

Université des Sciences et Technologies de Lille

Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité Sciences Physiques

Présentée par

Anne GRIBOVAL-CONSTANT

MCF, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181
Université des Sciences et Technologies de Lille

***OPTIMISATION DES CATALYSEURS POUR
LA PRODUCTION DE CARBURANTS PROPRES***

Soutenue le 5 décembre 2007 devant le jury :

M. Michel FOURNIER, Professeur (UCCS, Lille)	Président du jury
M. Jean-Alain DALMON, Directeur de Recherche (IRCE, Lyon)	Rapporteur
M. Fabrice DIEHL, Ingénieur R&D (IFP, Solaize)	Rapporteur
M. Alain KIENNEMANN, Professeur (LMSPC, Strasbourg)	Rapporteur
M. Guy MARIN, Professeur (LCT, Gand)	Examineur
M. Edmond PAYEN, Professeur (Directeur de l'UCCS, Lille)	Examineur
M. Andrei KHODAKOV, Directeur de Recherche (UCCS, Lille)	Directeur de l'HDR

Remerciements

Je tiens à remercier Edmond PAYEN et Michel FOURNIER qui m'ont donné le goût de la recherche par leurs discussions enrichissantes et captivantes durant mes années de thèse.

Je remercie aussi tout particulièrement Ginette LECLERCQ qui a su m'accorder sa confiance et m'accueillir dans son équipe de recherches en tant que maître de conférences.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie Andrei KHODAKOV ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à mes travaux de recherche.

Je remercie mes collègues (ils se reconnaîtront) avec qui je partage mes journées de façon amicale.

Enfin j'ai une pensée émue pour mes grands-parents maternels malheureusement décédés sans qui je ne serais assurément pas arrivée là où je suis aujourd'hui.

Pour terminer, merci à Xavier et à mes filles qui illuminent mes journées même quand la science a du mal à avancer !!

Sommaire

I. INTRODUCTION	p 6
II. CURRICULUM VITAE	p 8
III. LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	p 15
IV. DETAIL DES ACTIVITES DE RECHERCHE	p 24
IV.1. LE CONTEXTE GENERAL	p 24
IV.1.1. Thématique de recherche	p 24
IV.1.2. Problématique environnementale	p 24
IV.1.3. Traitement à la source des coupes pétrolières :	
hydrodésulfuration	p 25
IV.1.4. Alternatives au pétrole	p 26
<i>IV.1.4.a. Introduction</i>	p 26
<i>IV.1.4.b. L'hydrogène</i>	p 26
<i>IV.1.4.c. Les biocarburants</i>	p 27
<i>IV.1.4.d. Production directe de carburants propres : synthèse Fischer-Tropsch</i>	p 28
<i>a) Introduction</i>	p 28
<i>b) Intérêts de la synthèse</i>	p 29
<i>c) Développements industriels</i>	p 30
<i>d) Perspectives</i>	p 31
IV.1.5. Additifs aux carburants. Production d'alcools	p 32
à partir de CO, H₂	
<i>IV.1.5.a. Problématique</i>	p 32
<i>IV.1.5.b. Perspectives</i>	p 33
IV.1.6. Axes de recherche suivis	p 34

IV.2. CATALYSEURS POUR L'HYDROTRAITEMENT	p 35
IV.2.1. Contexte de l'étude	p 35
IV.2.2. Originalité du travail	p 35
IV.2.3. Résultats obtenus	p 36
<i>IV.2.3.a. Introduction</i>	p 36
<i>IV.2.3.b. Augmentation du rapport Co/Mo par une étape de réduction de l'HPA</i>	p 37
<i>IV.2.3.c. Augmentation du rapport Co/Mo par insertion d'un atome de cobalt dans l'unité de Keggin</i>	p 39
<i>IV.2.3.d. Espèces présentes sur le support et performances catalytiques</i>	p 40
<i>IV.2.3.e. Conclusion</i>	p 41
IV.3. CATALYSEURS POUR LE PROCEDE GTL	p 42
IV.3.1. Enjeux et travaux de recherche menés	p 42
IV.3.2. Synthèses et caractérisations de pérovskites pour leur utilisation en réformage du méthane	p 45
<i>IV.3.2.a. Le contexte</i>	p 45
<i>IV.3.2.b. Objectifs des travaux de recherche</i>	p 47
<i>IV.3.2.c. Résultats obtenus</i>	p 48
IV.3.3. Synthèse d'alcools lourds à partir de CO, H₂	p 51
Catalyseurs Ru supporté sur oxydes simples	
<i>IV.3.3.a. Contexte et objectifs des travaux de recherche</i>	p 51
<i>IV.3.3.b. Résultats obtenus</i>	p 52
<i>IV.3.3.c. Conclusion</i>	p 55
IV.3.4. Production de carburants	p 57
<i>IV.3.4.a. Introduction</i>	p 57
<i>a) Produits recherchés</i>	p 57
<i>b) Catalyseurs conventionnels</i>	p 57
<i>c) Paramètres mis en jeu</i>	p 58
<i>d) Objectifs des recherches</i>	p 59

<i>IV.3.4.b. Etude de nouveaux catalyseurs à base de carbures de métaux de transition</i>	p 60
<i>a) Contexte et objectifs des travaux de recherche</i>	p 60
<i>b) Synthèses réalisées</i>	p 62
<i>c) Etats de surface</i>	p 63
<i>d) Performances catalytiques – lien avec les états de surface</i>	p 65
<i>e) Conclusion et perspectives</i>	p 67
<i>IV.3.4.c. Etude de l'optimisation des propriétés texturales des supports</i>	p 68
<i>a) Contexte et objectifs des travaux de recherche</i>	p 68
<i>b) Supports choisis et imprégnation à 5% en masse de cobalt</i>	p 69
<i>c) Effet de l'augmentation de la teneur en cobalt</i>	p 75
<i>d) Conclusion</i>	p 77
<i>IV.3.4.d. Contrôle du dépôt de la phase active</i>	p 77
<i>a) Contexte et objectifs des travaux de recherche</i>	p 77
<i>b) Méthodes expérimentales mises au point pour cette étude</i>	p 79
<i>c) Les catalyseurs monométalliques</i>	p 82
<i>d) Effet de l'ajout d'un promoteur</i>	p 87
<i>e) Effet de l'ajout de saccharose dans la solution d'imprégnation</i>	p 93
<i>f) Conclusion du IV.3.4.d</i>	p 96
IV.3.5. Activités complémentaires dans le cadre de la réaction Fischer-Tropsch	p 98
<i>IV.3.5.a. Participation à la conception et au démarrage de deux nouveaux réacteurs : un réacteur de type slurry et un réacteur à lit fixe</i>	p 98
<i>IV.3.5.b. Mise au point d'une méthode analytique pour les hydrocarbures lourds</i>	p 100
V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	p 101
V.1. BILAN DES TRAVAUX ANTERIEURS	p 101
V.2. PERSPECTIVES	p 104
V.2.1. Etudes en cours	p 104
<i>V.2.1.a. Amélioration de la réductibilité et de la dispersion du cobalt</i>	p 104
<i>V.2.1.b. Etude de la modification de la structure des catalyseurs en conditions in situ</i>	p 105

V.2.2. Projets pouvant être développés	p 107
<i>V.2.2.a. Maîtrise de la taille des particules de cobalt métalliques : utilisation de pérovskites</i>	p 107
<i>V.2.2.b. Développement de nouvelles méthodes d'imprégnation</i>	p 108
Références bibliographiques	p 110
Annexes	p 114
Recueil de publications	p 120

I. INTRODUCTION :

C'est en 1995 que je suis arrivée au laboratoire de catalyse de Lille dans le cadre d'une thèse BDI cofinancée par le C.N.R.S. et la société ELF-ANTAR France. Je me suis alors intégrée à l'équipe animée par Edmond Payen dans le thème hydrotraitement des coupes pétrolières, le sujet de mon travail étant de synthétiser de nouveaux catalyseurs d'hydrodésulfuration qui soient plus actifs que les catalyseurs conventionnels. Mon étude s'est portée sur les hétéropolyanions supportés sur alumine. Durant ces trois années j'ai également eu l'opportunité de démarrer une expérience en enseignement par la réalisation de différentes vacations en thermochimie en première année de classes préparatoires intégrées à l'Ecole de Chimie de Lille et en génie chimique en première année d'ingénieurs à l'Ecole Centrale de Lille. A l'issue de cette thèse, j'ai obtenu un poste d'attaché temporaire d'enseignement et de recherche qui m'a permis de changer de thématique. J'ai en effet intégré l'équipe animée par Ginette Leclercq pour travailler sur des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur différents oxydes simples pour la synthèse d'alcools lourds à partir du gaz de synthèse (CO , H_2). En 1999 j'ai alors obtenu un poste de maître de conférences dans le groupe environnement sur ce thème de recherche. En 2000 j'ai entrepris un travail en collaboration avec Andrei Khodakov, recruté également en 1999 en tant que chargé de recherche au CNRS sur la thématique synthèse de carburants par la réaction Fischer-Tropsch. Ce travail a porté sur les catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice. Le but était d'aboutir à leur optimisation, en vue d'augmenter la production d'hydrocarbures lourds, ceci par une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant aux différentes étapes de la préparation. L'effet de la texture du support ainsi que les conditions de préparation des catalyseurs (température de calcination, précurseur de cobalt, ajout de composés organiques pendant la synthèse) ont été étudiés. J'ai également pu participer au développement d'un réacteur de type slurry dans le cadre de la thèse de Jérôme Anfray réalisée conjointement avec le laboratoire de génie des procédés (LGPC) à Lyon et la société Air Liquide. D'autre part dans le cadre d'une relation avec le Vénézuéla, j'ai pu mener une étude sur de nouveaux catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt et de ruthénium supporté sur des carbures de métaux de transition du groupe VIII et participer à l'étude de solides à base de pérovskites utilisés pour la réaction de reformage du méthane.

Ainsi la ligne directrice de mes travaux a été l'optimisation de la synthèse de catalyseurs conventionnels ainsi que la recherche de nouvelles formulations de catalyseurs en vue de leur application dans le domaine de l'environnement. Cette approche a reposé à la fois sur une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant aux différentes étapes de la préparation (imprégnation, traitements thermiques, réduction), mais aussi sur le souci constant d'essayer de relier l'état de surface des catalyseurs à l'activité catalytique.

Ces différents travaux ont fait l'objet de diverses publications dans des revues scientifiques et ont été présentés dans des congrès nationaux et internationaux.

D'autre part j'ai pu durant ces années entretenir des collaborations scientifiques avec des laboratoires universitaires nationaux et internationaux et avec des partenaires industriels (IFP, Air Liquide, Total).

J'ai été amenée à encadrer des étudiants d'origine et de niveaux divers : étudiants étrangers dans le cadre d'un Projet International de Coopération Scientifique (PICS), étudiants de licence, de D.E.A., et étudiants en thèse.

Parallèlement à mes activités de recherche, j'assure des activités d'enseignement à différents niveaux, en Licence (chimie générale, cinétique chimique) mais aussi en Master (catalyse hétérogène, maîtrise des risques).

Les différentes étapes de mon parcours scientifique sont d'abord présentées dans le curriculum vitae qui suit. Mes activités de recherche sont ensuite détaillées dans les pages suivantes. Enfin, ce document se termine sur une partie conclusion et perspectives dans laquelle je détaille mon projet de recherche pour les années à venir.

II. CURRICULUM VITAE :

Anne CONSTANT née GRIBOVAL

Maître de Conférences à l'Université de Lille 1 (U.S.T.L.), classe normale

Nationalité française

Née le 11 décembre 1971 à Douai

Mariée, 2 enfants

Adresse professionnelle

Université de Lille 1 (USTL)

UCCS- UMR 8181

Bât. C3 - 59655 Villeneuve d'Ascq

Tél. : (33) 03.20.43.68.56

Fax : (33) 03.20.43.65.61

e-mail : anne.griboval@univ-lille1.fr

Adresse personnelle

61 rue de la crête

59650 Villeneuve d'Ascq

FORMATION ET CARRIERE

- 1999-2007 **Maître de Conférences** à l'U.S.T.L., classe normale.
Obtention de la prime d'encadrement doctorale (PEDR) en octobre 2006.
- 1998-1999 **Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche**
(UFR de Chimie - Lille1).
- 1995-1998 **Doctorat de Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité** intitulé :
"Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si). Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine".
Thèse cofinancée par le C.N.R.S. et la société ELF-ANTAR France.
Obtenue le 30 septembre 1998 à l'Université des Sciences et Technologies de Lille avec la mention très honorable et les félicitations du Jury.
- 1995 **Diplôme d'ingénieur de Génie Chimique** de l'E.N.S.I.G.C. à Toulouse.
Diplôme d'Etudes Approfondies (D.E.A.) en génie des procédés à l'E.N.S.I.G.C.

ENSEIGNEMENT

Actuellement enseignante à l'UFR de Chimie de Lille 1 :

- 1999-2007 Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille

2006-2007

➤ **Licence :**

Cours-TD de chimie générale en 1^{ère} année de Licence B (LBS1) (90h)

Travaux Dirigés de cinétique et catalyse en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (17h)

Travaux Dirigés de cinétique en 3^{ème} année de Licence B (LBS6) (18h)

Travaux Pratiques de cinétique en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (11h)

Travaux Pratiques de chimie générale en 1^{ère} année de Licence A et B (31h)

➤ **Master :**

Travaux Dirigés de catalyse hétérogène en master M1 (PC2) (9h)

Cours-TD de maîtrise des Risques en master M1 (option EC2) (12h)

2005-2006

➤ **Licence :**

Cours-TD de chimie générale en 1^{ère} année de Licence B (LBS1) (90h)

Travaux Dirigés de cinétique et catalyse en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (17h)

Travaux Pratiques de cinétique en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (11h)

Travaux Pratiques de chimie générale en 1^{ère} année de Licence A et B (42h)

➤ **Master :**

Travaux Dirigés de catalyse hétérogène en master M1 (PC2) (9h)

2004-2005

➤ **Licence :**

Travaux Dirigés de chimie générale en 1^{ère} année de Licence B (LBS1) (40 h)

Travaux Dirigés de liaisons chimiques et interactions moléculaires en 1^{ère} année de Licence B (LBS1) (24h)

Travaux Dirigés de cinétique et catalyse en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (17h)

Travaux Pratiques de cinétique en 3^{ème} année de Licence A (LAS5) (11h)

Travaux Pratiques de chimie générale en 1^{ère} année de Licence B (LBS1) (30 h)

1999-2004

➤ **1^{er} cycle :**

Travaux Pratiques de chimie générale en DEUG SV et ST 1^{ère} année (80h/an)

Travaux Dirigés de chimie générale en DEUG SV 1^{ère} année (96h/an)

➤ **2^{èm} cycle :**

Travaux Pratiques de cinétique en MST (15h/an)

1998-1999 Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

➤ **1^{er} cycle :**

Travaux Pratiques de chimie générale en DEUG SV et ST 1^{ère} année (80 h)

Tutorat de chimie générale en DEUG SM 1^{ère} année (20h)

1996-1998 Vacations effectuées durant le doctorat

➤ **1^{er} cycle :**

Travaux Dirigés de **thermochimie** à l'E.N.S.C.L (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Chimie Lille) en 2^{ème} année de classes préparatoires intégrées (2*60h)

➤ **2^{ème} cycle :**

Travaux Dirigés de **génie chimique** à l'E.C.L (Ecole Centrale de Lille) en 1^{ère} année d'ingénieur (20h)

ACTIVITES DE RECHERCHE (période 1995-2007)

▪ **Thématique** : Environnement

▪ **Objectif des travaux de recherche :**

Optimisation de la formulation des catalyseurs pour leur application à deux grands types de réactions catalytiques : l'hydrotraitement (1995-1998) et le procédé GTL (Gas To Liquid) (1998-2007).

▪ **Sujets traités :**

⇒ **Catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) :**

Préparation à partir de nouveaux sels d'hétéropolyanions (HPA).

Augmentation de l'activité catalytique en HDS du thiophène par rapport aux catalyseurs classiques par :

- Etude de nouveaux HPA réduits $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

- Nouvelles synthèses de sels de cobalt à partir des sels d'ammonium des composés de type $\text{XYMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_z(\text{NH}_4)_6$ avec $X = \text{P}, \text{Si}$ ($z = 1,2$) et $Y = \text{Co}, \text{Ni}$.

⇒ **Catalyseurs pour le procédé GTL :**

➤ Synthèses et caractérisations physico-chimiques de **pérovskites** pour leur utilisation en **réformage du méthane**.

➤ Synthèse d'**alcools lourds** utilisés comme additifs dans les essences **à partir du gaz de synthèse CO, H₂**.

Etude de **catalyseurs à base de ruthénium supporté sur différents oxydes simples**.

➤ **Production de carburants à partir du gaz de synthèse CO, H₂ : synthèse Fischer-Tropsch**

- Etude de nouveaux catalyseurs à base de **ruthénium et de cobalt supportés sur carbure de molybdène ou de tungstène**.

- Etude de **catalyseurs Co/SiO₂** : 2 approches complémentaires pour augmenter la performance catalytique de ces catalyseurs :

1. Contrôler la taille des particules de cobalt en jouant sur les propriétés structurales du support : étude de l'effet de la texture et de la répartition de taille de pores des silices mésoporeuses sur le comportement des catalyseurs.
2. Optimiser les étapes d'imprégnation et de décomposition du précurseur de cobalt. Etude de l'influence de la nature du précurseur de cobalt et de sa décomposition sur la synthèse de nanoparticules de cobalt sur silice.

⇒ **Activités complémentaires :**

- Participation à la conception et au démarrage de deux nouveaux réacteurs : un réacteur de type slurry et un réacteur à lit fixe.
- Mise au point d'une méthode d'analyse pour les hydrocarbures lourds.

Depuis septembre 2006, deux nouvelles études ont été entreprises dans le cadre de nouveaux financements de thèses industrielles. L'une porte sur l'optimisation de l'activation d'un catalyseur classique dans un réacteur à lit fixe, l'autre porte sur la genèse de nouveaux catalyseurs plus performants.

ACTIVITES D'ENCADREMENT

➤ **Encadrement d'étudiants en thèse (co-encadrement) :**

2006-2009 **Thèse de H. KARACA**, Bourse CIFRE financée par la société Total.
"Optimisation de l'activation du catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur à lit fixe".
(co-directeurs de Thèse : A.Y. Khodakov, CR et P. Fongarland, MCF)

- 2006-2009 **Thèse de A. JEAN-MARIE**, Bourse CIFRE de l' I.F.P (Institut Français du Pétrole).
"Contrôle du dépôt et de la décomposition des précurseurs de cobalt dans la conception de catalyseurs Fischer-Tropsch".
 (co-directeur de Thèse : A.Y. Khodakov, CR)
- 2006 Dans le cadre d'un programme I3P, encadrement de **M.E. RIVAS**, en thèse à l'université de Madrid en Espagne dans le laboratoire du professeur FIERRO (2 mois) : *"Caractérisation de pérovskites par DRX in situ"*.
- 2002-2005 **Thèse de J.S. GIRARDON**, Bourse M.R.T.
"Influence des précurseurs et du prétraitement des catalyseurs sur la genèse des particules de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch".
 Thèse soutenue le 17 novembre 2005 à l'U.S.T.L. de Lille.
 (co-directeur de Thèse : A.Y. Khodakov, CR)

➤ **Encadrement d'étudiants en 2^{èm} cycle universitaire :**

- 2004-2005 **Stage de J. ALVAREZ dans le cadre d'un PICS Franco-Vénézuélien**
 (10 mois) :
"Synthèses et caractérisations de carbures de métaux de transition. Tests catalytiques en réacteur à lit fixe pour la réaction Fischer-Tropsch".
- 2003-2004 **Stage de M.E. RIVAS dans le cadre d'un PICS Franco-Vénézuélien**
 (10 mois) :
"Caractérisations physico-chimiques de pérovskites pour leur utilisation en réformage du méthane".
"Tests catalytiques de métaux supportés sur carbure de tungstène en réacteur à lit fixe pour la réaction Fischer-Tropsch".
- 2002-2003 **D.E.A. de I. TWAGIRASHEMA :**
"Comportement catalytique en réaction Fischer-Tropsch de solides à base de Ru et de Co supportés sur carbure de tungstène".
- 2001-2002 **Stage de licence de C. DE CASTRO GARCIA (étudiante ERASMUS)**
 (5 mois) :
"Mise au point d'analyses chromatographiques".

2001-2002 **D.E.A de U. PIGA :**
"Structure et performance catalytique en synthèse Fischer-Tropsch de métaux supportés sur carbure de molybdène".

COLLABORATIONS SCIENTIFIQUES

➤ Collaborations industrielles :

2006-2009 **Thèse CIFRE financée par la société Total.**
"Optimisation de l'activation du catalyseur pour la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur à lit fixe".

2006-2009 **Thèse CIFRE financée par l'I.F.P** (Institut Français du Pétrole).
"Contrôle du dépôt et de la décomposition des précurseurs de cobalt dans la conception de catalyseurs Fischer-Tropsch".

2002-2005 **Thèse de J. ANFRAY :** CIFRE **AIR LIQUIDE/LGPC** Lyon/LCL Lille.
"Modélisation d'une colonne à bulles triphasique en synthèse Fischer-Tropsch".

2000 Tests de catalyseurs industriels en réacteur à lit fixe pour **AIR LIQUIDE ENGINEERING** (3 mois).

➤ Collaborations universitaires :

2007 Demande d'un financement ANR, déposée en avril 2007 et acceptée (Référence: BLAN06-3159758).
Collaboration avec E. MARCEAU du **LRS** (Laboratoire de Réactivité de Surface) de l'université Pierre et Marie Curie de **Paris VI**.
Projet intitulé: "Spectroscopie d'absorption X operando et catalyse hétérogène supportée pour l'environnement et les énergies nouvelles".

2006 Collaboration avec **l'Université de Madrid en Espagne (Instituto De Catalysis Y Petroleoquímica, CSIC)**.
"Caractérisation de pérovskites par DRX in situ".
Collaboration avec le professeur J.L.G. FIERRO.

- 2004-... Collaboration avec **l'Université de Moscou en RUSSIE**.
"Caractérisation de catalyseurs Fischer-Tropsch par des méthodes magnétiques in situ".
 Collaboration avec le professeur P.A. CHERNAVSKII.
- 2002-2005 Collaboration avec le **LGPC à Lyon** dans le cadre de la thèse de J. ANFRAY :
"Modélisation d'un réacteur slurry pour la réaction Fischer-Tropsch".
 Collaboration avec le professeur D. SCHWEICH.
- 2002-2005 Collaboration avec **l'Université de Caracas au VENEZUELA** dans le cadre
 d'un PICS entre la France et l'Amérique du Sud (PICS n°920/1830) intitulé :
"Valorisation du gaz naturel et réactions de Fischer-Tropsch"
 Collaboration avec les professeurs M.R. GOLDWASSER et
 M.J. PEREZ-ZURITA.
- 2002-2004 Collaboration avec **l'Université de New South Wales en AUSTRALIE**
 (Pr. A. ADESINA).
*"Unsteady-state operation of slurry and fixed-bed Fischer-Tropsch reactors for
 improved process performance"*.

ACTIVITES DIVERSES

- Participation à un jury de thèse :
 Thèse de J.S. GIRARDON soutenue le 17 novembre 2005 à l'U.S.T.L. de Lille et
 intitulée : *"Influence des précurseurs et du prétraitement des catalyseurs sur la genèse des
 particules de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch"*.
- Referee à "Fuel Processing Technology" et à "Catalysis Communications"
- Membre titulaire à la commission de spécialistes (31ème section).
- Membre de la commission AD-HOC
- Titulaire de la PEDR depuis octobre 2006

III. LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS **(période 1997-2007) :**

- ➔ 2 brevets, 24 publications, 1 proceeding, 16 communications orales,
13 communications par affiche
-

BREVETS (2) :

B1 - "Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement".

J.L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval.

Brevet FR 2749778 (BREVET FRANÇAIS), publié le 19 décembre 1997.

"Preparation of petroleum hydrotreating catalysts by introduction of cobalt and nickel salts of heteropoly acids".

J.L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval.

Brevet WO97/47385 (BREVET INTERNATIONAL), publié le 18 décembre 1997.

B2 - "Procédé de préparation de catalyseurs d'hydrotraitement".

J.L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval.

Brevet FR 2764211 (BREVET FRANÇAIS), publié le 11 décembre 1998.

"Method for preparing hydrotreating catalysts".

J.L. Dubois, E. Payen, M. Fournier, P. Blanchard, A. Griboval.

Brevet WO98/56501 (BREVET INTERNATIONAL), publié le 17 décembre 1998.

PUBLICATIONS (24) :

P1 - "Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds".

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

Studies in Surface Science and Catalysis, 106 (1997), 181.

P2 - "Preparation of hydrodesulfurization catalysts by impregnation of alumina with new heteropolycompounds".

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

Chemistry Letters, 12 (1997), 1259.

P3 - "Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation".

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

Catalysis Today, 45 (1998), 277.

- P4** - "*Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompounds : characterization of the oxidic precursors*".
A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard.
Journal of Catalysis, **188(1) (1999), 102.**
- P5** - "*On the use of PCo(Ni)Mo₁₁ heteropolyanions for the preparation of alumina supported HDS catalysts*".
A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard.
Studies in Surface Science and Catalysis, **127 (1999), 361.**
- P6** - "*Direct preparation of Co-Mo-P impregnating solutions for the preparation of hydrodesulfurization catalysts*".
A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard.
Phosphorus Research Bulletin, **10 (1999), 436.**
- P7** - "*Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts*".
A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard.
Applied Catalysis A: General, **217(1-2) (2001), 173.**
- P8** - "*Pore size control of cobalt dispersion and reducibility in mesoporous silicas*".
A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara and F. Villain.
J. Phys. Chem. B., **105(40) (2001), 9805.**
- P9** - "*Pore size effect in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported mesoporous silicas*".
A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara and V.L. Zholobenko.
Journal of Catalysis, **206(2) (2002), 230.**
- P10** - "*Structure and catalytic performance of cobalt Fischer-Tropsch catalysts supported by periodic mesoporous silicas*".
A.Y. Khodakov, R. Bechara, A. Griboval-Constant.
Studies in Surface Science and Catalysis, **142 (2002), 1133.**
- P11** - "*Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer-Tropsch catalysts*".
A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, V. Zholobenko.
Studies in Surface Science and Catalysis, **144 (2002), 609.**

- P12** - "*Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts : mesoporous structure versus cobalt surface density*".
A.Y. Khodakov, R. Bechara, A. Griboval-Constant.
Applied Catalysis A: General, **254 (2003), 273.**
- P13** - "*Catalytic behaviour of cobalt and ruthenium supported molybdenum carbide catalysts for FT reaction*".
A. Griboval-Constant, J.-M. Girardon, G. Leclercq, L. Leclercq.
Applied Catalysis A: General, **260 (2004), 35.**
- P14** - "*Genesis of active sites in silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts : effect of cobalt precursor and support texture*".
A.Y. Khodakov, J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, A.S. Lermontov, P.A. Chernavski.
Studies in Surface Science and Catalysis, **147 (2004), 295.**
- P15** - "*Characterization and reactivity of Ru/single oxides catalysts for the syngas reaction*".
M.J. Pérez-Zurita, M. Dufour, Y. Halluin, A. Griboval, L. Leclercq, G. Leclercq,
M.R. Goldwasser, M.L. Cubeiro, G. Bond.
Applied Catalysis A: General, **274 (2004), 295.**
- P16** - "*Combine Reforming of Methane over $LaFe_{1-x}BxO_3$ (B= Co, Ni) Perovskites as Catalysts Precursors*".
M. R. Goldwasser, M. L. Lugo, M. E. Rivas, E. Pietri, M. J. Pérez-Zurita, M. L. Cubeiro,
A. Griboval- Constant and G. Leclercq.
J. of the Am. Inst. of Chem. Eng., **(2004), 80-85.**
- P17** - "*Perovskites as catalysts precursors : synthesis and characterization*".
M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro,
A. Griboval-Constant, G. Leclercq.
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **228 (1-2) (2005), 325.**
- P18** - "*Chemisorption of C3 hydrocarbons on cobalt silica Fischer-Tropsch catalysts*".
A.S. Lermontov, J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, S. Pietrzyk, A.Y. Khodakov.
Catalysis Letters, **101 (1-2) (2005), 117.**
- P19** - "*Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalyst*".
J.-S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant,
A.Y. Khodakov.
Journal of Catalysis, **230(2) (2005), 339.**

P20 - "*Combine methane reforming in presence of CO₂ and O₂ over LaFe_{1-x}Co_xO₃ mixed-oxide perovskites as catalysts precursors*".

M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, M.L. Lugo, E. Pietri, J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq.

Catalysis Today, 107-108 (2005), 106.

P21 - "*Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalysts*".

J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A.Y. Khodakov.

Catalysis Today, 106 (2005), 161.

P22 - "*Characterization of new Co and Ru on α -WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction. Influence of the carbide surface state*".

A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, and M.E. Rivas, J. Alvarez, M. J. Pérez-Zurita, M. R. Goldwasser.

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 259 (2006), 187.

P23 - "*New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: a molecular approach*".

P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen.

Applied Catalysis A: General, 322 (2007), 33.

P24 - "*Cobalt dispersion, reducibility and surface sites in promoted silica supported Fischer-Tropsch catalysts*".

J.S. Girardon, E. Quinet, A. Griboval-Constant, A. Chernavskii, L. Gengembre, A.Y. Khodakov.

Journal of Catalysis, 248 (2007), 143.

PROCEEDING :

P25 - "*Study of cobalt and ruthenium supported on WC catalysts for FT reaction*".

A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, M.E. Rivas, J. Alvarez, M.J. Perez-Zurita, M.R. Goldwasser.

XX SICat, XX Symposium Ibéroaméricain de Catalyse.

COMMUNICATIONS ORALES (16) :

➤ Communications orales dans des congrès internationaux :

C1 - *"Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds"*.

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

"First International Symposium : Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions", février 1997, Ostende, Belgique.

C2 - *"Novel heteropolymolybdates as precursors of alumina supported hydrotreatment catalysts"*.

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

EuropaCat-III (European Congress on Catalysis), septembre 1997, Cracovie, Pologne.

C3 - *"Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional solutions"*.

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

J.E.C.A.T, novembre 1997, Tsukuba, Japon.

C4 - *"Structure and catalytic performance of cobalt Fischer-Tropsch catalysts supported by periodic mesoporous silicas"*.

A.Y. Khodakov, R. Bechara, A. Griboval-Constant.

2nd FEZA conference, septembre 2002, Taormina, Italie.

C5 - *"Perovskites as catalysts precursors : synthesis and characterization"*.

M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro,

A. Griboval-Constant, G. Leclercq.

Third "San Luis" Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis, mars 2004, Mérida, Vénézuéla.

C6 - *"Genesis of active sites in silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts : effect of cobalt precursor and support texture"*.

A.Y. Khodakov, J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, A.S. Lermontov, P.A. Chernavski.

7th Natural Gas Conversion Symposium, juin 2004, Dalian, Chine.

- C7** - *"Reformacion combinada de metano en presencia de CO₂ y O₂ sobre perovskitas LaCo_xFe_{1-x}O₃ como precursors cataliticos "*
M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, M.L. Lugo, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, A. Griboval-Constant, G. Leclercq.
XIX Symposium Ibéroaméricain de Catalyse, septembre 2004, Mérida, Yucatan, Mexique.
- C8** - *"Impact of oxidative pre-treatment on the structure of silica-supported cobalt mono- and bimetallic catalysts and their catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis"*
A.Y. Khodakov, J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, P.A. Chernavski, A.S. Lermontov, and L. Gengembre.
EuropaCat-VII, septembre 2005, Sofia, Bulgarie.
- C9** - *"Optimization of the pretreatment procedure in the design of cobalt silica supported Fischer-Tropsch catalysts"*
A.Y. Khodakov, J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, L. Gengembre, P.A. Chernavskii.
International Conference on Gas-Fuel 05, novembre 2005, Brugge, Belgique.
- C10** - *" Study of cobalt and ruthenium supported on WC catalysts for FT reaction"*
A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, M.E. Rivas, J. Alvarez, M.J. Perez-Zurita, M.R. Goldwasser.
XX SICat, XX Symposium Ibéroaméricain de Catalyse, septembre 2006, Gramado, Brésil.
- **Communications orales dans des congrès nationaux :**
- C11** - *"Synthèse de nouveaux hétéropolyanions à structure de Keggin précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement"*
A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.
GECAT, juin 1997, Colleville sur mer.
- C12** - *"Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement à partir d'hétéropolyanions"*
L. Le Bihan, A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. Grimblot, J.L. Dubois.
GECAT, mai 1998, Obernai.
- C13** - *"Valorisation du gaz naturel. Nouveaux catalyseurs pour la synthèse d'alcools lourds à partir du mélange CO + H₂"*
G. Leclercq, L. Leclercq, M. Dufour, A. Griboval, Y. Halluin, E. Villars, M. Goldwasser, J. Perez De Scott, M.L. Cubeiro.
Séminaire "Catalyse pour les gisements de pétroles lourds", PICS Franco-Vénézuélien, juin 1999, Villeneuve d'Ascq.

C14 - "Valorisation du gaz naturel : nouveaux catalyseurs pour la synthèse d'alcools lourds à partir du mélange $CO + H_2$ ".

