

Université des Sciences et Technologies de Lille

## Thèse de Doctorat

pour l'obtention du grade de

**Docteur en Science de la Matière,  
du Rayonnement et de l'Environnement  
de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

spécialité

*Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs*

par

**Jean-Sébastien GIRARDON**

ayant pour titre

**Influence des précurseurs et du prétraitement des catalyseurs  
sur la genèse des particules de cobalt  
pour la synthèse Fischer-Tropsch**

Soutenue publiquement le 17 Novembre 2005 devant le jury composé de :

**M. Gérard DJEGA-MARIADASSOU**, Professeur (LRS, Paris)

*Rapporteur*

**M. Alain KIENNEMANN**, Professeur (LMSPC, Strasbourg)

*Rapporteur*

**M. Wei CHU**, Professeur (Sichuan University, Chine)

*Examineur*

**M. Fabrice DIEHL**, Ingénieur R&D (IFP, Solaize)

*Examineur*

**M. Edmond PAYEN**, Professeur (LCL, Lille)

*Examineur*

**Mme Anne CONSTANT-GRIBOVAL**, Maître de Conférences (LCL, Lille)

*Examinatrice*

**M. Andrei KHODAKOV**, Chargé de Recherche CNRS (LCL, Lille)

*Examineur*

SCD LILLE 1



D 030 252311 8

## Quelques petites mises au point avant de commencer :

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Catalyse de Lille de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

Je remercie tout d'abord le Professeur Edmond Payen, Directeur du Laboratoire de m'y avoir accepté. Je souhaite aussi le remercier pour m'avoir permis d'effectuer des enseignements au sein de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je le remercie de faire partie de mon jury de thèse et je tiens à souligner la proximité qu'il a su garder avec les « jeunes » du laboratoire, nonobstant un emploi du temps très chargé. Et dans cet esprit, je lui rappelle qu'il me doit toujours 5 Euros pour une bière partagée lors de l'ICC.

Je remercie Monsieur Gérard Djéga-Mariadassou, Professeur au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université de Pierre et Marie Curie (Paris 6) d'avoir accepté la tâche de rapporteur pour ce travail.

Je remercie également le Professeur Alain Kienemann du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de l'Université de Strasbourg d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Enfin je remercie le Professeur Wei Chu de l'Université de Sichuan (Chine) ainsi que le Docteur Fabrice Diehl, ingénieur R&D à l'Institut Français du Pétrole de s'être intéressés au travail développé dans ce manuscrit et de faire partie du jury.

Ce travail n'aurait pu être accompli sans l'aide de mes directeurs de thèse Anne Constant-Griboval, maître de conférences et Andrei Khodakov, chargé de recherche CNRS. Je souhaite souligner la liberté et la confiance qu'ils ont su m'accorder pour entreprendre ce travail et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier M. Michel Clément responsable du service ingénierie mécanique pour son aide précieuse (et précise !) lors de la fabrication de la cellule d'analyse SAX.

Je remercie M. Daniel Claeys et M. Arnaud Troupin pour leur présence au moment les plus difficiles du thésard : quand le matériel refuse de fonctionner (et que la crise de nerfs est proche !). Ils m'ont toujours dépanner rapidement et efficacement.

Je tiens à remercier Daniel Stackoviak du service informatique d'avoir ressuscité le disque dur contenant les données catalytiques (et ainsi de m'avoir évité une crise de nerfs...)

Je remercie Noëlla Bremard et Sophie Cornil qui, souvent dérangées mais toujours très accueillantes et souriantes s'occupent toutes deux admirablement de la logistique imposante du laboratoire.

Je tiens à remercier Mme Françoise Villain, M. Sergei Nikitenko ainsi que Mme Valerie Briois, pour m'avoir expliqué et permis d'utiliser au mieux les ressources du rayonnement synchrotron au LURE d'Orsay, à l'ESRF de Grenoble et à Elletra de Trieste.

Je remercie M. Rafel Bechara et M. Gérard Cambien de leur aide pour l'étude porosimétrique et surfacique de mes catalyseurs ainsi que Mme Laurence Burylo pour les analyses DRX.

Je remercie le Professeur Chernavskii de l'Université de Moscou pour la collaboration qu'il a accepté d'avoir avec l'équipe et des nombreuses études magnétiques qu'il a pu nous fournir.

