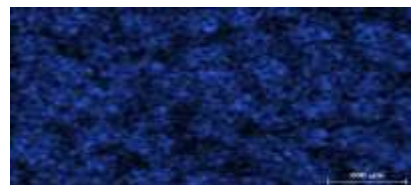


Figure 21 : Isothermes (Figure B) et Distribution de taille des pores (Figure A)

Pour le catalyseur obtenu par coimprégnation, on observe une distribution de tailles de pores similaire à celle du catalyseur 10La10Co/A soit une taille moyenne de 9 nm (figure 21). La surface spécifique est de 126 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> comparée à 133 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour 10La10Co/A, donc de valeur comparable. Les résultats de l'analyse MEB-EDX confirme une teneur voisine de 10% pour le cobalt et le lanthane comme attendues. Le cobalt et le lanthane sont bien répartis sur les grains d'alumine (figure 22).



Cartographie du lanthane



Cartographie du cobalt

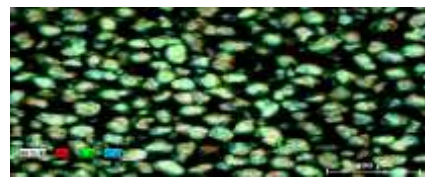
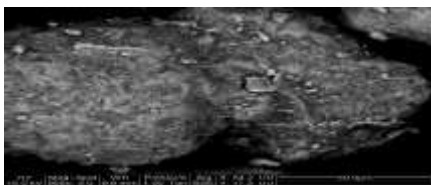
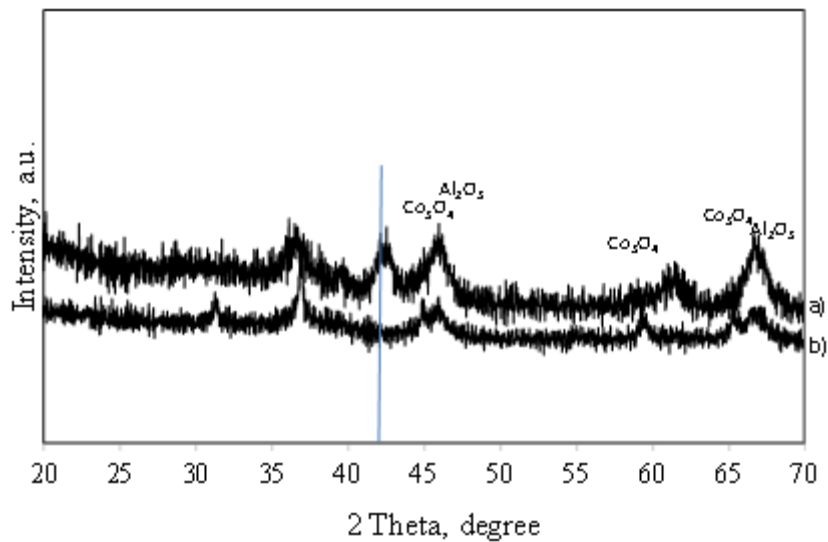


Figure 22 : MEB de l'échantillon co-10La10Co/A (500 μm)

## I.2. Nature et dispersion des espèces oxydes



**Figure 23 : DRX des catalyseurs : a) co-10La10Co/A, b) 10La10Co/A**

Le diffractogramme XRD obtenu pour le catalyseur préparé par coimprégnation de cobalt et de lanthane est différent (figure 23a). Nous avons observé un pic intense à 42° qui peut être attribué à la formation d'une pérovskite comme LaCoO<sub>3</sub> (fiche JCPDS 01-084-0848) en accord avec le rapport Co/La égal à 1 dans la solution d'imprégnation.

Nous avons vu précédemment que le profil TPR de catalyseur 10La10Co/A obtenu par imprégnations successives est très différent de celui de 10Co/A. L'imprégnation de La avant Co a permis d'éviter la formation des aluminates de cobalt. En revanche, le profil TPR du catalyseur co-10La10Co/A obtenu par coimprégnation de Co et La ressemble à celui du catalyseur monométallique 10Co/A (figure 23) et présente des pics à température élevée indiquant que la coimprégnation n'empêche pas la formation des aluminates de cobalt. Toutefois contrairement à ce qui a été observé au chapitre 4 la présence de la pérovskite n'est pas visible en TPR, ce qui peut s'expliquer par une faible quantité de cette espèce [12] [13].

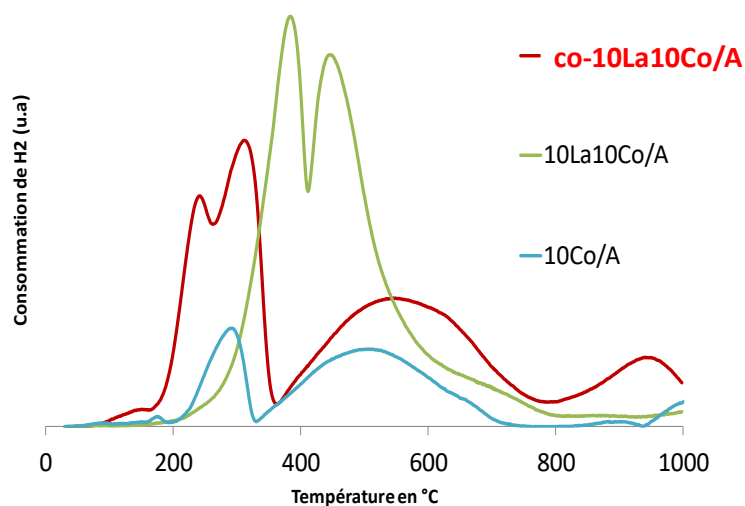


Figure 24 : Profil TPR du catalyseur obtenu par coimprégnation

Une étude XPS a été réalisée sur le catalyseur oxyde. Le tableau 12 rassemble tous les résultats XPS obtenus pour le catalyseur obtenu par coimprégnation en comparaison du catalyseur 10La10Co/A.

Catalyseurs	10La10Co/A	co-10La10Co/A
El(La3d <sub>3/2</sub> ) (eV)	835,5	835,1
El(Co2p <sub>3/2</sub> ) (eV)	780,6	780,8
(n <sub>La</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>XPS</sub> /(n <sub>La</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>th</sub>	3	2
(n <sub>Co</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>XPS</sub> /(n <sub>Co</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>th</sub>	0,8	0,75
(n <sub>C</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>XPS</sub>	0,03	0,16
Co <sup>3+</sup> (%)	60	63
Co <sup>2+</sup> (%)	40	37

Tableau 12 : Données XPS, comparaison du catalyseur 10La10Co/A et co-10La10Co/A

On remarque peu de différence pour les énergies de liaison du lanthane et du cobalt entre les 2 catalyseurs. L'énergie de liaison du lanthane reste caractéristique de La<sup>3+</sup> et l'énergie de liaison du cobalt est représentative de l'espèce Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La décomposition du spectre du niveau 2p du cobalt montre que la répartition du cobalt entre les espèces Co<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> est également peu modifiée. En terme de dispersion, le cobalt semble dispersé en monocouche sur le support pour les deux solides étudiés, tandis que le lanthane est moins bien dispersé lors de la co-imprégnation.

Sur le catalyseur co-imprégné, on retrouve un taux de recouvrement et un rapport (La+Co)/Al (tableau 13) similaires à ceux obtenus sur 10La10Co/A, indiquant une quantité similaire de Co déposé accessible en surface des catalyseurs.

	10La	10La10Co/A	co-10La10Co/A
Al/O		1,46-1,70	
Co/Al		0,11	
La/Al	0,45-0,50	0,81-0,82	0,81
(La+Co)/Al	-	0,88	0,89
Taux de recouvrement	0,17	0,17	0,22

**Tableau 13 : Résultats LEIS : influence de la méthode d'imprégnation**

Les résultats LEIS montrent que la quantité de lanthane en extrême surface ainsi que le taux de recouvrement du support sont similaires pour le catalyseur obtenu par co-imprégnation de Co et La comparé au catalyseur obtenu par dépôt successif de La puis Co. Les données LEIS étant similaires pour ces deux catalyseurs, seule la nature différence des phases exposées peut alors expliquer la différence de réductibilité observée pour le cobalt. Ce résultat corrobore le résultat DRX qui semble montrer la présence de la structure pérovskite dans le catalyseur obtenu par co-imprégnation.

### I.3. Nature et dispersion des espèces après réduction

Le tableau 14 présente la comparaison des résultats XPS des catalyseurs réduits.

Catalyseurs	10La10Co/A	co-10La10Co/A
El(La3d <sub>3/2</sub> ) (eV)	835,3	835,6
El(Co2p <sub>3/2</sub> ) (eV)	779,6	780,7
(n <sub>La</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>XPS</sub> /(n <sub>La</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>th</sub>	0.8	0.8
(n <sub>Co</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>XPS</sub> /(n <sub>Co</sub> /n <sub>Al</sub> ) <sub>th</sub>	2.1	4.5
Co <sup>2+</sup> (%)	60	87
Co <sup>0</sup> (%)	40	13

**Tableau 14 : Données XPS, comparaison des catalyseurs réduits**

L'énergie de liaison du lanthane est inchangée après réduction, comme attendu car le lanthane ne se réduit pas à 400°C. Nous avons vu précédemment (énergie de liaison du Co2p<sub>3/2</sub> trouvée à



779,6 eV, confirmée par la répartition des espèces obtenue par décomposition du spectre) que le cobalt présent dans le catalyseur 10La10Co/A est fortement réduit sous hydrogène. Pour le catalyseur co-10La10Co/A, ce phénomène n'est pas observé. La réduction du cobalt reste plus faible. Ceci peut s'expliquer par la présence de la pérovskite et des aluminates de cobalt.

#### I.4. résultats catalytiques

Comme attendu vu le faible taux de réduction du catalyseur co-10La10Co/A, la conversion observée reste faible (tableau 15).

Catalyseurs	Conversion %	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5+</sub> (%)
10La10Co/A	31	3	91
co-10La10Co/A	14	10	70

**Tableau 15 : Performance catalytiques des catalyseurs pour H<sub>2</sub>/CO = 2 pour une température de 220°C et une pression de 20 Bars (GHSV = 3375 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>)**

## II. Etude du catalyseur 10La20Co/A

Nous avons réalisé un catalyseur en imprégnant 10% de cobalt supplémentaire sur le meilleur de nos catalyseur 10La10Co/A de manière à observer comment se dépose le cobalt rajouté en surface de notre matériau par spectroscopie LEIS.

Les caractérisations physicochimiques par DRX et TPR montrent que l'espèce majoritaire reste Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'étude d'extrême surface du catalyseur oxyde nous donne les valeurs reportées dans le tableau 16.

	10La	10La10Co/A	10La20Co/A
Al/O		1,46-1,70	
Co/Al		0,11	
La/Al	0,45-0,50	0,81-0,82	0,91
(La+Co)/Al	-	0,88	1,14
Taux de recouvrement	0,17	0,17	0,26

**Tableau 16 : Résultats LEIS : influence du taux de cobalt**

Pour le catalyseur 10La20Co/A, obtenu en imprégnant de nouveau le catalyseur 10La10Co/A par une solution de cobalt, les valeurs du rapport (La+Co)/Al ainsi que du taux de recouvrement sont bien supérieures à celles obtenues pour le catalyseur 10La10Co/A, comme attendu tenant compte de la plus forte teneur en cobalt. Le rapport La/Al augmente un peu, semblant indiquer un léger frittage du lanthane.