A. Griboval-Constant, G. Leclercq, L. Leclercq, M. Dufour, Y. Halluin,
J. Perez De Scott., M.R. Goldwasser.

GECAT, mai 2001, île d'Oléron.

C15 - "Influence du précurseur de cobalt et de sa décomposition sur la synthèse de nanoparticules de cobalt sur silice dans le cadre de l'optimisation des catalyseurs Fischer-Tropsch".

J.-S. Girardon, A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant.

GECAT, mai 2004, Ambleteuse.

C16 - "Etudes au niveau moléculaire de la formation des particules de Co^0 des catalyseurs Fischer-Tropsch Co/SiO_2 : approche par des techniques in situ".

J.-S. Girardon, A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant.

4^{ème} journée de la SRC, mars 2005, Cul-des-Sarts.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE (13) :

➤ **Communications par affiche dans des congrès internationaux :**

A1 - "On the use of $PCo(Ni)Mo_{11}$ heteropolyanions for the preparation of Alumina supported HDS catalysts".

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois.

"2nd International Symposium: Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions", novembre 1999, Anvers, Belgique.

A2 - "Direct preparation of Co-Mo-P impregnating solutions for the preparation of hydrodesulfurization catalysts".

A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard.

"Third International Symposium on Inorganic Phosphate Materials", septembre 1999, Villeneuve d'Ascq.

A3 - "Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over Co supported silica catalysts".

A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain.

EuropaCat-V, septembre 2001, Limerick, Irlande.

- A4** - *"Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behaviour of cobalt supported Fischer-Tropsch catalysts"*.
A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, V. Zholobenko.
COPS-VI, 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids, mai 2002, Alicante, Espagne.
- A5** - *"Catalytic behaviour of cobalt or ruthenium supported molybdenum catalysts for FT reaction"*.
A. Griboval-Constant, J.M. Giraudon, G. Leclercq, L. Leclercq.
EuropaCat-VI, septembre 2003, Innsbrück, Autriche.
- A6** - *"Application of synchrotron radiation for characterisation of cobalt Fischer-Tropsch catalysts from the support synthesis to the genesis of active sites"*.
V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, and A. Griboval-Constant.
EuropaCat-VI, septembre 2003, Innsbrück, Autriche.
- A7** - *"Reactivity in Fischer-Tropsch synthesis of metal supported molybdenum and tungsten carbide"*.
A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagirashema, G. Leclercq, M.E. Rivas, M.R. Goldwasser.
7th Natural Gas Conversion Symposium, Recent Research Reports, juin 2004, Dalian, Chine.
- A8** - *"Effect of cobalt precursor and its decomposition on the genesis of active sites in silica supported Fischer-Tropsch catalysts"*.
J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov.
13th International Congress on Catalysis, juillet 2004, Paris.
- **Communications par affiche dans des congrès nationaux :**
- A9** - *"Effect of porosity on Co dispersion in silica supported catalysts: an XAS study"*.
A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain.
L.U.R.E Annual User's Meeting, janvier 2001, Orsay.
- A10** - *"Effet de la texture des silices mésoporeuses sur le comportement catalytique dans la synthèse Fischer-Tropsch"*.
A.Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, F. Villain.
GECAT, mai 2001, île d'Oléron.

A11 - *"Genèse des sites actifs des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt supporté : effet des précurseurs de cobalt et des conditions de préparation sur la formation des nanoparticules de cobalt"*.

J.-S. Girardon, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov.

9^{ème} journées de la matière condensée, septembre 2004, Nancy.

A12 - *"Etudes in situ par EXAFS et SPX de la formation des particules de cobalt promues par Re ou Ru pour des catalyseurs Fischer-Tropsch"*.

J.-S. Girardon, A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant.

GECAT, mai 2005, La Rochelle.

A13 - *"Molecular approach of the preparation of molybdenum supported oxides : application to the preparation of hydrotreatment oxidic precursors"*.

P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen.

9th International Symposium, septembre 2006, Louvain la Neuve, Belgique.

IV. DETAIL DES ACTIVITES DE RECHERCHE :

IV.1. LE CONTEXTE GENERAL :

IV.1.1. Thématique de recherche :

Mes activités de recherche se situent dans la **thématique environnement**, plus précisément dans le domaine des **carburants**, et sont centrées principalement sur **l'optimisation de la formulation et de la préparation de catalyseurs**. Le but des études réalisées concerne la recherche raisonnée de nouvelles formulations de catalyseurs, basées sur une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant aux différentes étapes de la préparation (imprégnation, traitements thermiques, traitements réducteurs) et influant sur l'activité catalytique. On cherche à obtenir des catalyseurs plus actifs pour une réaction étudiée et plus sélectifs pour les produits désirés que les catalyseurs conventionnels.

IV.1.2. Problématique environnementale :

Les contraintes environnementales en terme de diminution des rejets de composés polluants dans l'atmosphère étant de plus en plus fortes, cette thématique de recherche est en plein essor. La demande globale en énergie, en forte augmentation à travers le monde, notamment avec le développement de pays tels que la Chine et l'Inde, nécessite une production de carburants propres. On estime que d'ici 2010 la demande énergétique augmentera de 20% et concernera plus spécifiquement la demande de carburant diesel [1].

Pour répondre aux nouvelles normes anti-pollution, les divers carburants produits doivent contenir de moins en moins de soufre. A partir de 2008, la teneur en soufre des carburants essence ou diesel ne devra pas dépasser 10 ppm alors que la limite se situait en 2000 à 150 ppm et à 350 ppm respectivement pour les carburants essence et diesel. Or le soufre est présent en quantité importante dans les pétroles sous la forme de composés thioorganiques dont la nature et la teneur (de 1 à 4%) dépendent fortement de l'origine de la coupe pétrolière. La réduction du soufre des coupes pétrolières est donc une préoccupation constante depuis plus de 30 ans car il est nécessaire de réduire le rejet de composés polluants tels que les oxydes de soufre dans l'atmosphère. En outre, les catalyseurs utilisés dans l'étape de reformage catalytique pour la production d'essence à haut indice d'octane sont à base de

métaux nobles et sont très sensibles à la présence du soufre. Les carburants doivent également comporter une teneur faible en aromatiques qui sont des composés nocifs pour l'environnement et la santé.

Dans le cadre de l'application des nouvelles normes européennes, il est donc essentiel de réduire à la fois les teneurs en soufre et en aromatiques des carburants essence et diesel. Pour cela différents procédés sont possibles. Deux voies ont été explorées durant mon travail de recherche : traiter les carburants par un procédé d'hydrodésulfuration ou produire directement du carburant propre sans soufre ni aromatique par la synthèse Fischer-Tropsch.

IV.1.3. Traitement à la source des coupes pétrolières : **hydrodésulfuration :**

Le traitement des coupes pétrolières par hydrodésulfuration (HDS) est réalisé par un traitement sous hydrogène de la coupe pétrolière en présence de catalyseurs à base de sulfures supportés sur alumine. L'hydrodésulfuration fait partie des procédés d'hydrotraitement (HDT) qui visent à purifier les coupes pétrolières en réduisant leur teneur en soufre mais aussi en azote et en métaux (hydrodémétallisation). En effet même si divers procédés de désulfuration de gazoles ont été envisagés (biodésulfuration,...), actuellement la production de carburants propres relève toujours majoritairement d'un traitement à la source qui consiste principalement en un hydrotraitement des coupes pétrolières. Cependant ces traitements devenant de plus en plus sévères pour le respect des normes anti-pollution, il sera de plus nécessaire d'appliquer des post-traitements afin de maintenir les propriétés de ces carburants (indice d'octane, ...). Pour réduire les teneurs en soufre de ces diverses coupes jusqu'aux teneurs exigées, il est d'abord possible d'augmenter la sévérité du procédé d'hydrodésulfuration en augmentant la pression d'hydrogène. Cependant cette opération s'avère coûteuse car elle implique de construire de nouvelles unités. L'amélioration des catalyseurs d'hydrotraitement reste donc le meilleur moyen de réduire la teneur en soufre des carburants. L'hydrodésulfuration reste ainsi un sujet d'actualité étant donné son intérêt industriel et scientifique.

IV.1.4. Alternatives au pétrole :

IV.1.4.a. Introduction :

Actuellement il y a une prise de conscience générale de la nécessité de trouver des alternatives à la consommation de pétrole. En effet, 97% de l'énergie consommée dans les transports routiers provient du pétrole, mais l'épuisement des ressources pétrolières est prévu d'ici une quarantaine d'années. Il est en effet de plus en plus difficile de découvrir de nouveaux gisements pétroliers et de construire de nouveaux puits de pétrole. On assiste parallèlement depuis plusieurs années à une envolée du prix du pétrole (plus de 50\$ le baril), due à une forte demande mondiale émanant notamment de la Chine, désormais second importateur mondial derrière les Etats-Unis. La consommation mondiale de pétrole qui a atteint 3,2 milliards de tonnes par an en 1996 pourrait dépasser le cap des 4 milliards de tonnes par an au cours du XXI^e siècle, la croissance provenant essentiellement d'Asie et d'Amérique du Sud [1].

Ainsi, même si l'essentiel de l'énergie provient encore du pétrole, la recherche de nouvelles sources d'énergie s'impose et fait l'objet d'une attention particulière dans le cadre du développement durable. Parmi les différentes sources envisagées, deux voies de recherche semblent se distinguer dans le domaine des carburants notamment la voie hydrogène, pour son utilisation dans les piles à combustibles, et les biocarburants. Cependant de nombreux problèmes demeurent quant à l'utilisation de ces sources énergétiques et leur application n'est pas envisageable à court terme. La voie d'alternative au pétrole la plus réaliste s'avère être la production directe de carburants propres par la synthèse Fischer-Tropsch.

IV.1.4.b. L'hydrogène :

L'utilisation de l'hydrogène en tant que carburant automobile pourrait en effet a priori constituer une réponse à la fois aux problèmes liés à l'indépendance énergétique et aux contraintes environnementales. Le principal atout de l'hydrogène est sa capacité à produire de l'énergie et en particulier de l'électricité. Dans une pile à combustible, on utilise de l'hydrogène et de l'oxygène, prélevé directement dans l'air extérieur ; il y a production d'eau et dégagement d'une énergie sans émission de composés polluants. Cependant la mise en

œuvre de ce type de carburant pose des problèmes complexes. Un litre d'essence a le même pouvoir énergétique que 1500 litres d'hydrogène gazeux à pression atmosphérique. L'hydrogène stocké à bord des véhicules doit ainsi être comprimé à environ 200 bars, ce qui rend le dispositif lourd et encombrant. Une autre technique consisterait à produire l'hydrogène par une décomposition catalytique d'un alcool, notamment le méthanol, embarqué à bord du véhicule. Mais les recherches dans ce domaine restent ponctuelles et la voie hydrogène ne semble pas pouvoir répondre rapidement à la demande énergétique croissante.

IV.1.4.c. Les biocarburants :

Actuellement une autre voie également explorée est la production de carburants à partir de la biomasse : les biocarburants. Ces carburants sont obtenus à partir d'une matière première végétale. Il existe deux types de biocarburants : les substituts au gazole et les substituts à l'essence.

Les substituts au gazole, pour les moteurs diesels, sont issus des plantes naturellement riches en huile comme le colza et le tournesol. L'huile est transformée pour devenir un biocarburant, qui peut être mélangé au gazole en proportions variables. Le biodiesel est un mélange de gazole et de diester (= ester méthylique d'huile de colza ou de tournesol).

Les substituts à l'essence sont quant à eux issus des plantes riches en sucre comme la betterave et la canne à sucre ou riches en amidon tel le blé, le maïs et la pomme de terre. Après fermentation, ces plantes produisent des biocarburants et notamment de l'éthanol. Dans le monde, la production de biocarburants (éthanol et biodiesel) a dépassé les 33 milliards de litres en 2004, c'est-à-dire 3% des 1200 milliards de litres d'essence consommés sur la planète. Selon les estimations, l'union européenne contribue pour 10% à la production mondiale de bioéthanol.

En France actuellement les biocarburants ne sont incorporés qu'à hauteur de 1 à 3 % dans l'essence et le gazole. Les plus grands producteurs de biocarburants du monde restent les Etats-Unis (biodiesel et bioéthanol) et le Brésil (bioéthanol). Cependant même si les biocarburants représentent une voie à explorer en vue de découvrir une alternative à l'utilisation du pétrole, pour l'instant cette solution est loin d'être satisfaisante. En effet la culture des plantes pose différents problèmes. Dans certains pays, pour trouver davantage de terres consacrées à ces cultures, des forêts vierges ont été défrichées, réduisant ainsi la biodiversité. C'est le cas dans certaines régions du Brésil, où la monoculture de la canne à

sucré est pratiquée. De plus les cultures nécessitent l'utilisation d'engrais et de pesticides, entraînant une pollution des eaux et des sols. Les biocarburants ne restent donc qu'une alternative d'appoint car pour remplacer totalement la consommation de carburants fossiles par des biocarburants, il faudrait plusieurs fois la surface terrestre ! La pénétration des biocarburants dans le marché des carburants classiques ne pourra ainsi être que très limitée compte tenue des superficies concernées.

IV.1.4.d. Production directe de carburants propres : synthèse Fischer-Tropsch :

a) Introduction :

Puisque les applications de l'hydrogène ne sont pas actuellement envisageables dans un futur proche et que les biocarburants (éthanol, huile de colza) restent des solutions d'appoint [2-3], le traitement à la source des réserves fossiles reste donc encore le procédé industriel couramment utilisé pour permettre de répondre aux normes sur les teneurs en hétéroatomes et ainsi de produire des carburants propres.

Cependant, dans le cadre de la recherche de nouvelles sources d'énergie, les efforts se tournent actuellement vers la **production de carburants liquides propres par la synthèse Fischer-Tropsch**. Elle représente une **vraie alternative aux carburants traditionnels issus du pétrole brut** et retient une attention particulière depuis quelques années de la part des industriels. Les procédés industriels pour produire des carburants de synthèse sont connus depuis le début du XX^{em} siècle. Ils ont été utilisés à grande échelle au cours des périodes de pénurie de pétrole, d'abord en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale puis en Afrique du Sud à partir de 1955, pendant l'embargo sous l'apartheid. Dans les deux cas c'est le charbon qui servait de matière première pour produire ces carburants de synthèse. On parle alors de la technologie CTL, Coal To Liquids. Cependant ces carburants de synthèse peuvent être produits à partir de n'importe quelle matière première contenant du carbone et de l'hydrogène, que ce soit du charbon (technologie CTL), de la biomasse (technologie BTL, Biomass To Liquids) ou du gaz naturel (technologie GTL, Gaz To Liquids). Ils auront des caractéristiques comparables. Néanmoins pour des raisons principalement économiques c'est le gaz naturel qui est aujourd'hui majoritairement utilisé.

La réaction Fischer-Tropsch est la deuxième étape de la technologie GTL qui consiste donc à convertir du gaz naturel en carburant liquide, la première étape étant la conversion du

gaz naturel en gaz de synthèse (mélange CO, H₂) (figure 1). Dans une dernière étape, la large gamme d'hydrocarbures issue de la synthèse Fischer-Tropsch subit différents procédés de transformation (hydrocraquage, isomérisation ...) et de séparation des produits de la synthèse afin d'obtenir les produits finis désirés (naphta, kérosène, gazole, huiles,...).

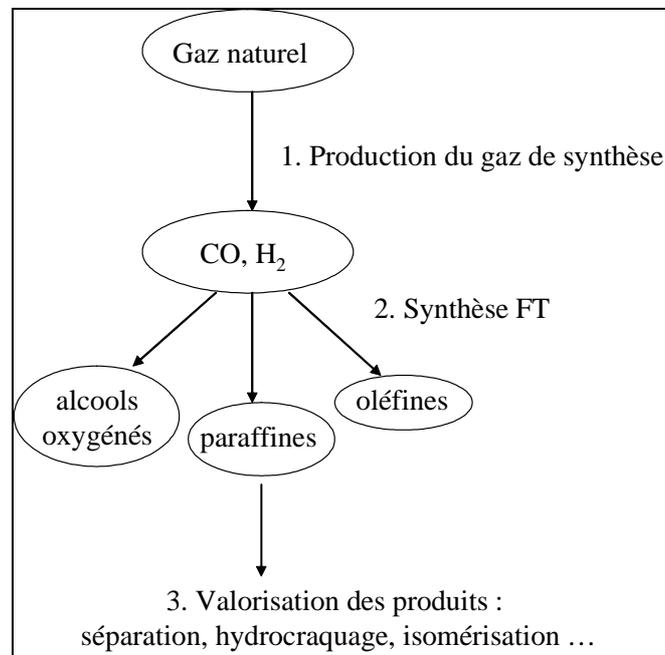


figure 1 : Schéma de la technologie GTL

b) Intérêts de la synthèse :

L'intérêt actuel pour cette réaction réside à la fois dans sa faculté à satisfaire les nouvelles exigences en terme d'environnement ainsi qu'à résoudre en partie les problèmes liés à l'utilisation rationnelle des ressources, indispensable en vue de la future pénurie de pétrole.

En effet, d'une part, les carburants issus de la synthèse Fischer-Tropsch sont particulièrement intéressants car ils présentent un taux zéro en soufre et en aromatiques. On obtient un diesel d'excellente qualité, bénéficiant d'un indice de cétane (indicateur de l'aptitude d'un gazole à l'auto-inflammation) très élevé (80-85). Compte tenu de la réglementation (l'indice de cétane d'un gazole commercial varie entre 40 et 60 selon le pays où il est distribué) et de sa densité plus faible, ce carburant est pour l'instant utilisé comme additif au diesel. Liquide, il ne nécessite aucune transformation des moteurs ni des réseaux de

distribution des carburants. Les carburants liquides produits par la synthèse Fischer-Tropsch représentent donc une vraie alternative aux carburants traditionnels issus du pétrole brut. De plus les huiles issues de la synthèse Fischer-Tropsch possèdent un très haut indice de viscosité et une stabilité thermique élevée ce qui permet un fonctionnement optimal des moteurs et une réduction du nombre de vidanges. La synthèse permet aussi de produire des cires à haute valeur ajoutée.

D'autre part, cette synthèse est un moyen de valoriser de larges réserves de gaz naturel. Le gaz naturel devient en effet une source d'énergie de plus en plus incontournable car la découverte de nouvelles réserves mondiales est en constante progression. Les réserves de gaz naturel (131000 Millions de tonnes équivalent pétrole) avoisinent celles du pétrole (143000 Millions de tonnes). Ces réserves sont souvent délaissées pour des raisons géographiques ou économiques car elles sont souvent situées loin des zones de consommation. Sa forme gazeuse en fait une valeur énergétique moindre que le pétrole (l'énergie contenue dans 1 m³ de pétrole brut correspond à 1000 m³ de gaz naturel). Et son transport est peu pratique. Le coût de liquéfaction et de transport du gaz (sous forme GNL) est en effet un frein à l'exploitation de ces ressources. Les installations Fischer-Tropsch, en étant construites directement sur les sites d'exploitation des réserves de gaz, permettent ainsi sa valorisation. La synthèse permet aussi de valoriser le gaz associé à la production de pétrole. En effet actuellement environ 15 % de la production gazière mondiale est perdue car réinjectée dans les puits pour maintenir la pression du gisement ou simplement brûlée à la torchère. Ceci entraîne en outre une pollution sur les sites de production.

c) Développements industriels :

Ainsi de nombreuses unités industrielles voient le jour. Les procédés industriels sont actuellement basés sur trois technologies différentes qui conduisent à la production de diverses gammes de produits. Les réacteurs à lit fixe (usines SASOL ARGE [4] et Shell Bintulu, Malaisie [5-7]) mènent à une bonne sélectivité pour le carburant diesel. Au contraire, les réacteurs de type «Synthol» à lit fluidisé (qui ont été remplacés entre 1995 et 1999 par d'autres réacteurs à lit fluidisé non circulant de technologie avancée "SASOL Advanced Synthol» [4, 8]) produisent plutôt des oléfines et des fractions dans la gamme des essences, mais celles-ci doivent ensuite subir un traitement pour augmenter leur indice d'octane. Le troisième procédé utilise un réacteur de type «slurry» qui donne des produits de haut poids moléculaire comme les cires [6-7]. Le premier réacteur industriel slurry a été mis en oeuvre

par SASOL en 1990-1993 à Sasolburg (Afrique du Sud). Le regain d'intérêt pour cette réaction est visible par le nombre de brevets et de publications récemment parues dans ce domaine mais aussi par l'installation de nouvelles unités industrielles à travers le monde. Le début des années 2000 marque un véritable tournant pour le développement industriel du GTL avec l'annonce de grands projets. Une unité construite par la société Sasol Chevron, en cours d'implantation au Nigéria, devrait convertir 9 millions de m³ de gaz naturel en hydrocarbures [9]. En outre, le Qatar, compte tenu de ses importantes réserves gazières, est le pays cible pour le GTL avec 6 projets envisagés à court terme à l'horizon 2010, représentant au total 800000 barils par jour, et initiés par les grands opérateurs pétroliers (Chevron, Shell, ExxonMobil, Conoco-Philips). Parmi ces projets, une unité fondée par la joint venture créée par Qatar petroleum et Sasol est en cours de démarrage. Elle transformera 10 millions de m³ de gaz naturel par jour en 24000 barils de fuel, 9000 barils de naphta et 1000 barils de GPL [10].

d) Perspectives :

La production de carburants à partir de la synthèse Fischer-Tropsch apparaît donc comme une voie très prometteuse dans la stratégie mondiale énergétique de demain. Actuellement les catalyseurs utilisés sont principalement constitués de cobalt déposé sur un support oxyde, tel que l'alumine, la silice, ou l'oxyde de titane et éventuellement promu par différents métaux. Le procédé restant coûteux, une optimisation de la synthèse du catalyseur et des conditions de prétraitement permettrait de le rendre encore plus attractif. Une synthèse contrôlée du catalyseur et une compréhension des relations existant entre les propriétés de ce catalyseur et l'activité catalytique représentent donc un challenge pour les années à venir.

De plus il est à noter que le procédé de transformation du méthane en gaz de synthèse (CO, H₂) revient à lui seul à environ 45% des investissements nécessaires pour la réalisation d'une unité G.T.L. Des recherches en vue d'une diminution du coût de cette étape sont donc très importantes parallèlement à l'amélioration de la synthèse Fischer-Tropsch.

IV.1.5. Additifs aux carburants. Production d'alcools

à partir de CO, H₂ :

En parallèle de la synthèse Fischer-Tropsch, une autre voie peut être exploitée, celle de la production d'alcools. En effet, dans certaines conditions opératoires, on peut à partir du gaz de synthèse produire des alcools. Cette **production d'alcools** présente également un intérêt car la reformulation des essences est un enjeu important pour le maintien ou l'amélioration de leur indice d'octane.

IV.1.5.a. Problématique :

Pendant plus de 50 ans des alkyles de plomb ont été ajoutés à l'essence car ils constituaient le moyen le plus souple et le plus économique d'atteindre des indices d'octane élevés. Ce sont des réglementations liées à la protection de l'environnement (toxicité du plomb, empoisonnement des catalyseurs de post-traitement) qui ont conduit de nombreux pays à arrêter l'emploi d'alkyles de plomb à partir des années 1970. Cette évolution se poursuit pour aboutir à une suppression totale de l'ajout de plomb dans les essences.

Ainsi, c'est surtout à partir de 1970 que l'on envisage très sérieusement l'introduction d'alcools en remplacement du plomb dans les essences. Pendant plusieurs années et jusqu'en 1990 environ, le méthanol fut utilisé de façon contrôlée (teneur inférieure à 5%) dans les essences aux Etats-Unis et en Europe. Il en est de même pour l'éthanol utilisé comme carburant soit tel quel, soit en mélange en faibles proportions dans les essences classiques (5 à 10 %). Cependant cette utilisation présente des inconvénients et en particulier son incompatibilité avec la présence d'eau. Dans les essences classiques, contenant des hydrocarbures ou même des éthers, la présence d'eau ne pose pas un réel problème car à température ambiante, jusqu'à une concentration en eau de 50 ppm, la miscibilité des hydrocarbures est totale. Au-delà de cette concentration, il y a décantation de l'eau et cette phase peut être évacuée si nécessaire. Par contre, en présence d'alcools (principalement de méthanol mais aussi d'éthanol) l'existence de traces d'eau risque de provoquer une démixtion totale du mélange avec l'apparition de deux phases respectivement constituées d'un mélange eau-alcool et d'hydrocarbures. Pour une teneur en eau voisine de 500 ppm (valeur courante compte tenu du caractère très hygroscopique du méthanol), l'insolubilité de l'alcool dans l'hydrocarbure se manifeste pour une température voisine de 0°C. Cette démixtion pose un

problème lors du remplissage du réservoir ou lors du fonctionnement du véhicule car l'aspiration du carburant entraînerait un mélange à forte concentration d'eau et d'alcool, engendrant ainsi des perturbations de fonctionnement.

Ainsi, l'avantage essentiel de l'incorporation d'alcool dans les essences, qui est de servir d'anti-détonant et de permettre une augmentation importante de l'indice d'octane, ne suffit pas à compenser ses inconvénients : augmentation de la volatilité, incompatibilité avec la présence d'eau, encrassement plus important. A partir de 1990 le MTBE (Méthyl Tertio Butyl Ether) fait ainsi son apparition dans le cadre de la recherche de carburants sans plomb, son emploi étant plus aisé que celui du méthanol. Aujourd'hui la presque totalité du méthanol consommé comme carburant dans le monde est préalablement transformé en MTBE. Le MTBE est obtenu par action de l'isobutène sur le méthanol. Le MTBE incorporé à l'essence n'entraîne pas les inconvénients de démixtion ni d'accroissement de volatilité observés avec le méthanol. De plus il présente des indices d'octane très élevés. Cependant des interrogations s'élèvent quant à sa toxicité. Parallèlement l'éthanol peut être transformé en éther par action chimique sur l'isobutène pour obtenir l'ETBE (Ethyl Tertio Butyl Ether). Il est utilisé comme additif à hauteur de 15 % dans l'essence en remplacement du plomb. Bien que les filières MTBE et ETBE aient été envisagées, elles sont actuellement en perte de vitesse dans les pays industrialisés, à cause des répercussions sur la santé et l'environnement. Pour maintenir un indice d'octane suffisant, des hydrocarbures aromatiques ont aussi été utilisés mais leur utilisation est remise en question par les normes anti-pollution.

IV.1.5.b. Perspectives :

La reformulation des carburants vise actuellement principalement à diminuer la teneur des composés aromatiques notamment par l'ajout d'additifs ou de composés oxygénés de type alcool et/ou éthers. Ces additifs peuvent être produits par la synthèse Fischer-Tropsch. Pour éviter le problème de démixtion (mentionné précédemment) rencontré surtout lors de l'utilisation du méthanol seul, un mélange d'alcools contenant 50 % en poids d'alcools plus lourds (éthanol, propanol, ..) pourrait convenir. Par ailleurs, le programme NECAR III en 1996 avait permis la réalisation par Mercedes d'une voiture électrique équipée d'un réformeur au méthanol possédant une autonomie de 400 km avec 38 litres de méthanol. Une production conjointe de méthanol et d'alcools plus lourds à partir du mélange CO, H₂ constitue donc un important enjeu économique. Des recherches dans ce domaine sont encore nécessaires afin

d'améliorer la sélectivité de la réaction vers la production d'alcools lourds. La synthèse d'alcools par la réaction Fischer-Tropsch reste donc toujours un sujet d'actualité.

IV.1.6. Axes de recherche suivis :

C'est dans ce contexte qu'ont eu lieu mes travaux de recherche de 1995 à nos jours. Ils se sont orientés autour de deux axes et sont détaillés dans les pages suivantes :

- la première partie de ces travaux de recherche s'est centrée sur le traitement à la source des coupes pétrolières et a consisté à rechercher de nouvelles formulations catalytiques pour leur utilisation en hydrotraitement. Ce travail concerne la préparation de catalyseurs à partir de nouveaux sels d'hétéropolyanions.

- la deuxième partie de mes travaux s'est axée sur l'étude de nouveaux catalyseurs pour leur utilisation dans le cadre de la technologie GTL.

Une étude en amont de la réaction Fischer-Tropsch dans le thème réformage du méthane a été abordée sur des catalyseurs de type pérovskites.

Pour la réaction Fischer-Tropsch, des études ont été menées sur différents types de catalyseurs choisis en fonction des produits souhaités. Nous avons étudié la production d'alcools lourds en vue de leur utilisation comme additifs dans les essences à partir de catalyseurs à base de ruthénium supporté sur des oxydes simples. La plus grande partie de mes travaux s'est cependant focalisée sur la production d'alcanes de type diesel et d'hydrocarbures plus lourds. Ainsi nous avons étudié des catalyseurs à base de carbures de métaux de transition et une optimisation de catalyseurs à base de cobalt sur silice a été menée.

L'amélioration de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs pour les différentes réactions étudiées passe par une mise au point raisonnée de ces catalyseurs. Dans cette optique, un meilleur contrôle des différentes étapes de préparation des solides est nécessaire.

Notre démarche a donc consisté durant nos divers travaux de recherche à trouver de nouveaux catalyseurs pour les réactions étudiées et d'aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant à chaque étape de la préparation permettant de faire le lien avec les propriétés catalytiques.

Dans la suite du document, à la fin de chaque étude sont mentionnées les publications, les communications orales et les communications par affiche réalisées au cours des différents travaux de recherche ; les numéros se réfèrent à la liste donnée au III page 15 à 23.

IV.2. CATALYSEURS POUR L'HYDROTRAITEMENT (1995-1998) :

IV.2.1. Contexte de l'étude :

Mon travail s'est inscrit dans l'axe de recherche "hydrotraitement des charges pétrolières", et plus particulièrement dans le thème "hydrodésulfuration (HDS)" qui consiste à traiter les charges pétrolières par l'hydrogène à une température et une pression élevée. L'amélioration des performances des catalyseurs est rendue nécessaire par l'évolution des normes anti-pollution sur les teneurs en soufre des combustibles, et en particulier des gazoles (cf IV.1.2.).

Mon travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse cofinancée par le C.N.R.S. et la société ELF-ANTAR France et préparée sous la direction de Messieurs les professeurs E. Payen et M. Fournier et de Monsieur J.L. Dubois, Ingénieur chez Elf-Antar. Le sujet était le suivant : "Synthèse d'hétéropolyanions à base de Co, Mo, P(Si). Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement supportés sur alumine".

IV.2.2. Originalité du travail :

Les catalyseurs classiquement utilisés sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène, supportée sur une alumine et promue par du cobalt. Cette phase est obtenue après sulfuration du précurseur oxyde noté $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'ajout d'éléments dopants a été souvent envisagé et le phosphore est l'élément le plus préconisé pour augmenter les activités désulfurantes des catalyseurs [11-13]. Le précurseur oxyde est ainsi généralement obtenu par imprégnation de l'alumine avec des solutions contenant les sels des éléments à déposer, c'est à dire l'heptamolybdate d'ammonium, le nitrate de cobalt et l'acide phosphorique. Bien que de nombreuses études aient été menées pour expliquer le rôle du phosphore dans la phase active ou dans la genèse du précurseur oxyde, son rôle exact n'était pas clairement défini.

Il a été montré que le promoteur (Co) doit être en forte interaction avec l'entité molybdénique durant toutes les étapes de la préparation du précurseur oxyde pour favoriser la localisation préférentielle des atomes de cobalt en périphérie des cristallites de MoS₂ et ainsi augmenter l'activité des catalyseurs [14]. **Toute voie de synthèse permettant d'améliorer cette "proximité" entre les métaux actifs constitue ainsi une alternative intéressante aux voies de synthèses classiques.** Afin d'améliorer l'interaction de ces différents éléments au cours de la synthèse, nous avons eu l'idée de préparer des catalyseurs d'HDS à partir de **nouveaux précurseurs oxydes du molybdène en utilisant des sels d'hétéropolyanions (HPA), associant les différents éléments dans la même entité.** Peu d'hétéropolyanions contenant les différents éléments Co, Mo et P étaient mentionnés dans la littérature. **Une mise au point de nouvelles formulations catalytiques était donc nécessaire.**

Le but du travail dans une première étape a été de préparer des catalyseurs d'HDS à partir d'hétéropolyanions à structure de Keggin associant le molybdène, le cobalt et le phosphore, le cobalt étant introduit en contre-ion de l'entité de Keggin. Une étude comparative a été menée en remplaçant le phosphore par du silicium afin d'essayer d'éclaircir le rôle de l'élément dopant dans la genèse du précurseur oxyde et son rôle sur l'activité catalytique. Dans une deuxième étape, une préparation originale a été mise au point en vue de synthétiser des hétéropolyanions monosubstitués du type $\text{Co}_3\text{XP}(\text{Si})\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}^{n-}$ (X = Co, Ni), où X est au sein même de l'unité de Keggin à la place d'un atome de molybdène.

IV.2.3. Résultats obtenus :

IV.2.3.a. Introduction :

Les hétéropolyanions de formule $\text{X}_x\text{M}_k\text{O}_y^{z-}$ se caractérisent par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. Dans notre étude nous nous sommes intéressés aux HPA à structure dite de "Keggin" de rapport M/X égal à 12 (figure 2). La structure est constituée d'un tétraèdre régulier XO₄, entouré de 12 octaèdres MO₆. Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements M₃O₁₃. Ces groupements sont reliés entre-eux par leurs sommets.