*Je tiens à remercier chaleureusement le Dr. Léon Gengembre « le blagueur » ainsi que Melle Martine Frère « la campagnarde » pour l'utilisation du VG et l'interprétation des résultats XPS.*

*Je remercie M. Olivier Gardoll, « le rugbyman naturiste », d'avoir permis la réalisation des mesures ATD/DSC.*

*Je tiens à remercier Melle Elodie Quinet, stagiaire de Master, pour s'être investie dans ce travail de recherche et d'y avoir contribué. Bon courage pour ta thèse qui débute !*

*Je remercie Mireille Chevalier, responsable du service reprographie de l'UFR de Chimie pour son accueil chaleureux et bien sur les dizaines de photocopies qu'elle a bien voulu me faire en un temps record.*

*Je tiens aussi à remercier ma grand-mère, ancienne institutrice, qui pendant les grandes vacances m'encourageait à faire de nombreuses dictées afin d'améliorer mon orthographe. Comme elle a pu s'en rendre compte à la relecture du manuscrit, elle a perdu son temps !! Je la remercie ainsi que ma mère pour avoir lu et relu le manuscrit et y relever les nombreuses fautes de frappe.*

*Il est de coutume de dire que les gens du Nord sont chaleureux, bon vivants et qu'ils aiment bien boire, il en est de même pour ce laboratoire! Les parties de tarot de midi, les nombreux repas de labo, les BBQ, les expériences de « Molybdène Hydrogène sur Alumine » tardives mais aussi les sorties hors labo (les soirées à Euralille, au Mécanisme Dubitatif, aux Trois Brasseurs, au Mc Evans, au Djoloff, au Tudor Inn, à l'Espace Caraïbes et dans quelques autres lieux où règne l'alcool et la joie de vivre) m'ont permis de côtoyer un nombre important de personne et d'en faire plus que de simples collègues de bureau.*

*Je pense notamment à :*

- \* Jérémy « le meilleur d'entre nous » pour beaucoup, fidèle compagnon de bureau quelle que soit la salle, G.O. sportif du labo (et on peut assister sur le 'G' !). Attention plus que quelques jours avant l'échéance...*
- \* Fabien dit « DéNox », amateur des boîtes « lounge », vendeur de gaufres et courtier en bourse du bureau, spécialiste des placements financiers donnant droit à un abattement fiscal mais toujours prêt à rendre gratuitement service et de bon coeur !! Merci d'avoir bien voulu m'accompagner à Grenoble, merci pour le garage, bon courage pour l'avenir.*
- \* Pascal « le bourrin Lensois au majeur pointé vers le ciel », merci pour tes remarques scientifiques très pertinentes.*
- \* Mes deux ingénieurs préférés : Jean « mon pote de Fréjus » et Anna « grande gueule », bon courage pour la suite !*
- \* Mickael dit « Mickey », collègue de bureau, danseur aux chorégraphies exceptionnelles et grand amateur de high-tech.*
- \* Ivan selon certains dit « l'étalon Rwandais », jeune père de famille, thésard ministrable, je te souhaite plein de réussite pour toi et les tiens.*
- \* Le Professeur Jean-François Paul « JF », OS informatique du labo, ses nombreuses remarques scientifiques très sarcastiques m'ont inspiré pour le paragraphe II-D page 66, les autres plus pertinentes sont dissimulées dans le manuscrit et dans ma tête.*

- \* Anne-Sophie « Miss RAMAN » merci pour les publiés par msn pendant la rédaction, j'espère que tes projets professionnels vont vite se réaliser.
- \* Séverine qui n'était pas du labo mais presque, un grand cœur, une personne chaleureuse qui a quand même cassé ma tasse !
- \* Loïc « y a rien qui marche », thésard courageux et compagnon lors de mes séjours à l'École Centrale. Bonne chance pour la suite !
- \* Jean-Philippe dit anciennement « DEA », maintenant que tu as pris du galon en thèse, bon courage...
- \* Carole, récemment jeune maman mais déjà très expérimentée, toujours prête à me charier mais le contraire n'était pas possible (et oui respect de la hiérarchie !),
- \* Les joyeux MdC du labo : Sylvain, pour moi un pilier du labo, merci pour tes conseils toujours très avisés aussi bien dans le domaine de l'enseignement que dans le domaine scientifique ; Christophe dit « Operando » le breton (ou normand ??) aux très grosses noix, et bien sur Mickael « Kl » G.O. des activités extra-scientifique du labo, pourrisseur de boîte mail, destructeur de cellule SAX....