Sur le catalyseur à 20% en Co, on observe une augmentation du taux de recouvrement par rapport à 10La10Co, suggérant que le Co supplémentaire s'est préférentiellement déposé sur l'alumine et également une augmentation du rapport La/Al, suggérant que le lanthane pourrait s'incorporer dans l'alumine formant ainsi des aluminates de La [14]. Enfin, l'augmentation significative du rapport (La+Co)/Al confirme bien la bonne dispersion des espèces Co en surface et leur présence en extrême surface du catalyseur.

### Partie III. Discussion et Conclusion

Ce chapitre a été consacré majoritairement à la présentation des résultats obtenus pour les catalyseurs supportés sur l'alumine modifiée par ajout de lanthane et calcinée à 400°C sous air notés xLa10Co/A. Nous avons étudié l'influence de l'ajout de cobalt sur l'alumine modifiée pour les différents teneurs de lanthane utilisées. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus avec le catalyseur de référence 10Co/A. Nous avons également étudié pour comparaison un catalyseur synthétisé par co-imprégnation du lanthane (10%) et du cobalt (10%). Les caractérisations physico-chimiques de ce catalyseur ont montré que la faible réductibilité du cobalt obtenue, comparée à celle obtenue pour les catalyseurs 10La10Co/A et 10Co/A, peut être expliquée par la nature différente des phases exposées. En effet la présence de la structure pérovskite a été mise en évidence uniquement dans le catalyseur obtenu par co-imprégnation.

De manière à déterminer la nature et la dispersion des espèces, les catalyseurs xLa10Co/A ont été caractérisés à l'état oxyde par différentes techniques physico-chimiques : tout d'abord par des techniques dites de "bulk" telles que la mesure d'aire spécifique, la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman, et la réduction en température programmée puis par des techniques de surface telles que l'XPS et le LEIS. L'état de surface des catalyseurs

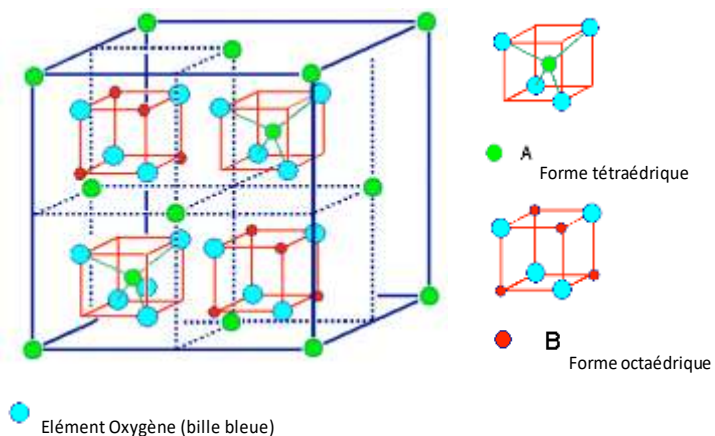
réduits a également été étudié par analyse XPS et les solides ont été testés en synthèse Fischer-Tropsch sous pression de CO et H<sub>2</sub>.

En ce qui concerne l'étude des catalyseurs oxydes, nous avons montré par spectroscopie Raman et DRX que la phase majoritaire présente dans tous les catalyseurs est la phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont constituées pour un tiers d'ions Co<sup>2+</sup> en coordination tétraédrique et pour le reste d'ion Co<sup>3+</sup> en coordination octaédrique. C'est cette espèce qui est réductible en cobalt métallique à 400°C sous hydrogène (température classiquement utilisée pour l'activation des catalyseurs en synthèse Fischer-Tropsch). Cette phase est ainsi la phase caractéristique à l'origine de la formation des sites actifs.

Dans les catalyseurs xLa10Co/A, la formation d'une pérovskite de type LaCoO<sub>3</sub> n'est pas observée (absence de pic de diffraction). Pour les catalyseurs 10La10Co/A et 15La10Co/A, les tailles des cristallites Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont semblables et proches de la valeur obtenue avec le catalyseur de référence 10Co/A (de l'ordre de 8 à 10 nm). Toutefois, pour le catalyseur 5La10Co/A la taille moyenne des cristallites de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenue est plus faible (6 nm) indiquant une dispersion plus élevée. Pour le catalyseur 20La10Co/A, les résultats nous ont conduits à postuler une forte concentration d'aluminate de cobalt amorphe (pics de diffraction caractéristiques de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> non visibles).

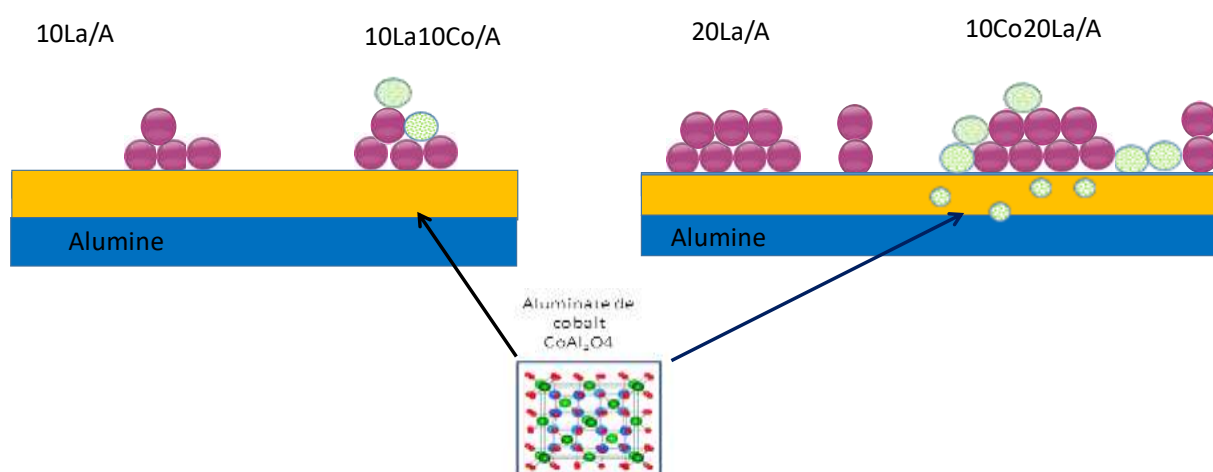
Les résultats TPR sont en accord avec ces observations. En effet les résultats ont montré qu'une teneur de 10 % en masse de lanthane est la valeur optimale qui prévient la formation des aluminates de cobalt les plus réfractaires. Dans la maille cristallographique des aluminates de cobalt, l'alumine occupe les sites octaédriques alors que le cobalt occupe des sites tétraédriques (cf figure 26).

Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse de surface réalisée par XPS, qui montre que les proportions de 60% de Co<sup>3+</sup> et 40% de Co<sup>2+</sup> (correspondant à la forme Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est respecté pour ce catalyseur.



**Figure 26 : Schéma de la structure spinelle AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Co<sup>2+</sup> et B = Al<sup>3+</sup>) (les structures cubiques rouges sont à reproduire dans les trois directions de l'espace pour former la structure de la maille)**

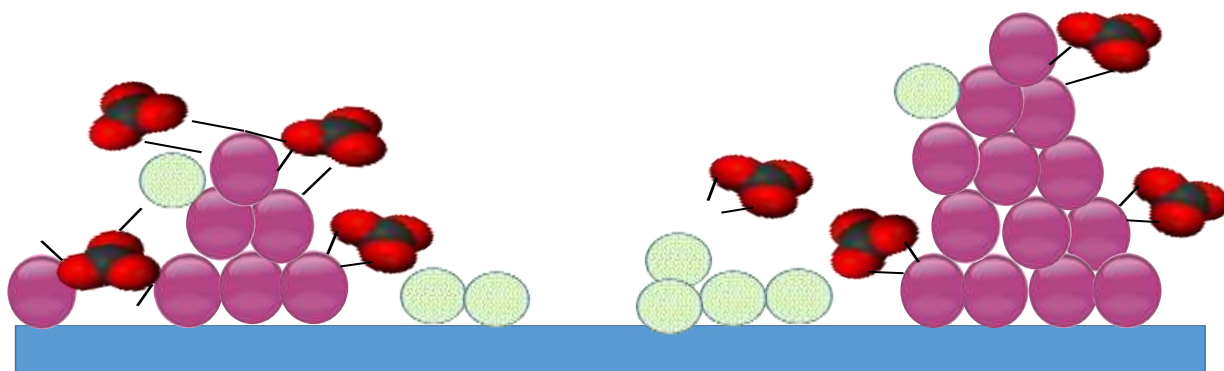
Pour les autres teneurs de La, la présence d'aluminates de cobalt est mise en évidence par TPR, ce qui est confirmé par XPS puisque la proportion d'ions  $\text{Co}^{2+}$  augmente pour les échantillons contenant 15 et 20 % de lanthane. Ceci rejoint la conclusion du chapitre 3 indiquant la bonne dispersion du lanthane sur alumine en monocouche pour la teneur de 10% de La. De plus les résultats ont montré que le cobalt est bien dispersé en monocouche pour une teneur en lanthane de 10% massique et que pour ce catalyseur le cobalt se met préférentiellement sur le lanthane (analyse LEIS) et non sur l'alumine, contrairement à ce qui est observé pour les fortes teneurs en La (figure 27). Il est à noter que quel que soit le catalyseur étudié le taux de recouvrement de l'alumine reste modéré et inférieur à 40%.



**Figure 27 : Schéma de la disposition de cobalt (en vert) et du lanthane (en violet) pour les teneurs de 10 et 20% de La**

Pour les teneurs élevées en lanthane (15 et 20%), nous avons vu que le lanthane se dépose en îlot de plus en plus haut. Le dépôt du cobalt préférentiellement sur l'alumine dans ce cas pourrait alors s'expliquer par une plus grande stabilité du cobalt sur l'alumine. Par ailleurs, nous ne devons pas oublier la présence des espèces carbonates observées en spectroscopie infrarouge. La disposition du cobalt de façon préférentielle sur l'alumine pour les grandes teneurs de lanthane pourrait alors aussi s'expliquer par un encombrement stérique dû aux espèces carbonates plus importantes sur les îlots (figure 28).

Carbonates bidentés et polydentés



**Figure 28 : Encombrement stérique possible dû aux espèces carbonates pour les catalyseurs à fort taux de lanthane**

En résumé, nous avons vu que l'imprégnation de 10% de La avant l'ajout de Co permet, par un dépôt préférentiel du cobalt sur le lanthane, d'éviter la formation des aluminates de cobalt, non réductibles, responsables de la perte d'activité. La taille moyenne des cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est proche de la taille optimale et le cobalt est bien dispersé en monocouche. Les résultats montrent que le catalyseur 10La10Co/A est celui qui présente le meilleur taux de réduction du cobalt et ainsi la meilleure activité catalytique (figure 29). Nous avons vu qu'au début de la réaction, la conversion obtenue avec 10La10Co/A est similaire à celle du catalyseur monométallique 10Co/A. Contrairement à ce qui était espéré, tenant compte de l'absence des aluminates de cobalt, aucune augmentation de la conversion n'est observée. Cependant, la couverture du support avec une couche de lanthane permet d'obtenir une très faible sélectivité en méthane (3 % au lieu de 13 % après 48 h de 10Co/A), ce qui est très intéressant et améliore les performances catalytiques. En outre, une sélectivité plus élevée de  $\text{C}_{5+}$  (passant de 81 % à 91 %) est obtenue et  $\text{CO}_2$  n'est pas observé. La sélectivité en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  n'est pas affectée par la préparation du catalyseur (environ 6-7 % pour le catalyseur 10Co10La/A et 10Co/A).