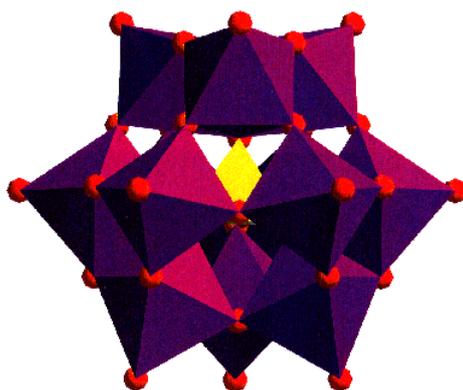


figure 2 : Structure de Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$

Nous avons synthétisé dans un premier temps l'acide phosphomolybdique [$H_3PMo_{12}O_{40}$] et l'acide silicomolybdique [$H_4SiMo_{12}O_{40}$]. Les protons de ces acides peuvent être neutralisés par exemple par ajout de carbonate de cobalt pour obtenir des sels très solubles ($Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Co_2SiMo_{12}O_{40}$). Mais le rapport atomique Co/Mo, imposé par la stoechiométrie de ces sels, respectivement 0,125 et 0,16, est relativement faible comparé à la valeur optimale de 0,5 définie expérimentalement pour les préparations conventionnelles. Les synthèses précédentes ne permettaient donc pas de préparer des catalyseurs à des teneurs élevées en promoteur.

Ainsi nous avons décidé d'augmenter le rapport Co/Mo de 2 façons différentes, le cobalt étant ajouté en contre-ion du polyanion et/ou à l'intérieur de l'unité de Keggin.

IV.2.3.b. Augmentation du rapport Co/Mo par une étape de réduction de l'HPA :

Dans une première étude, une réduction de l'hétéropolyanion a été envisagée. Elle permet d'augmenter la charge donc le nombre d'acidités du polyanion [15]. Ces acidités supplémentaires (faibles) peuvent alors être remplacées par des ions Co^{2+} , ce qui permet d'augmenter le rapport Co/Mo. Pour obtenir une charge en cobalt maximale, nous avons choisi de réduire le polyanion à 4 électrons, car au-delà de cet état de réduction la stabilité du polyanion n'est plus assurée [16]. Donc 4 atomes de molybdène au plus peuvent passer du degré d'oxydation +VI au degré d'oxydation +V sans modification importante de la structure

initiale. Cette représentation est schématique car dans la réalité les 4 électrons sont délocalisés sur toute la sphère de Keggin du polyanion [17-18].

Nous avons donc préparé des hétéropolyanions par réduction des hétéropolyacides ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) ou de leurs sels de cobalt ($\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) puis par substitution des acidités par les ions Co^{2+} . Un exemple de schéma de synthèse est présenté figure 3.

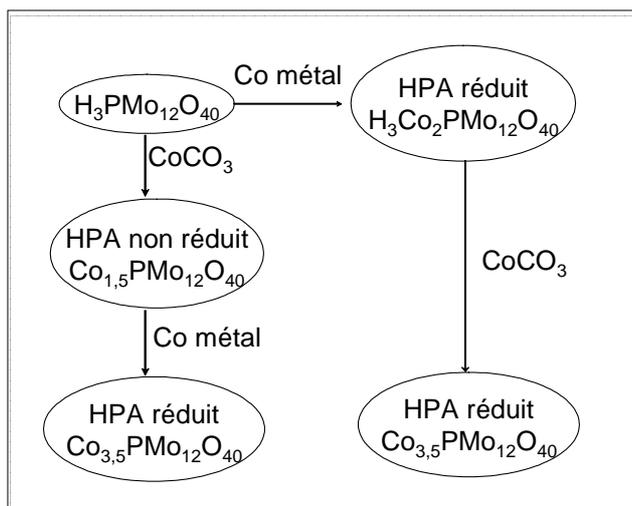
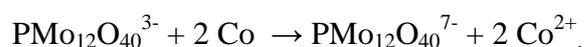


figure 3 : Exemple de schéma de synthèse dans le cas du phosphore en utilisant le cobalt métallique comme réducteur

Différents réducteurs tels que le cobalt métallique, l'hydrazine et l'acide thioglycolique ont été utilisés. Les résultats ont montré que le cobalt métallique conduit à la meilleure réduction de l'hétéropolyanion par la réaction :



On obtient la forme stable isomère β réduite à 4 e^- , généralement notée $\text{IV}\beta$, les électrons étant délocalisés sur l'ensemble de la structure de Keggin (effet bipolaron). Dans le cas de la réduction par l'hydrazine et l'acide thioglycolique la forme isomère α de l'HPA réduit à 2 électrons, notée $\text{II}\alpha$ est obtenue en plus de la forme $\text{IV}\beta$.

Cette méthode a permis d'obtenir des solides massiques dont le rapport Co/Mo atteint 3,5/12 (cas de P) et 4/12 (cas de Si). Les caractérisations physico-chimiques (IR, Raman) ont permis de montrer que la structure de Keggin est préservée lors de la préparation des solides massiques. Les solutions d'imprégnation ont été préparées par dissolution des composés

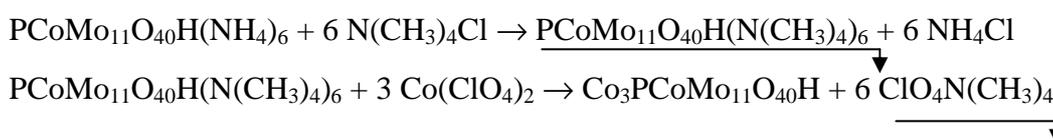
massiques dans l'eau. La nature des espèces présentes en solution a pu être déterminée de façon qualitative et quantitative par RMN du ^{31}P et par polarographie. La structure de Keggin est maintenue lors de la préparation des solutions. Par ailleurs, une interaction entre les ions Co^{2+} et l'hétéropolyanion a été mise en évidence.

Ainsi une étape de réduction de l'hétéropolyanion à structure de Keggin a permis d'augmenter le rapport Co/Mo et d'obtenir des entités stables dans une plus large gamme de pH.

IV.2.3.c. Augmentation du rapport Co/Mo par insertion d'un atome de cobalt dans l'unité de Keggin :

Dans une deuxième étude, le rapport Co/Mo a été augmenté en insérant un atome de cobalt en substitution d'un atome de molybdène dans l'unité de Keggin; le degré d'oxydation du molybdène (Mo^{VI}) est alors préservé. L'étude a été réalisée à partir des sels d'ammonium de ces hétéropolyanions monosubstitués du type $\text{XCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_z(\text{NH}_4)_6$ avec $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$ ($z = 1,2$). La substitution des ions NH_4^+ par les ions Co^{2+} permet d'atteindre un taux de cobalt élevé (Co/Mo $\sim 0,4$), proche de celui utilisé dans les préparations classiques.

La difficulté de ces synthèses réside dans le fait que la substitution directe de l'ammonium par les ions cobalt ne peut être obtenue que s'il est possible de mettre en présence le sel d'ammonium de l'hétéropolyanion et un sel de cobalt dont l'anion forme avec NH_4^+ un précipité. L'efficacité de la substitution dépend des solubilités relatives du sel de cobalt et du sel d'ammonium à éliminer. Un grand travail de synthèse a donc été entrepris en étudiant différents sels de cobalt. Il s'est avéré que la substitution n'est possible qu'en deux étapes : une substitution des ions ammonium par des ions tétraméthylammonium, suivie d'une substitution de ces derniers par le cobalt introduit sous forme de perchlorate de cobalt. Un exemple de synthèse est décrit par les réactions suivantes :



Le remplacement des ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} a permis d'obtenir un rapport Co/Mo de 4/11. Il a été montré que la structure de Keggin est bien préservée en solution.

IV.2.3.d. Espèces présentes sur le support et performances catalytiques :

Les solides obtenus par les deux méthodes de préparation décrites précédemment, sont mis en solution en vue de réaliser une imprégnation à sec d'une alumine gamma pour obtenir le précurseur oxyde. La structure des différents hétéropolyanions est préservée lors de la dissolution. L'imprégnation est réalisée pour obtenir une teneur de 14 % en masse de MoO_3 sur le support. Les solides sont séchés puis calcinés à 400 °C sous air ou sous azote. La confrontation des résultats obtenus par différentes techniques analytiques a permis de montrer que :

- les HPA non réduits sont décomposés à l'imprégnation sur l'alumine en entités polymolybdates par un effet de pH du support. Cette phase a été décrite comme constituée d'entités $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ bien dispersées à la surface du support.

- l'HPA réduit est majoritairement préservé sur le support lors de l'imprégnation. On note cependant une décomposition partielle des composés ($\leq 15\%$) en entités isopolymolybdates vraisemblablement réduites. En revanche, les HPA sont totalement décomposés lors de la calcination à 400°C. Ils sont dégradés en entités polymolybdates non réduites dans le cas d'une calcination sous air. Lorsque la calcination est effectuée sous azote, on observe la présence d'entités isopolymolybdates réduites.

Des tests ont alors été réalisés sur charge modèle (le thiophène) pour évaluer l'activité des catalyseurs en hydrodésulfuration. La comparaison des différentes méthodes de préparation montre que les catalyseurs préparés par imprégnation des hétéropolyanions sur alumine s'avèrent plus actifs en HDS du thiophène que les catalyseurs préparés de façon conventionnelle (figure 4).

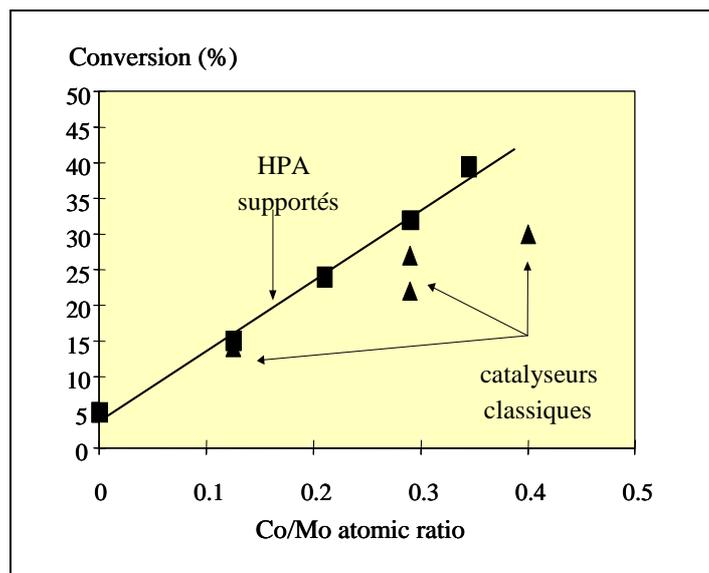


figure 4 : Conversion en fonction du rapport atomique Co/Mo.
 Comparaison avec les préparations conventionnelles

IV.2.3.e. Conclusion :

Ainsi, par des synthèses innovantes nous avons pu à partir d'hétéropolyanions synthétiser des catalyseurs plus actifs que les catalyseurs conventionnels. Le gain en terme d'activité a été expliqué par l'absence en solution de contre-ions tels que ceux présents dans les préparations classiques. Ceci a permis en effet de maintenir une interaction forte entre l'hétéropolyanion et les ions cobalt dans le précurseur oxyde, conduisant à une optimisation de la décoration des monocristallites de MoS₂ après sulfuration du précurseur oxyde. Une telle interaction a en effet été mise en évidence dans les solutions d'imprégnation ne contenant que les hétéropolyanions et les ions cobalt. On peut alors penser que cette meilleure interaction est maintenue lors de toutes les étapes de préparation du précurseur oxyde.

Ces travaux de recherche ont été le point de départ de nombreuses études dans ce domaine. Les travaux ont été depuis poursuivis par des thèses menées au laboratoire (dirigées par C. Lamonier) et financées par la société IFP. Récemment une revue est parue reprenant les différents travaux réalisés au laboratoire dans ce domaine (P23).

Brevets : B1 et B2 ; Publications : P1 à P7, P23 ; Communications orales : C1 à C3, C11, C12 ; Communications par affiche : A1, A2 et A13

IV.3. CATALYSEURS POUR LE PROCÉDE GTL (1998-2007) :

IV.3.1. Enjeux et travaux de recherche menés :

Jusqu'à présent l'hydrotraitement, et en particulier l'hydrodésulfuration, des carburants issus du pétrole brut demeure le procédé couramment utilisé pour permettre de répondre aux normes de plus en plus sévères sur les teneurs en hétéroatomes des carburants. Cependant, les efforts se tournent actuellement vers la production de carburants liquides propres par la synthèse Fischer-Tropsch, qui représente une vraie alternative aux carburants traditionnels issus du pétrole brut.

Ainsi mes travaux de recherche menés depuis octobre 1998 se sont centrés sur la thématique qui concerne la technologie GTL. Comme nous l'avons vu précédemment (cf IV.1.4.d), elle apparaît aujourd'hui comme un moyen rationnel de valoriser les ressources de gaz naturel, tout en produisant un carburant directement exempt de polluants, ce qui est très intéressant compte tenu des contraintes environnementales de plus en plus fortes pour la production de carburants propres.

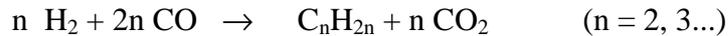
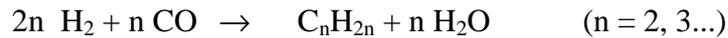
➤ La part importante des investissements que représente l'étape de production du gaz de synthèse dans l'ensemble du procédé GTL [19] rend nécessaire l'amélioration des catalyseurs utilisés lors de cette étape. Durant mon travail de recherche, j'ai pu travailler sur la réaction de réformage du méthane, dans le cadre d'un PICS entre la France et l'Amérique du sud. L'étude a porté sur des catalyseurs à base de pérovskites, qui représentent une alternative aux catalyseurs conventionnels.

➤ Cependant la majorité de mes travaux concerne la deuxième étape du procédé GTL (réaction FT). L'un des enjeux de la synthèse est de pouvoir contrôler de façon sélective la nature des composés formés car la réaction conduit à une grande diversité de produits, principalement des alcanes, des oléfines, du méthanol, et des alcools supérieurs. En effet, les réactions les plus importantes qui peuvent avoir lieu lors de la synthèse sont les suivantes :

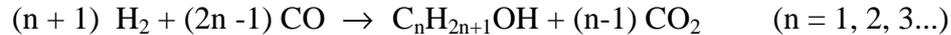
formation d'alcanes :



formation d'alcènes :



formation d'alcools :



Outre les produits de réaction souhaités, deux produits se forment en quantité plus ou moins importante : H_2O et CO_2 . Ces sous-produits et les réactifs de départ peuvent donner naissance à des réactions secondaires indésirables. Les principales réactions secondaires sont les suivantes :



La réaction (1) produit du méthane, composé non désiré pour la synthèse FT. La réaction (2) de conversion de CO se produit principalement sur des catalyseurs à base de fer ou de cobalt peu réduits [20]. La réaction (3) conduit à la formation de coke, ce qui entraîne une désactivation du catalyseur.

La nature des produits formés dépend notamment des conditions opératoires (température, pression, rapport H_2/CO ..), du catalyseur employé, du type de réacteur utilisé (lit fixe, réacteur slurry...). Toutes ces réactions secondaires peuvent engendrer une modification du rapport H_2/CO et ainsi perturber la sélectivité de la réaction vers les différents produits recherchés. A ce système complexe de réactions s'ajoutent également les réactions possibles sur les produits principaux après leur formation ; entre autres la deshydratation des alcools, l'isomérisation des alcanes, l'hydrogénation des alcènes.....

Ainsi le but des études menées est de réaliser la coupe la plus sélective possible et de réussir à orienter la réaction vers la gamme de produits désirés mais aussi de pouvoir contrôler à souhait la longueur de chaîne des produits formés. Deux gammes de produits sont particulièrement intéressantes et représentent un important enjeu économique. D'une part, la réaction Fischer-Tropsch permet d'obtenir un carburant diesel d'excellente qualité, possédant un indice de cétane élevé et ne contenant ni soufre, ni aromatiques (cf IV.1.4.d). La coupe diesel peut être obtenue directement mais aussi indirectement après craquage d'hydrocarbures plus lourds (cires). D'autre part, la synthèse d'alcools lourds par cette réaction représente

aussi un challenge dans le cadre de l'amélioration de l'indice d'octane des essences car les nouvelles normes anti-pollution imposent la suppression du plomb dans les carburants (cf IV.1.5.). **Ces deux voies de valorisation de la synthèse ont été explorées** dans mon travail.

Mes travaux de recherche se sont ainsi orientés autour de deux axes : la synthèse de catalyseurs pour la production d'alcools lourds et pour la production de carburant diesel.

Pour la synthèse d'alcools lourds utilisés comme additifs dans les essences mes études ont porté sur des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur différents oxydes. En effet le but de nos travaux était de modifier les propriétés d'un métal connu pour sa capacité à favoriser la croissance de chaîne dans la synthèse F-T (le ruthénium) par des effets de supports afin de favoriser la formation d'alcools lourds.

Pour la synthèse de carburant diesel à partir du gaz de synthèse (CO , H_2), mes études ont porté sur des catalyseurs à base de cobalt déposé sur silice. Deux approches complémentaires pour augmenter la performance catalytique de ces catalyseurs ont été explorées. La première approche a consisté à essayer de contrôler la taille des particules de cobalt en jouant sur les propriétés structurales du support. Nous avons étudié l'effet de la texture et de la répartition de taille de pores des silices mésoporeuses sur le comportement des catalyseurs Co/SiO_2 en réaction Fischer-Tropsch. La deuxième approche a consisté à optimiser les étapes d'imprégnation et de décomposition du précurseur de cobalt. L'influence de la nature du précurseur de cobalt et de sa décomposition sur la synthèse de nanoparticules de cobalt sur silice a ainsi été étudiée.

En outre, de nouveaux catalyseurs à base de ruthénium et de cobalt supportés sur carbure de molybdène ou de tungstène ont également été étudiés. Ces supports présentent l'avantage de posséder des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes. Nous avons étudié l'influence des états de surface de différents carbures sur l'activité catalytique du cobalt et du ruthénium.

Dans la suite de ce document, les tests catalytiques en réaction Fischer-Tropsch ont été réalisés dans des réacteurs à lit fixe dont le schéma ainsi que le fonctionnement sont décrits en annexe 1.

IV.3.2. Synthèses et caractérisations de pérovskites pour leur utilisation en réformage du méthane :

IV.3.2.a. Le contexte:

Actuellement le gaz de synthèse est principalement obtenu selon deux réactions à partir du méthane : l'oxydation partielle et la réaction de reformage du méthane à la vapeur (vaporéformage = steam-reforming) [21-22].

L'oxydation partielle du méthane est une réaction exothermique qui est réalisée sans catalyseur à haute température (1400°C) et sous une pression de 20 à 30 atm :



Le vaporéformage du méthane, qui est une réaction endothermique, est réalisé industriellement sur des catalyseurs à base de nickel :



Ce procédé est largement répandu car il permet de produire une grande quantité d'hydrogène, qui peut être réutilisée notamment dans les unités d'hydrotraitement, grandes consommatrices d'hydrogène. Il est à noter que pour minimiser le dépôt de coke à la surface du nickel, une quantité de vapeur d'eau peut être ajoutée en surstoéchiométrie dans l'alimentation, ce qui conduit alors à un grand rapport H₂/CO supérieur à 3. En effet, le monoxyde de carbone peut réagir sur l'eau pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone par la réaction du water-gas shift : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\Delta H_{298\text{K}} = - 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Cependant la réaction de vaporéformage présente le désavantage de conduire à un rapport H₂/CO supérieur à celui requis dans la réaction Fischer-Tropsch pour la production d'hydrocarbures à longues chaînes, qui est voisin de 2.

Ainsi depuis quelques années, il y a un regain d'intérêt pour la réaction de reformage utilisant CO₂ en remplacement de H₂O : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ ($\Delta H_{298\text{K}} = 247 \text{ kJ.mol}^{-1}$)
En effet, la réaction de reformage au CO₂ permet d'atteindre un rapport H₂/CO plus faible. En outre, le reformage avec CO₂ comparé au reformage à la vapeur présente l'avantage de réduire le méthane mais également le CO₂, gaz à effet de serre, et de plus on évite la

vaporisation de l'eau très coûteuse en énergie ! Cependant, le reformage avec CO₂ présente l'inconvénient de conduire à la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone en surface. En effet la réaction est endothermique et nécessite de travailler à haute température (700°C-800°C) favorisant ainsi de façon thermodynamique la formation de coke par la réaction :



De plus travailler à haute température favorise également le frittage des particules métalliques, qui sont les espèces actives pour la réaction.

Ainsi pour remédier à ce problème, depuis quelques années, la réaction endothermique de reformage du méthane par CO₂ est étudiée en la couplant à la réaction exothermique d'oxydation partielle du méthane [23-25] : $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$ ($\Delta H_{298\text{K}} = -36 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Cette combinaison des deux techniques permet de réaliser une compensation entre l'exothermicité et l'endothermicité de chacune des réactions chimiques. Il a été montré que l'addition d'oxygène permet de réduire le dépôt de carbone à la surface du catalyseur et d'augmenter ainsi la conversion du méthane. De plus le fait de combiner la réaction endothermique (réaction de reformage au CO₂) avec une réaction exothermique (oxydation partielle) présente de gros avantages économiques au niveau du procédé en diminuant la quantité d'énergie requise pour faire la réaction. L'intérêt de combiner les deux réactions réside aussi dans le fait que la valeur du rapport H₂/CO peut être ajustée en jouant sur les concentrations relatives de O₂ et de CO₂ dans l'alimentation. Cela permet d'obtenir le rapport H₂/CO désiré en fonction des produits que l'on souhaite ensuite obtenir par la réaction Fischer-Tropsch.

C'est dans ce contexte qu'un projet scientifique a été établi dans le cadre d'un PICS (n°920/1830) entre diverses équipes universitaires et industrielles françaises et des équipes de différents pays d'Amérique latine (Vénézuéla, Colombie, Bolivie). Dans ce cadre j'ai participé à l'un des axes du projet qui concerne le reformage catalytique du méthane par CO₂. Cette étude a été menée en collaboration avec les professeurs Mireya Goldwasser et Josefina Scott de l'université de Caracas au Vénézuéla et m'a conduite à encadrer Maria Elena Rivas et Juan Alvarez, étudiants ayant passé chacun 10 mois au laboratoire de Lille.

IV.3.2.b. Objectifs des travaux de recherche :

Le but de nos travaux de recherche a été d'étudier de nouveaux catalyseurs pour la réaction combinée, associant la réaction de reformage par CO_2 et la réaction d'oxydation partielle, mentionnée précédemment. Une meilleure activité de la réaction passe par une diminution de la quantité de coke déposée à la surface du catalyseur, qui dépend fortement du type de catalyseur choisi. Les catalyseurs classiques sont à base de métaux déposés sur un support oxyde. Les espèces actives pour la réaction sont obtenues après une étape de réduction du catalyseur. L'utilisation de précurseurs de type pérovskite a été reportée dans la littérature pour le reformage du méthane. **Les pérovskites apparaissent comme une bonne alternative aux catalyseurs classiques car il est possible en effet d'obtenir des particules métalliques fortement dispersées et de diminuer ainsi la désactivation des catalyseurs [26-27] en évitant les réactions de formation de coke.**

C'est dans ce contexte que nous avons choisi d'étudier des catalyseurs à base de pérovskites de structure ABO_3 . La structure pérovskite de type ABO_3 est une structure cubique dans laquelle le cation en site A, est entouré de 12 atomes d'oxygène et le cation en site B, qui est un métal de transition, est entouré de 6 atomes d'oxygène. Un schéma de la structure est présenté figure 5.

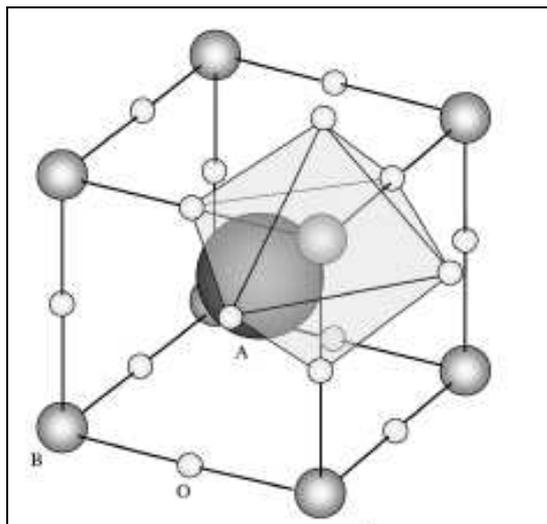


figure 5 : Structure de la pérovskite ABO_3 [28]

L'intérêt de tels oxydes est que leur activité catalytique peut être fortement augmentée par une substitution partielle des cations en sites A et/ou B avec seulement de faibles changements dans leur structure. Le but de cette étude était donc d'avoir une **meilleure compréhension de la modification du catalyseur métallique par ajout de promoteur en substitution totale ou partielle des cations des sites A et B et d'étudier son impact sur l'activité catalytique.**

IV.3.2.c. Résultats obtenus :

Une première série de pérovskites a été synthétisée par la méthode sol-gel à partir de la pérovskite LaRuO_3 . Ca a été utilisé en substitution de La en site A et Ni en substitution de Ru en site B pour obtenir des pérovskites du type $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$, avec $y = 0,4, 0,6$ ou $0,8$ (pour $x = 0$) et $x = 0,2, 0,8$ ou 1 (pour $y = 0,2$).

L'intérêt d'utiliser de tels composés pour la réaction de réformage du méthane est que la pérovskite permet de stabiliser les petites particules de métal en position B [Ru, Ni] sur un support stable (oxyde de Ca et La) et d'éviter la formation de carbone. En effet, des analyses DRX et TPR en montée de température sous hydrogène ont montré que quand la température augmente, les cations présents en site B sont réduits en espèces métalliques alors que les cations en position A sont transformés en leurs oxydes respectifs. Pour tous les solides, après réduction sous hydrogène à 700°C , il y a destruction complète de la structure de la pérovskite et les phases observées sont : Ru^0 (seul ou avec Ni^0), CaO et La_2O_3 , en fonction de la composition de la pérovskite de départ. On a formation de particules métalliques dont les tailles moyennes, mesurées par DRX, se situent entre 10 et 15 nm. Les catalyseurs sont actifs et stables pour la réaction étudiée. La meilleure activité à 800°C est observée pour le catalyseur $\text{LaRu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ et est attribuée à la plus grande dispersion métallique observée sur ce solide. L'existence d'une espèce carbonate de type $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ mise en évidence sur ces échantillons par des analyses TEM-EDX pourrait être responsable de l'inhibition de la formation de coke à la surface du catalyseur. Quand une partie du lanthane est substituée par du calcium, une diminution de l'activité est observée qui peut être attribuée à une modification de la structure pérovskite par remplacement d'un cation de grand rayon ionique par un cation de rayon ionique plus petit.

Une deuxième étude a été réalisée pour étudier l'effet de la modification de la pérovskite LaFeO_3 par ajout de cobalt en substitution du fer. Une série de catalyseurs de type $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) a ainsi été préparée par la méthode sol-gel. Avant test catalytique, les catalyseurs sont réduits sous flux d'hydrogène 8 h à 700°C de manière à obtenir les espèces métalliques, qui sont les entités actives pour la réaction.

Des études TPR ont montré que la pérovskite LaFeO_3 commence à se réduire à 800°C et n'est pas complètement réduite même à 900°C . Il y a destruction de la structure de la pérovskite lors de la réduction. La pérovskite LaCoO_3 se réduit à plus basse température ; on observe en effet par TPR un premier pic de consommation d'hydrogène à environ 380°C , qui caractérise la transformation des ions Co^{3+} en Co^{2+} , puis un deuxième pic à environ 580°C , qui caractérise la réduction des ions Co^{2+} en Co métal. Une étude DRX réalisée en montée de température sous hydrogène a permis de suivre l'évolution de la structure de la pérovskite et de déterminer les espèces présentes pour différentes températures de réduction. Un exemple de suivi des espèces par analyse DRX est présenté figure 6.

Pour les pérovskites où une partie du fer est substituée par du cobalt, après réduction à 700°C sous hydrogène, on observe par DRX les phases suivantes : Fe^0 , Co^0 , dispersés sur une phase oxyde de La_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO ou Co_2O_3 selon le précurseur de départ. La température de destruction de la structure pérovskite augmente parallèlement à la quantité de fer présente dans le composé. Elle est d'environ $600\text{-}700^\circ\text{C}$ pour la pérovskite $\text{LaCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ pour passer à $700\text{-}800^\circ\text{C}$ pour $\text{LaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ et atteindre 800°C pour LaFeO_3 . L'addition de cobalt dans la pérovskite de fer permet ainsi de diminuer la température de réduction du fer. Ainsi, plus la quantité de cobalt est importante, plus la température de réduction est basse. Les pérovskites sont donc plus facilement réductibles dans les conditions de la réaction.

Quand Co est incorporé dans la structure, la taille des particules de Fe^0 diminue. En effet, la taille moyenne des particules de fer métallique dans les pérovskites augmente parallèlement à la proportion de fer présent dans la structure (de 14 nm pour LaCoO_3 à 60 nm pour LaFeO_3). Ainsi une plus grande proportion de fer conduit à une diminution de la dispersion. Une substitution partielle de Fe par Co en site B de la pérovskite permet d'augmenter fortement l'activité catalytique en réformage du méthane.

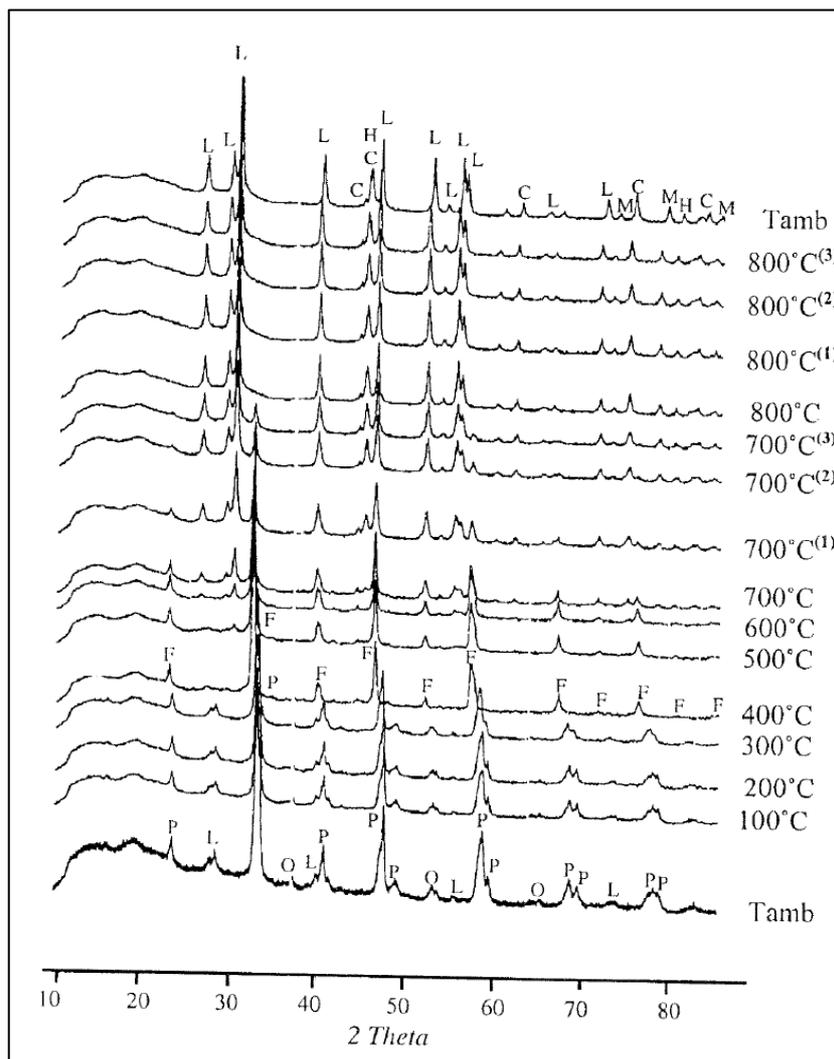


figure 6 : Exemple de diffractogrammes enregistrés en montée de température sous hydrogène pur (3 l.h^{-1}) pour la pérovskite $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

P : $\text{LaCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, L : La_2O_3 , O : Co_3O_4 , F : LaFeO_3 , H : Fe^0 , C : Co^0 , M : CoO , Co_2O_3

(*) temps en h du palier en température

Nos études ont ainsi montré qu'une substitution partielle de Fe par Co en site B de la pérovskite facilite la réduction du fer. Le cobalt produit un effet promoteur qui permet d'augmenter fortement l'activité catalytique des catalyseurs. Après réduction, la stabilisation, par la présence de fer, de particules de cobalt métallique fortement dispersées sur les oxydes correspondants permet de diminuer la désactivation en évitant le frittage du métal et la formation de coke à la surface.