Je n'oublie pas Gaëlle la normande (ou bretonne ??), Binh (courage c'est bientôt la fin !), Amal, Hanan, Martine, Sophie, Franck, Olivier, Jean-Marc, Alain (désolé pour la tasse...), Axel, Soazic, Karim, Hervé (merci pour le stylo et l'utilisation de la clé USB), Pascal (le Prof), Jenny (le tarot c'est sérieux !), Pascal (vaut bien !), Sébastien (batter du groupe Syrens Call !), les footeux du C7 (Olivier et anciennement Fred « Chimiste de proximité »)

Je n'oublie pas ceux qui ne sont plus là : Hermione (mapouka, dedja, Ginou !! que de souvenirs...), Juan, Aziz, Géraldine, Jaqueline, Julie, Jérôme, Maria-Hélène, Vincent, Marcia, Masha, Mhamed, Issam, Amélie, Edouard, Markus, Catherine « Cheveux sauvage », Bertrand, Maxime, Yann, Marion (et Marco), Olivier « Swagelok » et Dominique (le stagiaire adoré de Thierry).

Je n'oublie surtout pas Thierry (et sa Golf !) et Jonathan deux fidèles amis qui me manquent et avec qui j'ai fait les quatre cents coups durant leur passage à Lille.

Thierry, le macho italien, c'est peut être pour ça qu'il a toujours cru que sa Golf qui prend l'eau, à la moquette et aux phares amovibles, était une Ferrari que tout le monde lui enviait ! Je n'oublie pas les nombreuses heures que nous avons passées ensemble à Eurallille ... où sur le parking du labo à réparer la Golf, les expéditions à Carrouf, la perceuse à miniut dans la serrure bloquée ou encore ne l'oublions pas non plus, la maladie qui l'a emporté plusieurs fois mais toujours il ressuscita ! et surtout des fous-rires terribles et une grande complicité... Ce que je trouve d'admirable chez lui c'est que quelque soit les contraintes qu'il rencontrait il a toujours montré une volonté de réussir et de parfaire. Je te salue Chi I Sai Kjin Ta Ma !!

Jonathan, mon ami vénézuélien au regard malicieux, fondateur de la théorie du polygone, que de souvenirs, de discussions, de rires, de soirées et de nuits chez moi (en tous bien tout honneur !). Avec ton français très « fluente », tu est le seul étranger à me comprendre lorsque je parle « normalement » à mon rythme de croisière à moins que ce ne soit

*parce que nous sommes sur la même longueur d'onde. Homme de conviction, je te connais défenseur des libertés pour ton pays, courage pour l'avenir.*

*C'est avec une certaine nostalgie que je me rappelle que ces trois années sont passées extrêmement rapidement mais ont été riches d'événements tant sur le plan professionnel que personnel et sentimentale.*

*Ne crois pas que je t'ai oublié roi des goretts, troubadour de l'Allier à la voix magique: « L'Amérique 🎵 L'Amérique 🎵... » et aux expressions franchouillardes « ben dit don oh... ». Par ces quelques mots je tiens à souligner la forte amitié que je porte à Pascal dit « Ghorgor ». Ami dès les premières heures, homme rempli (et bien rempli !) de vie, de bonté, d'humanité, parfois de bière ... toujours prêt à écouter et conseiller voir à t'en coller une s'il le faut ! Bien que tu sois d'une extrême rigueur scientifique, je te dédie quand même le paragraphe II-D page 66.*

*Je tiens à faire remarquer l'amitié sincère que je porte à Neima (orthographe personnelle), petite femme sensible mais fière dotée d'un grand caractère aux mélanges subtiles, toujours avenante avec les nouveaux, toujours prête à aider la collectivité mais parfois ferme et sévère voir « acaciatre ». Toi qui du haut de tes 40kg qui a osé me mettre un pin ! J'ai été épaté par trois choses te concernant : ton professionnalisme (le boulot avant tout quoiqu'il se passe), les quantités d'alcool que tu peux ingurgiter (mais attention au retour...) et ta lenteur pour manger (Obliger de te tartiner ton pain pour qu'on gagne du temps !!). Je te souhaite plein de bonheur.*