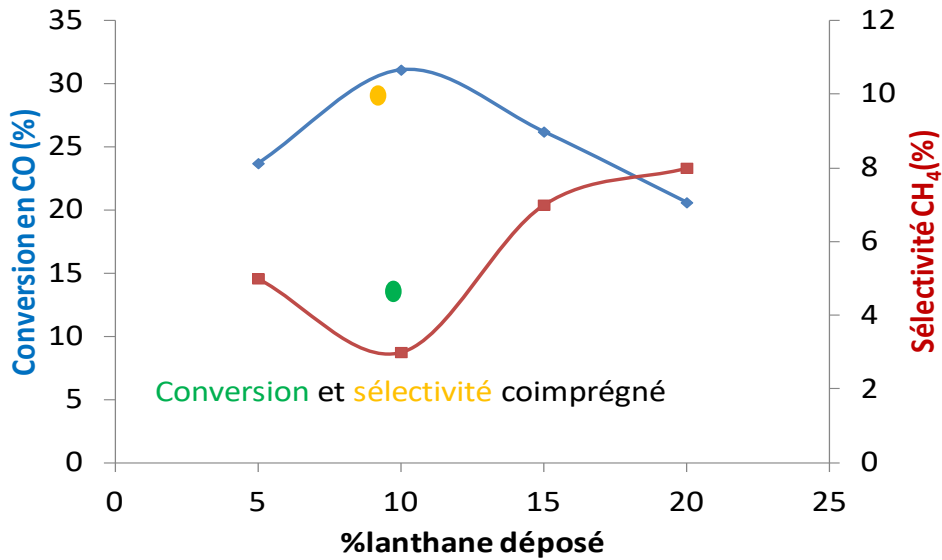


Figure 29: Comparaison des conversions en CO et sélectivités en CH<sub>4</sub>

Néanmoins, pour les catalyseurs cobalt-lanthane une désactivation importante est observée après plusieurs heures. Beaucoup d'équipe de recherche ont proposés les causes de la désactivation pour les catalyseurs Fischer-Tropsch : l'empoisonnement des sites actifs, la réoxydation du cobalt métallique, la formation de composé mixte entre le cobalt et le support, le frittage, la formation de carbone sur le support, la reconstruction de la surface et l'attrition du catalyseur [15] [16] [17]. Il est possible dans notre cas qu'au cours de la réaction Fischer-Tropsch, les nanoparticules de cobalt s'agglomèrent conduisant à une perte de surface active [18] [19] .

Ce processus peut être facilité par la présence d'espèces carbonates. Par ailleurs il a déjà été reporté dans la littérature que les phases de carbone inerte peuvent former et causer le blocage de la phase active [20].

## références

- [1] A. He, F. Zhou, X. He, F. Ye, X. Zhang, W. Guo, X. Zhao, Y. Sun et M. Huang, *Journal of spectroscopy*, Article ID 593636 (1013).
- [2] N. Buzgar et I. Apopei, *University of Iasi département of Geology*(2009), vol. 2, LV .
- [3] A. Jean-Marie, Griboval-Constant, A. Khodakov et F. Diehl, *Catal.Today.171* (2011), 180-185.
- [4] J. Bonnelle, J. Grimblot et A. D' huysser, *J.Electron Spectrosc.7* ( 1975), 151-162.
- [5] M. Oku et Y. Sato, *Appl.Surf.Sci. 55* (1992), 37-41.
- [6] D. Castner, P. Watson et I. Chan, *J.Phys.Chem.93* (1989), 3188-3194.
- [7] V. Jimenez, A. Fernandez, J. Espinos et A. Gonzalez-Elipse, *J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom .7* (1995), 61-71.
- [8] A. Bultel Hadjmahfoud, «Optimisation d catalyseurs pour la synthèse Fischer Tropsch à partir de Biosyngaz,» (2012).
- [9] R. Oukaci, A. Singleton et J. Goodwin, *Appl.Catal.186*( 1999), 129-144.
- [10] P. Van Berge, E. Van de Loodrecht et J. Visagie, *International Patent WO 01:39882 A1*, assigned to sasol .7 June2001.
- [11] O. Borg, S. Erib, E. Blekkan, S. Storsaeter, H. Wigum, E. Rytter et A. Holmen, *J.Catal 248* (2007), 89-100.
- [12] A. Khodakov, J. Lynch, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson et P. Chaumette, *J.Catal.168*(1997), 16-25.
- [13] B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette et A. Kienneman, *Catal.Today 39*(1998), 329-341.
- [14] C. Van leerdam, H. Brongersma, I. Tijburg et J. Geus, *Appl. Surf. Sci. 55* (1992), pp. 11-18.
- [15] A. Khodakov, W. Chu et P. Fongerland, *Chem.Rev. (2007)*, 1962-1744.
- [16] A. Steynber et M. Dry, *Fischer Trosch Technology, Stu,Surf. Sci.Catal 152*(2004).
- [17] N. Tsakoumisa, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter et A. Holmen, *Catal.Today 154*(2010), 162-182.
- [18] G. Bian, N. Fujishita, T. Mochizuki, W. Ning et M. Yamada, *Appl.Catal.A 252* (2003), 251-260.
- [19] M. Overett, B. Breedt, E. du Plessis, W. Erasmus et J. van de Loosdrecht, *Prepr. Pap.Am.Chem.Soc. Div.Pet.Chem.53* (2008), 126-132.
- [20] J. font Freide, T. Gamlin, R. Hensman, B. Nay et C. Sharp, *J.Nat.GasChem .13*(2004), 1-5.

# Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude des catalyseurs à base de cobalt déposé sur une alumine modifiée par ajout de lanthane pour la réaction Fischer-Tropsch (FT), qui permet d'obtenir des hydrocarbures sans soufre à partir du gaz de synthèse.

En effet, le catalyseur à base de cobalt sur alumine est le catalyseur habituellement utilisé dans la réaction FT. Cependant des études portent encore sur l'optimisation de ce catalyseur en vue d'améliorer ses performances catalytiques. Une optimisation possible consiste à réduire la quantité d'aluminate de cobalt formé lors de la synthèse du catalyseur oxyde. En effet il est connu que la forte interaction du cobalt avec le support entraîne une perte de cobalt actif pour la réaction, l'aluminate de cobalt étant inactif en synthèse FT. Notre étude bibliographique a montré que le lanthane apparaît être un candidat potentiel pouvant agir comme "couche de protection" entre le cobalt et le support. Cependant de nombreux points restent controversés dans la littérature, notamment la nature et la quantification des différentes phases mais aussi la façon dont le lanthane se dépose sur le support. Le but de cette thèse a donc été d'étudier l'influence du dépôt de lanthane sur des catalyseurs à base de cobalt déposés sur alumine par des caractérisations physico-chimiques, notamment en surface et en extrême surface pour élucider le dépôt du lanthane sur le support.

Pour synthétiser les supports modifiés par ajout de lanthane, nous avons étudié l'influence de différents paramètres : la teneur en lanthane (5, 10, 15 et 20 % massique) et les conditions du traitement thermique (température de calcination de 400 ou 800°C, sous air ou sous vide). Les différentes caractérisations (chapitre 3) ont montré que le support modifié est constitué d'un mélange d'espèces d'oxydes et d'aluminates de lanthane de type  $\text{LaAlO}_3$  sur le support et d'espèces de type carbonates  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  et  $\text{La}(\text{OH})\text{CO}_3$ . La complexité du système n'a pas permis la quantification des espèces de lanthane par les techniques utilisées. Par ailleurs la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  n'a pas été mise en évidence par DRX même à 800°C.

Une étude par spectroscopie XPS a permis d'apporter plus d'information concernant le dépôt du lanthane à la surface du support. Elle montre en effet que le lanthane est sous forme  $\text{La}^{3+}$  et que l'enrichissement de la surface en La est proportionnel à la quantité de lanthane déposé pour les deux températures de calcination utilisées. Plus la teneur en



lanthane est faible et plus l'interaction du lanthane avec l'alumine semble être importante. Pour une même teneur de lanthane, l'effet majeur d'une augmentation de la température de 400°C à 800°C est une diminution de la dispersion du lanthane sur alumine. Une étude spectroscopique menée en combinant les données XPS et LEIS nous a permis d'aboutir à une meilleure compréhension des modes de croissance et de la morphologie du dépôt de lanthane sur alumine pour les supports calcinés à 400°C. L'évolution linéaire du rapport La/Al montre que le lanthane se dépose de façon régulière sous forme de monocouche à la surface de l'alumine jusqu'à une teneur de l'ordre de 10% de lanthane. A partir d'une teneur de 10%, le lanthane forme des empilements (le taux de recouvrement passe de 15 à 25% quand la teneur en La augmente de 15 à 20%). Le recouvrement n'est pas total même à la teneur de 20% puisque le signal de l'alumine est toujours détecté en analyse LEIS.

Nous avons préparé des catalyseurs FT par imprégnation d'une solution de nitrate de cobalt sur les supports modifiés calcinés. Le taux de cobalt a été fixé à 10% massique. Les catalyseurs sont séchés et calcinés sous air à 400°C.

*Catalyseurs préparés à partir des supports calcinés à 400°C :*

Le cobalt est majoritairement sous forme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La présence des aluminates de cobalt a été mise en évidence pour les catalyseurs ayant les plus fortes teneurs en lanthane (15 et 20%). La teneur optimale en lanthane est égale à 10%. En effet cette teneur permet d'éviter la migration du cobalt dans le support et ainsi d'obtenir une quantité de cobalt réduit plus importante, de l'ordre de 40%. L'étude LEIS combinée à l'XPS a permis d'expliquer ce résultat en proposant une possible représentation de la disposition du cobalt et du lanthane sur les solides préparés (cf chapitre 5). En effet les résultats ont montré que pour une teneur de 10% de La, le cobalt se dépose préférentiellement sur le lanthane, entraînant un frittage de ce dernier, et non sur l'alumine. L'absence d'aluminate de cobalt concorde avec le dépôt préférentiel du cobalt sur La. Pour le support contenant 20% de La, le cobalt se dépose préférentiellement sur Al en accord avec l'interaction forte du cobalt avec le support et la présence des aluminates de cobalt mise en évidence par TPR. La meilleure performance catalytique des catalyseurs mixtes est alors obtenue pour la teneur de 10% en lanthane. Cependant si on compare au catalyseur de référence, il semble que le cobalt déposé sur La est moins actif que le cobalt dispersé à la surface de l'alumine. Un compromis doit donc être trouvé car une interaction trop forte de Co avec le support n'est pas souhaitée. Elle conduit

en effet à une perte de sites de cobalt actif qui migrent dans l'alumine. Même si l'activité reste modérée par rapport au catalyseur de référence, le dépôt de lanthane permet de diminuer la sélectivité en méthane, ce qui est présente un intérêt indéniable.

Par ailleurs une étude *operando* par infrarouge (annexe 2) semble montrer que le dépôt de lanthane modifie l'adsorption de CO dans les conditions de réaction sur le cobalt métallique, ce qui pourrait expliquer la différence observée en réaction entre le catalyseur 10La10Co/A et le catalyseur de référence.

La figure 1 résume les observations et propose un schéma explicatif pour la relation entre la structure des catalyseurs et l'activité observée en réaction FT.