Publications : P16, P17 et P20 ; Communications orales : C5 et C7

IV.3.3. Synthèse d'alcools lourds à partir de CO, H₂ **Catalyseurs Ru supporté sur oxydes simples :**

IV.3.3.a. Contexte et objectifs des travaux de recherche :

Les normes antipollution imposent de faire disparaître des essences les composés nocifs pour l'environnement tels que les aromatiques (additifs permettant d'augmenter l'indice d'octane des carburants). Pour cela, l'une des solutions consiste à remplacer ces produits par des composés oxygénés. Comme cela a été mentionné plus haut (cf IV.1.5.), la synthèse d'alcools supérieurs est considérée comme une voie intéressante de valorisation du gaz naturel via le gaz de synthèse. En effet il a été montré qu'un mélange d'alcools contenant 50 % en poids d'alcools plus lourds que le méthanol (éthanol, propanol, ..) éviterait le problème de démixtion rencontré avec le méthanol, lorsqu'il est employé seul en tant qu'additif dans les essences.

C'est dans ce contexte que je me suis insérée en 1998 dans le groupe environnement de G. Leclercq et L. Leclercq. Le but de mes travaux a été de proposer des catalyseurs les plus sélectifs possibles pour la synthèse d'alcools lourds à partir du gaz de synthèse (CO + H₂).

Pour orienter la réaction Fischer-Tropsch vers la synthèse d'alcools, le choix du catalyseur, associé aux conditions de fonctionnement du procédé, est primordial. Pour la synthèse des alcools, on utilise des métaux tels que le cuivre qui ne dissocient pas CO. En effet il est généralement admis que les alcools sont produits par un mécanisme d'adsorption non dissociative de CO contrairement aux hydrocarbures qui sont produits par rupture dissociative de CO. Pour la synthèse du méthanol deux types de catalyseurs ont été développés : les catalyseurs ZnO-Cr₂O₃ utilisés à haute pression (> 200 bars) et à 400°C et les catalyseurs CuO-ZnO-Al₂O₃ [29] utilisés dans des conditions plus basses de pression et de température (60 bars, 280°C). Le catalyseur utilisé industriellement est du type CuO-ZnO-Al₂O₃ et conduit à une production de 30 millions de tonnes par an de méthanol (2002). Pour produire des alcools plus lourds, plusieurs voies de synthèse peuvent être envisagées. De nombreuses formulations de catalyseurs ont été proposées dans la littérature pour la synthèse d'alcools supérieurs [30]. L'une des méthodes employées consiste à utiliser des catalyseurs de synthèse du méthanol modifiés (Cu-Zn-alkalin ...) et à travailler à pression et à température élevées. Cette technique permet de produire des alcools ramifiés. Pour obtenir des alcools

lourds linéaires, la démarche habituelle est d'employer un catalyseur de synthèse du méthanol (Cu, Zn ou Cr) et d'y introduire un autre métal (Co, Fe, Ru), connu pour ses capacités à produire des hydrocarbures linéaires à longues chaînes, pour essayer d'orienter la transformation vers la synthèse d'alcools à chaînes plus longues [31-32]. Cette méthode a conduit à la parution de nombreux brevets [33-34]. L'ajout de cobalt sur un catalyseur au cuivre du type $\text{CuLa}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, connu pour ses capacités à former du méthanol, permet par exemple d'obtenir une production d'alcools lourds [35].

Cependant les catalyseurs étudiés jusqu'alors dans la littérature ne permettaient pas d'atteindre une sélectivité suffisante envers la production d'alcools lourds. Dans ce contexte, nous avons alors choisi d'étudier une autre voie de synthèse. **Notre démarche originale a consisté à partir d'un métal connu pour sa capacité à favoriser la croissance de chaîne dans la synthèse F-T (le ruthénium) et de modifier ses propriétés par des effets de supports afin de favoriser la formation d'alcools lourds.**

Nous avons préparé des catalyseurs à base de ruthénium déposé sur différents oxydes de métaux de transition. Ces supports ont été choisis car ils sont susceptibles d'être réduits et sont donc capables de conduire à des interactions métal-support. Ces interactions pourraient permettre de modifier le caractère métallique du ruthénium.

IV.3.3.b. Résultats obtenus :

Des catalyseurs à base de ruthénium sur différents oxydes simples (MoO_3 , WO_3 , TiO_2 , ZrO_2) ont ainsi été préparés par imprégnation du support par une solution de trichlorure de ruthénium $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, pureté $\approx 38\text{-}40\%$ Ru), de manière à obtenir une teneur de 1% en masse de Ru, puis séchage à l'étuve à 110°C pendant 12h. L'effet de l'interaction du support avec le ruthénium sur la production d'alcool lors de la réaction d'hydrogénation de CO a alors été étudié sur ces catalyseurs. Un catalyseur de référence à base de ruthénium déposé sur alumine a également été préparé ; ce support est en effet connu pour ne pas conduire à des interactions métal-support.

Les solides sont réduits sous hydrogène avant test catalytique afin d'obtenir le ruthénium métal qui est l'espèce active pour la réaction. Une étude de la réduction de ces catalyseurs a permis d'obtenir des informations relatives à l'interaction métal-support.

Une étude par thermogravimétrie sous hydrogène a été réalisée pour mesurer la perte de masse des solides en fonction de la température de réduction (montée en température $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, palier de 3h à 350°C) sous flux d'hydrogène ($3\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$). Pour tous les échantillons, deux pertes de masse ont été observées : la première entre la température ambiante et 100°C correspond à l'élimination de l'eau, la seconde entre 100°C et 350°C est attribuée à une élimination de chlore et d'oxygène. Une formule globale a pu être établie en comparant la perte de masse totale expérimentale à la perte de masse théorique calculée en considérant une réduction totale du ruthénium Ru^{3+} en ruthénium métal et une élimination totale du chlore à la surface du catalyseur. Ceci a été vérifié par une étude SPX réalisée avant et après réduction sous hydrogène pur. En effet, la présence de chlore n'est plus observée après réduction et le ruthénium est complètement réduit en ruthénium métal comme le montre le spectre du niveau $3d_{5/2}$ du ruthénium qui présente une énergie de liaison à 280 eV.

Les formules obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

Catalyseur	Composition globale
Ru/MoO ₃	Ru ⁰ /MoO _{1,90}
Ru/WO ₃	Ru ⁰ /WO _{2,66}
Ru/TiO ₂	Ru ⁰ /TiO ₂
Ru/ZrO ₂	Ru ⁰ /ZrO _{1,95}
Ru/Al ₂ O ₃	Ru ⁰ /Al ₂ O ₃

tableau 1 : Formule du catalyseur après réduction sous H₂ 3h à 350°C

Les résultats montrent que MoO₃ est le support qui est le plus réduit (MoO₂). WO₃ est partiellement réduit, alors que les supports TiO₂, ZrO₂ et Al₂O₃ ne le sont pas.

Ces solides ont été testés en réaction Fischer-Tropsch pour différentes conditions de température (entre 200 et 260°C) et de pression (20 et 50 bar). Un exemple de résultat est présenté figure 7.

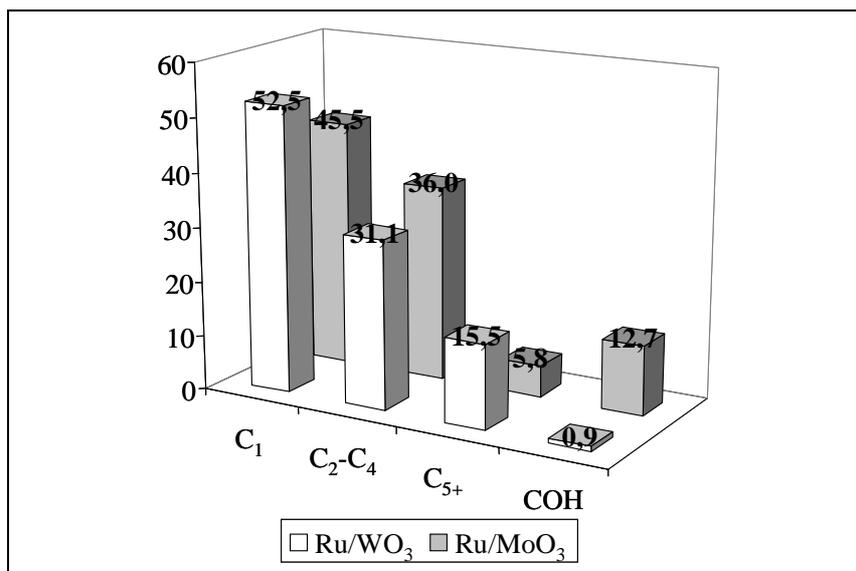


figure 7 : Sélectivités hors CO₂ exprimées en atomes de carbone pour une conversion d'environ 15 %
(T = 240°C, P = 50 bar, V.V.H. = 6000h⁻¹, 24h de réaction, H₂/CO = 2)

Il a été montré qu'il existe un lien entre le degré de réduction du support et la sélectivité en alcools : plus l'oxyde est réductible, plus la formation d'alcools est importante. En effet, les oxydes non réductibles (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) ne conduisent pas à la formation d'alcools, alors qu'une production d'alcools est obtenue sur WO₃ et surtout sur MoO₃ (figure 7). D'autre part la sélectivité en CO₂ est liée à celle des alcools : plus la sélectivité en alcools est petite, plus celle en CO₂ est faible. En effet à 240°C et 20 bar, on n'observe pas la production de CO₂ pour les supports non réduits (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) alors que les sélectivités en CO₂ sont respectivement égales à 1% pour WO₃ et 8 % pour MoO₃.

De plus nos résultats ont montré que la proportion d'alcools lourds (éthanol et propanol) augmente avec la température de réaction. Dans le cas du catalyseur 1%Ru/MoO₃, elle atteint à 50 bar 52 % à 240°C (pour une conversion de 15% et une sélectivité totale en alcools de 12,7 %) contre 21 % à 200°C (pour une conversion de 10% et une sélectivité totale en alcools de 34 %). D'autre part des essais réalisés sur un catalyseur à 2% de ruthénium supporté sur MoO₃ ont permis de mettre en évidence qu'une augmentation de la teneur en ruthénium conduit à une diminution de la sélectivité en alcools. Ceci a été attribué à une baisse de la dispersion. Une bonne proximité entre les atomes de ruthénium et de molybdène semble donc nécessaire pour avoir une production importante d'alcools.

IV.3.3.c. Conclusion :

Les observations précédentes, à savoir le lien existant entre le degré de réduction du support et la sélectivité en alcools mais aussi entre cette dernière et la sélectivité en CO₂, nous a conduits à proposer un modèle de réaction (figure 8). Ce modèle tient compte du fait que les supports WO₃ et MoO₃ sont partiellement réduits après réduction sous hydrogène à 350°C, entraînant la formation de lacunes d'oxygène. Le CO vient s'adsorber de façon non dissociative dans une lacune voisine de la particule de ruthénium métallique. Une espèce formiate est alors formée par insertion de CO dans une liaison hydroxyl adsorbée à la surface du ruthénium (OH est formé par adsorption dissociative de CO et H₂) (étape A). Cet intermédiaire est souvent mentionné pour expliquer la formation d'alcools [32, 36]. Deux voies sont possibles selon la stabilité de l'espèce formiate. Si l'espèce formiate est instable, elle se décompose en CO₂ (étape B) et laisse des particules de ruthénium avec des espèces -R et -H adsorbées à sa surface expliquant la formation d'alcane. Si l'espèce formiate est stable, on a adsorption de l'espèce -R sur cette dernière conduisant à la formation d'une espèce dialcoxy (étape C) qui permet la formation d'alcool et d'eau par hydrogénation (étape D).

Ce modèle permettrait ainsi d'expliquer les différents produits détectés lors de la réaction Fischer-Tropsch. De plus il est en bon accord avec le fait qu'une augmentation de la teneur en ruthénium déposé sur MoO₃ induit une baisse de la sélectivité en alcools. En effet une baisse de la dispersion engendre dans ce cas une moins bonne proximité des atomes de ruthénium et de molybdène.

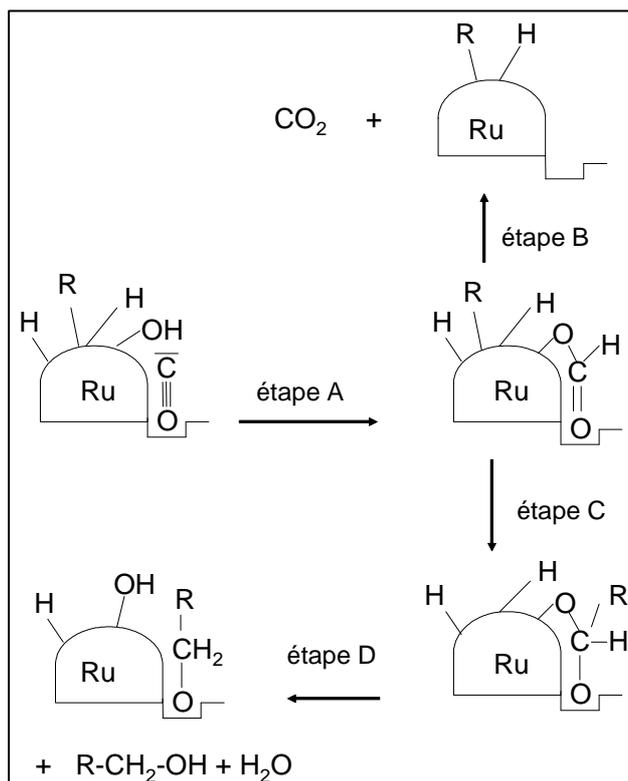


figure 8 : Proposition de modèle de réaction

Ce modèle proposé se base sur la proximité entre une particule de Ru métallique et une lacune provenant de la réduction partielle du support. Cependant une modification des propriétés électroniques du ruthénium ne peut être exclue comme cela a été reporté dans la littérature [37-38]. Il est proposé un transfert de charges entre Mo⁴⁺ et Ru⁰ rendant le ruthénium partiellement positif et actif pour la production de produits oxygénés.

Cette étude a abouti à une meilleure compréhension du lien existant entre les propriétés de réductibilité du support et les différents produits obtenus en réaction Fischer-Tropsch. Le catalyseur 1%Ru/MoO₃ a permis, dans certaines conditions de réaction, d'obtenir une sélectivité intéressante en alcools avec une proportion conséquente en alcools plus lourds (éthanol et propanol).

Publication : P15 ; Communications orales : C13 et C14

IV.3.4. Production de carburants :

IV.3.4.a. Introduction :

a) Produits recherchés :

Actuellement le regain d'intérêt pour la synthèse Fischer-Tropsch est lié à la valorisation du gaz de synthèse issu de la transformation du méthane. Comme on l'a vu, un débouché particulièrement intéressant pour le gaz de synthèse est sa transformation en carburants (coupes essence C₄-C₁₂) ou en distillats moyens essentiellement paraffiniques (coupe kérosène C₈-C₁₅ et coupe gazole C₁₀-C₂₆). La synthèse de cires (paraffines lourdes > C₂₅) connaît également un regain d'intérêt car elles peuvent être valorisées directement en produits finis ou subir un hydrocraquage isomérisant afin d'améliorer le rendement en distillats moyens. La fabrication d'essence s'obtient via l'oligomérisation ou l'isomérisation des coupes C₄, C₅ et C₆ ou par réformage catalytique du naphta produit après hydrocraquage des cires. La synthèse Fischer-Tropsch orientée vers la formation de cires permet de limiter la quantité d'hydrocarbures légers et la production d'essence à faible indice d'octane. Exemptes de composés aromatiques ou naphéniques et d'impuretés soufrées, ces paraffines possèdent de très bonnes propriétés de combustion. C'est pourquoi depuis 2000, insérée dans l'équipe dirigée par A. Khodakov, j'ai orienté mes recherches vers **la synthèse de nouveaux catalyseurs permettant l'amélioration du rendement de la réaction en hydrocarbures plus lourds (> C₁₀)**.

b) Catalyseurs conventionnels :

La synthèse Fischer-Tropsch orientée vers la fabrication d'hydrocarbures nécessite l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni et Ru) associés à divers promoteurs et dispersés sur des supports oxydes à base de silice, d'alumine ou d'oxyde de titane. Historiquement les formulations catalytiques les plus utilisées étaient à base de fer (procédés Sasol). Les procédés récents ou en cours de développement (Exxon, Statoil...) utilisent exclusivement le cobalt. Ce métal est plus prometteur que le fer compte tenu de son activité supérieure pour la production de cires (paraffines C₂₀₊) et de la meilleure résistance à la désactivation (par cokage ou par oxydation de la phase active). De plus par

rapport aux catalyseurs à base de fer, le cobalt présente l'avantage de limiter la production de CO_2 via la réaction du water gas shift (WGS). Le cobalt possède une activité hydrogénante intermédiaire entre le nickel, qui produit plus de méthane, et le fer, qui présente une forte sélectivité pour la production d'oléfines. Il présente aussi l'avantage de conduire à une faible sélectivité en produits oxygénés. La conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures plus lourds s'effectue donc généralement sur des catalyseurs à base de cobalt supporté par différents oxydes (alumine, silice, oxyde de titane, etc.). Les catalyseurs sont préparés par imprégnation du support par une solution contenant le sel de cobalt à déposer, généralement du nitrate de cobalt. Ce solide est ensuite calciné pour décomposer ce précurseur, générant ainsi majoritairement des particules supportées de Co_3O_4 . La réaction FT se produit alors sur les sites métalliques des catalyseurs réduits.

c) Paramètres mis en jeu :

Les paramètres influençant la réaction d'hydrogénation des molécules de CO sont nombreux. L'activité catalytique est fonction de l'accessibilité du cobalt en surface du catalyseur, qui dépend elle-même de divers facteurs : la nature du support, le choix du précurseur, les méthodes de préparation, les conditions de prétraitement, la taille des particules, leur réductibilité ...

Parmi les différents paramètres de la synthèse, le choix du support est important car selon sa nature, des interactions métal-support plus ou moins fortes peuvent se créer. Ces interactions vont influencer directement la réductibilité du métal et donc la quantité d'espèces actives disponibles pour la réaction. En effet, dans le cas des supports tels que l'alumine et la silice, qui sont classiquement utilisés, pour lesquels les interactions avec le métal sont faibles à température ambiante, des traitements thermiques à température élevée, supérieure à 400°C , peuvent conduire à la formation d'espèces silicate ou aluminate de cobalt, qui sont inactives pour la réaction FT car non réductibles.

La notion d'activité catalytique est par ailleurs liée au nombre de sites actifs et donc à la dispersion de la phase métallique à la surface du catalyseur, conditionnée par la méthode de préparation. Cependant l'effet du support et de la dispersion des particules de cobalt à la surface du support sur les performances catalytiques reste encore sujet à discussion. En effet certains auteurs montrent que la nature du support, la charge métallique et la dispersion du

métal influencent l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction ; une augmentation de la dispersion tendrait à favoriser la production d'hydrocarbures légers [39-40]. Cependant pour Iglesia et coll., l'activité des catalyseurs à base de cobalt ne dépend que de la dispersion en métal et non de la nature du support, la vitesse de la réaction étant proportionnelle au nombre d'atomes métalliques exposés [41]. Aujourd'hui il semble y avoir un consensus dans la communauté scientifique pour indiquer que la réaction est insensible à la structure. Ainsi pour obtenir un catalyseur actif et sélectif en hydrocarbures lourds, il semble que l'idéal soit d'obtenir une dispersion maximale de la phase active tout en conservant un taux de réduction important. Il est admis que les petites particules d'oxydes de cobalt se réduisent moins facilement que les grosses particules [42-44]. Il existe donc une taille optimale des particules d'oxydes de cobalt pour laquelle la dispersion est suffisante et la réduction assez importante.

Les paramètres influençant l'activité catalytique sont dépendants les uns des autres, ce qui rend les interprétations difficiles. Néanmoins il ressort des études bibliographiques que pour avoir une bonne activité, il faut un système facilement réductible, une teneur et une taille de particules suffisantes pour ne pas trop disperser la phase active et minimiser les interactions métal-support. Des recherches dans ce domaine sont encore nécessaires pour aboutir à une meilleure compréhension de l'influence des divers paramètres sur la réaction.

d) Objectifs des recherches :

L'objectif de mes recherches a été d'essayer d'augmenter le nombre de sites actifs dans les catalyseurs Fischer-Tropsch et de relier son effet aux performances catalytiques. Pour cela différentes voies ont été explorées afin d'optimiser la quantité de sites actifs disponibles pour la réaction.

La première voie de recherche a été centrée sur le support, d'une part en essayant de contrôler la dispersion des particules de cobalt par l'utilisation de silices mésoporeuses à distribution étroite de tailles de pores, d'autre part en utilisant un support non conventionnel tel que le carbure de molybdène ou de tungstène.

La deuxième voie de recherche consiste à augmenter le nombre de sites actifs dans les catalyseurs Fischer-Tropsch grâce à un meilleur contrôle du dépôt du précurseur de cobalt lors de l'étape d'imprégnation et de sa décomposition lors de la calcination. Différents précurseurs

tels que le nitrate ou l'acétate de cobalt ainsi que l'ajout d'un produit organique (saccharose) au cours de l'imprégnation de la silice ont été étudiés.

Ainsi mon travail a été centré sur les catalyseurs à base de cobalt, autour de deux axes :

- l'amélioration des performances des catalyseurs par l'optimisation des propriétés structurales des supports ou par l'emploi de nouveaux supports catalytiques à base de carbures de molybdène et de tungstène.

- l'optimisation de la dispersion du cobalt par l'emploi de nouveaux précurseurs et/ou par un contrôle de la méthode de dépôt afin d'améliorer les propriétés des phases actives.

IV.3.4.b. Etude de nouveaux catalyseurs à base de carbures de métaux de transition :

a) Contexte et objectifs des travaux de recherche :

Cette étude s'inscrit dans le cadre du PICS (n°920/1830) déjà mentionné et a été menée avec Jean-Marc Giraudon, Maître de Conférences au laboratoire de Lille. Ce travail a conduit à l'encadrement de deux étudiants vénézuéliens Maria Elena Rivas et Juan Alvarez venus passer chacun 10 mois en France.

Les catalyseurs classiquement utilisés en réaction Fischer-Tropsch pour la synthèse d'hydrocarbures sont préparés par imprégnation à sec d'une solution contenant un précurseur de cobalt sur un support oxyde généralement Al_2O_3 ou SiO_2 . Après une étape de séchage et de calcination qui permet de décomposer le précurseur, le catalyseur est réduit sous hydrogène afin d'obtenir les particules métalliques, qui sont les particules actives pour la réaction. La nature et la structure du support sont des facteurs qui peuvent jouer sur la performance catalytique des solides. Le support utilisé doit permettre de disperser la phase active de cobalt. Pour pouvoir résister aux conditions de la synthèse Fischer-Tropsch (température, pression, production d'eau et de cires), le support doit posséder une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité hydrothermale. La réaction Fischer-Tropsch étant fortement exothermique, le support peut également jouer un rôle de tampon thermique et contribuer à la régulation de la

température. Cependant les supports classiques généralement utilisés, tels que la silice et l'alumine, présentent le désavantage de conduire à la formation d'espèces silicate ou aluminate de cobalt après calcination, ce qui entraîne une perte d'espèces actives disponibles pour la réaction. En effet les particules de silicate de cobalt et d'aluminate de cobalt ne sont pas réductibles aux températures de prétraitement classiquement utilisées avant test catalytique (400-500 °C).

Ainsi nous avons eu l'idée d'utiliser des carbures de métaux de transition du groupe VI (Mo₂C et WC) comme support pour la réaction Fischer-Tropsch. Ces supports présentent l'avantage de posséder de bonnes propriétés mécaniques et une grande densité. En outre ils possèdent une grande conductivité thermique (tableau 2), propriété intéressante pour une réaction exothermique.

	Densité (g.cm ⁻³)	Conductivité λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) à 20°C
Al ₂ O ₃	0,84	26-35
SiC	3,20	63-155
WC	2,54	60-80

tableau 2 : Propriétés physiques de quelques supports [45]

De plus les carbures de métaux de transition du groupe VI, particulièrement les catalyseurs à base de molybdène et de tungstène, ont déjà été reportés comme actifs pour la réaction Fischer-Tropsch [46]. Des études ont montré que les carbures de tungstène et de molybdène peuvent produire principalement des alcanes linéaires mais aussi en moindre quantité des alcools [46-48]. Cependant peu d'information sur l'utilisation de ces matériaux en réaction Fischer-Tropsch existe dans la littérature et aucune étude sur des catalyseurs à base de cobalt et de ruthénium supporté sur ce type de matériau n'était jusqu'alors reportée. **Il s'avérait donc intéressant d'étudier l'influence des états de surface de différents carbures sur l'activité catalytique du cobalt et du ruthénium, connus en réaction FT pour conduire à la formation d'hydrocarbures lourds.**

b) Synthèses réalisées :

Les carbures de métaux de transition sont obtenus par insertion d'atomes de carbone dans le réseau cristallin du métal parent. La figure 9 présente la structure de type hexagonale compacte du carbure de molybdène (Mo_2C) et la structure hexagonale simple du carbure de tungstène (WC).

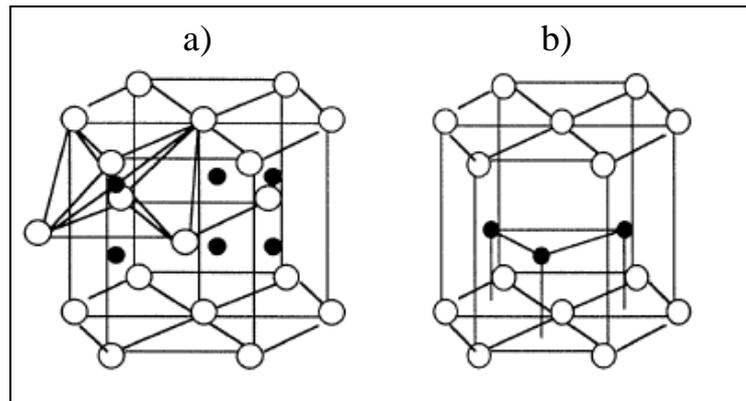


figure 9 : Structure de a) Mo_2C , hexagonale compacte, b) WC, hexagonale simple , [49]

Un schéma récapitulatif des synthèses effectuées est présenté figure 10. Nous avons préparé un carbure de molybdène par une réduction-carburation sous mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ en montée en température, suivie d'une étape de passivation pour éviter une réoxydation profonde du carbure. Dans le cas du carbure de tungstène, il est possible d'obtenir deux états de surface différents. En effet contrairement au Mo_2C , une étape de "nettoyage" sous hydrogène est nécessaire après la carburation sous mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ pour obtenir un carbure de tungstène propre. Il était donc intéressant de synthétiser deux types de matériaux : un carbure de tungstène recouvert par des couches de carbone en surface (noté WC(A)) et un carbure de tungstène nettoyé (noté WC(B)), obtenu après une étape supplémentaire de traitement sous hydrogène.

Les différents matériaux carbure ont été imprégnés par une solution de nitrate de cobalt ou de trichlorure de ruthénium afin d'obtenir une teneur de 1% en masse de Co ou Ru sur le support. Avant test catalytique les catalyseurs sont réduits sous hydrogène à 400°C pour les catalyseurs à base de ruthénium et à 500°C pour les catalyseurs à base de cobalt de manière à obtenir une réduction complète de Co et Ru sur le support.

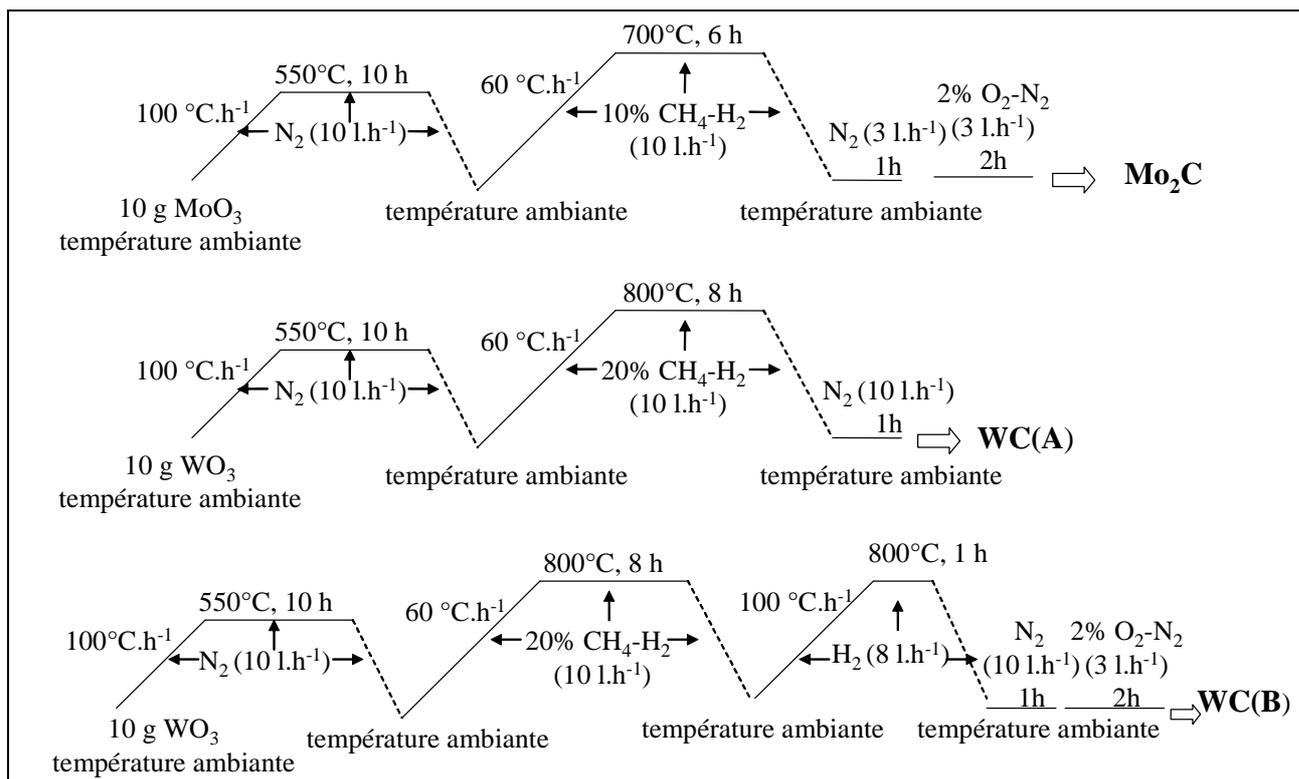


figure 10 : Schéma des synthèses de carbure de molybdène et de tungstène effectuées

c) Etats de surface :

La caractérisation des catalyseurs a été réalisée notamment par des analyses DRX et SPX à chaque étape de la synthèse : avant imprégnation par Co ou Ru, après imprégnation et après réduction sous hydrogène.

Le spectre de diffractions des rayons X du composé Mo₂C est bien caractéristique de la structure hexagonale compacte du carbure de molybdène. Les analyses SPX ont mis en évidence la présence d'une phase oxyde en surface du carbure résultante de l'étape de passivation. Après imprégnation du solide par une solution de nitrate de cobalt ou de trichlorure de ruthénium et séchage sous air, le carbure de molybdène est recouvert par des particules de Ru³⁺ ou de Co²⁺. Après réduction des catalyseurs, on obtient des particules de cobalt et de ruthénium métalliques, Co⁰ ou Ru⁰, sur un support carbure propre ; la couche de passivation étant éliminée par la réduction sous flux d'hydrogène. La réduction du cobalt et du ruthénium est totale.

Les spectres de diffractions des rayons X des composés WC(A) et WC(B) sont bien caractéristiques de la structure hexagonale du carbure de tungstène.

Dans le cas du carbure de tungstène noté WC(A), les couches de carbone libre présentes en surface du carbure ne sont pas éliminées par les étapes d'imprégnation. La surface du matériau carbure reste ainsi protégée de la réoxydation par les couches de carbone présentes en surface. De plus la réduction sous flux d'hydrogène se fait à des températures de 400 ou 500°C, températures trop faibles pour éliminer la couche de carbone. D'autre part les analyses SPX montrent que le cobalt et le ruthénium sont totalement réduits après prétraitement sous flux d'hydrogène. Avant test catalytique, la structure du catalyseur peut ainsi être représentée par : M/C/WC avec $M = \text{Co}^0$ ou Ru^0 .

Dans le cas du carbure de tungstène noté WC(B), une légère décarburation du solide est observée lors de la synthèse avec présence de tungstène métal. D'autre part une phase oxyde W^{6+} induite par l'étape de passivation est observée en surface du matériau. Lors de l'imprégnation, le tungstène métal se réoxyde. Après réduction sous hydrogène, on obtient des particules métalliques de Co ou Ru sur un carbure de tungstène nettoyé.

La figure 11 est un récapitulatif des états de surface obtenus pour les différents solides.