*En écrivant ces quelques lignes, je me souviens des rires, des situations rocambolesques, des moments de crises, des confidences partagées, des instants de grande complicité qui ont forgé notre profonde amitié. Que Pascal et Naïma trouvent en ces quelques lignes tout le respect et l'amitié que j'ai pour eux. Votre présence quotidienne sera un manque au Max Planck.*

*Je n'oublie pas mes amis « d'avant thèse » que j'ai vu moins souvent ces derniers mois mais qui sont toujours là : Raynald, Anthony (guitariste du groupe Misanthrope), Fabrice (Fab), Xavier (Xav), Thomas (Toms), Cedrik (Ced), Arnaud (Nono), Camran (Cam) et à qui comprendra : elle est où ta mercos ??*

*Je remercie mes parents, de m'avoir toujours encouragé (parfois avec rigueur) et soutenu durant toutes mes années d'étude. Je fais une petite dédicace à ma sœur Marianne, à Vincent et au reste de la famille. Je tiens à saluer la mémoire de ma grand-mère qui nous a quittée il y a quelques semaines et je pense à mon grand-père.*

*Enfin je finirai par remercier celle qui partage ma vie, Pauline. Je l'ai souvent empêché de dormir du fait de mes horaires décalés pendant la rédaction. Merci d'avoir su supporter mes humeurs changeantes et de m'avoir toujours réconforté. Merci et courage, c'est bientôt toi qui va briller.*

# Sommaire

<b><u>Introduction générale</u></b>	1
<b><u>Chapitre I : La synthèse Fischer-Tropsch</u></b>	5
<b><u>A- Historique de la réaction Fischer-Tropsch</u></b>	7
<b><u>B- Valorisation du gaz naturel</u></b>	8
<b><u>C- Les réactions, la thermodynamique et la cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch :</u></b>	
<b>C1- L'ensemble des réactions de la synthèse Fischer-Tropsch</b>	12
<b>C2- Thermodynamique et Cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch</b>	13
C2a- <u>Contrôle thermodynamique</u>	13
C2b- <u>Contrôle cinétique et sélectivité</u>	14
<b><u>D- Mise en œuvre industrielle de la synthèse Fischer-Tropsch</u></b>	18
<b>D1- Les conditions expérimentales</b>	18
<b>D2- Le réacteur à lit fixe</b>	19
<b>D3- Les réacteurs à lit fluidisé</b>	20
<b>D4- Le réacteur slurry</b>	21
<b>D5- Vers les réacteurs à plaques</b>	22
<b><u>E- Les mécanismes de la synthèse Fischer-Tropsch vue de la surface du catalyseur:</u></b>	
<b>E1- Adsorption des molécules du gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> »</b>	24
E1a- <u>Adsorption de la molécule CO</u>	24
E1b- <u>Adsorption de la molécule H<sub>2</sub></u>	16
E1c- <u>Coadsorption des réactifs CO et H<sub>2</sub></u>	26
<b>E2- Les mécanismes réactionnels « historiques »:</b>	27
E2a- <u>Le mécanisme carbure</u>	27
E2b- <u>Le mécanisme hydroxy-carbure</u>	28
E2c- <u>Le mécanisme d'insertion de CO</u>	29
<b>E3- Les mécanismes récents</b>	30
<b><u>F- Le catalyseur : influence de la préparation sur la réactivité</u></b>	32
<b>F1- La phase active : le métal</b>	32
<b>F2- Le support</b>	33
<b>F3- Préparation de la phase active des catalyseurs</b>	33
F3a- <u>Les tendances « Bartholomewiennes »</u>	33
F3b- <u>Les tendances « Iglésiastiques »</u>	35
F3c- <u>Quelques travaux récents sur la préparation des catalyseurs</u>	36
<b><u>G- Conclusion et Présentation du sujet de la thèse</u></b>	39
 <i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	41