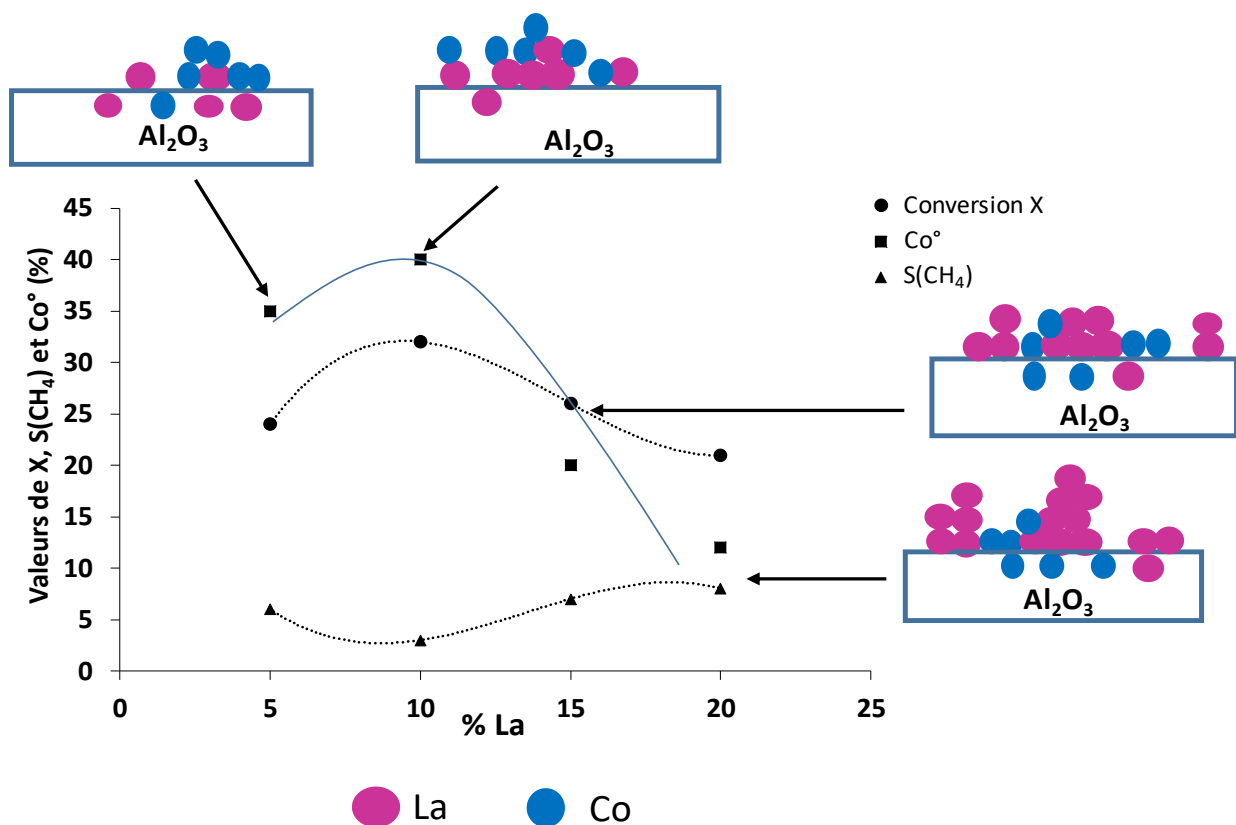


Figure 1. Schéma explicatif de l'interprétation proposée de la relation structure-activité des catalyseurs étudiés

*Catalyseurs préparés à partir des supports calcinés à 800°C :*

Les résultats ont montré (chapitre 4) que le dépôt de lanthane suivi d'une calcination à 800°C ne permet pas d'empêcher l'interaction du cobalt avec le support. Une grande partie du cobalt est en interaction forte avec le support sous la forme d'aluminates de cobalt. Ce cobalt ne se réduit pas et est inactif en synthèse FT. Ce résultat a été attribuée à la présence d'une phase de type pérovskite de cobalt ( $\text{Co}^{3+}$ ). La forme pérovskite piège les ions  $\text{Co}^{3+}$  dans la structure et rend ainsi plus difficile la réduction en  $\text{Co}^0$ , conduisant à une faible activité en synthèse FT.

En perspective de ce travail, une étude du catalyseur oxyde et en suivi de réduction et réaction par XAS *operando* au synchrotron pourrait apporter des informations sur l'influence du lanthane sur la nature des phases présentes. De plus il serait intéressant de réaliser une étude plus poussée de la catalyse en faisant varier les conditions de réduction du catalyseur.

# Annexe 1 : Dépôt du lanthane par greffage

Nous avons essayé dans cette étude de déposer le lanthane non pas par la technique habituellement utilisée d'imprégnation à sec mais par la technique du greffage de manière à obtenir une interaction différente du lanthane avec le support.

## I. Technique de greffage du lanthane sur l'alumine

La surface d'oxydes isolants comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est très réactive vis-à-vis de l'eau de sorte qu'il existe toujours des groupes OH de surface. Une déshydratation partielle par chauffage forme des sites acides ou basiques (figure 1). En effet la surface de l'alumine réagit avec l'eau contenue dans l'air ambiant pour former de manière réversible des fonctions hydroxyle.

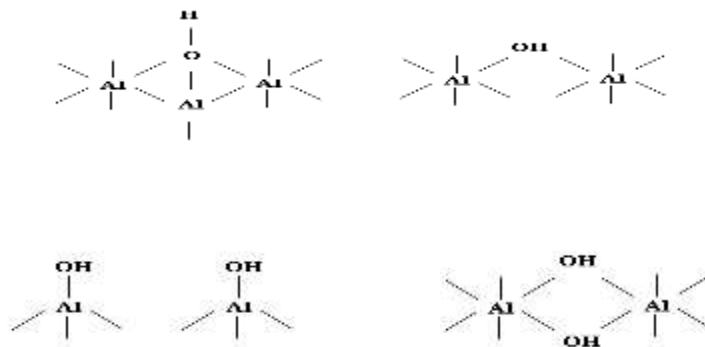
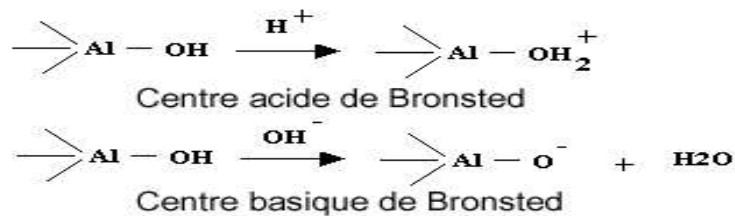
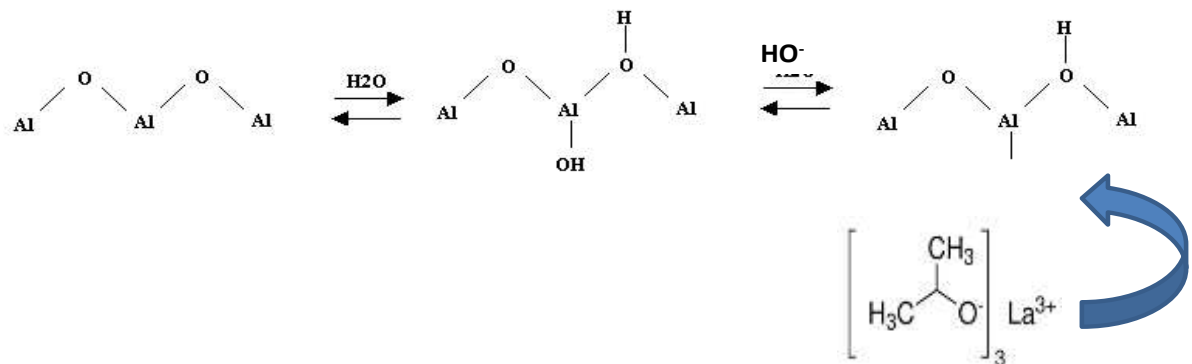


Figure 1: Sites de Brönsted et structures spatiales possibles pour les groupes hydroxyle

Lorsque les groupements hydroxydes sont activés, on peut envisager le greffage du lanthane. Afin de déposer du lanthane en surface de l'alumine, nous avons envisagé l'emploi de composés de coordination de type alcoolate, susceptibles de réagir avec les fonctions

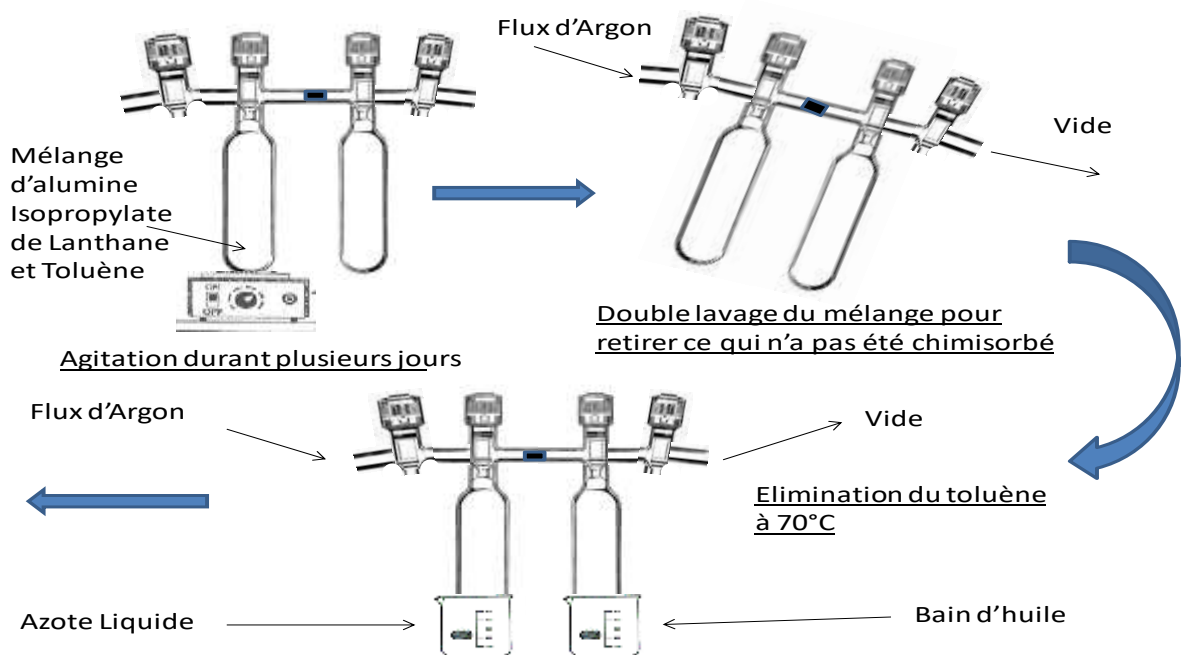
hydroxyle de la surface de l'alumine pour générer des liaisons Al-O-La par libération d'alcool (figure 2).



**Figure 2: Possibilité de fixation du lanthane sur l'alumine**

Nous avons utilisé l'isopropylate de lanthane comme précurseur de lanthane. Pour réaliser notre échantillon d'alumine greffée par le lanthane, nous avons, en boîte à gant, introduit dans un double Schlenck : 1 g d'alumine, 200 mg d'isopropylate de lanthane et 7 mL de toluène. La teneur en lanthane espérée est de 10%.

Le mélange étant établi, toujours dans la boîte à gant, le double Schlenck est fermé hermétiquement. On procède alors aux étapes successives suivantes :



**Figure 3 : Schéma expérimental du greffage du lanthane sur l'alumine**

## II. Dépôt de cobalt sur le support greffé

Le support est récupéré dans un flacon et conservé sous gaz inerte. Cependant le support est remis à l'air pour ensuite être imprégné par une solution de nitrate de cobalt de manière à obtenir 10% en masse de cobalt sur le support. Après séchage à 100°C, la calcination est réalisée sous air à 400°C dans un four à moufle. La quantité de support était trop faible pour permettre la calcination dans un réacteur sous flux.

## III. Résultats

L'analyse XPS du support greffé a montré que le lanthane est bien caractéristique de  $\text{La}^{3+}$ . Le rapport atomique ( $n_{\text{La}}/n_{\text{Al}}$ ) obtenu par XPS est égal à 0,038 proche de la valeur théorique de 0,040 correspondant à une teneur théorique de 10% en masse de lanthane déposé. Le lanthane semble donc bien déposé en monocouche sur l'alumine.