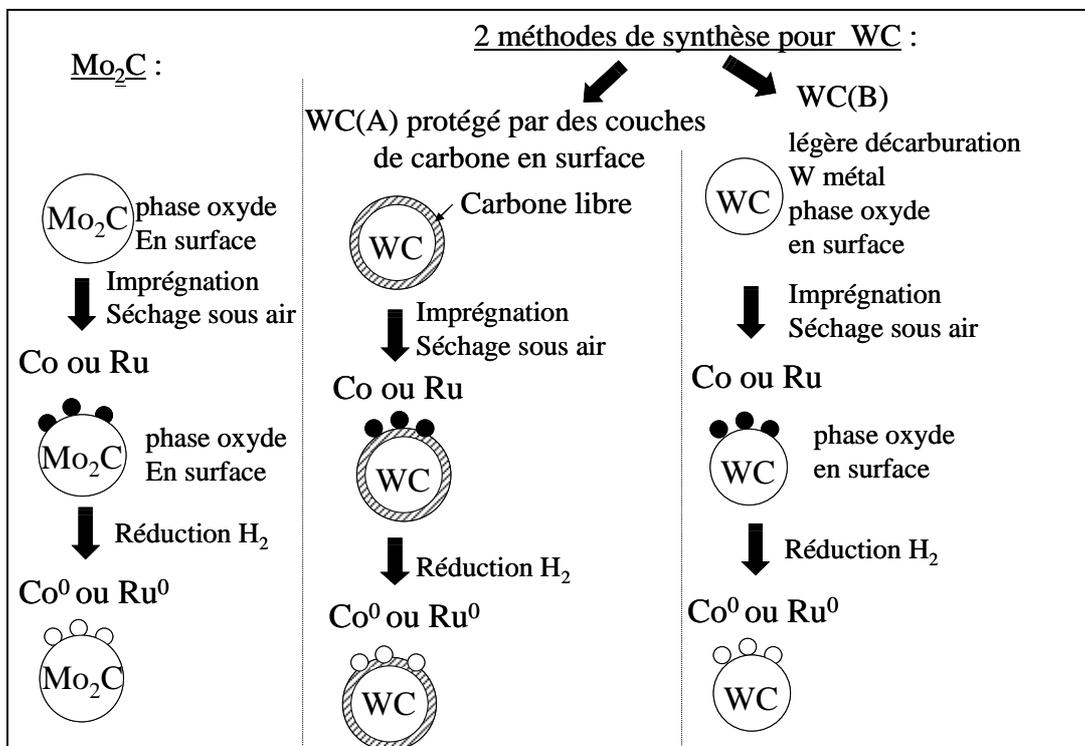


figure 11 : Caractérisation des états de surface des catalyseurs supportés

d) Performances catalytiques - lien avec les états de surface :

Une étude catalytique a été entreprise en réacteur à lit fixe pour différentes conditions réactionnelles en température (190-300°C) et pression (20, 50 bar).

A titre d'exemple, les résultats obtenus à 200°C et 20 bars pour les catalyseurs à base de carbure de molybdène sont reportés tableau 3.

Catalyseur	X (%)	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	COH
Mo ₂ C	< 1	32,1	38,6	9,9	19,4
Ru/Mo ₂ C	1	37,2	48,3	13,2	1,3
Co/Mo ₂ C	5	30,6	41,4	15,2	12,8

tableau 3 : Conversion et sélectivités exprimées en atomes de carbone (%)

(T = 200°C, P = 20 bar, VVH = 3150 h⁻¹, 24h de réaction, H₂/CO = 2)

Mo₂C donne principalement des alcanes mais aussi des alcools. Il a été montré dans la littérature que la production d'alcools est liée à la stœchiométrie de surface et au taux de carburation du matériau [47]. En effet l'étape de prétraitement sous hydrogène à 400°C élimine la phase oxyde, présente en surface suite à l'étape de passivation, créant ainsi des lacunes de carbone. A cette température, les atomes de carbone au cœur du solide ne peuvent diffuser vers la surface. Les molécules de CO vont pouvoir venir s'adsorber de façon non dissociative dans ces lacunes de carbone pour former une espèce formiate, expliquant ainsi la formation d'alcools. L'addition de ruthénium ou de cobalt augmente un peu l'activité selon l'ordre suivant : Mo₂C < Ru/Mo₂C < Co/Mo₂C. L'effet reste modéré sur les sélectivités pour des conversions voisines; en effet l'addition de Co et Ru augmente peu la sélectivité en hydrocarbures lourds, alors que le cobalt et le ruthénium sont connus pour favoriser la longueur de chaîne des alcanes. Ces résultats peuvent résulter d'une mauvaise dispersion du ruthénium et du cobalt à la surface du carbure de molybdène.

Un exemple de résultats catalytiques obtenus avec les carbures de tungstène est présenté dans le tableau 4.

Catalyseur	X (%)	Vitesse ($10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	Sélectivités exprimées en atomes de carbone en phase gaz(%)			
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	COH
WC(A)	~ 1	0.3	26.2	36.8	15.3	21.7
Ru/WC(A)	15	4.4	8.4	4.6	87.0	0
Co/WC(A)	~ 1	0.3	21.2	27.0	46.0	5.8
WC(B)	~ 1	0.3	40.1	37.9	22.0	0
Ru/WC(B)	~ 1	0.3	34.2	37.4	28.4	0
Co/WC(B)	7	2.3	28.0	31.4	40.6	0

tableau 4 : Résultats catalytiques (200°C, 20 bar, VVH = 6000 h⁻¹, 24h de test, H₂/CO = 2)

WC(A) et WC(B) sont actifs pour la réaction mais la conversion reste faible ($\leq 5\%$ à 20 bar pour $200^\circ\text{C} \leq T \leq 260^\circ\text{C}$). L'activité de WC(A) qui est recouvert de couches de carbone en surface peut s'expliquer par la diffusion des molécules de CO et H₂ à travers ces couches de carbone par l'intermédiaire de craquelures. WC(A) et WC(B) donnent majoritairement des alcanes. Pour WC(A) une formation d'alcools ($S(\text{COH}) = 22\%$ à 200°C, 20 bar) est observée par opposition à WC(B). Dans WC(B) la présence de tungstène métal peut être responsable de l'hydrogénolyse des alcools car W métal est connu pour dissocier CO.

Pour les catalyseurs supportés, une répartition différente des espèces actives à la surface des catalyseurs a été mise en évidence par analyse SPX à partir du calcul des rapports atomiques Ru/W_T et Co/W_T, où W_T représente la quantité totale de tungstène. Pour les catalyseurs imprégnés à base de WC(A), on obtient des valeurs similaires pour les rapports Co/W_T et Ru/W_T (~ 0,13). Or, le ruthénium ayant une masse atomique environ deux fois supérieure à celle du cobalt, il y a deux fois moins d'atomes de ruthénium que d'atomes de cobalt. Les résultats indiquent donc une meilleure dispersion du ruthénium comparé au cobalt sur les couches de carbone en surface du carbure de tungstène. Après réduction à 400°C, les rapports sont inchangés. Seule une coalescence des particules de cobalt semble se produire pour une réduction à 500°C (Co/W_T = 0,08). Dans le cas des catalyseurs à base de WC(B), le rapport Co/W_T (0,96) est environ deux fois plus grand que le rapport Ru/W_T (0,49), ce qui indique une dispersion semblable du cobalt et du ruthénium à la surface de WC(B). Après réduction, on observe une diminution des rapports du même ordre de grandeur pour le cobalt et le ruthénium, en accord avec une augmentation de la taille des particules. Cependant, la dispersion de Co et Ru reste toujours supérieure sur WC(B) comparé à WC(A). Une meilleure

activité est donc attendue sur les catalyseurs supportés sur le carbure de tungstène nettoyé. En effet Co/WC(B) est bien plus actif que WC(A) et Co/WC(A) (tableau 4), comme attendu, la dispersion du cobalt étant meilleure sur le carbure de tungstène nettoyé. Cependant ce comportement n'est pas observé avec le ruthénium. En effet, Ru/WC(B) est peu actif. La formation d'un alliage Ru-W a été envisagée pour expliquer cette faible activité. Une interaction entre le ruthénium et le tungstène ne peut être exclue. Par contre, le catalyseur Ru/WC(A) est beaucoup plus actif que WC(A) et Co/WC(A), en accord avec la meilleure dispersion de Ru comparé à Co sur WC(A) et l'absence de coalescence des particules de Ru après réduction.

En terme de sélectivité, pour les catalyseurs supportés sur WC(B), il n'y a pas de production d'alcool comme pour le support seul et les catalyseurs produisent principalement des alcanes C₁-C₁₀. L'addition de Co sur WC(A) permet d'augmenter la production des C₅₊ au dépend des alcools. Avec Ru/WC(A) la sélectivité en hydrocarbures lourds en phase gaz est très grande et pour ce catalyseur des hydrocarbures liquides ont été récupérés dans le condenseur chaud et analysés par chromatographie. La répartition des alcanes dans cette phase est comprise entre 10 et 50 atomes de carbone et centrée sur C₂₀.

e) Conclusion et perspectives :

La comparaison en terme de performance catalytique de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs classiques est difficile. En effet l'aire spécifique de ces matériaux carbure reste faible, proche de 10 m².g⁻¹, ne permettant pas d'imprégner une quantité de métal importante, proche de celle des catalyseurs conventionnels. Cependant dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas cherché à optimiser la surface des matériaux carbure. Le but de nos recherches dans un premier temps était d'étudier l'influence des états de surface de différents carbures sur l'activité catalytique du cobalt et du ruthénium. Ces supports s'avèrent être une alternative intéressante aux supports classiques. En perspective de ces travaux, il serait intéressant d'optimiser la synthèse des supports carbure de manière à augmenter l'aire spécifique de ces matériaux, pour augmenter la quantité de métal imprégnée. Une étude sur des catalyseurs mixtes regroupant du cobalt et du ruthénium serait également intéressante.

Publications : P13, P22, P25; Communication orale : C10 ; Communications par affiche : A5 et A7

IV.3.4.c. Etude de l'optimisation des propriétés texturales des supports :

a) Contexte et objectifs des travaux de recherche :

L'effet de la taille de pores et de la porosité des supports sur la vitesse de la réaction Fischer-Tropsch et sur les sélectivités obtenues dans différents produits n'est pas encore clairement établi. Cet effet est en partie attribué à des limitations diffusionnelles des molécules de CO et des hydrocarbures à l'intérieur des pores du support et au bouchage des pores, ces paramètres dépendant du diamètre des pores. En effet, des phénomènes d'engorgement dans les pores peuvent se produire. La possibilité pour les produits de réaction de sortir des pores dans lesquels ils ont été formés dépend de la taille même de ces pores. Une concentration excessive des produits de la réaction dans les pores va constituer un frein à l'apport des réactifs, jouant ainsi sur la réactivité et la sélectivité de la réaction. Une augmentation de la sélectivité en méthane avec une diminution du diamètre moyen des pores a par exemple été observée par Anderson et al. et attribuée aux phénomènes de transport [50]. En effet, le coefficient de diffusion de l'hydrogène, à travers les pores remplis des produits liquides de la réaction, étant plus important que celui du CO, le rapport H_2/CO à l'intérieur des pores augmente, favorisant la sélectivité en hydrocarbures légers. De plus les limitations diffusionnelles, en limitant l'évacuation des produits, peuvent conduire à une réadsorption des oléfines, conduisant ainsi à une augmentation de la proportion de paraffines à haut poids moléculaire. L'effet de la taille de pores et de la porosité des supports sur les performances catalytiques a d'autre part été attribué à la taille des cristallites de cobalt obtenues après imprégnation du support [51], celle-ci étant directement reliée à celle des pores. Cependant les supports traditionnels utilisés pour la réaction Fischer-Tropsch ont généralement une large distribution de tailles de pores. Il est difficile alors de savoir dans quels pores la réaction a lieu, une partie pouvant être bloquée par les produits de la réaction. Ainsi la nature même des supports utilisés pour les études, de par leur distribution large de tailles de pores, rend difficile l'interprétation des résultats. Des recherches demeurent donc nécessaires sur ce sujet pour aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes.

Notre étude s'est concentrée sur le support SiO_2 , classiquement utilisé en réaction Fischer-Tropsch.

Il nous est donc apparu intéressant d'utiliser des silices mésoporeuses périodiques, nouvelle classe de matériaux découverte en 1992, qui présentent l'avantage

d'offrir une distribution de tailles des pores étroite bien déterminée ainsi qu'une grande aire spécifique. La taille des pores peut être modulée par un choix judicieux des conditions de synthèse dans une gamme de diamètre se situant entre 20 et 300 Å [52-53].

Ces silices mésoporeuses périodiques peuvent donc être considérées comme des supports modèles qui permettent d'étudier l'effet de la taille des pores sur le comportement catalytique des catalyseurs supportés. Le nombre de sites métalliques disponibles pour la réaction Fischer-Tropsch dépend du taux de cobalt dans les catalyseurs, de la taille des particules de cobalt et de leur réductibilité. Le contrôle de la dispersion et de la réductibilité des particules de cobalt s'avère être un facteur déterminant pour conduire à la synthèse de nouveaux catalyseurs plus performants. En utilisant les silices mésoporeuses périodiques on espère ainsi pouvoir contrôler la taille des cristallites de Co_3O_4 en modulant la taille des pores de ces silices. La taille des particules de cobalt métallique ainsi que leur réductibilité étant directement reliées à celle des cristallites de Co_3O_4 , on espère ainsi à taux de cobalt fixé pouvoir contrôler le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction.

Le but de cette étude était donc de préparer des catalyseurs de type Co/SiO_2 à partir de silices mésoporeuses périodiques en contrôlant la taille des particules de cobalt. Nous avons cherché à établir le lien existant entre la taille de pores des supports et les performances catalytiques des solides en réaction Fischer-Tropsch.

b) Supports choisis et imprégnation à 5% en masse de cobalt :

➤ Les synthèses :

Nous avons choisi d'étudier les silices mésoporeuses (figure 12) du type MCM-41 et SBA-15, qui ont une distribution très étroite de tailles de pores, et de les comparer à deux silices commerciales : Aerosil380 (Degussa) et Cab-o-Sil M5 (Cabot).

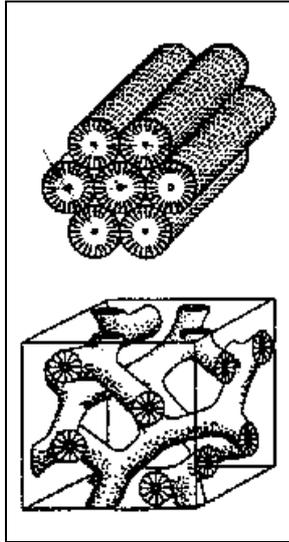


figure 12 : Structure des silices mésoporeuses [54]

Des supports de type MCM-41 et SBA-15 ont été synthétisés selon les méthodes préparatoires décrites dans les publications P9 et P12. La figure 13 présente les courbes de distributions de tailles de pores des différentes silices utilisées pour notre étude, les supports Si4 et Si5 étant des silices commerciales. Les caractéristiques physiques de ces supports sont présentées dans le tableau 5.

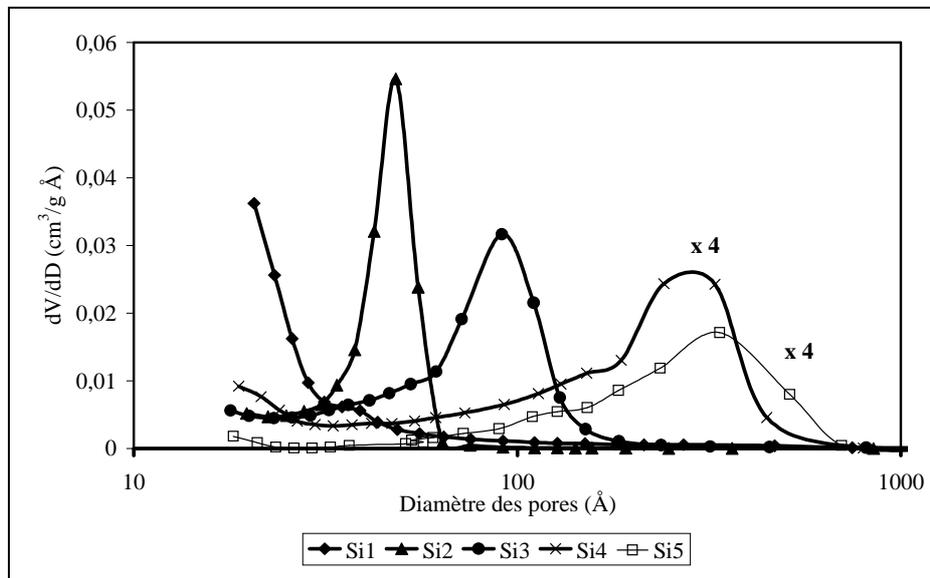


figure 13 : Courbes de distributions de tailles de pores des silices étudiées

Si1 : MCM-41 ; Si2, Si3 : SBA-15 ; Si4 : Aerosil, Si5 : Cab-o-Sil

Ces supports ont été imprégnés de manière à obtenir une teneur de 5% en masse de cobalt sur SiO₂. La préparation des catalyseurs a été réalisée de façon conventionnelle par une première étape d'imprégnation à sec du support par une solution de nitrate de cobalt, suivie d'une étape de séchage et de calcination sous air 6h à 500°C. Les caractéristiques des catalyseurs supportés sont également présentées dans le tableau 5.

	d moyen des pores (Å)	S _{B.E.T.} (m ² .g ⁻¹)	Co/SiO ₂	d moyen des pores (Å)	S _{B.E.T.} (m ² .g ⁻¹)	d moyen Co ₃ O ₄ (Å)	Taux de réduction (%)
Si1	~ 20	742	CoSi1	~ 20	462	43	62.9
Si2	42	679	CoSi2	43	586	92	72.8
Si3	91	887	CoSi3	75	674	121	94.8
Si4	280	311	CoSi4	260	275	147	97.2
Si5	330	213	CoSi5	230	206	230	94.4

tableau 5 : Caractéristiques des supports et des catalyseurs synthétisés.

➤ Caractéristiques des solides :

Les résultats ont montré qu'il n'y a pas destruction de la structure poreuse des silices après imprégnation du cobalt sur le support. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues avec les catalyseurs supportés restent similaires à celles obtenues pour le support seul. Seule une faible diminution de l'aire spécifique et du volume poreux est observée. Les courbes de distribution de tailles de pores sont légèrement élargies vers les pores de plus petite taille.

Une étude par DRX a montré que la taille moyenne des cristallites de Co₃O₄ est fonction de la taille des pores de la silice : plus la taille de pores est grande, plus la taille des particules de Co₃O₄ est importante (tableau 5, figure 14). L'augmentation du diamètre des cristallites de Co₃O₄ avec le diamètre des pores de la silice semble être un argument en faveur de la localisation préférentielle de ces cristallites à l'intérieur des pores du support plutôt que sur la surface externe en accord avec la littérature [55-56].

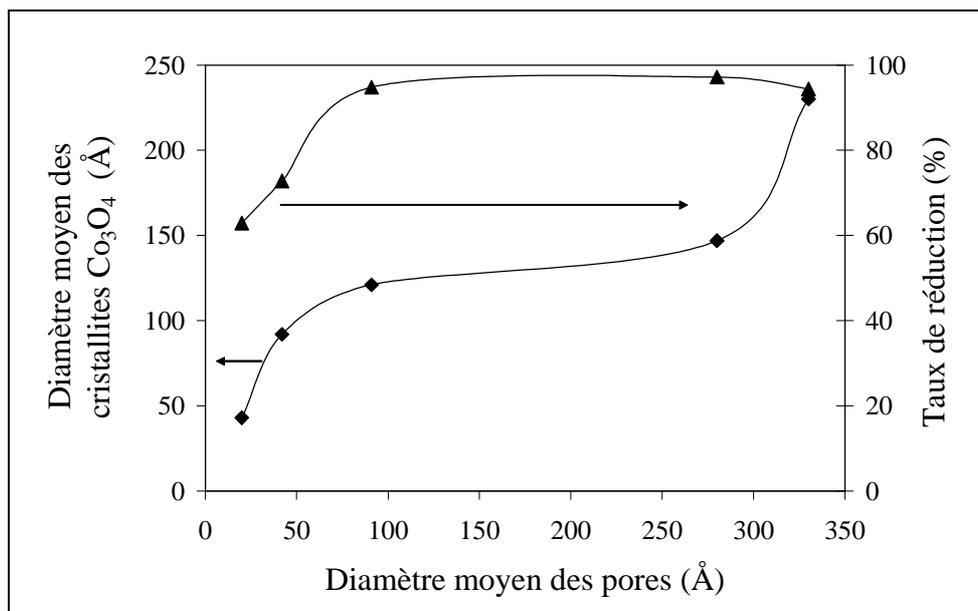


figure 14 : Influence de la taille des pores de la silice sur la taille des cristallites de Co_3O_4 et sur leur taux de réduction à 450°C

Le taux de réduction des particules Co_3O_4 en cobalt métallique augmente avec la taille de pores des catalyseurs synthétisés et donc avec la taille des particules Co_3O_4 conformément aux résultats reportés dans la littérature. Il est en effet connu que plus les particules de cobalt sont petites, plus elles sont difficiles à réduire en raison de leur plus forte interaction avec le support [43]. Nos résultats ont montré que pour des silices ayant des pores de taille voisine et supérieure à 100 \AA , on atteint des taux de réduction élevés, voisins de 100 %.

Ainsi en partant de silices mésoporeuses ayant une distribution de tailles de pores bien définie, on peut contrôler la taille des particules d'oxydes de cobalt et leur réductibilité et ainsi espérer maîtriser les propriétés catalytiques des catalyseurs en réaction Fischer-Tropsch.

➤ Performances catalytiques :

L'activité catalytique des solides est fortement influencée par la structure poreuse du support (tableau 6).

Catalyseur	Diamètre moyen des pores (Å)	Vitesse (10^{-4} s^{-1})	Vitesse (10^{-4} s^{-1})
		P = 1 bar	P = 20 bar
CoSi1	~ 20	0.1	4.11
CoSi2	43	1.55	-
CoSi3	75	1.38	4.51
CoSi4	260	1.47	21.1
CoSi5	230	2.68	-

tableau 6 : Résultats catalytiques ($T = 190^\circ\text{C}$, $\text{VVH} = 6000 \text{ h}^{-1}$, 24h de réaction, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$)

Vitesse de la réaction exprimée ici en moles de CO transformées par mole de cobalt présent dans le catalyseur et par seconde

A pression atmosphérique, on observe une très faible activité pour le catalyseur synthétisé à partir d'une silice dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 30 Å. La vitesse de réaction augmente ensuite avec la taille des cristallites de Co_3O_4 (tableau 6).

Or la dispersion des particules de cobalt métallique est inversement proportionnelle à leur taille, elle-même proportionnelle à la taille des cristallites de Co_3O_4 . Ainsi une plus faible activité est observée dans le cas des silices à petites tailles de pores pour lesquelles la dispersion du cobalt métallique est la plus forte. Ce résultat est en accord avec la théorie de Reuel et Bartholomew [40]. La diminution d'activité en fonction de l'augmentation de la dispersion est attribuée, soit à des changements dans la structure de la surface avec la diminution de la taille des particules, soit à des modifications électroniques dues à une plus forte interaction des petites particules avec le support. Cependant d'autres auteurs [57] attribuent la faible activité des petites particules de cobalt à leur plus faible taux de réduction et à leur possible réoxydation par l'eau et d'autres produits de réaction dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch. Mais il s'avère difficile de séparer les effets catalytiques qui peuvent provenir d'une possible réoxydation des petites particules de cobalt ou d'une sensibilité structurelle sur des particules de Co de différentes tailles.

L'augmentation de la vitesse avec la taille des pores de la silice est plus marquée à plus forte pression (20 bar). Ceci peut s'expliquer par la condensation capillaire qui peut avoir lieu dans les pores étroits à des pressions partielles plus faibles que dans les pores larges. Il est probable que les pores étroits soient plus facilement remplis de liquide que les pores larges. La condensation capillaire peut conduire à des limitations diffusionnelles dues à un accès plus

difficile des molécules réactives vers les sites actifs du catalyseur à travers la phase liquide. Les pores larges sont moins affectés par la condensation capillaire ce qui permet d'obtenir une vitesse de réaction plus importante.

Les sélectivités sont modérément influencées par la structure poreuse du support (figure 15).

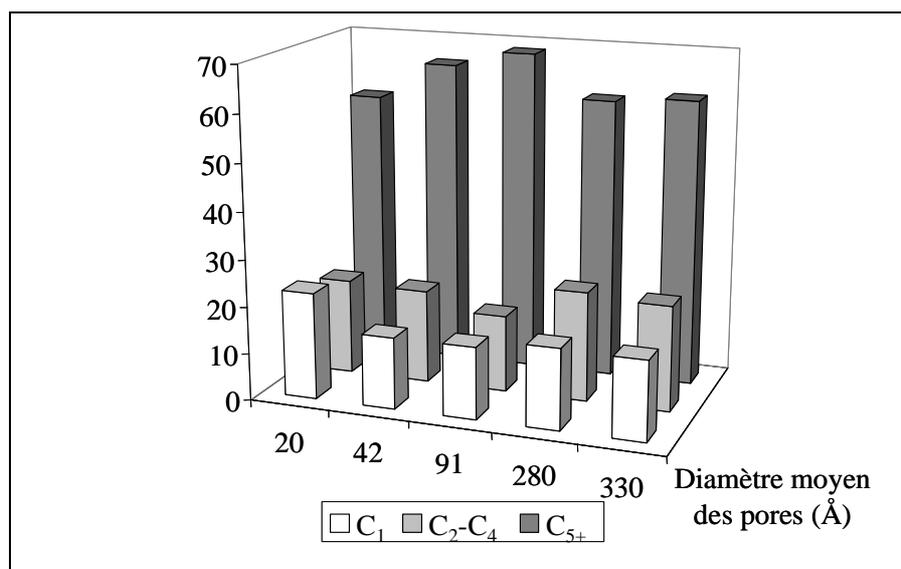


figure 15 : Sélectivités exprimées en atomes de carbone (%) en fonction de la taille des pores du support (P = 1 bar, T = 190°C, H₂/CO = 2, 7 h de réaction, V.V.H. = 3000 h⁻¹, X < 5%)

En effet, quelle que soit la pression, une sélectivité plus forte en méthane (~ 23-25 %) et plus faible en hydrocarbures lourds (~ 57-60 % de C₅₊) a été observée pour le catalyseur présentant la plus petite taille de cristallites de Co₃O₄. L'hypothèse d'une augmentation de la production de CH₄ par augmentation du rapport H₂/CO à la surface du catalyseur suite à la catalyse de la réaction de water-gas shift n'est pas envisagée ici car CO₂ n'a pas été détecté en quantité significative au cours du test catalytique. D'autre part la limitation par la diffusion de CO dans les pores du catalyseur, pouvant entraîner une augmentation du rapport H₂/CO, semble peu probable dans notre étude à pression atmosphérique car aucun effet significatif sur α (facteur de propagation de chaîne des hydrocarbures) n'a été mis en évidence. Ainsi la plus grande sélectivité en méthane obtenue avec les silices à tailles de pores faibles a plutôt été attribuée à la faible réductibilité des petites particules d'oxydes de cobalt dans les pores étroits de la silice.

c) Effet de l'augmentation de la teneur en cobalt :

Des essais à plus forte teneur en cobalt (dans la gamme 5-40% en masse de Co) ont été réalisés à pression atmosphérique sur la silice mésoporeuse Si3 et sur la silice commerciale Cab-o-Sil (Si5), catalyseurs pour lesquels le taux de réduction est voisin de 100%. Les catalyseurs à taux de cobalt supérieur à 10% sont préparés par imprégnation, séchage et calcination successives.

Pour des teneurs élevées en cobalt, l'écart important d'aire spécifique entre les deux supports Si3 et Si5 nécessite d'évaluer la possible contribution de la structure mésoporeuse du support sur les tailles des cristallites Co_3O_4 en les comparant à même densité de surface en cobalt (tableau 7). Nous avons alors tracé les courbes d'évolution de la vitesse de réaction et des sélectivités en méthane et en C_{5+} en fonction du nombre d'atomes de cobalt par nm^2 de surface des catalyseurs (figure 16). On voit donc qu'à même concentration d'atomes de cobalt par nm^2 d'aire de catalyseur, les cristallites de Co_3O_4 sont plus petites dans le cas du support Si3. Donc la structure du support a bien un effet sur la taille des cristallites de Co_3O_4 . Dans le cas de la silice mésoporeuse périodique, l'augmentation de la teneur en cobalt n'engendre pas de modification significative de la taille des particules Co_3O_4 . Ceci confirme les observations de l'étude précédente réalisée sur les catalyseurs à 5% de cobalt, à savoir que la taille des particules Co_3O_4 est limitée par le diamètre des pores de la silice.

Catalyseur	Teneur en Co (%)	$S_{\text{B.E.T.}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	NCo/nm^2	Diamètre moyen des pores (Å)	Diamètre Co_3O_4 (Å)
CoSi3	5,4	674	0.8	91	121
	10,5	634	1.6	75	112
	19,0	493	3.9	75	106
	27,3	405	6.9	75	125
	34,2	249	14.0	75	137
CoSi5	4,8	206	2.4	230	230
	10,5	194	5.5	330	231
	17,9	152	12.0	330	315
	26,0	134	19.8	330	286
	39,8	92	44.1	330	250

tableau 7 : Caractéristiques des catalyseurs en fonction du taux de cobalt

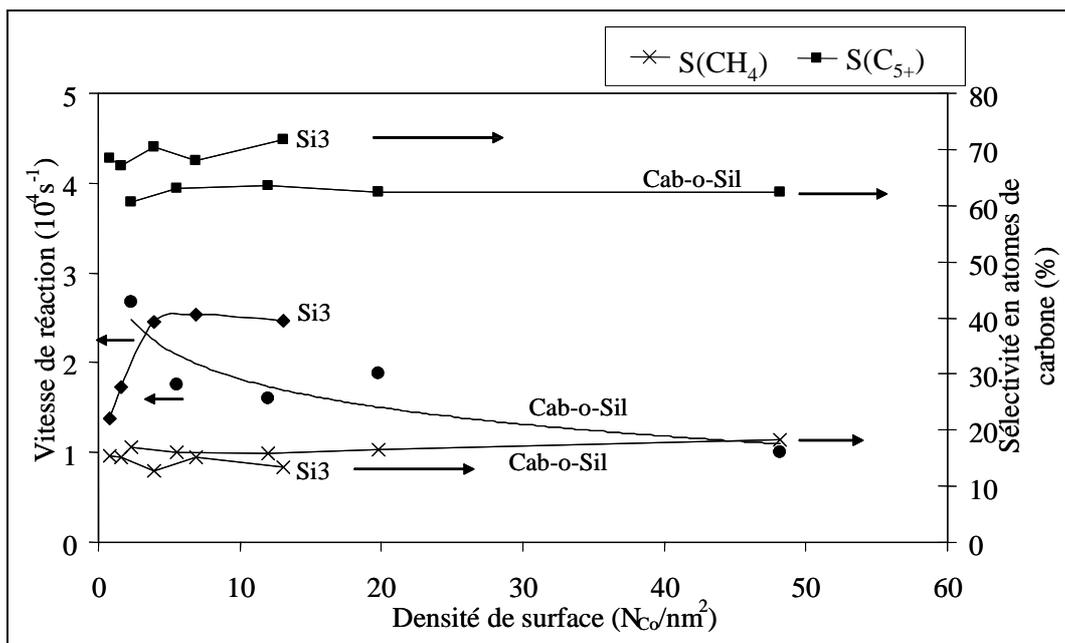


figure 16 : Vitesse de réaction et sélectivités en méthane et hydrocarbures lourds en fonction de la densité de surface des atomes de cobalt pour les catalyseurs CoSi3 et CoSi5 (P = 1 bar, T = 190°C, H₂/CO = 2, 24 h de réaction, V.V.H. = 6000 h⁻¹, conversion < 5%)

Vitesse de la réaction exprimée en moles de CO transformées par mole de cobalt présent dans le catalyseur et par seconde

Dans le cas de l'utilisation d'une silice mésoporeuse ayant une distribution étroite de tailles de pores, la vitesse de réaction augmente parallèlement à la teneur en cobalt du catalyseur jusqu'à une teneur de 20% en masse de cobalt (5 Co/nm²) puis stagne entre 5 et 15 Co/nm². Au contraire dans le cas de la silice commerciale, pour une distribution large de tailles de pores, une diminution de l'activité est observée déjà pour une teneur de 10% en cobalt. Une distribution étroite de tailles de pores et une grande aire spécifique peut faciliter la stabilisation des particules de cobalt et éviter leur frittage même à haute teneur en cobalt, ce qui n'est pas le cas pour la silice commerciale.

Pour les 2 types de catalyseur, aucune modification significative des sélectivités en méthane et en hydrocarbures lourds n'est observée en fonction du taux de cobalt. Il en est de même pour les valeurs de α qui demeurent inchangées à différents taux de cobalt (voisine de 0,78 pour Si3 et 0,72 pour Cab-o-Sil).

Les résultats obtenus à taux de cobalt plus élevés confirment donc l'impact important de la structure mésoporeuse du catalyseur sur la structure des espèces de cobalt supportées et sur les performances catalytiques.

d) Conclusion :

Ainsi, nos recherches ont montré que la taille des particules d'oxyde de cobalt, leur réductibilité, ainsi que le comportement catalytique des catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice peuvent être contrôlés de façon efficace en faisant varier la taille des pores du support. La porosité du support représente donc un outil efficace qui permet de préparer des catalyseurs métalliques avec une dispersion contrôlée et d'améliorer de façon significative leurs performances catalytiques. Les résultats obtenus montrent également que l'emploi de silices mésoporeuses périodiques ayant une distribution serrée des pores semble empêcher les particules de cobalt de s'agglomérer même à un taux de cobalt élevé (30 %), ce qui n'est pas le cas pour une silice commerciale à large distribution de tailles de pores.