---

<b><u>Chapitre II : Protocoles et techniques opératoires</u></b>	43
<b><u>A- La synthèse du catalyseur</u></b>	45
<b>A1- Schéma général</b>	45
<b>A2- L'étape d'agglomération du support</b>	46
<b>A3- Les étapes d'imprégnation et de séchage</b>	47
<b>A4- L'étape de calcination (ou prétraitement oxydant)</b>	48
<b>A5- L'étape de réduction (ou prétraitement réducteur)</b>	49
<b><u>B- La caractérisation des catalyseurs</u></b>	50
<b>B1- La texture</b>	50
<b>B2- La mesure pH</b>	50
<b>B3- La spectroscopie UV-Visible</b>	50
<b>B4- Les analyses élémentaires</b>	51
<b>B5- Les Analyses thermo-gravimétriques et -calorimétriques (ATG/DSC)</b>	51
<b>B6- La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)</b>	51
B6a- <u>Le principe de l'XPS</u>	51
B6b- <u>La mesure en XPS</u>	52
B6c- <u>La mesure de la réduction "semi in-situ"</u>	52
<b>B7- La diffraction des rayons X</b>	54
<b>B8- Les mesures magnétiques</b>	54
B8a- <u>L'appareillage</u>	55
B8b- <u>Les mesures magnétiques couplées à la réduction en T° programmée</u>	55
B8c- <u>Le calcul de la taille des nanoparticules métalliques</u>	56
<b>B9- L'absorption des rayons X (XANES-EXAFS)</b>	57
B9a- <u>Utilisation du rayonnement synchrotron au L.U.R.E.</u>	57
B9b- <u>Utilisation du rayonnement synchrotron à l'E.S.R.F.</u>	58
B9c- <u>Utilisation du rayonnement synchrotron à Elettra</u>	61
<b>B10- La chimisorption du propène</b>	61
<b><u>C- Les tests catalytiques</u></b>	62
<b>C1- Le test à pression atmosphérique</b>	62
C1a- <u>Le montage catalytique</u>	62
C1b- <u>Les analyses</u>	62
<b>C2- Le test à haute pression</b>	63
C2a- <u>Le montage</u>	63
C2b- <u>Les analyses</u>	65
<b>C3- Calcul des conversions et des sélectivités</b>	65
C3a- <u>Calcul de la conversion</u>	65
C3b- <u>La sélectivité des hydrocarbures formés en phase gaz</u>	66
<b><u>D- Conclusion</u></b>	66
<b><i>Références bibliographiques du chapitre II</i></b>	67

---

---

<b><u>Chapitre III : Les catalyseurs monométalliques</u></b>	69
<b><u>A- Imprégnation et séchage des catalyseurs monométalliques</u></b>	71
<b>A1- Choix des précurseurs de cobalt</b>	71
<b>A2- Nature des espèces de cobalt après imprégnation sur le support</b>	72
<b><u>B- La calcination sous air des précurseurs déposés</u></b>	76
<b>B1- Décomposition du nitrate et de l'acétate de cobalt massiques</b>	76
B1a- <u>Le nitrate de cobalt</u>	76
B1b- <u>L'acétate de cobalt</u>	76
<b>B2- Décomposition du nitrate et de l'acétate de cobalt supportés</b>	77
<b>B3- Etude des catalyseurs oxydés ex-nitrate de cobalt après calcination</b>	78
<b>B4- Etude de l'espèce cobalt des catalyseurs oxydés ex-acétate</b>	83
<b><u>C- Etude des espèces cobalt dans les catalyseurs réduits</u></b>	87
<b>C1- Analyses magnétiques couplées à la réduction en température programmée</b>	87
<b>C2- Etude XPS semi « in situ »</b>	90
<b>C3- Chimisorption du propène</b>	92
<b><u>D- Performances des catalyseurs Co/SiO<sub>2</sub> en catalyse Fischer-Tropsch</u></b>	92
<b>D1- Comportement catalytique des catalyseurs ex-nitrate de cobalt</b>	93
<b>D2- Comportement catalytique des catalyseurs ex-acétate de cobalt</b>	94
<b><u>E- Discussion</u></b>	
<b>E1- Précurseurs utilisés et espèces oxydes formées</b>	94
<b>E2- Espèces réduites et activité catalytique</b>	97
<b><u>F- Conclusion</u></b>	99
<b><i>Références bibliographiques du chapitre III</i></b>	101