L'analyse XPS du catalyseur obtenu après ajout de cobalt montre que le cobalt est bien dispersé sur le support. En effet le rapport atomique ( $n_{\text{Co}}/n_{\text{Al}}$ ) obtenu par XPS est égal à 0,120 proche de la valeur théorique de 0,107 correspondant à une teneur théorique de 10%.

L'analyse par TPR (figure 4) montre la réduction de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  présente dans le catalyseur. On observe en effet un premier pic large entre 200°C et 400°C qui correspond à la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ . Le dédoublement de ce pic peut correspondre à différentes tailles de particules.

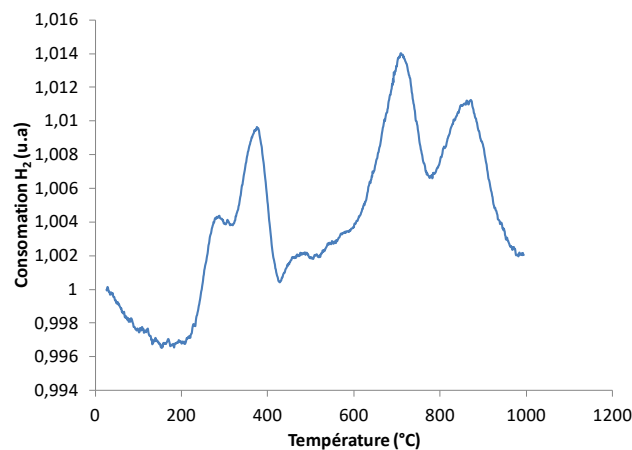


Figure 4 : Profil TPR du catalyseur

Deux pics larges de forte intensité apparaissent entre 600 et 1000°C. Comme cela a été vu au chapitre 4, le premier pic (entre 600 et 800°C) peut être attribué à la réduction des aluminates de cobalt du type  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$  mais aussi à la réduction d'une pérovskite  $\text{LaCoO}_3$ . Le deuxième pic (entre 800 et 1000°C) peut être attribué à la réduction des aluminates de cobalt les plus réfractaires du type  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Le catalyseur a été testé en réacteur à lit fixe. La conversion en fonction du temps est présentée figure 5. La conversion se stabilise à 8% après 48h de réaction et on obtient les sélectivités suivantes :  $S(\text{CH}_4) = 10\%$ ,  $S(\text{C}_2\text{-C}_4) = 25\%$  et  $S(\text{C}_{5+}) = 65\%$ .

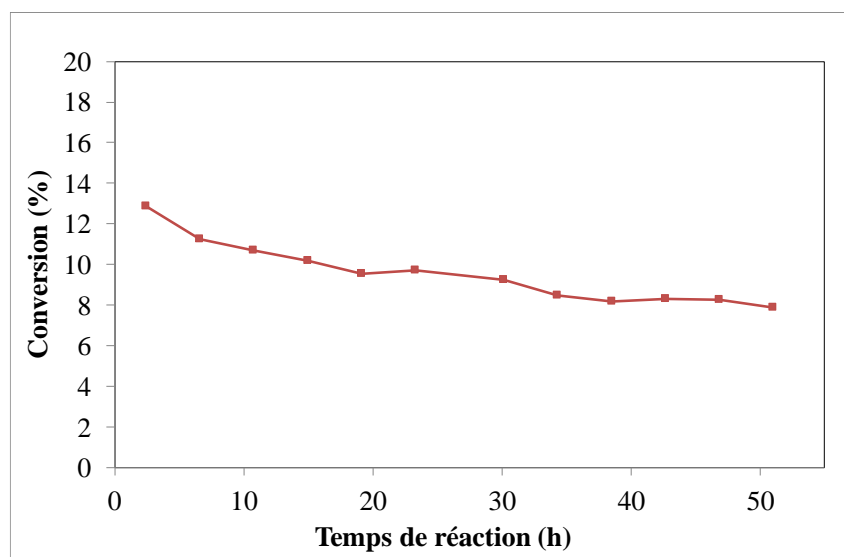


Figure 5 : Conversions du CO (220°C, 20 bar,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 3375 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )

#### IV. Conclusion

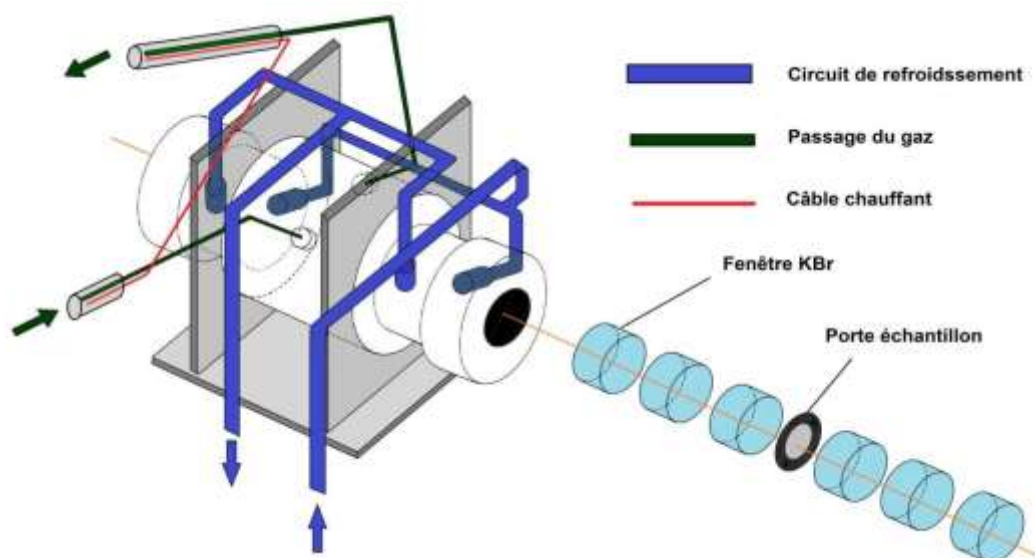
L'étude par greffage du lanthane présentée ici est une étude préliminaire. Les premiers résultats montrent que le catalyseur présente une faible activité due à la formation d'aluminate de cobalt. Il nous a cependant paru intéressant de reporter ici les premiers résultats, le greffage pouvant être une technique pour déposer de façon différente le lanthane. Néanmoins les résultats sont à compléter par une étude plus approfondie du catalyseur par une étude LEIS. D'autre part il faudrait déposer le cobalt par greffage également de manière à éviter la remise à l'air et en solution aqueuse du support greffé.

## Annexe 2 : **Suivi de la réaction FT par spectroscopie infrarouge *operando***

Nous présentons ici une étude comparative par spectroscopie infrarouge *operando* des espèces adsorbées lors de la réaction Fischer-Tropsch sur le catalyseur mixte 10La10Co/A, qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats, et sur le catalyseur de référence sans lanthane 10Co/A.

### **I. Les conditions expérimentales**

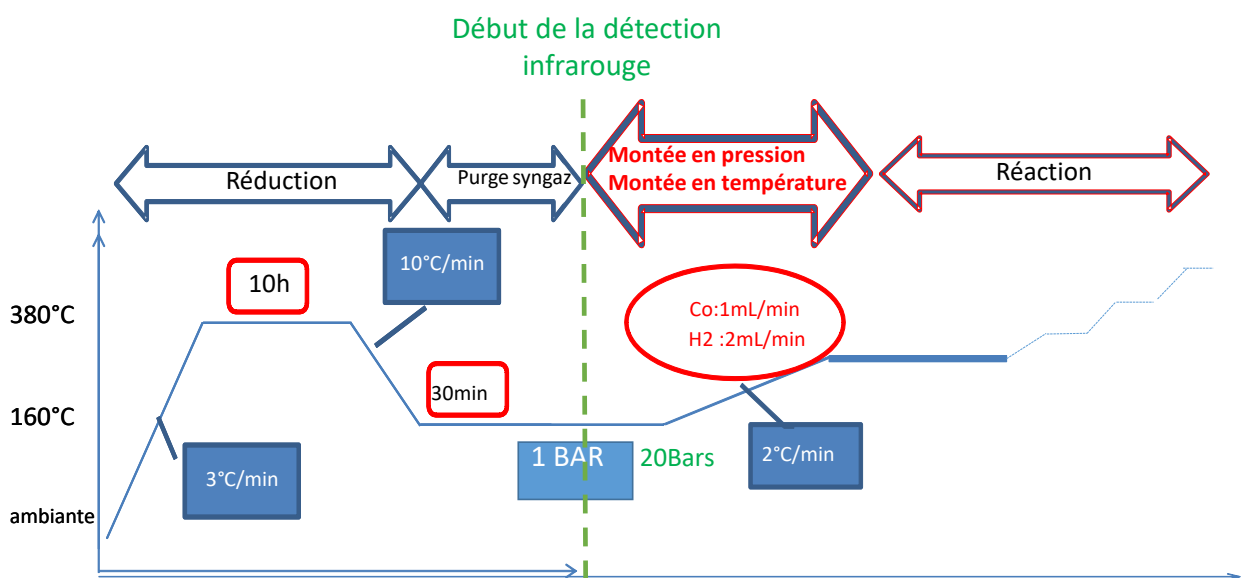
Le catalyseur est broyé finement, mis sous la forme d'une pastille de 201 mm<sup>2</sup> et pressé sous une pression de 1 tonne. Les pastilles d'échantillon contiennent respectivement 19,9 mg pour le catalyseur 10Co/A et 19,7 mg pour le catalyseur 10La10Co/A. La pastille est placée sur un porte échantillon puis positionnée à l'intérieur d'une cellule réacteur (figure 1). Des fenêtres de KBr entourent le porte échantillon. La cellule réacteur est connectée au montage de régulation de débit et à un régulateur de contre-pression en sortie.



**Figure 1 : Schéma de la cellule de réacteur (en transmission) utilisée au spectromètre IR *operando***



Nous nous sommes placés pour cette étude dans des conditions proches de la réaction réalisée en micro lit fixe. La procédure utilisée est décrite en figure 2. Les échantillons subissent d'abord un pré-traitement de réduction sous H<sub>2</sub> pur à 380°C durant 10h. Puis toujours sous H<sub>2</sub>, la température est redescendue à 164°C (160°C réel) à pression atmosphérique. Après la réduction des échantillons, le mélange (CO, H<sub>2</sub>) est alors introduit. Après purge du système durant 30 min, la pression est augmentée de la pression atmosphérique à 20 bars à une température fixe de 160°C. Puis la pression de 20 bar étant atteinte, la température est augmentée avec une vitesse de 2°C/min pour atteindre un palier de 220°C.