Publications : P8 à P12, P14 ; Communication orale : C4 ; Communications par affiche : A3, A4, A6, A8 à A10

IV.3.4.d. Contrôle du dépôt de la phase active :

a) Contexte et objectifs des travaux de recherche :

Deux approches complémentaires ont été suivies pour augmenter la performance catalytique des solides Co/SiO₂. Dans l'étude précédente, nous avons montré qu'en jouant sur les propriétés du support il est possible de préparer des catalyseurs métalliques avec une dispersion contrôlée des particules de cobalt et d'améliorer ainsi de façon significative les performances catalytiques.

Cette nouvelle étude, menée dans le cadre de la thèse MERT de Jean-Sébastien GIRARDON, vise cette fois à optimiser le dépôt du précurseur de cobalt sur la silice et le prétraitement du catalyseur. Dans ces travaux nous avons cherché à optimiser les étapes d'imprégnation et de décomposition du précurseur de cobalt.

Une première étude de l'influence de la nature du précurseur de cobalt sur la genèse des particules de cobalt métalliques a d'abord été réalisée. En effet il est possible que la nature du précurseur utilisé ait un rôle important sur la dispersion du cobalt à la surface du support et sur la taille des cristallites de Co_3O_4 obtenues lors du traitement thermique. Or la taille des cristallites est directement reliée à la réductibilité des particules de cobalt oxyde et donc aux performances catalytiques.

Ainsi, il était intéressant de déterminer l'impact du précurseur utilisé sur la genèse des particules de cobalt au cours des différentes étapes de la synthèse, et ainsi sur l'activité et la sélectivité en réaction Fischer-Tropsch.

Le nitrate de cobalt, qui a l'avantage d'être très soluble dans l'eau, est le précurseur le plus employé pour la préparation des catalyseurs. L'utilisation de l'acétate de cobalt, bien que moins soluble que le nitrate, est cependant également mentionnée dans les diverses publications et brevets. Nous avons donc choisi de comparer ces deux précurseurs en préparant des catalyseurs monométalliques à 10% en masse de cobalt sur une silice commerciale Cab-o-Sil M5. **Une étude de l'influence des conditions de décomposition des différents précurseurs sur la synthèse de nanoparticules de cobalt sur silice a alors été entreprise.** En effet les étapes de séchage et de calcination, qui permettent de décomposer le précurseur, conditionnent également la distribution des tailles de particules de cobalt. De plus les étapes de traitements thermiques sont des étapes qui doivent impérativement être maîtrisées car elles peuvent conduire dans certaines conditions à la formation d'espèces du type silicate de cobalt ou aluminate de cobalt, selon le support utilisé.

En outre, de nombreux brevets et publications préconisent l'emploi d'un métal noble (Pt, Ru, Re...) comme promoteur en faible quantité lors de la synthèse des catalyseurs [58-61]. Le rôle du promoteur est complexe et son utilisation peut conduire à différents phénomènes. Cependant le rôle généralement attribué est celui d'augmenter le nombre de sites métalliques en améliorant la réduction des particules d'oxydes de cobalt [62-63]. En effet il permettrait par effet de « spillover » de diffuser l'hydrogène vers les plus petites particules de cobalt difficilement réductibles. Pourtant, peu d'information est disponible dans la littérature concernant l'effet de la promotion du cobalt par un métal noble sur le mécanisme de décomposition du précurseur de cobalt. **L'un des buts de nos travaux a donc été aussi d'étudier le rôle du promoteur sur la genèse des particules de cobalt au cours des différentes étapes de la préparation du catalyseur.**

Parmi les différents promoteurs possibles, nous avons choisi d'étudier le ruthénium et le rhénium cités dans de nombreux brevets. Le ruthénium est en effet connu pour avoir une grande activité intrinsèque dans la synthèse Fischer-Tropsch et conduire à la production d'hydrocarbures lourds. Le rhénium, quant à lui, même s'il n'est pas connu comme ayant une activité intrinsèque dans la synthèse Fischer-Tropsch, est cité comme agent promoteur dans de nombreux brevets [64-66].

Certains travaux récents préconisent en plus du promoteur l'ajout de complexants au cours de la synthèse, ce qui permettrait d'améliorer la réductibilité de la phase de cobalt [59, 64]. Des brevets récents reportent le gain d'activité obtenu par rapport à un catalyseur classique grâce à la fabrication d'un catalyseur à base de nitrate de cobalt et d'acide perrhenique avec l'ajout de molécules organiques [64-66]. L'utilisation de ces molécules permettrait d'obtenir une meilleure dispersion du cobalt. Cependant peu d'information sur le rôle exact de ces complexants est disponible dans la littérature. **Dans le cadre de cette thèse, l'effet de l'ajout d'un composé tel que le saccharose dans la solution d'imprégnation a donc aussi été étudié** de manière à mieux comprendre son rôle sur la nature des différentes espèces présentes à la surface du catalyseur après les différentes étapes de la préparation.

Dans ce travail, notre objectif était d'atteindre une meilleure compréhension et un meilleur contrôle des phénomènes de surface intervenant aux différentes étapes de la synthèse des catalyseurs, paramètres clés pour obtenir une dispersion et une réductibilité optimales de la phase active.

b) Méthodes expérimentales mises au point pour cette étude:

⇒ Cellule EXAFS :

La spectroscopie par adsorption de rayons X est une technique intéressante qui permet l'analyse de la structure locale d'un élément dans un échantillon (nature de l'atome (XANES) et nature, nombre et distance de ses voisins (EXAFS)). Dans le cadre de notre étude nous avons réalisé des expériences au LURE à Orsay et à l'ESRF à Grenoble. De manière à suivre de façon " in situ " l'évolution des espèces de cobalt de différents catalyseurs au cours des

étapes de calcination et de réduction, une cellule a été spécialement conçue et réalisée au laboratoire dans le cadre de la thèse (annexe 2).

⇒ **Chimisorption du propène** :

Nous avons étudié la chimisorption du propène sur des catalyseurs à base de cobalt supportés sur silice. **Cette méthode était originale car peu d'études présentaient le mécanisme d'adsorption de cette oléfine, les études se limitant principalement aux catalyseurs à base de platine supporté sur silice [67-69]. Cette technique a permis d'obtenir un dosage relatif d'un échantillon à un autre du nombre de sites actifs obtenus après réduction du catalyseur.**

La méthode utilisée est la suivante :

Le catalyseur après calcination est introduit dans le réacteur du montage catalytique à pression atmosphérique puis réduit sous flux d'hydrogène dans les mêmes conditions que celles utilisées avant test catalytique (400°C, 5h). Après arrêt du chauffage, le flux d'hydrogène est remplacé par un flux d'hélium lorsque la température atteint 50°C. Le propène est ensuite introduit par pulses dans le flux d'hélium à différentes températures comprises entre 50 et 200°C. Le propène est détecté en sortie de réacteur par analyse chromatographique. Le dosage s'arrête lorsque la quantité de propène détectée reste constante, c'est-à-dire quand les sites actifs n'adsorbent plus le propène.

Pour une température inférieure à 100°C, le propane est le produit majoritaire détecté par chromatographie dans la phase gaz après 2-3 pulses de propène. La formation de propane pourrait s'expliquer, soit par une hydrogénation du propène par des atomes d'hydrogène provenant du traitement réducteur et chimisorbés sur les particules de cobalt métalliques, soit par une autohydrogénation du propène. Une série d'expériences a permis de montrer que l'hypothèse concernant une autohydrogénation du propène est vérifiée (publication P18). En effet les atomes d'hydrogène conduisant à l'hydrogénation du propène en propane, proviennent des molécules de propène adsorbées elles-mêmes. Les molécules de propène peuvent subir lors de l'adsorption une deshydrogénation partielle, conduisant ainsi à la production d'atomes d'hydrogène qui vont réagir avec d'autres molécules de propène adsorbées.

Ce travail est l'un des premiers à reporter expérimentalement une autohydrogénation du propène sur des catalyseurs supportés à base de cobalt. Des observations similaires avaient été reportées précédemment pour des catalyseurs à base de platine et de nickel [70-71].

Du méthane et des traces d'éthane et d'hydrogène sont détectés pour des températures supérieures à 150°C. On observe pour ces températures une hydrogénolyse du propène.

Ainsi, cette étude nous a permis d'obtenir des informations sur le mécanisme de chimisorption du propène. Ce mécanisme implique une dissociation et une deshydrogénation de certaines molécules de propène en atomes de carbone de surface et en espèces CH_x . Les atomes d'hydrogène issus de cette deshydrogénation sont alors impliqués dans l'hydrogénation de molécules de propène adsorbées conduisant à la formation de propane à des températures comprises entre 50 et 100°C, et dans l'hydrogénolyse du propène en méthane pour des températures plus importantes (> 150 °C). Les expériences ont montré qu'aucune adsorption n'est possible sur la silice et que le propène s'adsorbe de façon rapide et irréversible sur le cobalt métallique. La quantité de propène chimisorbé est apparue comme une fonction de la densité de sites de cobalt métallique.

La mise au point de cette méthode a fait l'objet d'une publication (P18) dans laquelle nous avons montré que la quantité de propène chimisorbé fournit une bonne estimation du nombre de sites métalliques. Ainsi la chimisorption du propène peut être considérée comme un moyen efficace de caractériser les sites de cobalt métallique dans les catalyseurs réduits supportés sur silice.

Néanmoins cette méthode reste relative, la stoechiométrie d'adsorption du propène sur les sites de cobalt métalliques n'étant pas définie.

Remarques :

Des mesures magnétiques ont été menées sur quelques échantillons par le professeur Chernavskii du département de chimie de l'université de Moscou en Russie. Cette technique dont l'appareillage est décrit dans les références 72 et 73, permet de caractériser l'apparition des particules de cobalt métalliques. En effet une aimantation n'est obtenue que lorsque du cobalt métallique est présent. Cette technique s'avère très utile pour interpréter les profils de consommation d'hydrogène obtenus par TPR qui sont souvent complexes.

D'une part, la concentration en cobalt métallique peut être déterminée de façon quantitative à partir du signal magnétique, l'aimantation de l'échantillon étant proportionnelle à la quantité de Co^0 présente dans le catalyseur pour des températures atteignant 500°C [72-73]. Pour des températures supérieures, la prise en compte de l'effet thermique sur l'aimantation est nécessaire. Les pourcentages de cobalt réduit dans les catalyseurs ont également été mesurés après déconvolution des spectres SPX du niveau $\text{Co}2p$ du cobalt. Il est à noter que les taux de réduction obtenus par la méthode magnétique diffèrent en absolu par rapport aux taux obtenus à partir de l'analyse SPX. Ceci peut être attribué à la différence de protocole opératoire notamment à l'utilisation de l'hydrogène qui est dilué à 5% dans l'argon dans le cas des mesures magnétiques et utilisé pur dans le cas de l'SPX. Cependant les deux techniques vont dans le même sens et permettent de comparer de façon relative les différents catalyseurs. Dans la suite les pourcentages de Co^0 donnés sont ceux obtenus par analyse SPX.

D'autre part, la méthode magnétique permet aussi de déterminer la taille des particules de cobalt métalliques dans certains cas. En effet pour les catalyseurs qui ne présentent pas de phase Co_3O_4 détectable en DRX, mais possédant des particules métalliques suffisamment petites pour présenter un caractère superparamagnétique, le diamètre moyen des particules de cobalt métallique peut être estimé à partir de l'équation de Langevin en analysant le comportement de l'aimantation de la particule dans un champ magnétique variable. Pour les catalyseurs qui présentent une phase Co_3O_4 détectable en DRX, le diamètre moyen des particules de cobalt métallique a été estimé à partir du diamètre moyen des particules d'oxydes obtenu par l'équation de Scherrer selon la relation empirique [74-75] : $d_{\text{Co}^0} = 0,75 d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$.

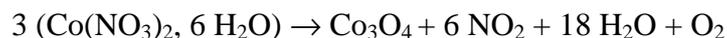
c) Les catalyseurs monométalliques :

⇒ Les étapes de la préparation :

Des catalyseurs à 10% en masse de cobalt ont été préparés par imprégnation à sec d'une silice commerciale (Cab-o-Sil M5) à partir d'une solution contenant l'un des précurseurs suivant: le nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$) ou l'acétate de cobalt ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2, 4\text{H}_2\text{O}$).

Ces deux précurseurs ont des modes de décomposition différents, ce qui rend leur comparaison intéressante. En effet des études par ATG-DSC ont montré que la décomposition du nitrate de cobalt massique est endothermique et a lieu entre 100 et 230°C . Elle

s'accompagne de la formation de Co_3O_4 ainsi que d'un dégagement de NO_2 , H_2O et O_2 selon la réaction [76] :



En revanche, la décomposition de l'acétate de cobalt a lieu entre 170 et 240°C et est exothermique. En effet il y a combustion du composé avec formation de Co_3O_4 et dégagement de H_2O et CO_2 selon la réaction [77-78] :



Il était donc intéressant de voir l'influence du mode de décomposition du précurseur, endothermique pour le nitrate de cobalt et exothermique pour l'acétate de cobalt, sur la nature des espèces de cobalt présentes dans les solides au cours des différentes étapes de la préparation.

Afin de déterminer l'influence des conditions de prétraitement des catalyseurs sur la nature et la structure de la phase d'oxyde de cobalt, après séchage, les catalyseurs sont calcinés sous air, à différentes températures : une température de 400°C classiquement utilisée, une température correspondant au début de décomposition du précurseur (respectivement 100 °C pour le nitrate de cobalt et 170°C pour l'acétate de cobalt) et une température correspondant au maximum de l'endotherme ou de l'exotherme (respectivement 150°C pour le nitrate de cobalt et 220°C pour l'acétate de cobalt). Pour les températures inférieures à 400 °C, les durées de calcination ont été allongées. Les catalyseurs monométalliques synthétisés sont donc les suivants : N100, N150, N400 et Ac170, Ac220, Ac400 où N et Ac désignent respectivement les précurseurs nitrate et acétate de cobalt, le chiffre représentant la température de calcination. Avant test catalytique, les solides sont réduits sous hydrogène pur à 400°C (5h) de manière à obtenir les espèces actives pour la réaction.

⇒ *Nature des espèces de cobalt à l'état oxyde :*

Dans les deux précurseurs utilisés, le cobalt a un degré d'oxydation +II, qui est conservé lors du passage en solution. Les caractérisations ont permis de montrer que le cobalt déposé sur la silice, quel que soit le précurseur, garde majoritairement un degré d'oxydation +II dans un environnement octaédrique après séchage. En revanche, différentes méthodes de caractérisations ont permis de mettre en évidence une nature différente des espèces de cobalt

après calcination selon le précurseur utilisé. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure 17.

Pour les catalyseurs à base de nitrate de cobalt, la phase Co_3O_4 est présente pour les 3 températures de calcination choisies, la phase silicate de cobalt n'étant pas détectée. Seule la taille des cristallites varie selon la température (tableau 8) : un abaissement de la température de calcination permet d'obtenir des particules d'oxydes de cobalt plus dispersées. D'autre part à 100°C , la décomposition du précurseur demeure incomplète.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate de cobalt, la calcination génère la formation d'une phase de silicate de cobalt en forte interaction avec le support et peu réductible. La formation du silicate lors du traitement thermique a été attribuée au caractère exothermique de la décomposition du précurseur acétate de cobalt. La quantité de silicate formée peut être diminuée de façon significative au profit de la phase Co_3O_4 en abaissant la température de calcination. En effet la présence d'une phase Co_3O_4 minoritaire est seulement détectée pour une température de 170°C .

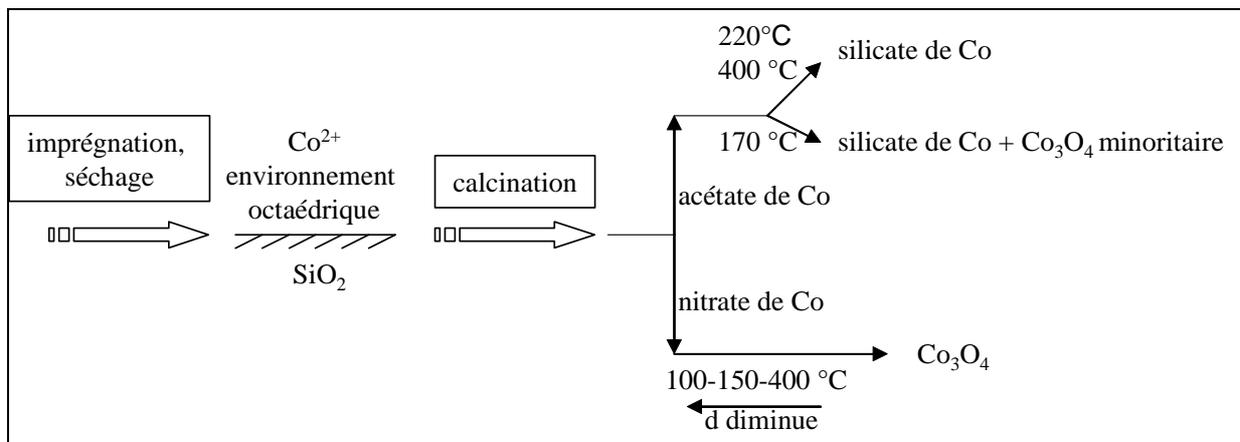


figure 17 : Récapitulatif des différentes phases de cobalt oxydes présentes dans les catalyseurs monométalliques

\Rightarrow *Etude des catalyseurs réduits* :

La réduction des catalyseurs préparés à partir de nitrate de cobalt conduit à un taux de réduction d'environ 60-65% dans le cas des catalyseurs N150 et N400, pour lesquels les tailles des cristallites Co_3O_4 sont importantes (tableau 8). Le catalyseur N100 présente un taux

de réduction plus faible du fait de la décomposition incomplète du précurseur et de la faible taille des cristallites de Co_3O_4 (non mesurable par DRX). Dans le cas des catalyseurs préparés à partir d'acétate de cobalt, les taux de réduction demeurent faibles. Plus la phase Co_3O_4 est favorisée au dépend de la phase silicate de cobalt (cas de Ac170), plus la réduction est importante et plus le taux de cobalt métallique est élevé.

Le nombre relatif de sites de cobalt métallique de surface dans les catalyseurs réduits a été mesuré par chimisorption du propène (cf b). Il est toujours plus important pour les catalyseurs à base de nitrate que pour les catalyseurs à base d'acétate, en accord avec leur plus grand taux de réduction. Par ailleurs la concentration de sites de cobalt métallique est plus grande pour N150 comparé à N100 et N400. Or le nombre de sites de cobalt métallique dépend à la fois de la dispersion du cobalt et de sa réductibilité. Ainsi la plus grande concentration de sites de cobalt métallique dans le catalyseur N150 peut être attribuée à la combinaison d'une grande dispersion et d'une bonne réductibilité du cobalt.

Catalyseur	D moyen Co_3O_4 (Å)	% Co^0 dans les cat. réd.	propène chimisorbé ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Conv. (%)	Vitesse de réaction (10^{-4} s^{-1})	α
N100	-	20	17,4	8	3,3	0,76
N150	123	60	26,1	9	3,7	0,74
N400	200	65	22,1	7	2,9	0,73
Ac170	-	26	12,9	2	0,7	0,78
Ac220	-	-	7,5	< 1	< 0,02	0,85
Ac400	-	11	1,2	< 1	< 0,02	0,80

tableau 8 : Caractéristiques des catalyseurs monométalliques

conditions des tests : $T = 190^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{VVH} = 1800 \text{ h}^{-1}$, 24h de réaction, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

*Vitesse de la réaction exprimée en moles de CO transformées
par mole de cobalt présent dans le catalyseur et par seconde*

Les résultats des tests catalytiques montrent que contrairement aux catalyseurs à base de nitrate de cobalt où la conversion est voisine de 7 %, les catalyseurs à base d'acétate de cobalt sont très peu actifs (conversion < 2%). Cependant une diminution de la température de calcination permet d'augmenter l'activité. Le facteur de probabilité de croissance de chaîne α augmente lorsque la température de calcination diminue. Pour Ac170 la comparaison n'est pas possible car l'activité est nettement supérieure comparée à celle d'Ac220 et Ac400.

Pour les différents catalyseurs, une bonne corrélation est observée entre la vitesse de réaction et le nombre de sites de cobalt métallique mesuré par chimisorption du propène.

⇒ **Discussion et conclusion :**

Nos résultats montrent que le type de précurseur utilisé et les conditions de prétraitement influencent fortement la nature des espèces de cobalt supportées et les performances catalytiques des solides obtenus. Les espèces de cobalt après calcination peuvent se trouver principalement soit sous la forme de cristallites de Co_3O_4 soit sous la forme d'une phase amorphe de silicate de cobalt, obtenue par réaction des ions Co^{2+} avec la silice. Cette dernière n'est pas réductible dans les conditions de prétraitement requises pour la réaction Fischer-Tropsch, ce qui entraîne dans ce cas une perte d'espèces de cobalt disponibles pour la réaction.

Lorsque l'on utilise le nitrate de cobalt, la calcination conduit à la formation de cristallites de Co_3O_4 , la présence de silicate de cobalt n'étant pas détectée. Au contraire, dans les catalyseurs à base d'acétate de cobalt, la phase silicate de cobalt est la phase majoritaire quelle que soit la température de calcination utilisée. Van Steen et coll. ont attribué cette concentration importante de silicate de cobalt, présente dans les catalyseurs préparés à partir d'acétate de cobalt, à un pH plus grand de la solution d'imprégnation (~ 6-7) [79] qui serait responsable de la dissociation partielle des liaisons Si-O du support. Ming et coll. ont également montré que le pH de la solution d'imprégnation influence la nature de l'interaction se produisant entre le cobalt et la silice [80]. Le point à charge nulle de la silice se situe à un pH compris entre 2 et 3,5. En dessous de ce pH, la surface de la silice est chargée positivement entraînant une répulsion des ions cobalt Co^{2+} , ce qui a pour conséquence de diminuer la dispersion du cobalt. Au dessus du point isoélectrique, les interactions électrostatiques cobalt-silice sont favorisées, ce qui permet une meilleure dispersion du métal. A $\text{pH} > 5$, le gel de silice se dissolvant partiellement, on observe la substitution directe d'ions Si^{2+} présents à la surface du support par des ions Co^{2+} . Il y aura alors une formation accrue de phase silicate de cobalt. Cependant dans notre étude nous n'avons pas observé la formation de silicate de cobalt juste après imprégnation mais uniquement après calcination. Ainsi, il semble que l'afflux thermique de l'étape de calcination soit la cause principale de la formation de silicate de cobalt. En effet en diminuant la température de calcination, on diminue la quantité de silicate de cobalt par un meilleur contrôle des flux de chaleur. Nos travaux montrent ainsi que l'endothermicité de la réaction de décomposition du nitrate de cobalt favorise la

formation des cristallites de Co_3O_4 alors que l'exothermicité de la décomposition de l'acétate de cobalt conduit à la formation de la phase silicate de cobalt.

Le nombre de sites de cobalt métallique est fonction à la fois de la réduction et de la dispersion du cobalt. Un catalyseur combinant une grande dispersion de cobalt et une bonne réductibilité aurait un nombre maximum de sites de cobalt actifs. Les mesures par chimisorption du propène ont confirmé cette idée. En effet le catalyseur à base de nitrate de cobalt calciné à 150°C est celui qui possède le plus grand nombre de sites actifs et qui présente la meilleure activité pour la réaction. Une calcination à 400°C diminue trop fortement la dispersion tandis qu'une calcination à température de 100°C conduit à la formation de trop petites particules de Co_3O_4 non réductibles. Les catalyseurs monométalliques à base d'acétate de cobalt par la présence majoritaire de silicate de cobalt ne permettent pas d'obtenir une bonne activité catalytique.

d) Effet de l'ajout d'un promoteur :

⇒ Les étapes de la préparation :

Les catalyseurs sont préparés par une coimprégnation du support à l'aide d'une solution contenant le précurseur de cobalt et le promoteur choisi à savoir, soit une solution de ruthénium nitrate nitrosyle soit une solution d'acide perrhénique. Les solides sont préparés de manière à obtenir une teneur en masse de 10% de cobalt sur le support et de l'ordre de 0,1–0,4 % pour le promoteur. Après séchage les solides sont calcinés aux mêmes températures que les catalyseurs monométalliques.

⇒ Etat du catalyseur à l'état oxyde :

Les caractérisations ont permis de montrer que le cobalt déposé sur la silice quel que soit le précurseur et le promoteur (Ru ou Re) utilisés garde majoritairement un degré d'oxydation +II dans un environnement octaédrique après séchage.

Comme dans le cas des catalyseurs monométalliques, différentes méthodes de caractérisations ont permis de mettre en évidence une nature différente des espèces de cobalt

après calcination selon le précurseur utilisé. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure 18.

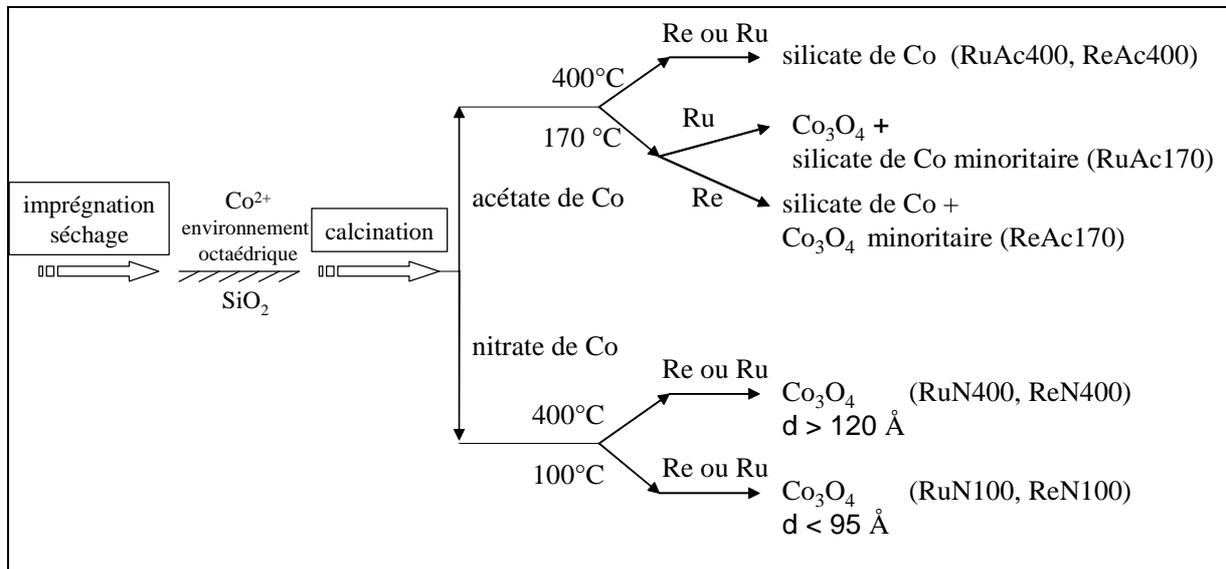


figure 18 : Récapitulatif des différentes phases de cobalt oxydes présentes dans les catalyseurs bimétalliques

Après calcination pour les catalyseurs préparés à base de ruthénium, on observe une perte du promoteur sous forme de sous-oxydes de ruthénium volatils [81], ce qui n'est pas observé dans le cas du rhénium.

Comme dans le cas des catalyseurs monométalliques, la phase Co_3O_4 est majoritaire pour les catalyseurs promus à base de nitrate de cobalt. Seule la taille des cristallites varie selon la température: un abaissement de la température de calcination permet d'obtenir des particules de cobalt oxydes plus dispersées. Cependant la promotion induit des différences au niveau de la nature des phases oxydes et de la taille des particules d'oxydes de cobalt. En effet, à 100°C la décomposition du précurseur bien qu'incomplète est plus avancée que dans le cas des catalyseurs non promus. Ainsi l'emploi d'un promoteur permet d'avoir une décomposition plus grande après une calcination douce à 100°C . Elle permet de plus de synthétiser de plus petites particules d'oxydes après calcination à 400°C . Les tailles des particules obtenues sont de l'ordre de $120\text{-}130 \text{ \AA}$ pour les catalyseurs RuN400 et ReN400 comparé à 200 \AA pour le catalyseur monométallique N400. L'ajout de promoteur augmente donc la dispersion.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate de cobalt pour une calcination à 400°C on observe uniquement une phase de silicate de cobalt. Comme dans le cas des catalyseurs monométalliques, en abaissant la température de calcination à 170°C, une phase de Co₃O₄ apparaît pour les deux promoteurs utilisés. Cependant alors que cette phase reste minoritaire dans le cas du catalyseur ReAc170, elle devient majoritaire dans le cas d'une promotion du cobalt par le ruthénium.

⇒ *Etude des catalyseurs réduits* :

Le taux de réduction du cobalt dépend des précurseurs, de la promotion avec Ru et Re et de la température de calcination. Les catalyseurs à base de nitrate restent généralement plus réduits que ceux à base d'acétate de cobalt (tableau 9) comme dans le cas des catalyseurs monométalliques.

Catalyseur	% Co	% Ru ou Re	D moyen Co ₃ O ₄ (Å)	% Co ⁰ dans les cat. réd.	propène chimisorbé (μmol.g ⁻¹)	Conv. (%)	Vitesse de réaction (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	α
RuN100	6,5	0,11	< 100	31	60,0	14	8,6	0,75
RuN400	8,2	0,04	122	54	50,1	12	6,1	0,82
ReN100	7,0	0,20	< 100	24	37,6	12	6,8	0,80
ReN400	8,1	0,16	131	45	35,0	8	4,1	0,77
RuAc170	7,4	0,14	-	31	49,6	7	4,0	0,73
RuAc400	7,7	0,02	-	17	5,3	2	1,0	0,65
ReAc170	8,6	0,37	-	20	25,0	3	1,6	0,66
ReAc400	7,9	0,43	-	14	14,2	4	2,3	0,64

tableau 9 : Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques

conditions des tests : T = 190°C, P = 1 atm, VVH = 1800 h⁻¹, 24h de réaction, H₂/CO = 2

*Vitesse de la réaction exprimée en moles de CO transformées
par mole de cobalt présent dans le catalyseur et par seconde*

Pour les catalyseurs à base d'acétate de cobalt, promus ou non promus, un abaissement de la température de calcination permet d'augmenter le taux de réduction en diminuant la proportion de silicate de cobalt au profit de la phase Co₃O₄. De plus pour ces catalyseurs,

l'addition de rhénium et encore plus celle de ruthénium augmentent le taux de réduction du cobalt.

Pour les catalyseurs promus à base de nitrate de cobalt, un abaissement de la température de calcination diminue le taux de réduction du cobalt car les cristallites Co_3O_4 sont plus petites donc plus difficiles à réduire. L'effet de la promotion sur la réductibilité du cobalt est plus prononcé avec le ruthénium pour une calcination à basse température. A 400°C le faible effet du ruthénium est dû à sa perte sous forme d'oxydes volatils au cours de la calcination.

Le nombre de sites actifs a été quantifié par chimisorption du propène. D'après les quantités de propène adsorbées, les catalyseurs bimétalliques présentent plus de sites actifs métalliques que les catalyseurs monométalliques. D'autre part ce sont les catalyseurs à base de ruthénium qui présentent la plus grande concentration relative de sites métalliques, le catalyseur RuN100 possédant le plus de sites actifs. Ceci s'explique à la fois par une décomposition quasi-totale du précurseur après calcination à 100°C , conduisant à la formation de particules Co_3O_4 assez dispersées, sans phase silicate de cobalt identifiable, mais aussi au maintien du promoteur (ruthénium) qui est peu sublimé à cette température de calcination. Ce catalyseur promu adsorbe une quantité de propène quatre fois plus importante que le catalyseur monométallique N100. L'augmentation du nombre de moles de propène adsorbées grâce à la promotion par Ru et Re couplée à une calcination douce est significative mettant en avant une quantité d'atomes Co^0 plus importante pour convertir le gaz de synthèse.

L'addition de Ru ou Re permet ainsi d'augmenter la vitesse de réaction en augmentant le nombre de sites de cobalt métallique accessibles (tableau 9). L'effet est plus marqué avec l'acétate de cobalt. Cependant il est à noter que dans le cas des catalyseurs RuAc170 et ReAc170, on s'attendait à obtenir une vitesse de réaction plus grande que celle observée, compte tenu de la quantité de propène chimisorbée. Une possible oxydation des petites particules de Co^0 lors de la réaction pourrait expliquer ce phénomène. Ainsi globalement on observe une amélioration des performances catalytiques par rapport aux catalyseurs monométalliques, l'ajout de promoteur permettant d'augmenter le nombre de sites actifs.

⇒ **Discussion et conclusion** :

Nous avons vu que l'ajout de promoteur augmente la dispersion sur les catalyseurs calcinés préparés à partir de nitrate de cobalt. Les tailles moyennes des cristallites de Co_3O_4

sont décroissantes selon l'ordre suivant : N400 > ReN400, RuN400 > RuN100, ReN100. Il a déjà été mentionné cet effet du rhénium dans la littérature, à savoir une augmentation de la dispersion en évitant l'agglomération des particules d'oxydes de cobalt en formation durant l'étape de calcination [82]. Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate, la promotion par le ruthénium permet d'obtenir une phase Co_3O_4 majoritaire par rapport à la phase silicate de cobalt lors d'une calcination douce à 170°C. En effet, des études ATG-DSC montrent que la décomposition de l'acétate de cobalt se produit à plus basse température (dès 130-150°C) lorsque le cobalt est promu avec du ruthénium. En se décomposant à plus faible température, le précurseur de cobalt en interaction avec la surface de la silice aurait plus de prédisposition pour se transformer lentement en petites particules de Co_3O_4 au détriment de la phase silicate de cobalt. Ainsi, l'action du ruthénium pendant la décomposition de l'acétate de cobalt couplée à la faible température de calcination favoriserait alors la formation de Co_3O_4 . Cet effet n'a pas été observé avec le rhénium.