---

<b><u>Chapitre IV : Les catalyseurs bimétalliques</u></b>	103
<b><u>A- Imprégnation par des solutions contenant les promoteurs Ru et Re :</u></b>	105
<b>A1- Choix du dopant</b>	105
A1a- <u>Le Ruthénium (Ru)</u>	105
A1b- <u>Le Rhénium (Re)</u>	106
A1c- <u>Quantité de promoteurs introduits et nomenclature</u>	106
<b>A2- Influence du promoteur sur la dispersion du cobalt après séchage</b>	107
<b><u>B- Influence de la décomposition du promoteur sur le précurseur nitrate de cobalt:</u></b>	
<b>B1- Etude de la décomposition des précurseurs des catalyseurs à base de nitrate de cobalt en présence des promoteurs Ru ou Re</b>	111
<b>B2- Etude des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt après calcination</b>	112
<b><u>C- Influence de la décomposition du promoteur sur le précurseur acétate de cobalt :</u></b>	
<b>C1- Etude des catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt après calcination</b>	118
<b>C2- Influence de la décomposition des promoteurs sur l'acétate de cobalt</b>	123
<b><u>D- Récapitulatif schématique des résultats obtenus sur la phase oxyde:</u></b>	125
<b><u>E- Etude de la formation des espèces Co<sup>0</sup> dans les catalyseurs réduits :</u></b>	126
<b>E1- Etude de la formation des espèces Co<sup>0</sup> par mesures magnétiques « in situ »</b>	126
<b>E2- Taux de réduction des catalyseurs bimétalliques</b>	128
<b>E3- Rôle du promoteur dans la formation des espèces Co<sup>0</sup> par S.A.X</b>	130
E3a- <u>Cas du catalyseur RuN</u>	131
E3b- <u>Cas du catalyseur RuAc</u>	132
E3c- <u>Cas du catalyseur ReAc</u>	135
<b>E4- Etude des particules métalliques formées</b>	136
E4a- <u>Calcul des taille des particules métalliques</u>	136
E4b- <u>Dosage des sites actifs métalliques par chimisorption du propène</u>	137
<b><u>F- Performances des catalyseurs Ru/Re+Co/SiO<sub>2</sub> en catalyse Fischer-Tropsch :</u></b>	139
<b><u>G- Discussion</u></b>	139
<b>G1- L'imprégnation et séchage des catalyseurs bimétalliques</b>	139
<b>G2- Les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt à l'état oxydé</b>	141
<b>G3- Les catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt à l'état oxydé</b>	142
<b>G4- L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques à l'état réduit</b>	143
<b><u>H- Conclusion</u></b>	145
 <i>Références bibliographiques du chapitre IV</i>	147

---

<b><u>Chapitre V : Les catalyseurs « sucrés »</u></b>	149
<b><u>A- Imprégnation par des solutions sucrées :</u></b>	152
A1- Préparation des solutions d'imprégnation et nomenclature	152
A2- Caractérisation du cobalt à l'état séché	153
<b><u>B- Etude des catalyseurs sucrés à l'issue de l'étape de calcination :</u></b>	156
B1- La décomposition des précurseurs de cobalt	156
B2- Influence du saccharose sur la décomposition des précurseurs et des promoteurs	158
B3- Caractérisation des espèces cobalts des catalyseurs sucrés après calcination	160
B4- Récapitulatif de l'étude des catalyseurs sucrés oxydés	165
<b><u>C- Etudes des espèces cobalt après réduction</u></b>	165
<b><u>D- Tests catalytiques des catalyseurs sucrés</u></b>	170
D1- Tests à pression atmosphérique	170
D2- Tests à haute pression	170
<b><u>E- Discussion</u></b>	172
E1- Imprégnation et séchage des catalyseurs sucrés	172
E2- Influence du saccharose sur la formation des nanoparticules	172
E3- Réduction et activité catalytique des catalyseurs sucrés	174
<b><u>F- Conclusion</u></b>	177
 <i>Références bibliographiques du chapitre V</i>	 179
 <b><u>Conclusion générale</u></b>	 181

---

# Introduction Générale

La révolution industrielle du XIX<sup>ième</sup> siècle a permis le développement conjoint de l'industrie métallurgique et des chemins de fer, notamment grâce à l'exploitation du charbon.

Le XX<sup>ième</sup> siècle aura marqué l'Histoire par l'avènement de l'automobile, de l'aviation et bien sûr du pétrole ainsi que de toute la chimie qui en découle. Après la seconde guerre mondiale, la conquête et la maîtrise des ressources énergétiques sont devenues des enjeux influençant l'économie et les décisions politiques mondiales. Depuis les crises pétrolières des années 1970, les pays les plus industrialisés essaient de gagner leur indépendance énergétique vis à vis des pays producteurs de pétrole. Aussi, bien que le pétrole soit la première ressource énergétique mondiale, les politiques de recherche s'axent vers d'autres sources énergétiques alternatives avec plus ou moins de succès comme le nucléaire, le solaire ou l'éolien.