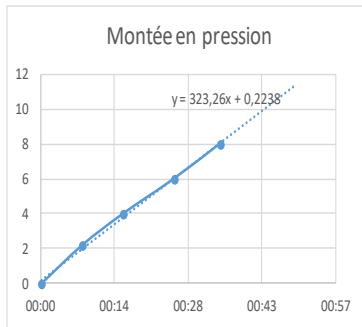


**Figure 2 : Résumé des conditions opératoires utilisées en réduction et en réaction**

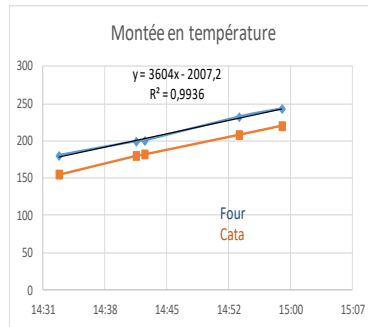
Nous avons suivi l'évolution des espèces adsorbées par spectroscopie au cours des trois étapes de la réaction :

- La montée en pression de 1 à 20 Bars avec le mélange 4 ml/min H<sub>2</sub> + 2 ml/min CO, qui a duré 100 min et est suivie d'une stabilisation de 20 min (débit mesuré de 6,15-6,50 ml/min)
- La montée en température de 166°C à 220°C à pression stable de 20 Bars avec le mélange 2 ml/min H<sub>2</sub> + 1 ml/min CO

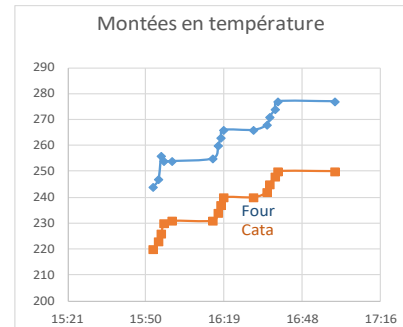
L'évolution de la pression et de la température a été mesurée durant la réaction (figure 3).



Débit de gaz mesuré : 6,15-6,50 ml/min



Débit de gaz mesuré : 3-2,98ml/min  
Montée de 1°C/min



Débit de gaz mesuré : 3,09-2,85ml/min  
3,05-3ml/min  
2,90-2,95 ml/min

Figure 3 : Evolution de la pression et de la température pendant la réaction

## II. Attribution des bandes infrarouge

De manière à pouvoir interpréter les résultats obtenus, nous avons réalisé au préalable une étude bibliographique permettant d'attribuer les bandes infrarouge observées (tableau 1).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Espèces identifiées	Référence
3030-2800	-CH <sub>x</sub> - Alcane	[1]
2250-2130	Bande rotationnelles et vibrationnelle du CO gazeux	
2100-2060	CO linéaire sur Co <sup>o</sup>	[2] [3] [1] [4]
1960-1810	CO ponté et multi ponté sur Co <sup>o</sup>	[5] [6] [7]
1550	Vibration C-O <sup>-</sup> carbonate	[5]
1600-1570	Formiates HCOO ν <sub>CH</sub>	[8] [9] [5] [9]
1370 et 1335	Formiates HCOO ν <sub>OCO</sub> asymétrique Formiates HCOO ν <sub>OCO</sub> symétrique	

Tableau 1 : Attribution des bandes - Etude bibliographique

## III. Comparaison des catalyseurs 10La10Co/A et 10Co/A

Nous présentons ici uniquement les résultats de l'étude de la phase solide, l'étude de la phase gaz n'ayant pas apporté d'informations supplémentaires.

### III.1. Montée sous pression jusque 20 bar

La figure 4 présente l'apparition des bandes infrarouge en fonction du temps lors de la montée en pression. La pression de 20 bar est atteinte en 100 minutes.

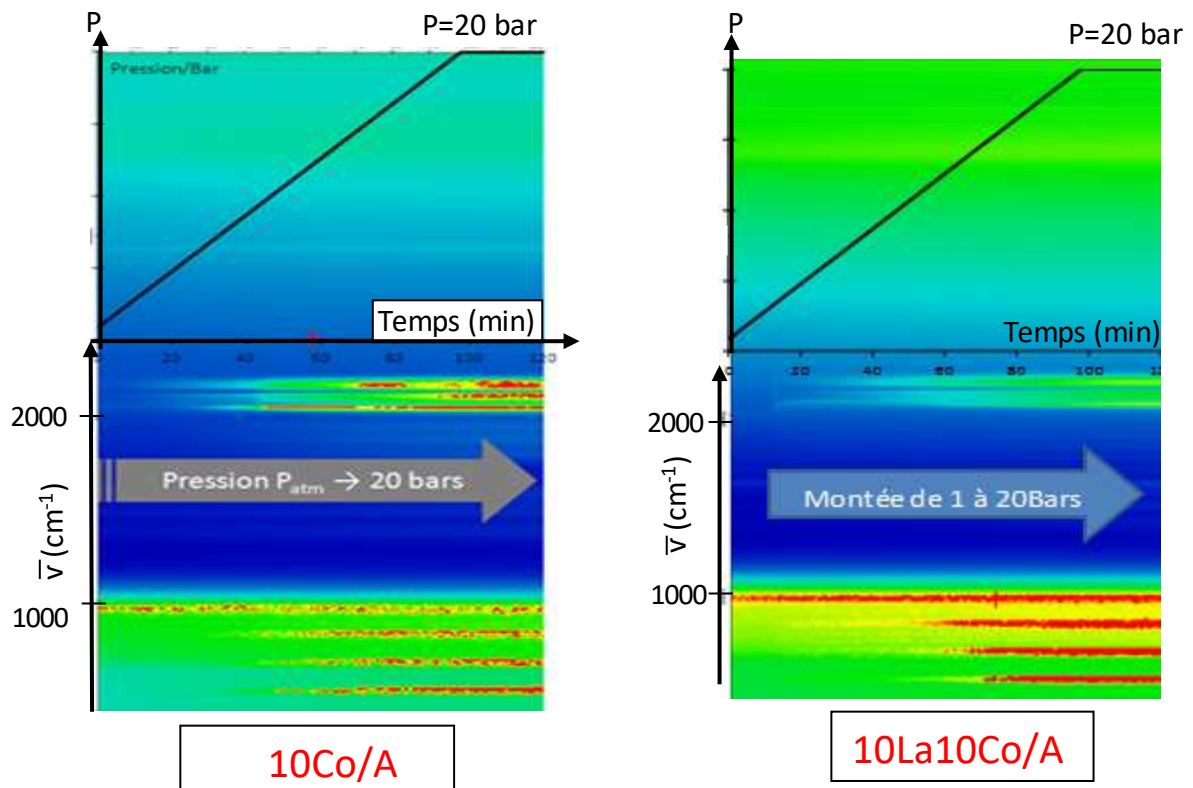


Figure 4 : Montée en pression jusque 20 bars avec le mélange 4 ml/min H<sub>2</sub> + 2 ml/min CO (domaine spectral de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>)

On peut d'abord observer que les deux catalyseurs étudiés ne présentent pas la même signature. Une étude détaillée des signaux obtenus pour les différentes valeurs de nombre d'onde est présentée dans les paragraphes suivants.

### III.1.1. Montée en pression (domaine spectral de 2000 à 2300 $\text{cm}^{-1}$ )

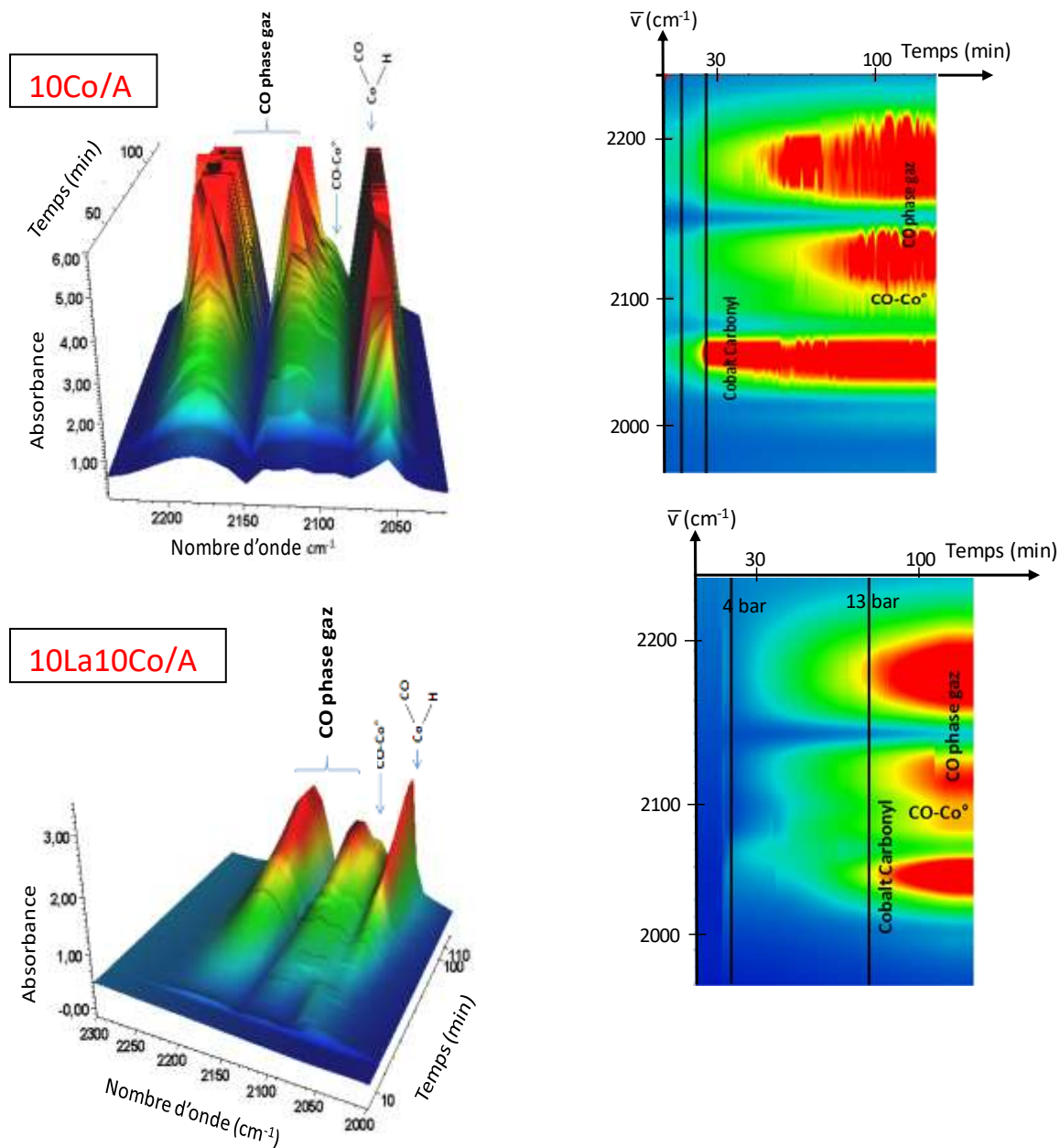


Figure 5 : Montée en pression jusque 20 bars avec le mélange 4 ml/min  $\text{H}_2$  + 2 ml/min CO (domaine spectral de 2000 à 2300 $\text{cm}^{-1}$ )

La figure 5 présente la comparaison des deux catalyseurs étudiés en portant l'absorbance en fonction du nombre d'onde et du temps. Les zones en rouge correspondent au maximum d'absorbance obtenu. Dans le domaine spectral de 2000 à 2300  $\text{cm}^{-1}$ , on observe les bandes d'adsorption du CO. Les bandes larges présentes entre 2130 et 2250  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes rotationnelles et vibrationnelles du CO gazeux. Les bandes caractéristiques du CO adsorbé linéairement sur des particules de cobalt métalliques apparaissent à 2100  $\text{cm}^{-1}$  et à

2062  $\text{cm}^{-1}$ . Lapidus *et coll.* [10] ont observé la bande à 2060  $\text{cm}^{-1}$  qu'ils ont attribué à l'adsorption de CO sur des catalyseurs réduits. Cette assignation est également attribuée à une partielle hydrogénation de  $\text{Co(H)CO}$  sous forme adsorbée par Pietro *et coll.* [11]. Pourtant même si nos catalyseurs présentent tous deux les même bandes indentifiables, on observe une apparition tardive de la bande à 2060  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de la liaison carbone-oxygène du CO adsorbé pour le catalyseur 10La10Co/A. En effet cette bande apparait lorsque la pression atteint 13 bar environ, alors que pour le catalyseur de référence, elle apparait dès la montée sous pression.