Les mesures magnétiques permettent de suivre l'apparition de la phase métallique Co^0 sous hydrogène pur en fonction de la température. L'ajout de promoteur permet d'abaisser de façon significative la température de réduction : le catalyseur N400 non promu laisse apparaître une phase Co^0 à plus haute température (270 °C) que les catalyseurs promus. Les particules métalliques apparaissent vers 178 °C pour le catalyseur RuN100 contre 200°C pour les catalyseurs RuN400 et ReN100 et 250°C pour ReN400. Le ruthénium semble donc favoriser la formation de cobalt métallique à plus basse température dans le processus de réduction. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques à base d'acétate de cobalt, des effets similaires sont observés. Le catalyseur RuAc170 avec une apparition de la phase métallique vers 185°C se distingue de façon significative des catalyseurs RuAc400, ReAc400 et ReAc170 pour lesquels l'apparition de la phase métallique ne survient qu'à partir de 340-350°C. Ainsi l'apparition du cobalt métallique se produisant à plus basse température dans le cas des catalyseurs promus, une concentration plus importante de la phase cobalt métallique est obtenue durant la réduction des catalyseurs promus. Un effet important de la promotion sur la réductibilité du cobalt est observé en particulier pour les catalyseurs préparés à partir d'acétate de cobalt et promus avec le ruthénium mais aussi pour les catalyseurs préparés à partir du nitrate de cobalt et calcinés à basse température. Après calcination à plus haute température, l'effet du ruthénium sur la réductibilité du cobalt est plus faible, probablement à cause de la perte du ruthénium par sublimation.

Ainsi, afin de déterminer dans quelle étape de la réduction (transformation de Co_3O_4 en CoO puis de CoO en Co^0) l'action du promoteur est la plus significative, des études in situ par spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) ont été réalisées. Cette étude a été menée à partir des catalyseurs séchés en suivant la fabrication du catalyseur au cours de la calcination et de la réduction pour les trois solides : RuN, RuAc et ReAc. Dans le cas du catalyseur RuN, le nitrate de cobalt déposé se transforme en Co_3O_4 puis est complètement réduit en Co^0 après réduction à 400°C . Pour les catalyseurs ReAc et RuAc, en début de réduction on observe les mêmes phases Co_3O_4 et silicate de cobalt. Les différences de comportement entre les deux échantillons apparaissent pendant la réduction. En effet, dans le cas de RuAc, on observe un mélange d'une phase de silicate de cobalt et de CoO après réduction à 200°C , alors que dans le cas de ReAc la phase CoO n'est pas présente. On observe encore la phase Co_3O_4 non réduite. L'apparition de CoO semble donc intervenir à plus basse température dans le cas d'une promotion par Ru, le rhénium n'interviendrait qu'à température supérieure. Ces résultats sont en accord avec de récents travaux [83-84] qui ont montré que l'addition de ruthénium en tant que promoteur diminuerait la température de réduction de façon significative en agissant sur la première étape de réduction (Co_3O_4 en CoO), le rhénium favorisant plutôt la seconde étape (CoO en Co^0). L'action tardive du rhénium s'expliquerait par une température de réduction plus importante (supérieure à 350°C) par rapport à celle du ruthénium.

Les mesures catalytiques montrent que la promotion permet globalement une amélioration des performances par rapport aux catalyseurs monométalliques. La vitesse de réaction semble proportionnelle au nombre de sites actifs, conformément à la littérature [41, 82]. Néanmoins, la relation entre le nombre de sites actifs mesurés et la vitesse de réaction ne semble pas confirmée pour les catalyseurs présentant de très petites particules métalliques. En effet, dans le cas des catalyseurs promus à base d'acétate de cobalt, la vitesse de la réaction semble inférieure à celle attendue, compte tenu de la quantité importante de propène chimisorbé. Ceci pourrait être attribué à une réoxydation partielle des petites particules métalliques au cours de la réaction.

e) Effet de l'ajout de saccharose dans la solution d'imprégnation :

⇒ Les étapes de la préparation :

Dans les brevets récents [64-66], il est mentionné l'ajout de molécules organiques telles que le sorbitol et le saccharose lors de la préparation de catalyseurs à base de nitrate de cobalt et d'acide perrhénique, l'intérêt de cet ajout étant une augmentation de la dispersion du cobalt. Nous avons choisi d'étudier l'effet de l'ajout de saccharose dans les solutions d'imprégnation utilisées pour les catalyseurs bimétalliques. Le rapport $n_{Co}/n_{saccharose}$ a été choisi égal à 10. Les catalyseurs synthétisés sont XNS100, XNS400, XAcS170 et XAcS400 avec X = Ru ou Re, S désignant le saccharose.

⇒ Etat du catalyseur à l'état oxyde :

Après imprégnation et séchage des solides, les espèces de cobalt oxydes sont les mêmes que celles observées dans le cas des catalyseurs mono et bimétalliques : le cobalt garde majoritairement un degré d'oxydation +II dans un environnement octaédrique.

En revanche, les résultats ont montré que le saccharose joue un rôle dans la décomposition du précurseur de cobalt. Les températures de décomposition du précurseur de cobalt sont supérieures à celles observées pour les catalyseurs mono et bimétalliques. Si la température de calcination est inférieure à la température nécessaire à la dégradation du saccharose, il n'y a pas décomposition du précurseur de cobalt. Ainsi, à 100°C, le saccharose n'est pas décomposé et il bloque la décomposition du précurseur de cobalt (RuNS100 et ReNS100). L'hypothèse d'une complexation des Co^{II} par le saccharose est avancée. Dans le cas des catalyseurs RuNS400 et ReNS400, on observe la phase Co_3O_4 comme dans le cas des catalyseurs bimétalliques mais les diamètres des cristallites sont plus faibles ($< 60 \text{ \AA}$) conduisant à une meilleure dispersion de la phase oxyde.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate, pour une température de calcination de 400°C, la seule phase observée est du silicate de cobalt, alors que pour une température de calcination de 170°C, une phase de Co_3O_4 apparaît comme dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

D'autre part l'ajout de saccharose permet d'éviter la perte du ruthénium observée dans le cas des catalyseurs bimétalliques à 400°C.

⇒ *Etude des catalyseurs réduits* :

Nous avons vu que dans les catalyseurs promus à base de nitrate de cobalt calcinés à 100°C, le précurseur n'est pas décomposé. Dans les catalyseurs promus à base d'acétate de cobalt calcinés à 400°C, la seule phase présente est le silicate de cobalt non réductible. Ainsi seuls les catalyseurs susceptibles de présenter une bonne activité catalytique (RuNS400, ReNS400, RuAcS170 et ReAcS170) ont été étudiés après réduction et testés en réaction Fischer-Tropsch.

Après réduction, les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 sont les plus réduits car ils combinent le plus de phase Co_3O_4 . Les catalyseurs RuAcS400 et ReAcS400 présentent le taux de réduction le plus faible. Les valeurs de taux de réduction obtenues pour les catalyseurs préparés à base de saccharose sont semblables à ceux des catalyseurs bimétalliques. Nous avons vu que l'addition de saccharose conduit à une grande dispersion des particules d'oxydes de cobalt sur les catalyseurs calcinés. La réduction étant plus facile pour les grandes particules que pour les petites, on s'attendrait donc à avoir une diminution de la réductibilité dans le cas des catalyseurs préparés à base de saccharose. Or nos résultats montrent que la réductibilité des catalyseurs ne diminue pas quand on ajoute du saccharose dans la solution d'imprégnation. Ceci peut être attribué au maintien du promoteur même pour une température de calcination de 400°C. Ainsi pour les catalyseurs préparés à base de saccharose, on observe un nombre de sites de Co^0 plus grand, dû à l'amélioration de la dispersion et au maintien de la réductibilité (figure 19). Les mesures magnétiques montrent que les particules de cobalt sont superparamagnétiques avec un diamètre moyen de 40 à 60 Å (RuNS400 et ReNS400).

L'ajout de saccharose permet d'obtenir un gain d'activité. Cependant la corrélation entre le nombre de sites actifs mesuré par chimisorption du propène et la vitesse de réaction n'est pas aussi linéaire que pour les catalyseurs mono et bimétalliques (figure 19).

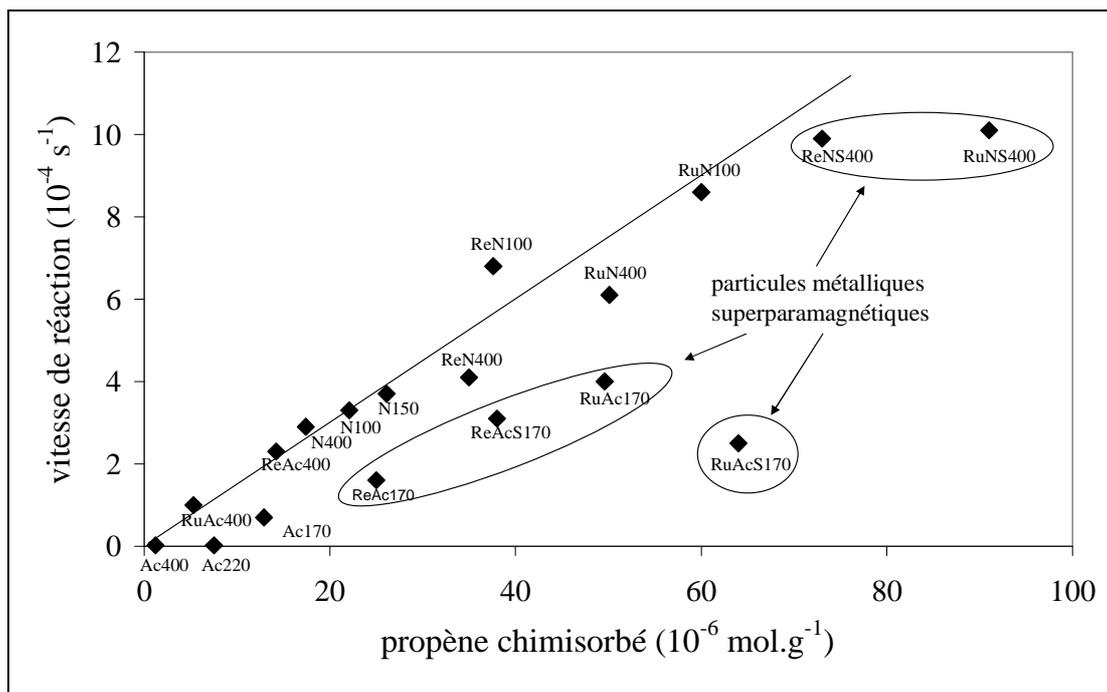


figure 19 : Relation entre vitesse de réaction et quantité de propène chimisorbé pour les différents catalyseurs étudiés

conditions des tests : $T = 190^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{VVH} = 1800 \text{ h}^{-1}$, 24h de réaction, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

⇒ **Discussion et conclusion** :

Les résultats ont montré que la décomposition du précurseur de cobalt se produit à plus haute température lorsque du saccharose est ajouté dans la solution d'imprégnation, ce qui suggère vraisemblablement la présence de complexes de cobalt. Ainsi si la température de calcination est trop faible, le précurseur de cobalt ne se décompose pas. En effet en milieu acide, le saccharose s'hydrolyse en fructose et glucose puis en acide saccharique. Par les groupements -OH et -COOH, cet acide peut complexer les ions Co^{+II} et polymériser avec une ou plusieurs molécules de saccharide. La formation de chaînes polymérisées pourrait assurer une bonne dispersion du cation complexé, ce qui peut conduire alors à avoir une bonne dispersion sur les catalyseurs calcinés, le complexant étant détruit lors de la calcination. En effet nos résultats ont montré que l'addition de saccharose augmente la dispersion du cobalt dans les catalyseurs calcinés par rapport aux catalyseurs mono et bimétalliques, tout en maintenant un taux de réduction comparable. Cette observation est en accord avec les travaux de Mauldin et al. [64] qui montrent que, sur un catalyseur à base de cobalt supporté sur titane, l'imprégnation avec des solutions contenant du saccharose permet d'augmenter la dispersion

du cobalt sans diminuer la réduction. Ceci représente un avantage certain car sans ajout de complexant, une augmentation de la dispersion entraîne généralement une diminution de la réduction, les plus petites particules étant plus difficiles à réduire. Ainsi on s'attend à obtenir un nombre de sites actifs plus important dans le cas des catalyseurs préparés avec un ajout de saccharose, ce qui est effectivement observé par la grande quantité de propène adsorbé. Cette forte augmentation du nombre de sites actifs est aussi due au maintien du promoteur lors de la calcination même à 400°C, ce qui n'était pas obtenu dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate, la présence du saccharose permet de diminuer la phase silicate de cobalt par rapport aux catalyseurs bimétalliques. La décomposition de l'acétate de cobalt est rapide et fortement exothermique. La décomposition des complexes de cobalt formés avec le saccharose procède elle en différentes étapes dans une gamme de température plus large (403-495 K), ce qui permet de mieux dissiper la chaleur, ce qui pourrait expliquer la formation plus faible de silicate de cobalt.

Nous avons vu que même si l'ajout de saccharose permet d'obtenir un gain d'activité, le nombre important de sites actifs mesurés par chimisorption du propène laissait présager une réactivité encore plus importante que celle obtenue. Dans le cas de ces catalyseurs la vitesse de réaction en fonction de la quantité de propène chimisorbé n'est pas aussi linéaire que pour les catalyseurs mono et bimétalliques. Iglesia et al. ont montré que la vitesse de réaction augmente linéairement en fonction de la dispersion de la phase active, ceci pour des tailles de particules de cobalt métalliques supérieures à 100 Å [41-82]. Dans cette étude les particules de cobalt métalliques sont plus petites. Ainsi au cours du test catalytique, une diminution de la dispersion pourrait avoir lieu soit par frittage de ces petites cristallites, soit par leur réoxydation par les produits de réaction.

f) Conclusion du IV.3.4.d. :

Ainsi nos recherches ont montré que la nature des espèces de cobalt dans les catalyseurs supportés sur silice dépend fortement du précurseur et du prétraitement utilisés. Quelle que soit la nature du précurseur (acétate ou nitrate de cobalt), la décomposition à basse température permet d'obtenir des catalyseurs beaucoup plus actifs et sélectifs en hydrocarbures lourds. Dans le cas de l'acétate de cobalt, la décomposition à basse température (170°C) réduit considérablement la formation de silicate de cobalt amorphe, ce qui améliore

la réductibilité du cobalt et augmente l'activité catalytique d'un facteur 10. Dans le cas du nitrate de cobalt, la décomposition à basse température (150°C) améliore la dispersion des cristallites Co_3O_4 tout en maintenant une bonne réduction. Elle favorise ainsi une densité plus élevée de sites actifs. Ces catalyseurs obtenus via la décomposition à basse température présentent une probabilité de propagation de chaînes sensiblement plus élevée et par conséquent de plus hautes sélectivités en hydrocarbures lourds.

L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter la dispersion du cobalt sur les catalyseurs calcinés préparés à partir de nitrate de cobalt. Les mesures catalytiques montrent que la promotion permet globalement une amélioration des performances par rapport aux catalyseurs monométalliques par une augmentation des sites actifs mesurés par chimisorption du propène. L'ajout de saccharose permet également d'augmenter la dispersion, tout en maintenant une réduction élevée de la phase d'oxyde de cobalt. Cependant pour les catalyseurs présentant de petites particules métalliques (taille inférieure à 6 nm) la vitesse de réaction ne semble plus proportionnelle au nombre de sites actifs. La vitesse de la réaction semble inférieure à celle attendue, compte tenu de la quantité importante de propène chimisorbé. Ceci pourrait être attribué à une réoxydation partielle des petites particules métalliques au cours de la réaction. L'addition de saccharose affecte le mécanisme de décomposition du précurseur de cobalt et ainsi la genèse des particules d'oxyde de cobalt dans les catalyseurs supportés.

Nos études ont montré qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle le gain en terme de dispersion de la phase de cobalt ne s'accompagne plus d'un gain en terme d'activité.

Suite à ces travaux, une thèse CIFFRE a été démarrée avec la société IFP pour poursuivre dans cette voie et aboutir à une compréhension plus approfondie des processus intervenant dans le cas de l'utilisation de différents complexants.

***Publications : P14, P18, P19, P21, P24 ; Communications orales : C6, C8, C9, C15, C16 ;
Communications par affiche : A8, A11, A12***

IV.3.5. Activités complémentaires dans le cadre de la réaction

Fischer-Tropsch :

IV.3.5.a. Participation à la conception et au démarrage de deux nouveaux réacteurs : un réacteur de type slurry et un réacteur à lit fixe :

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction fortement exothermique et l'efficacité de cette synthèse peut être améliorée par un meilleur contrôle de la température. Les technologies actuelles reposent sur l'utilisation de réacteurs multitubulaires à lit fixe, de réacteurs slurry de type colonne à bulles, ainsi que de réacteurs à lit fluidisé. Dans son état stationnaire, la productivité de n'importe quel réacteur Fischer-Tropsch est limitée par le bilan thermique. La quantité de chaleur générée par la réaction au sein du lit catalytique devrait être égale à la quantité de chaleur pouvant être éliminée par les flux sortants et les échangeurs thermiques. Si la température de la réaction devient excessive, la sélectivité en hydrocarbures lourds diminue et des quantités importantes de méthane et de dioxyde de carbone sont produites. Une montée de température importante dans le réacteur peut aussi provoquer la désactivation du catalyseur et l'emballement thermique. La synthèse en milieu triphasique permet un meilleur contrôle de la température et donc d'améliorer de façon significative le rendement en hydrocarbures. La taille des grains (50 microns) et l'agitation du slurry évitent les limitations par le transfert de matière. Ce type de réacteur assure une bonne homogénéisation des concentrations et de la température.

Avec A. Khodakov, je me suis donc lancée en 2002 dans la conception et la mise en route d'un nouveau réacteur de type slurry au laboratoire. La photographie du montage est présentée figure 20. Le dispositif expérimental comporte un système d'alimentation en gaz, un réacteur (cuve parfaitement agitée), des condenseurs de prélèvements (un condenseur chaud maintenu à 130°C suivi d'un condenseur froid maintenu à 10°C) et enfin une chaîne analytique. Les effluents gazeux sont analysés en ligne par injection directe sur un chromatographe. Les produits liquides recueillis dans les condenseurs sont ensuite analysés d'après les méthodes décrites en annexe 1, de la même manière que les produits issus du réacteur à lit fixe. La méthode d'analyse des cires est présentée au paragraphe suivant.



figure 20 : Réacteur- micropilote slurry.

Caractéristiques : charge catalytique = 10-30 g, pression maximale = 50 bar, Tmax = 400°C

Des études ont alors pu être entreprises dans le cadre de la thèse de J. Anfray menée sous forme d'un contrat CIFRE réalisé entre le laboratoire de Lille, le LGPC à Lyon et la société Air Liquide et dans le cadre du stage post-doctoral de P. Fongarland. Les études ont d'abord porté sur l'acquisition de résultats cinétiques expérimentaux obtenus avec un catalyseur commercial de type $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Un modèle cinétique a alors pu être développé.

J. Anfray a également proposé une modélisation de la cuve agitée.

D'autre part, un nouveau réacteur à lit fixe pouvant fonctionner sous pression a été conçu et démarré dans le cadre d'un financement de thèse CIFRE. La taille du réacteur a été élargie par rapport aux réacteurs utilisés dans les travaux précédents, de manière à augmenter la quantité de catalyseur pouvant y être introduite. D'autres modifications, présentées en annexe 1, ont également été réalisées.

IV.3.5.b. Mise au point d'une méthode analytique pour les hydrocarbures lourds :

Lors de la réaction à haute pression, des hydrocarbures plus lourds sont formés et recueillis dans le condenseur chaud en réacteur à lit fixe ou de type slurry. L'analyse des cires (> C30) notamment pose de nombreux problèmes. En effet, il fallait trouver le meilleur solvant permettant une bonne dissolution des cires solides récupérées mais aussi une bonne analyse par chromatographie. J'ai alors pris contact avec le centre de recherches de l'IFP à Solaize où de telles analyses avaient été mises au point et optimisées. Cela m'a permis d'acquérir des compétences dans ce domaine et de pouvoir les appliquer à nos analyses (cf annexe 1). Il s'est avéré que CS₂ est le seul solvant permettant une dissolution complète et homogène des cires. Ce solvant permet de réaliser des analyses reproductibles en injection chromatographie en mode on-colonne et d'analyser des hydrocarbures jusqu'à 75 atomes de carbone. Le mode split-splitless ne permet pas une bonne reproductibilité des analyses.

V. BILAN ET PERSPECTIVES :

V.1. BILAN DES TRAVAUX ANTERIEURS :

Mes travaux de recherche précédemment décrits avaient pour but l'optimisation de la synthèse de catalyseurs conventionnels ainsi que la recherche de nouvelles formulations, pour leur utilisation dans le domaine de l'environnement et plus précisément pour la synthèse de carburants propres. Cette recherche est rendue nécessaire par les contraintes environnementales de plus en plus strictes concernant le rejet de composés polluants dans l'atmosphère. L'obtention de carburants propres est notamment possible, soit en traitant les carburants issus du pétrole par une étape d'hydrodésulfuration de façon à réduire leurs teneurs en soufre, soit en produisant un carburant, directement propre (sans soufre ni aromatique), à partir du méthane par le procédé G.T.L. Mon travail a été centré autour de ces deux axes. En outre, j'ai également étudié la production d'alcools par la réaction Fischer-Tropsch, deuxième étape du procédé G.T.L., dans le cadre de la reformulation des essences. En effet la substitution des aromatiques par des alcools permettrait de faire face au problème de pollution tout en maintenant un bon indice d'octane du carburant.

Les principaux résultats obtenus au cours de ces études sont reportés ci-après :

➤ Hydrodésulfuration :

La mise au point de synthèses innovantes à partir d'hétéropolyanions (cf IV.2.) a conduit à l'obtention de catalyseurs plus actifs en hydrodésulfuration que les catalyseurs conventionnels. En effet l'utilisation de ces composés a permis le maintien d'une interaction forte entre le promoteur Co et l'entité molybdénique durant toutes les étapes de la préparation du précurseur oxyde, favorisant ainsi la localisation préférentielle des atomes de cobalt en périphérie des cristallites de MoS₂.

➤ Procédé G.T.L. :

- Dans le cadre de la réaction combinée associant le reformage du méthane par CO₂ et la réaction d'oxydation partielle, les pérovskites sont apparues comme une bonne alternative aux catalyseurs habituellement utilisés (métaux déposés sur un support oxyde) (cf IV.3.2.c.). Une substitution partielle du ruthénium par du nickel dans la structure de LaRuO₃ a

notamment permis d'obtenir, après réduction sous hydrogène pur à 700°C, des particules métalliques Ru⁰ et Ni⁰ bien dispersées sur un support stable de La₂O₃ et de limiter la formation de coke à la surface du catalyseur.

- Dans le cadre de la production d'alcools lourds à partir du mélange (CO, H₂), une voie de synthèse originale a consisté à modifier les propriétés du ruthénium, qui est connu pour sa capacité à favoriser la croissance de chaîne des alcanes, par des effets de supports, afin d'orienter la réaction vers la formation d'alcools lourds. En effet, la démarche classique était plutôt d'employer un catalyseur de synthèse du méthanol (Cu, Zn ou Cr) et d'y introduire un autre métal (Co, Fe, Ru), connu pour ses capacités à produire des hydrocarbures linéaires à longues chaînes. Nous avons ainsi étudiés des catalyseurs à base de ruthénium déposé sur WO₃, MoO₃, ZrO₂ et TiO₂. Notre étude a mis en évidence le lien existant entre le degré de réduction du support et la sélectivité en alcools, nous conduisant à proposer un modèle de réaction (cf IV.3.3.c.).

- Pour la synthèse de carburants par la réaction FT, nos recherches se sont focalisées sur les catalyseurs à base de cobalt déposé sur silice, le but étant d'optimiser le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. Pour cela deux voies de recherche ont été suivies : l'une centrée sur le support et l'autre sur un meilleur contrôle du dépôt et de la décomposition du précurseur de cobalt.

Le but de la première étude était de préparer des catalyseurs de type Co/SiO₂ à partir de silices mésoporeuses périodiques à distribution étroite de tailles de pores, espérant ainsi contrôler la taille des particules de cobalt. Nous avons pu établir un lien entre la taille de pores des supports et les performances catalytiques des solides en réaction Fischer-Tropsch. Nos recherches ont en effet montré que la taille des particules d'oxyde de cobalt, leur réductibilité, ainsi que le comportement catalytique des catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice pouvaient être contrôlés de façon efficace en faisant varier la taille des pores du support. La porosité du support représente ainsi un outil efficace qui permet de préparer des catalyseurs métalliques avec une dispersion contrôlée et d'améliorer de façon significative leurs performances catalytiques.

La deuxième étude a porté sur l'influence du type de précurseur de cobalt utilisé et des conditions de décomposition de ces précurseurs sur la genèse des particules de cobalt pour des catalyseurs à base de cobalt déposé sur une silice commerciale. Quelle que soit la nature du précurseur (acétate ou nitrate de cobalt), la décomposition à basse température a permis d'obtenir des catalyseurs beaucoup plus actifs et sélectifs en hydrocarbures lourds. La promotion du cobalt par le ruthénium et le rhénium a permis globalement une amélioration

des performances par rapport aux catalyseurs monométalliques par une augmentation des sites actifs. D'autre part, l'addition de saccharose dans la solution d'imprégnation affecte le mécanisme de décomposition du précurseur de cobalt et ainsi la genèse des particules d'oxyde de cobalt dans les catalyseurs supportés.

En marge de ces travaux principaux, des catalyseurs obtenus par imprégnation du précurseur (Co ou Ru) sur un matériau de type carbure (Mo_2C ou WC) ont également été étudiés. Il a été montré que des états de surface différents induisaient des différences en termes de performances catalytiques, en particulier WC nettoyé conduit à une meilleure dispersion du promoteur.

L'optimisation des divers catalyseurs a été possible par une étude détaillée de la nature des espèces présentes en solution et sur les solides, tout au long de leur synthèse. Elle a été menée à l'aide des techniques de caractérisations physico-chimiques usuelles telles que notamment la diffraction de rayons X (XRD), la spectroscopie de photoélectrons X (SPX), les réactions en programmation de température (TPR)...mais aussi à l'aide de techniques de caractérisations plus originales, mises au point au cours de ces études. Une technique de dosage des sites actifs par chimisorption du propène a ainsi été élaborée. Elle s'est avérée être un moyen efficace de caractériser les sites de cobalt métalliques dans les catalyseurs réduits supportés sur silice. D'autre part la spectroscopie par adsorption de rayons X étant une technique intéressante qui permet l'analyse de la structure locale d'un élément dans un échantillon, une cellule a été spécialement conçue et réalisée au laboratoire pour permettre l'étude de l'évolution des espèces de cobalt de différents catalyseurs au cours des étapes de calcination et de réduction, de façon "in situ". Les caractérisations physico-chimiques des solides menées à chaque étape de la préparation (imprégnation, solide séché, solide calciné, solide réduit) ont permis de déterminer la nature des espèces présentes sur le catalyseur. **Ainsi par une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors des différentes étapes, les propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont pu être reliées à leurs propriétés catalytiques.**

V.2. PERSPECTIVES :

Dans les années à venir, **nos travaux resteront principalement centrés sur la recherche de nouvelles formulations et l'élaboration de nouvelles méthodes de préparation de catalyseurs dans le thème de l'environnement. Notre souci constant demeurera de relier les états de surface et les propriétés catalytiques des solides synthétisés, par une étude approfondie de leurs caractérisations physico-chimiques.** Etant impliquée dans l'encadrement de deux nouvelles thèses CIFRE démarrées fin 2006 et dans un projet ANR récemment accepté, mes recherches concerneront d'abord l'élaboration de nouvelles méthodes de préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch pour la production d'alcane lourds. Cependant à moyen et long terme, une évolution vers une réaction catalytique autre que celle de Fischer-Tropsch reste possible.

V.2.1. Etudes en cours :

Une première étude consiste à essayer d'améliorer la réductibilité et la dispersion du cobalt pour les catalyseurs supportés sur alumine, notamment en introduisant un complexant lors de la préparation. Le but de ces travaux est aussi de pouvoir contrôler le nombre de sites actifs, la taille des particules de cobalt métalliques par une optimisation du dépôt des précurseurs de cobalt. Une seconde étude consiste à suivre les modifications de la structure des catalyseurs intervenant au cours de la mise en régime du catalyseur et dans les conditions réactionnelles. En effet, pour optimiser au mieux la synthèse des catalyseurs Fischer-Tropsch, des informations sont également nécessaires sur l'état du catalyseur au cours de la réaction.

V.2.1.a. Amélioration de la réductibilité et de la dispersion du cobalt :

Nous avons vu que la réaction se produit sur les sites métalliques des catalyseurs réduits, le nombre de sites métalliques dépendant principalement de la dispersion et de la réductibilité du cobalt. Nos travaux antérieurs ont montré que pour des catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice, la texture du support ainsi que les conditions de prétraitement thermique et la promotion avec des métaux nobles influent fortement sur le nombre de sites actifs, la vitesse de réaction et la sélectivité en hydrocarbures (cf IV.3.4.c et d.). L'étude récente que nous avons réalisée sur des catalyseurs à base de silice a montré par ailleurs que

l'introduction d'un produit organique tel que le saccharose dans la solution d'imprégnation contenant le précurseur de cobalt permettait d'obtenir des résultats prometteurs. En effet cet ajout a entraîné une augmentation importante de la dispersion et du nombre de sites actifs et par conséquent une augmentation de l'activité catalytique.

Cependant de nombreux points restent à éclaircir notamment sur le rôle exact du saccharose lors de l'imprégnation. Ainsi à court terme, en collaboration avec la société IFP, dans le cadre d'une thèse CIFRE, nous allons travailler sur l'élaboration de nouvelles méthodes de préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch. Des brevets récents reportent le gain d'activité obtenu par rapport à un catalyseur classique grâce à l'ajout de molécules organiques lors de la préparation [64-66]. L'utilisation de telles molécules permettrait d'obtenir une meilleure dispersion du cobalt. Cependant peu d'information sur le rôle exact de ces complexants est disponible dans la littérature et une meilleure compréhension de leur effet est donc indispensable. Leurs rôles peuvent être multiples. D'une part, les agents organiques pourraient, en interagissant avec le support, modifier ses propriétés de surface et ainsi engendrer des changements de répartition du cobalt à la surface du support pendant l'imprégnation. Il est connu qu'au cours de l'imprégnation, l'interaction entre les cations cobalt et le support dépend fortement de la charge de la surface et donc du point isoélectrique du support. L'utilisation de différents composés organiques pendant l'imprégnation pourrait donc permettre de contrôler la dispersion du cobalt, en agissant sur le point isoélectrique du support [64-66]. D'autre part, en interagissant avec les ions cobalt, les molécules organiques peuvent influencer la température de décomposition du précurseur de cobalt et ainsi modifier la nature des espèces présentes à la surface du catalyseur. On peut espérer par exemple diminuer la quantité de phase aluminates de cobalt, qui est inactive pour la réaction, par rapport à une préparation conventionnelle.

Ainsi cette étude nous permettra de progresser dans la compréhension de la genèse des phases actives des catalyseurs pour la réaction Fischer-Tropsch et de mettre au point de nouvelles méthodes de préparation de ces catalyseurs.

V.2.1.b. Etude de la modification de la structure des catalyseurs en conditions in situ :

Dans nos travaux précédents, les catalyseurs ont été caractérisés aux différentes étapes de leur synthèse et des différents traitements thermiques. Cependant pour pouvoir encore plus

progresser dans la compréhension des phénomènes, et pouvoir ainsi optimiser la synthèse des catalyseurs de Fischer-Tropsch, des informations seront également nécessaires sur l'état du catalyseur au cours de la réaction. En effet, au cours de la réaction et notamment pendant la phase de mise en régime du catalyseur, lorsque l'on introduit le gaz de synthèse au tout début de la réaction, des modifications considérables de la structure du catalyseur peuvent se produire. On peut alors avoir différents phénomènes tels que par exemple un changement de morphologie des particules de cobalt, une oxydation partielle de ces particules, la formation de phases silicate ou aluminate de cobalt (selon le support silice ou alumine utilisé), un frittage ou une redispersion du cobalt, un cokage du catalyseur, ou encore une modification de la répartition du cobalt dans un grain du catalyseur ou de la texture du catalyseur... Or le suivi de l'état du catalyseur durant la phase de mise en régime et durant les tests catalytiques est peu, voire pas étudié, car la caractérisation du catalyseur in situ en milieu réactionnel s'avère une tâche ardue.

C'est dans ce cadre que s'articuleront nos recherches sur ce thème et ceci autour de deux projets :

- d'une part, dans le cadre d'une thèse débutée en décembre 2006 et réalisée pour la société TOTAL. Dans ce projet de recherche à court terme, une étude de l'influence de différentes conditions de mise en régime du catalyseur sur la nature des phases catalytiques sera réalisée. Une meilleure compréhension de l'influence de cette étape sur la structure des catalyseurs, reliée à la performance catalytique de ces derniers devrait conduire à une formulation optimisée des solides employés afin de minimiser la sélectivité en méthane et obtenir un rendement optimal en hydrocarbures lourds.