Aujourd'hui, devant l'émergence de la Chine déjà très grande consommatrice de pétrole et bientôt de l'Inde, la recherche de nouvelles ressources énergétiques devient un enjeu primordial. Néanmoins cette recherche d'énergies nouvelles ne doit pas pour autant se faire en dehors d'une certaine éthique écologique.

En effet depuis quelques années, une prise de conscience planétaire du respect de l'environnement est réelle, et, face aux dernières catastrophes climatiques (sécheresses en Ethiopie, tsunami en Asie et peut être sécheresse en France et raz de marée aux USA), elle s'accroît. En témoigne l'acceptation du traité de Kyoto sur la minimisation des rejets de gaz à effet de serre par la plupart de pays industrialisés ou la décision européenne de diminuer le taux de soufre des moteurs diesel de 50ppm à 10ppm d'ici 2010.

En 1902, deux français P. Sabatier et J.B. Senderens réussirent la première hydrogénation catalytique des molécules CO et CO<sub>2</sub> en méthane (CH<sub>4</sub>), grâce à des catalyseurs au cobalt ou au nickel. Quelques années plus tard, deux allemands H. Tropsch et F. Fischer mirent au point un procédé industriel, aujourd'hui portant leurs noms, permettant de transformer le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H<sub>2</sub>) en hydrocarbures et alcools. L'intérêt de ce procédé est que le mélange « CO+H<sub>2</sub> », appelé gaz de synthèse, peut être obtenu à partir de charbon ou de gaz naturel. Néanmoins ce procédé fut abandonné vers le milieu du XX<sup>ième</sup> siècle dans les plupart des pays car il n'était pas assez rentable face à l'exploitation du pétrole.

Aujourd'hui, l'envol du prix du baril de pétrole et les réserves prouvées de gaz naturel en constante progression font que le procédé Fischer-Tropsch suscite nouveau un intérêt grandissant auprès des multinationales de l'énergie. En effet, l'utilisation du gaz naturel par l'intermédiaire du gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> » permet de générer des hydrocarbures propres, principalement du diesel sans soufre et sans aromatiques et d'être plus indépendant vis à vis

des pays producteurs de pétrole. De plus, le coût de revient du procédé est de plus en plus compétitif face au pétrole.

C'est pour cela que les recherches concernant le procédé Fischer-Tropsch s'intensifient, notamment sur l'optimisation de la préparation des catalyseurs.

Deux types de métaux peuvent être employés pour faire des catalyseurs industriels dédiés au procédé Fischer-Tropsch : le fer et le cobalt.

Les catalyseurs à base de fer ont trouvé leur utilisation dans la production des hydrocarbures légers, des oléfines et des oxygénés (procédé FT à haute température).

La nouvelle génération des procédés Fischer-Tropsch est fondée sur l'utilisation du gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> » produit à partir du gaz naturel caractérisé par un rapport H<sub>2</sub>/CO important. Ces nouveaux procédés ont pour objectif la production de diesel et d'hydrocarbures lourds (cires). Pour cela, la conversion du monoxyde de carbone se réalise grâce à des catalyseurs à base de cobalt présentant des particules de cobalt métalliques dispersées sur un support poreux.

C'est dans ce contexte, que l'étude, décrite dans ce manuscrit, a été réalisée. Son sujet porte sur l'influence des précurseurs et du prétraitement des catalyseurs, à base de cobalt supportés sur de la silice, sur la genèse des sites actifs pour la réaction Fischer-Tropsch dans les catalyseurs. Cette étude se divise en cinq chapitres.

Le chapitre I rend compte de l'état des connaissances dans le domaine du procédé Fischer-Tropsch. Dans ce chapitre sont rassemblées diverses informations concernant l'historique du procédé Fischer-Tropsch, sa description ainsi qu'une présentation des travaux de différents auteurs sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs ainsi que leur comportement face gaz de synthèse « CO + H<sub>2</sub> ».

Le chapitre II rappelle les protocoles expérimentaux mis au point pour synthétiser les catalyseurs ainsi que les réglages des techniques courantes de caractérisations.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence du précurseur de cobalt et du prétraitement thermique sous air lors de la préparation du catalyseur sur la phase active obtenue. Le choix du précurseur et des conditions de prétraitement seront optimisés pour avoir une phase ayant la meilleure réactivité possible.