### III.1.2. Montée en pression (domaine spectral de 1700 à 2100 $\text{cm}^{-1}$ )

La figure 6 présente les spectres infrarouges obtenus dans le domaine spectral allant de 1700 à 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

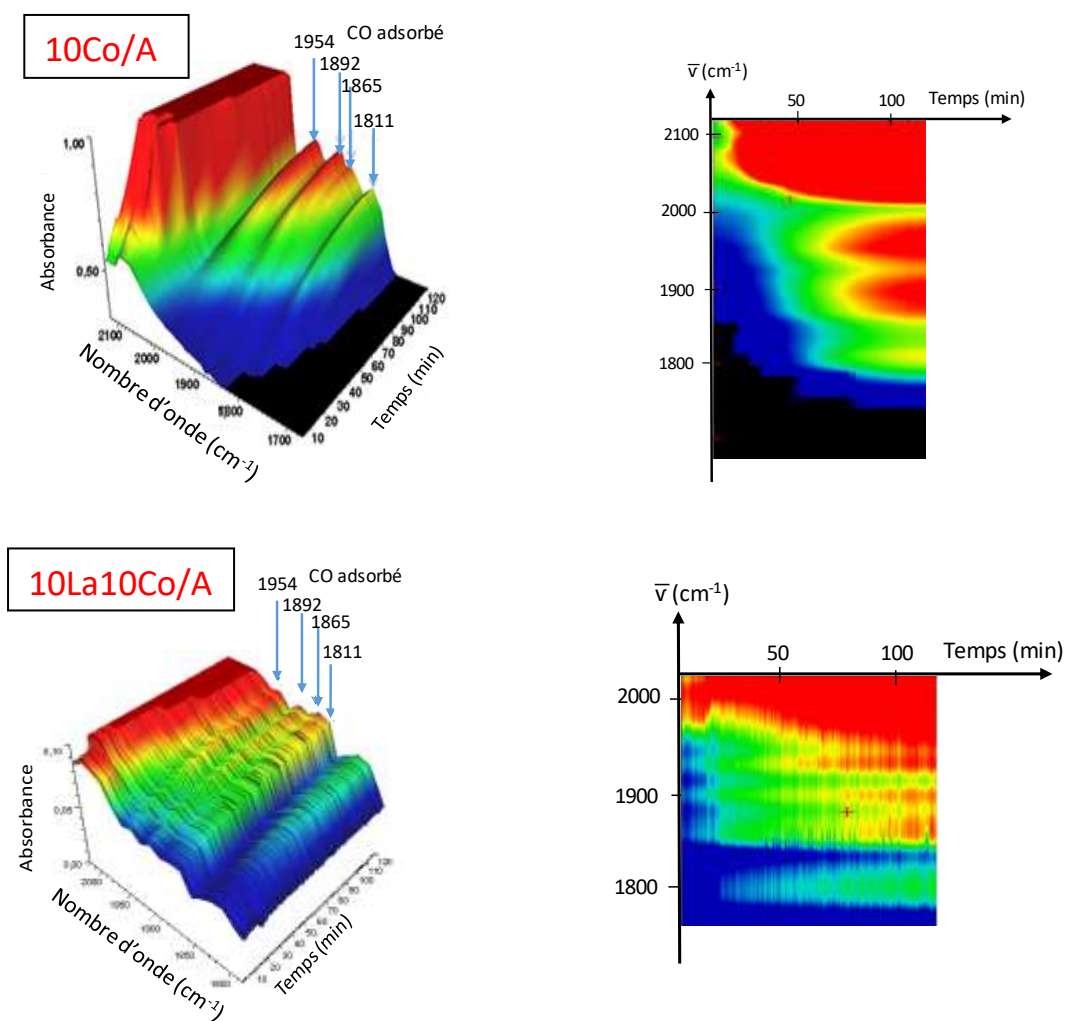


Figure 6 : Montée en pression jusque 20 bars avec le mélange 4 ml/min  $\text{H}_2$  + 2 ml/min CO (domaine spectral de 1700 à 2100 $\text{cm}^{-1}$ )

On observe des bandes qui correspondent aux vibrations de la liaison carbone-oxygène du CO adsorbé de façon ponté et multiponté sur le cobalt. Le signal est plus intense dans le cas du catalyseur 10Co/A. L'intensité des bandes augmentent avec le temps pour les deux catalyseurs.

### III.1.3. Montée en pression (domaine spectral de 1200 à 1700 $\text{cm}^{-1}$ )

La figure 7 présente les spectres infrarouges obtenus dans le domaine spectral allant de 1200 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Il est intéressant d'observer l'apparition après 30 min, d'espèces de type formiate (à partir de 8 bars) pour le catalyseur de référence (bandes à 1360, 1380 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ ).

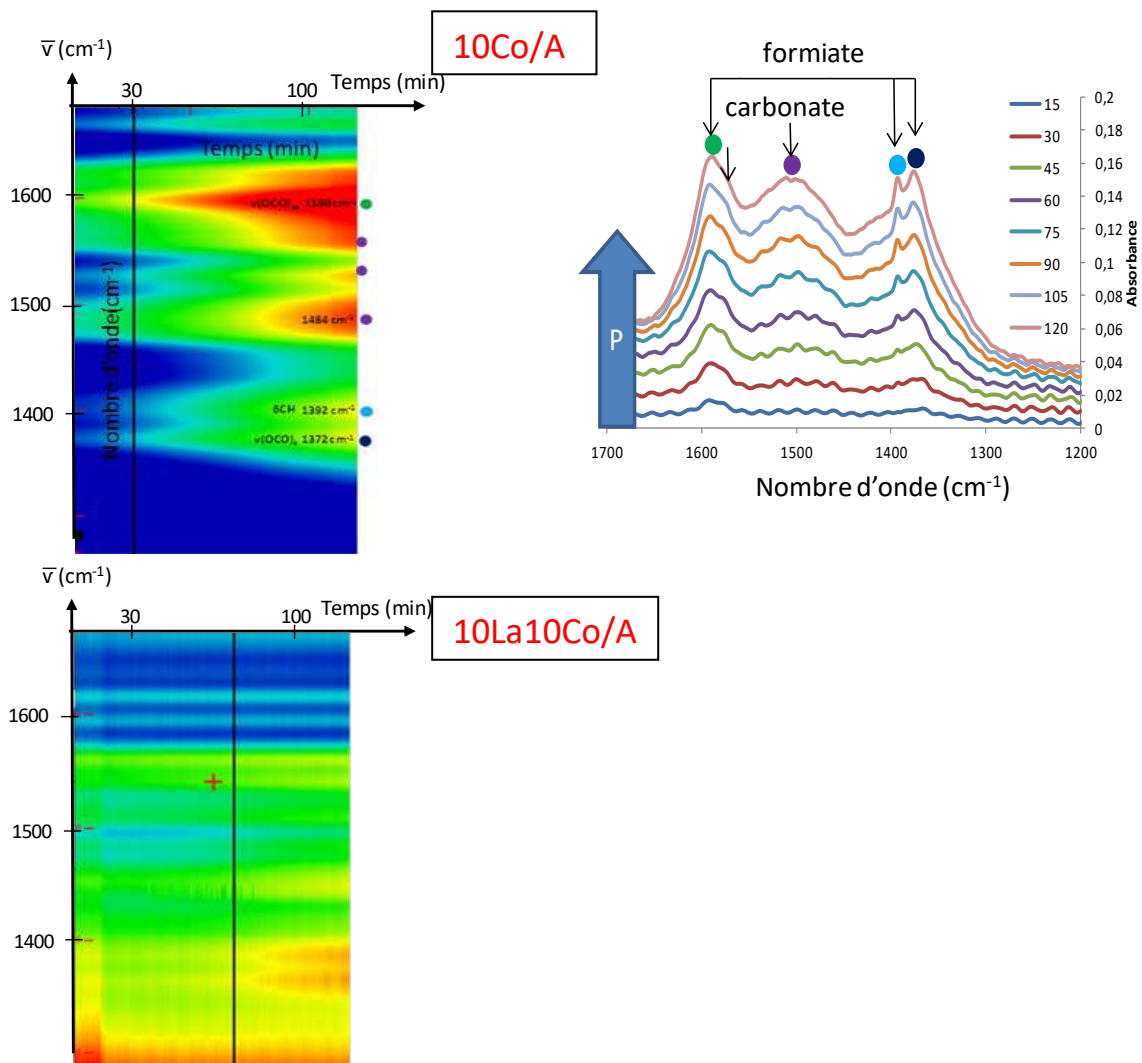


Figure 7 : Montée en pression 1 à 20 Bars avec le mélange 4 ml/min  $\text{H}_2$  + 2 ml/min CO (domaine spectral de 1200 à 1700 $\text{cm}^{-1}$ )

Les formiates apparaissent plus tard et en quantité moindre pour le catalyseur 10La10Co/A comparé au catalyseur 10Co/A. Par ailleurs on voit également apparaître sur les spectres la bande caractéristique des espèces carbonates vers 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.2. Montée en température de 164°C à 220°C à 20 bars

Nous avons étudié en particulier la zone correspondant aux nombres d'ondes compris entre 1400 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la présence l'adsorption de CO et la zone entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  où l'on observe plus nettement la formation d'hydrocarbures attendue au cours de la réaction Fischer-Tropsch.