- d'autre part, dans le cadre d'un projet intitulé "Spectroscopie d'absorption X operando et catalyse hétérogène supportée pour l'environnement et les énergies nouvelles" déposé lors d'une demande d'ANR (Référence: BLAN06-3159758) en avril 2007 et récemment accepté. Dans ce projet, des caractérisations en conditions in situ seront mises au point pour aboutir à une connaissance plus précise du fonctionnement des sites actifs du catalyseur. Parmi les techniques possibles de caractérisation de ces systèmes, la spectroscopie d'absorption X (SAX) présente un intérêt évident car elle permet l'identification directe de l'ordre local, décrivant les environnements atomiques et les états électroniques des éléments impliqués dans l'acte catalytique. Jusqu'à présent des limitations techniques inhérentes aux synchrotrons de première génération, tel le LURE, imposaient des conditions restrictives pour l'étude des catalyseurs, souvent ex-situ et avec des durées d'enregistrements interdisant tout

suivi de l'évolution des phases supportées lors de leur préparation, activation ou en réaction. Avec l'avènement des synchrotrons de 3^{ème} génération, ces suivis deviennent envisageables. Ce projet d'ANR permettra de travailler en collaboration avec Eric MARCEAU de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris 6, avec qui j'ai déjà eu des contacts. Les travaux permettront une mise en place progressive des études par SAX operando. L'évolution des phases lors de leur formation et au cours de la réaction catalytique sera suivie en temps et en conditions réels. Les données SAX seront alors corrélées à d'autres résultats de caractérisations et à l'activité catalytique. Cette étude doit permettre de décrire et contrôler, à l'échelle atomique, les paramètres clefs de la formation et du fonctionnement des particules de cobalt métalliques, phases actives pour la réaction Fischer-Tropsch. L'objectif de ces travaux est d'obtenir l'évolution des phases actives selon les conditions de réaction et ainsi de conduire à l'optimisation de la préparation et de l'activation des catalyseurs.

V.2.2. Projets pouvant être développés :

V.2.2.a. Maîtrise de la taille des particules de cobalt métalliques : utilisation de pérovskites

La maîtrise de la taille des particules de cobalt est une clef en vue de l'optimisation contrôlée de la genèse des phases actives lors de la préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch. Nos travaux antérieurs (cf IV.3.4.c.) ont permis de montrer que l'utilisation de silices mésoporeuses périodiques en tant que supports du précurseur de cobalt permettait de contrôler la taille des cristallites de Co_3O_4 en modulant la taille des pores de ces silices. Or nous avons étudié dans le cadre de la réaction de réformage du méthane des structures de type pérovskite à base de cobalt (cf IV.3.2.). Nous avons vu que dans le cas d'une pérovskite à base de fer, une substitution partielle des atomes de fer par des atomes de cobalt permettait de réduire la température de réduction de cette pérovskite et ainsi d'obtenir des particules de cobalt métalliques fortement dispersées sur les oxydes correspondants. Une diminution de la désactivation a pu être obtenue en évitant le frittage du métal et la formation de coke à la surface. Ainsi suite à cette étude, l'utilisation de tels composés dans le cadre de la réaction Fischer-Tropsch, nécessitant une bonne dispersion et réductibilité du cobalt à la surface d'un support, paraît très intéressante.

L'idée originale d'associer à la fois les propriétés de la pérovskite en tant que précurseur des espèces de cobalt métallique et celles d'un support ayant un arrangement régulier des pores pourra faire l'objet d'une nouvelle étude. La synthèse de nouveaux catalyseurs supportés à base de cobalt pourra être envisagée par confinement de nanocristaux de pérovskites du type LaCoO_3 dans les pores de supports mésoporeux présentant une porosité mono-modale et un arrangement régulier des pores. Par la suite afin d'améliorer les performances catalytiques, du cobalt et des promoteurs supplémentaires pourront être déposés par imprégnation sur ces supports modifiés. Le but de ces études sera de chercher à obtenir une maîtrise de la taille des particules de cobalt métalliques par une décomposition contrôlée d'oxydes cristallisés à base de pérovskite de cobalt confinés dans une structure hiérarchisée.

V.2.2.b. Développement de nouvelles méthodes d'imprégnation :

La méthode classique de préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch consiste en une imprégnation à sec du support par une solution aqueuse contenant le précurseur de cobalt, généralement du nitrate de cobalt, ainsi que les promoteurs. La phase active du cobalt métallique est produite par la réduction sous hydrogène de particules d'oxyde de cobalt supportées. Nous avons vu que la réaction chimique entre l'oxyde de cobalt et le support au cours de la préparation classique peut produire des oxydes mixtes tels que le silicate ou l'aluminate de cobalt, qui sont à peine réductibles et donc inactifs dans la synthèse Fischer-Tropsch. Le développement de nouvelles techniques de dépôt du précurseur et des promoteurs telles que le greffage ou le CVD (Chemical Vapor Deposition) pourra être entrepris pour tenter d'optimiser les conditions de préparation et diminuer ainsi la présence de ces oxydes mixtes. Pour cela, dans une première approche, on pourra essayer d'éviter la formation d'espèces aluminate ou silicate de cobalt par greffage du support par un oxyde tel que ZrO_2 , afin de réduire l'interaction entre le support et les ions cobalt.

Le dépôt direct de nanoparticules métalliques sur les supports à partir de systèmes colloïdaux représente également une méthode novatrice de préparation de catalyseurs Fischer-Tropsch car elle permet en effet également de minimiser l'effet du support sur la dispersion métallique. Des essais ont actuellement démarré dans le cadre d'une thèse dirigée par A. Khodakov en co-tutelle avec la Chine (Pr Chu Wei).

Par la suite, l'élaboration de nouveaux systèmes catalytiques à partir de matériaux fibreux pourrait être envisagée. En effet les matériaux structurés fabriqués à partir des fibres de verre peuvent représenter une alternative intéressante pour la préparation de nouveaux matériaux pour la synthèse Fischer-Tropsch. Ils présentent de bonnes propriétés mécaniques et sont résistants aux chocs thermiques. L'utilisation de tels systèmes en tant que supports des catalyseurs conventionnels permettrait donc de faciliter le transfert de chaleur dans le lit catalytique, phénomène d'autant plus important que la réaction Fischer-Tropsch est fortement exothermique. On peut espérer aussi avec de tels systèmes améliorer de façon considérable la diffusion des réactifs et diminuer la perte de charge dans le réacteur. Il a été reporté dans la littérature que des fibres de verre pouvaient être obtenues avec une aire spécifique importante ($\sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à partir de fibres de verre commerciales après un traitement simple avec des acides et que ces matériaux pouvaient servir de support catalytique pour des oxydes tels que TiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 ainsi que pour des particules métalliques (Pt, Pd) [85-86]. Ces matériaux apparaissent donc prometteurs en vue de la synthèse de nouveaux matériaux catalytiques.

Références bibliographiques

- [1] J.-C. Guibet, "Carburants et moteurs", Editions Technip, 1997.
- [2] B. Bensaïd, "Des carburants d'aujourd'hui à ceux de demain", IFP, décembre 2004.
- [3] IFP, "Nouvelles filières énergétiques", (2002). www.ifp.fr
- [4] M.E. Dry, Catal. Today, 71 (2002), 227.
- [5] M.E. Dry, Appl. Catal. A, 138 (1996), 319.
- [6] B. Jager, R. Espinoza, Catal. Today, 23 (1995), 17.
- [7] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo, Appl. Catal. A, 186 (1999), 13.
- [8] A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo, Appl. Catal. A, 186 (1999), 41.
- [9] Ressource internet : <http://www.sasolchevron.com>
- [10] Site internet de la société Sasol : <http://www.sasol.com>
- [11] O. Poulet, Thèse, Lille, 1991.
- [12] P. Atanasova, T. Hatachev, J. Uchytíl, M. Kraus, Appl. Catal. A, 38 (1988), 235.
- [13] S.I. Kim, S.I. Woo, J. Catal., 133 (1992), 124.
- [14] J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van Der Kraan, P.A.J.M. Hendriks, H. Beens, J. Catal., 113 (1992), 112.
- [15] M.T. Pope, A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30 (1991), 34.
- [16] R. Constant, J.M. Fruchart, Rev. Chim. Min., 11 (1974), 123.
- [17] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983), 6817.
- [18] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, Chem. Phys. Lett., 223 (1994), 297.
- [19] B. Tork, Pétroles et Techniques, 386 (1994), 61.
- [20] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, J. Catal., 85 (1984), 63.
- [21] P. Chaumette, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 51(5) (1996), 711.
- [22] A.C. Vosloo, Fuel Processing Technology, 71 (2001), 149.
- [23] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G Fierro, Appl. Catal. A, 144 (1996), 7.
- [24] Y. Lu, J. Xue, C. Yu, Y. Liu, S. Shen, Appl. Catal. A, 174 (1998), 121.
- [25] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, J. Catal, 175 (1998), 152.
- [26] J.L.G. Fierro, Cata.Today, 8 (1990), 153.

- [27] M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, M.J. Pérez-Zurita, M.L. Cubeiro, L. Gengembre, L. Leclercq, G. Leclercq, *Appl. Catal. A*, 255(1) (2003), 45.
- [28] T. Tanaka, M. Misono, *Current opinion in Solid State and Materials Science*, 5 (2001), 381.
- [29] J.C.S. Bart, R.P.A. Sneeden, *Catal. Today*, 2 (1987), 1.
- [30] K. Klier, *Adv. Catal.*, 31 (1982), 243.
- [31] P. Courty, D. Durand, E. Freud, A. Sugier, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982), 241.
- [32] A. Kiennemann, C. Diagne, J.P. Hindermann, P. Chaumette, P. Courty, *Appl. Catal. A*, 53 (1989), 197.
- [33] A. Sugier, E. Freud, US patent 4,291,126 (1978).
A. Sugier, E. Freud, US patent 4,346,179 (1979).
- [34] P. Courty, C. Travers, D. Durand, P. Chaumette, A. Forestière, US patent 4,596,782 (1984) and US patent 4,552,861 (1984).
- [35] W. Chu, R. Kieffer, A. Kiennemann, J.P. Hindermann, *Appl. Catal. A*, 121 (1995), 95.
- [36] D.B. Clark, A.T. Bell, *J. Catal.*, 154 (1995), 314.
- [37] M.J. Perez-Zurita, I.S. Henriquez, M.R. Goldwasser, M.L. Cubeiro, G.C. Bond, *J. Mol. Catal.*, 88 (1994), 213.
- [38] C.E. Scott, T. Romero, E. Lepore, *Appl. Catal. A*, 125 (1995), 71.
- [39] C.H. Bartholomew, R.C. Reuel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985), 56.
- [40] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, 85 (1984), 78.
- [41] E. Iglesia, S.L. soled, R.A. Fiato, *J. Catal.*, 137 (1992), 212.
- [42] D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y. Chan, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990), 819.
- [43] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.*, 168 (1997), 16.
- [44] R. Bechara, D. Balloy, J.-Y. Dauphin, J. Grimblot, *J. Chem. Mater.*, 11 (1999), 1703.
- [45] *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., 2004-2005.
- [46] I. Kojima, E. Miyazaki, I. Yasumori, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1980), 573.
- [47] L. Leclercq, A. Almazouari, M. Dufour, G. Leclercq, in *“the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides”* (S.T. Oyama, Ed.), Blackie, Glasgow, (1996) 345.
- [48] H.C. Woo, K.Y. Park, Y.G. Kim, I.S. Nam, J.S. Chung, and J.S. Lee, *Appl. Catal. A*, 75 (1991) 267.
- [49] L. Delannoy, Thèse, Lille 1, (1999), 22.
- [50] R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, 71(1949), 183.
- [51] A.M. Saib, M. Clayes, E. Van Stehen, *Catal. Today*, 71 (2002), 395.

- [52] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 10834.
- [53] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998), 548.
- [54] S. Biz, M.L. Occelli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 40 (3) (1998), 329.
- [55] A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, M. Englisch, J.A. Lercher, *Catal. Today*, 39 (1998), 311.
- [56] A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, M. Englisch, J.A. Lercher, *Microporous Mater.*, 6 (1996), 13.
- [57] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Adv. Catal.*, 39 (1993), 221.
- [58] P. Van Berge, J. Van de Loosdrecht, Patent WO01/39882 A1, (2001), Sasol.
- [59] C.C. Culcross, US Patent 5,928,983 (1999), Exxon.
- [60] A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Diaz, *J. Catal.*, 220 (2003), 486.
- [61] D. Bazin, C. Mottet, G. Tréglia, *Appl. Catal. A*, 200 (2000) 47.
- [62] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto, *J. Catal.*, 199 (2001), 236.
- [63] Z. Zsoldos, T. Hoffer, L. Gucci, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991), 795.
- [64] C.H. Mauldin, US Patent 5,968,991 (1999), et US Patent 6,331,575 (2001).
- [65] Bhermann et al., US Patent 5,545,674 (2001), Exxon.
- [66] Chao et al., US Patent 6,333,294 (2001), Conoco Inc.
- [67] B.E. Bent, C.M. Mate, J.E. Crowell, B.E. Koel and G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987), 1493.
- [68] R.J. Koestner, J.C. Frost, P.C. Stair, M.A.V. Hove, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.*, 116 (1982), 85.
- [69] H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.*, 117 (1982), 685.
- [70] F. Zaera, and D. Chrysostomou, *Surf. Sci.*, 457 (2000), 89.
- [71] R. Kleyna, S. Fickert, D. Borgmann and G. Wedler, *Langmuir*, 14 (1998), 5464.
- [72] P.A. Chernavskii, A.S. Lermotov, G.V. Pankina, S.N. Torbin, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.*, 43 (2002), 268.
- [73] P.A. Chernavskii, G.V. Pankina, A.S. Lermotov, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.*, 44(2003), 657.
- [74] S. Sun, N. Tsubaki, and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, 202 (2000), 121.
- [75] D. Schanke, S.Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, and A. Holmen, *J. Catal.*, 156 (1995), 85.

- [76] T. Cseri, S. Bekassy, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras, *Thermochim. Acta*, 288 (1996), 137.
- [77] L. Poul, N. Jouini, F. Fievert, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 3123.
- [78] M. Zayat, D. Levy, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 2763.
- [79] E. Van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. De Lange, C.T. O'Connor, *J. Catal.*, 162 (1996), 220.
- [80] H. Ming, B.G. Baker, *Appl. Catal. A*, 123 (1995), 23.
- [81] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Today*, 15 (1992), 443.
- [82] E. Iglesia, *Appl. Catal. A*, 161 (1997), 59.
- [83] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racollet, B.H. Davis, *Appl. Catal. A*, 233 (2002), 263.
- [84] G. Jacobs, J.A. Chaney, P.M. Patterson, T.K. Das, B.H. Davis, *Appl. Catal. A*, 264(2) (2004), 203.
- [85] L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, V. Höller, A. Renken, *Chemical Engineering Science*, 54(21) (1999), 4785.
- [86] L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, E. Slavinskaia, V. Zaikovskii, A. Renken, *Catal. Today*, 59 (2000), 61.

Annexe 1

Pour la réaction Fischer-Tropsch, deux bâtis de test catalytique ont été utilisés. Le premier, présenté figure 21, est réservé aux expériences menées à pression atmosphérique. Le second, présenté figure 22, permet de travailler dans une gamme de pression allant jusqu'à 50 bar.

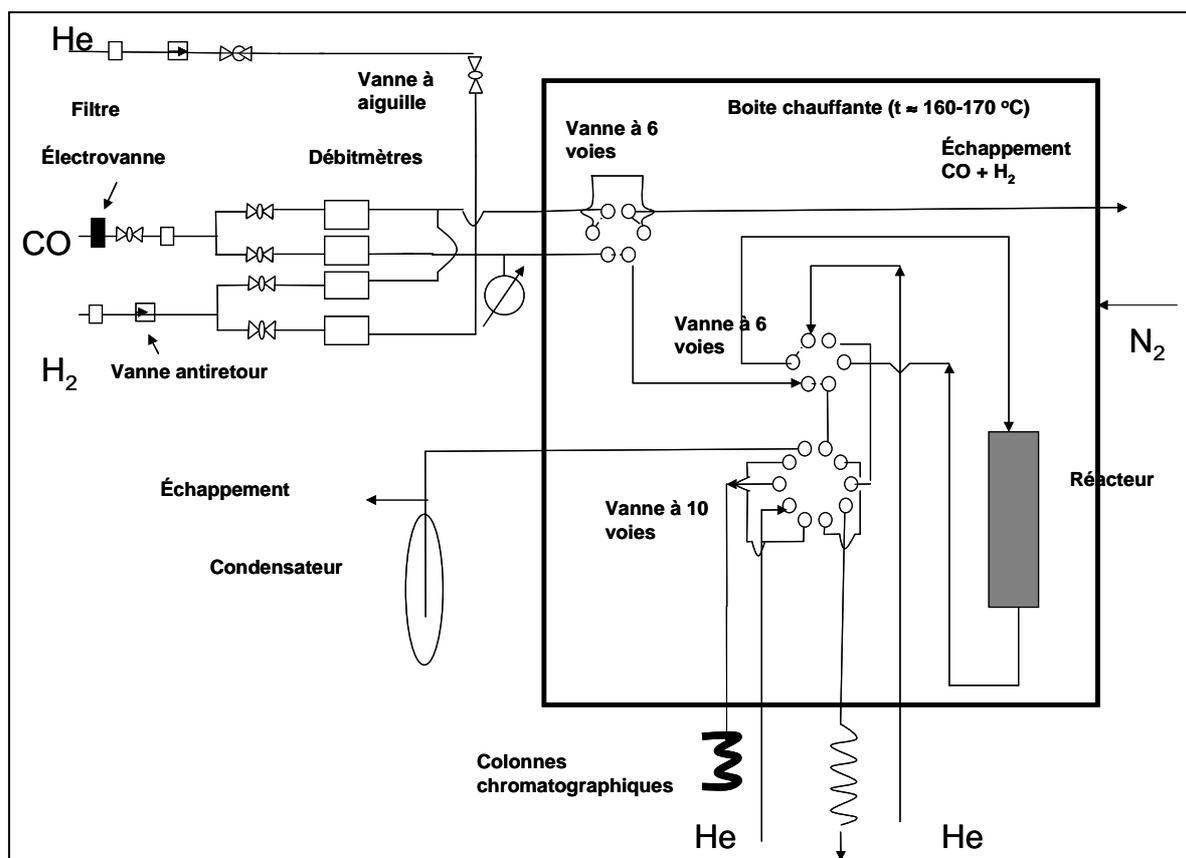


figure 21 : Montage à lit fixe utilisé principalement pour les tests à pression atmosphérique

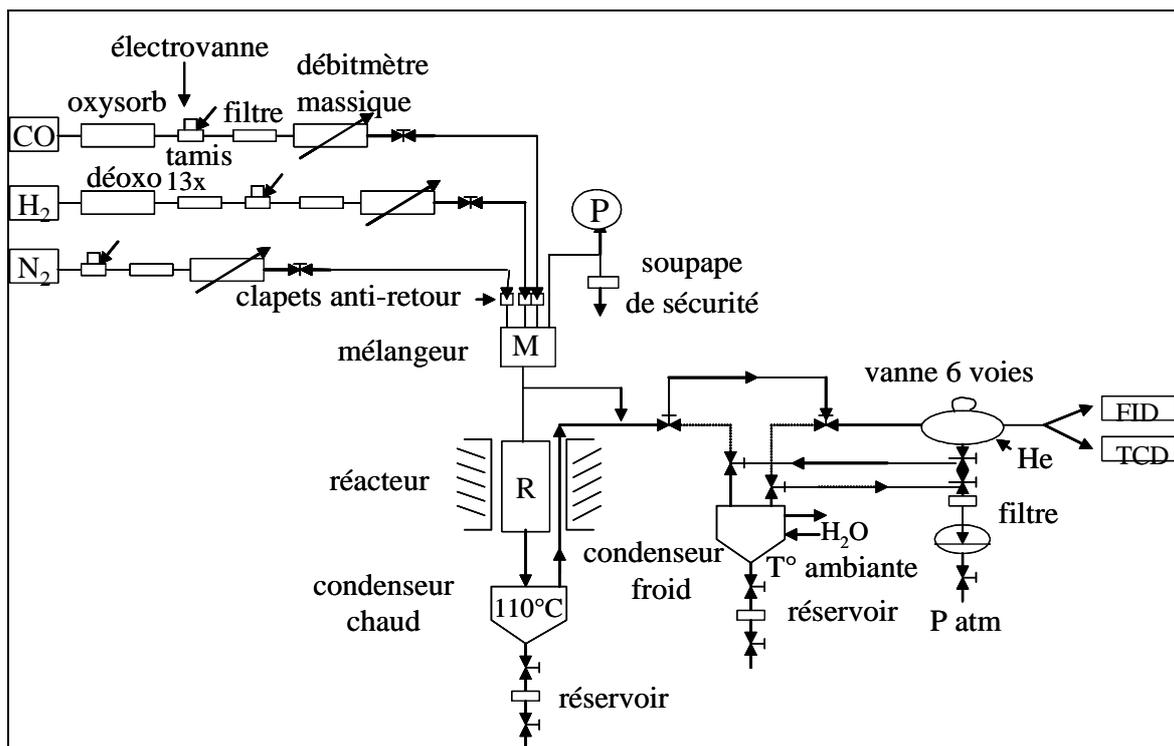


figure 22 : Test à lit fixe utilisé principalement pour les tests sous pression (jusque 50 bar)

Les deux dispositifs expérimentaux comportent chacun un système d'alimentation en gaz, un réacteur tubulaire, des condenseurs de prélèvements et enfin une chaîne analytique :

- Système d'alimentation en gaz :

Il permet l'introduction de CO, H₂ et N₂. N₂ assure deux rôles au sein du circuit : un rôle de balayage du montage et un rôle d'étalon interne pour l'analyse chromatographique.

- Le réacteur :

Le réacteur est de type tubulaire à lit fixe et à flux continu. Il est placé dans un four à résistance chauffante. Un thermocouple plongeant directement dans le lit catalytique et relié à un thermomètre numérique permet la lecture instantanée de la température du lit catalytique. L'isolation thermique est assurée par de la laine de silice.

- Le système de sécurité :

Il permet une coupure du système (coupure de CO, H₂ et température), lorsqu'une surpression, une fuite ou un problème de température est détecté.

- Le système de récupération de liquides par l'intermédiaire de deux condenseurs :
 - un condenseur « chaud » maintenu à 110°C dans lequel sont récupérés les produits lourds C₁₀₊ (alcanes à partir du décane), ce condenseur est placé juste en dessous du réacteur.
 - un condenseur « froid » maintenu à température ambiante.

Des enceintes de prélèvements, situées sous les condenseurs permettent de récupérer les produits en cours de test.

- La chaîne analytique :

Elle permet l'analyse en ligne des produits de réaction (alcools, hydrocarbures jusque C₁₀ et gaz permanents) par injection sur une chromatographie. On utilise He comme gaz vecteur.

Les produits issus des condenseurs chaud et froid sont prélevés régulièrement, en général toutes les 24 h, lorsque le régime permanent est atteint. La vidange des condenseurs est assurée par l'intermédiaire de réservoirs placés sous les condenseurs. Le liquide du condenseur est d'abord transvasé du condenseur (à la pression du réacteur) vers le réservoir (à pression atmosphérique), puis récupéré dans un flacon.

Dans le condenseur froid coexistent une phase organique et une phase aqueuse, qu'il est nécessaire de séparer avant analyse. La phase aqueuse constituée d'eau et éventuellement d'alcools est séparée de la phase organique par refroidissement de la solution, l'eau et les hydrocarbures n'étant pas miscibles. Lors du prélèvement de la cire du condenseur chaud, l'enceinte de prélèvement est également maintenue à 110 °C pour éviter la solidification des hydrocarbures lourds. L'analyse de la phase organique issue du condenseur froid et des hydrocarbures lourds récupérés au condenseur chaud se fait de la manière suivante : 100 mg d'échantillon sont d'abord dissous dans 5 mL de CS₂ (Fluka, pureté ≥ 99,9%). L'analyse de l'échantillon se fait alors par injection sur un chromatographe Varian 3800GC en mode "on column" sur une colonne capillaire Chrompack de type CP-Simdist (distillation simulée). Cette méthode permet d'obtenir une bonne homogénéité des solutions et une bonne reproductibilité des résultats d'analyse.

La conception et le montage d'un nouveau bâti de test catalytique à lit fixe ont été réalisés grâce au financement industriel d'une nouvelle thèse. Le schéma est présenté figure 23. Par rapport au schéma précédent, les enceintes de prélèvements des condenseurs chaud et froid sont équipées d'un système de purge à l'azote permettant d'éliminer le CO résiduel dissous dans le liquide avant la récupération de l'échantillon. D'autre part, un cryostat est utilisé pour réguler au mieux la température du condenseur froid. La taille du réacteur a été élargie de manière à augmenter la quantité de catalyseur pouvant être introduite dans le réacteur. Ceci permet de récupérer une quantité plus importante de liquide au niveau des condenseurs, de manière à augmenter encore la précision des analyses.

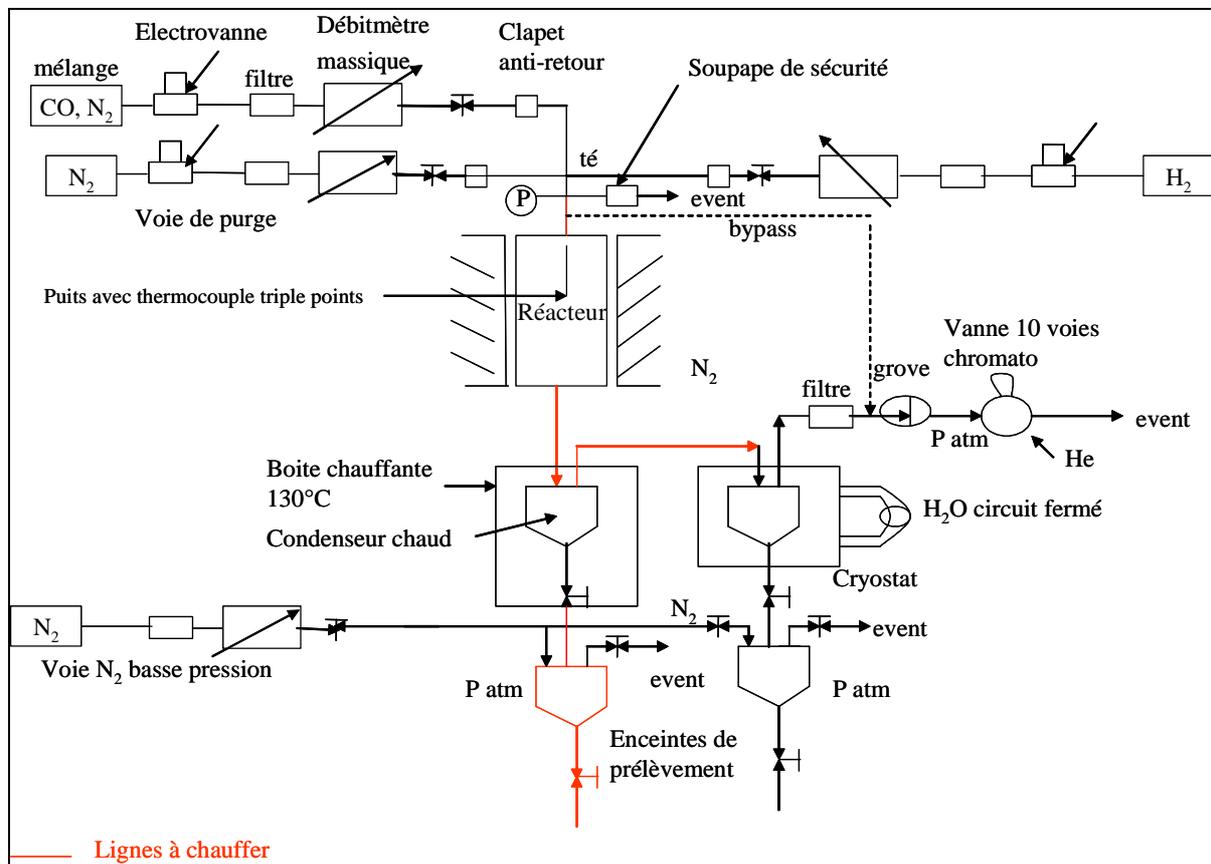


figure 23 : Schéma d'un nouveau bâti de test en réaction CO + H₂

Annexe 2

Description de la cellule réalisée pour les expériences de spectroscopie par absorption de rayons X

Une cellule a été conçue spécialement pour réaliser des mesures "in situ" sous différentes atmosphères et températures. Elle consiste en un assemblage de plusieurs pièces de nitrure de bore et d'acier dont la cohésion est assurée par des feuilles de carbone (figure 24).

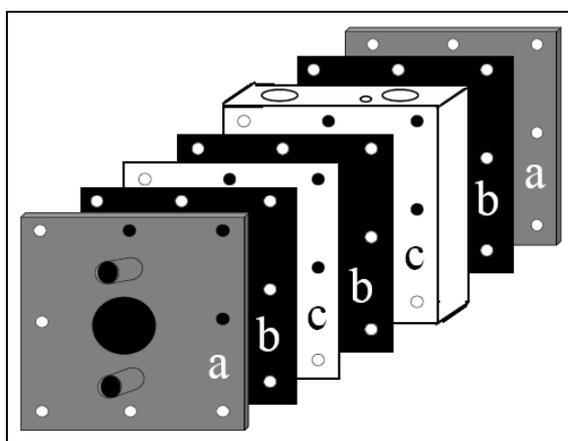


figure 24 : Présentation des différentes pièces de la cellule :

(a) parois en acier avec entrée et sortie de gaz, (b) feuilles de carbone assurant un contact bon entre les plaques rigides, (c) pièces en nitrure de bore, la pièce au centre contient le catalyseur

La pièce centrale contient le catalyseur qui est introduit sous forme de poudre. Cette cellule est équipée d'un système de circulation de gaz pour que le lit catalytique puisse être traversé de haut en bas, soit par un débit d'air pour étudier l'effet de la calcination, soit par l'hydrogène pour étudier l'effet de la réduction. De part et d'autre du lit catalytique sont placées des cartouches chauffantes et un thermocouple est situé au plus proche du lit réactionnel pour permettre les études en montée de température. Un schéma de la cellule est présenté figure 25.

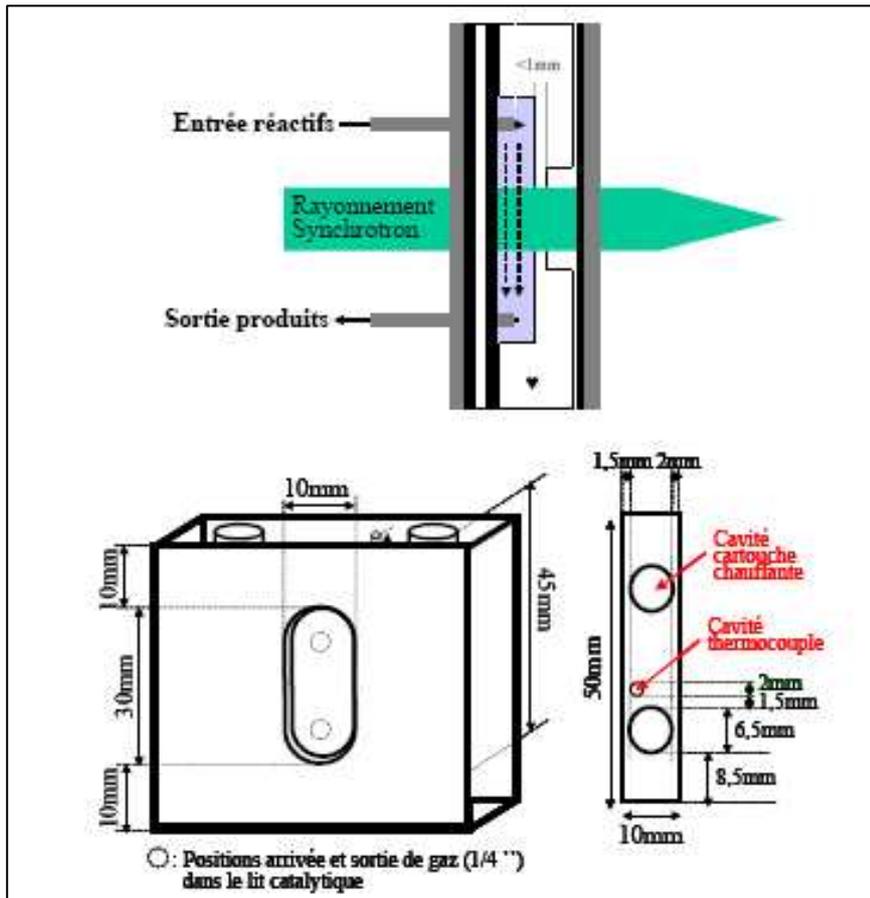


figure 25 : Présentation schématique du fonctionnement de la cellule

Recueil des principales publications
choisies pour illustrer
les travaux de recherche
détaillés dans ce manuscrit

*Les numéros correspondent à ceux utilisés dans le
curriculum vitae p15 à p18*