#### III.2.1. Montée en température (domaine spectral de 1400 à 2000 $\text{cm}^{-1}$ )

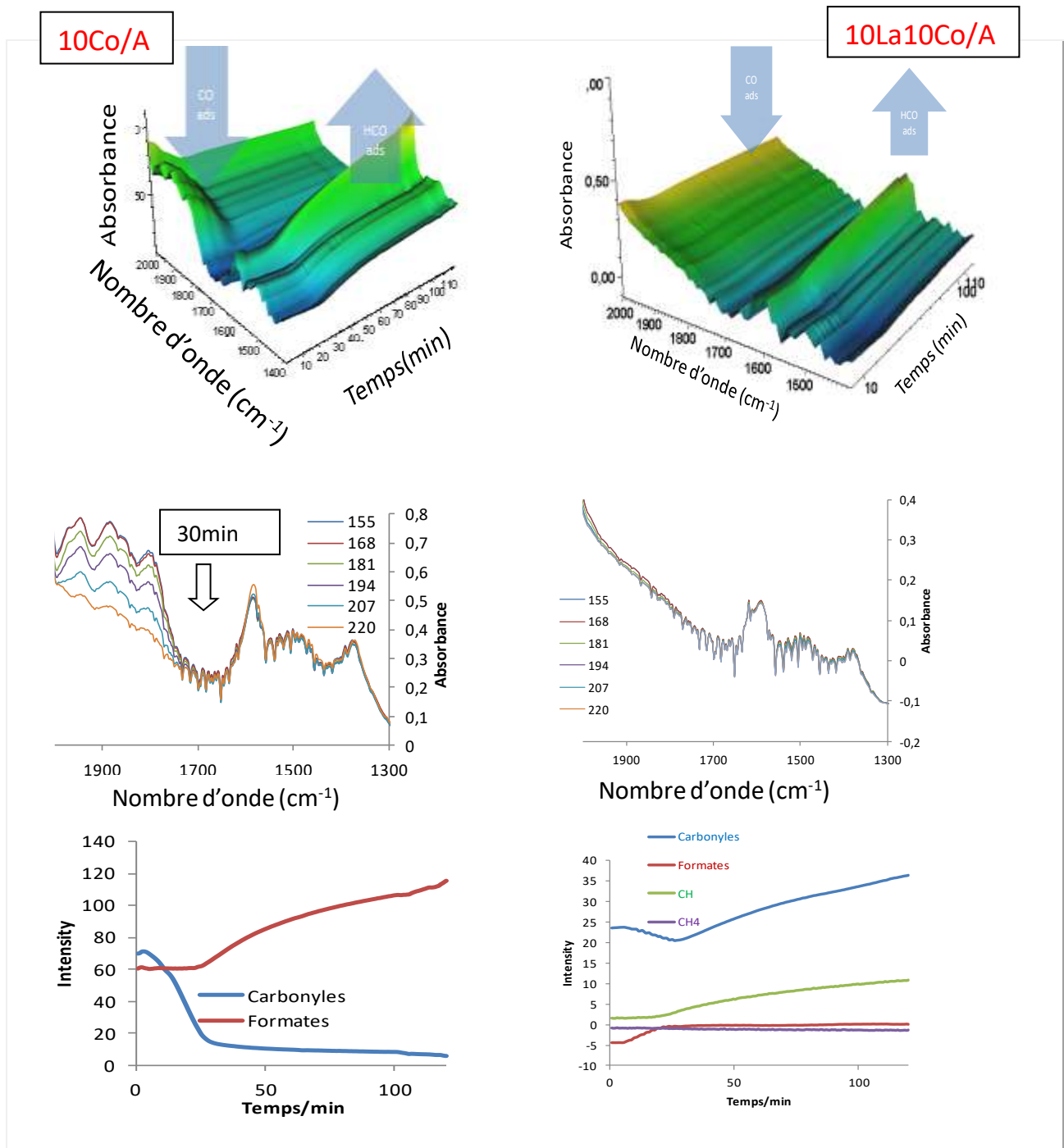


Figure 8 : Montée en température avec le mélange 4 ml/min  $\text{H}_2$  + 2 ml/min CO (domaine spectral de 1400 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ )

Les courbes du catalyseur 10Co/A montrent une chute brutale du CO adsorbé lors de la montée en température et parallèlement une hausse quasi immédiate et simultanée des espèces formiates (figure 8) (bandes à 1360, 1380 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). L'évolution des spectres infrarouge observée avec le catalyseur 10La10Co/A est beaucoup plus modérée.

## II .2.2. Montée en température (domaine spectral de 2800 à 3100 $\text{cm}^{-1}$ )

La figure 9 montre l'apparition et l'augmentation des bandes caractéristiques des C-H lors de la montée en température à 220°C (bandes comprises entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). On remarque que ces bandes sont moins importantes pour le catalyseur mixte à base de lanthane et de cobalt comparé au catalyseur de référence. Ceci est en accord avec l'activité plus faible observée et la plus faible sélectivité en méthane mesurée (cf chapitre 5) pour ce catalyseur.

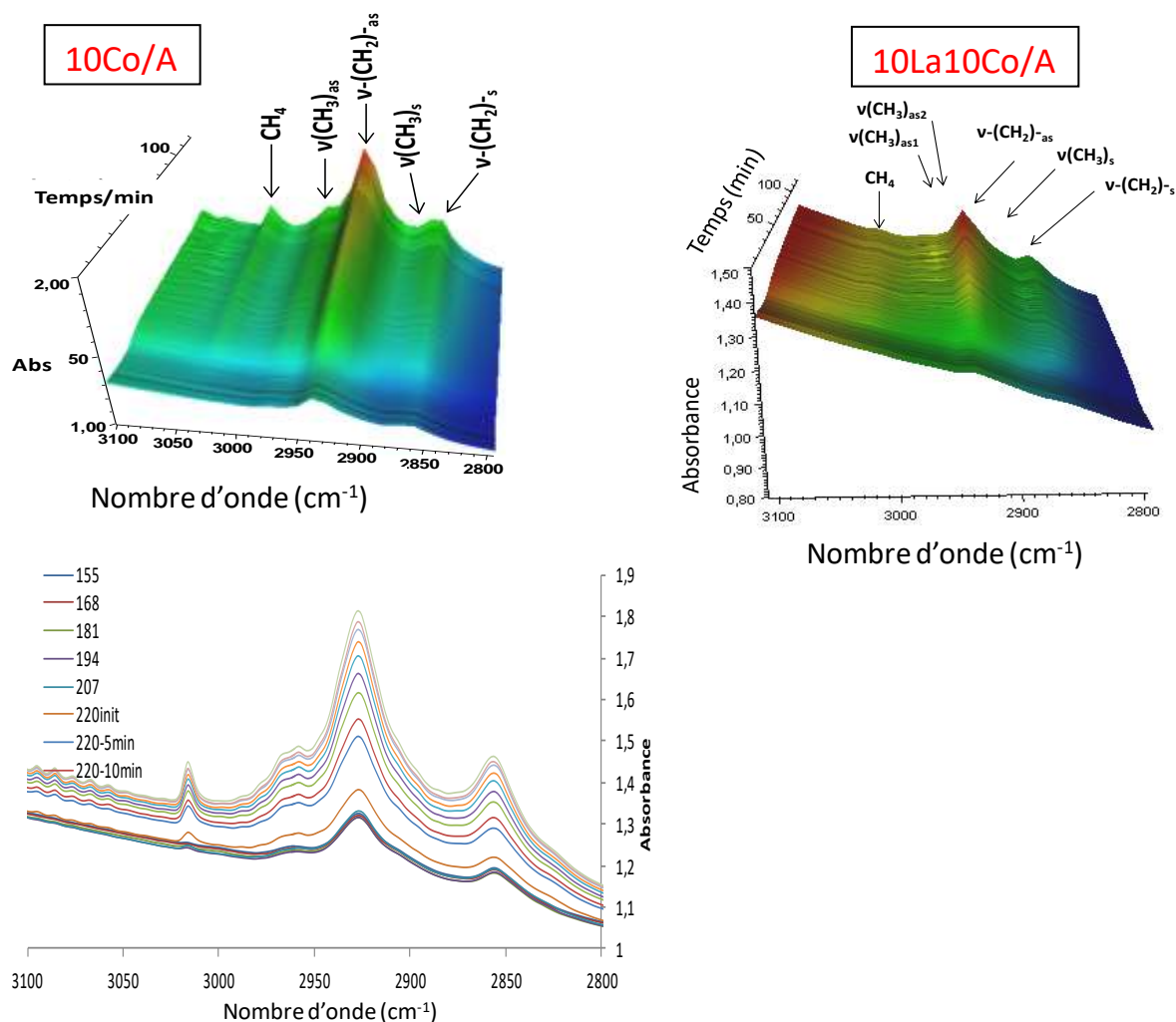


Figure 9 : Montée en température avec le mélange 4 ml/min  $\text{H}_2$  + 2 ml/min CO (domaine spectral de 2800à 3100 $\text{cm}^{-1}$ )



## IV. Conclusion

Cette étude préliminaire par spectroscopie infrarouge *operando* a permis de mettre en évidence la différence de comportement en réaction Fischer-Tropsch du catalyseur mixte 10La10Co/A comparé au catalyseur de référence 10Co/A. Il semble que l'adsorption du CO sur le catalyseur mixte soit moins importante. La présence d'espèce de type formiate a été mise en évidence dans les deux cas. Une étude plus approfondie s'avère nécessaire pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats.

## Références

- [1] A. Paredes-Numez, D. Lorito, N. Guilhaume, C. Mirodatos, Y. Schuurman et F. Meunier, *Catal Today* 242 (2015), 178-183.
- [2] J. Couble et D. Bianchi, *J.Phys.CHEM;c* 177(2013), 14544-14557.
- [3] J. Couble et D. Bianchi, *Appl.Catal.A:Gen.*445446(2012), 1-13.
- [4] A. Khodakov, W. Chu et P. Fongarland, «Chem.Rev 107(2007),» 1692-1744.
- [5] C. Binet, M. Daturi et J. Lavalley, *Catal.Today* 50(1999), 207-225.
- [6] C. Li, K. Domen et K.-L. Onishi, *J.Catal* 125(1990), 445-455.
- [7] A. Yee, S. Morrisson et H. Idriss, *J.Catal* 186(1999), 279-295.
- [8] G. Busca, J. Lamotte, J. Lavalley et V. Lorenzelli, *J.Am.Chem.Soc*109 (1987), 5197-5202.
- [9] M. Li, Z. Wu et S. Overbury, *J.Catal* 306(2013), 154-176.
- [10] A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanski, V. Borovkov, A. Zaitsev, J. Rathousky, A. Zukal et M. Jancalkova, *Appl.Catal* 73(1991), 65.
- [11] G. Prieto, A. Martinez, P. Conception et R. Moreno-Tost, *J.Catal* 266(2009), 129-144.

## Résumé

### Promotion par le lanthane des catalyseurs à base de cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur l'étude de catalyseurs à base de cobalt supporté sur une alumine modifiée par ajout de lanthane pour la synthèse Fischer-Tropsch (FT). Les supports modifiés sont préparés par imprégnation à sec de l'alumine par une solution de nitrate de La (teneur de 0 à 20% en masse). Après une étape de calcination, le support modifié est imprégné par une solution de nitrate de cobalt (teneur de 10% en masse) suivie par une calcination sous air à 400°C. Les catalyseurs sont ensuite activés par réduction sous hydrogène à 400°C afin d'évaluer leurs performances catalytiques en réaction FT.

L'effet du rapport La/Co et des conditions de calcination des supports modifiés (400°C ou 800°C, sous air ou sous vide) sur la nature et dispersion des espèces avant et après réduction a été étudié. Ainsi la thèse porte principalement sur la caractérisation des supports et catalyseurs à différentes étapes de leurs préparations par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques. Les résultats ont montré qu'une calcination à 800°C du support modifié ne permet pas de limiter l'interaction du cobalt avec le support et conduit à une faible activité. La formation d'une structure de type pérovskite de lanthane est proposée. Pour les catalyseurs préparés à partir des supports modifiés calcinés à 400°C, un impact fort du rapport La/Co sur la structure et la réductibilité des phases est observé. Une analyse de surface par XPS et LEIS a permis de proposer un schéma de répartition des espèces oxyde en surface. Une teneur de 10% de lanthane permet de réduire la formation d'aluminate de cobalt et d'obtenir une faible sélectivité en méthane.

**Mots clés :** réaction FT, catalyseur bimétallique, lanthane, cobalt, alumine.

## Abstract

### Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer-Tropsch reaction

The work exposed in this manuscript concerns the study of cobalt supported catalysts on alumina modified by lanthanum addition for Fischer-Tropsch synthesis (FT). Modified supports are prepared by wetness impregnation of alumina with a lanthanum nitrate solution (La: 0-20 wt%). After a calcination step, modified support is impregnated with a cobaltous nitrate solution (Co: 10 wt%) followed by a calcination step at 400°C in air. The catalysts were then activated by reduction in hydrogen at 400°C and the catalytic performance was evaluated.

The effect of the La/Co ratio and calcination conditions of the modified supports (400°C or 800°C, in air or under vacuum) on the nature and dispersion of species before and after reduction has been studied. Then the major part of this study concerns the characterization of supports and catalysts at each preparation step by various physicochemical and spectroscopic techniques. The results showed that a calcination at 800°C of the modified support does not limit the interaction of cobalt with the support and leads to low activity. The formation of a perovskite structure is proposed. For the catalysts prepared from modified supports calcined at 400°C, a strong impact of the La/Co ratio on the structure and the reducibility of the phases is observed. A surface analysis by XPS and LEIS leads to propose a distribution scheme of oxide species on the surface. A content of 10% of lanthanum allows to reduce the formation of cobalt aluminate and get a low methane selectivity.

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis, bimetallic catalyst, lanthanum, cobalt, alumina.