Le chapitre IV rapporte les améliorations obtenues tant au niveau structurale que catalytique par ajout de promoteurs à base de ruthénium ou de rhénium.

Le chapitre V propose de suivre l'élaboration de catalyseurs suivant des protocoles de synthèse récemment apparus dans la littérature et de les comparer aux préparations traditionnelles exposées dans les chapitres III et IV.

# Chapitre I

La synthèse Fischer-Tropsch

Depuis la découverte de la réaction et son industrialisation il y a un siècle, la synthèse Fischer-Tropsch, qui consiste à transformer le mélange gazeux « CO+H<sub>2</sub> » issu d'une source naturelle de carbone (charbon, gaz naturel ou biomasse) en produits hydrocarbonés (alcane, alcènes, alcools), a fait l'objet de nombreux travaux [1] tant au niveau industriel qu'académique. Ceux-ci se portent sur l'optimisation de l'obtention des réactifs (CO+H<sub>2</sub>), l'amélioration du design des réacteurs dans lesquels la réaction se produit et sur l'étude des catalyseurs afin de permettre que ceux-ci convertissent fortement le gaz de synthèse (CO+H<sub>2</sub>) vers des produits de réaction préférentiels.

Après un bref rappel historique du procédé Fischer-Tropsch, dans ce chapitre seront exposés les quelques principaux points de « l'état de l'art » immense de la synthèse Fischer-Tropsch, permettant d'aborder les travaux exposés dans les chapitres suivants. Après une brève description des procédés de génération du gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> », les grands aspects fondamentaux de la synthèse Fischer-Tropsch (réactions, thermodynamique et procédés) seront abordés. Ce chapitre sera clôturé par l'étude de quelques travaux concernant la fabrication des catalyseurs permettant d'introduire le sujet de la thèse.

### **A- Historique de la réaction Fischer-Tropsch**

Il y a un siècle (1902), Sabatier et Senderens synthétisèrent, grâce à un catalyseur à base de nickel, du méthane (CH<sub>4</sub>) à partir d'un gaz de synthèse (mélange de CO+H<sub>2</sub> obtenu à partir d'une source carbonée tel du charbon ou du gaz naturel). Une dizaine d'années plus tard, l'industriel BASF déposait un brevet sur la synthèse d'hydrocarbures liquides à partir d'un catalyseur à base de cobalt et d'un mélange de CO et H<sub>2</sub>. Ce n'est que depuis 1936 que la synthèse d'hydrocarbures à partir du mélange gazeux « CO+H<sub>2</sub> » issu principalement du charbon, sur catalyseurs Fe et Co deviendra un procédé industriel grâce aux travaux de deux allemands F. Fischer et H. Tropsch [2].

A partir des années quarante, les réserves de pétrole semblant limitées, le spectre d'une augmentation du prix du brut provoqua l'essor d'unités de synthèse d'hydrocarbures à partir du charbon bon marché. De 1936 à 1945, le procédé Fischer-Tropsch fut utilisé principalement par l'Allemagne nazie (9 sites de production contre 1 en France), ce qui lui permit de s'approvisionner à hauteur de 750000 tonnes d'hydrocarbures par année [2]. A la fin de la guerre la découverte de réserves pétrolières au Moyen-Orient ne provoqua pas l'inflation du prix du brut et, par manque de rentabilité, la plupart des sites de production Fischer-Tropsch furent progressivement arrêtés.

A partir des années cinquante, l'Afrique du Sud possédant de grandes ressources charbonnières, à partir desquelles le gaz de synthèse peut être obtenu, et alors marginalisée par la communauté internationale pour cause d'apartheid, décida d'assurer son autosuffisance énergétique grâce au procédé Fischer-Tropsch. La société d'état sud africaine SASOL [3] fut créée et implantera trois unités de production d'hydrocarbures de 1955 à 1983. La première unité construite avait une capacité de 240000 tonnes par an, les deux suivantes créées en 1980 et 1983 (SASOL II et III), une capacité de 2000000 tonnes d'hydrocarbures par an [4]. Cette production fait qu'aujourd'hui, l'Afrique du Sud est le principal pays industriel à avoir réussi à implanter de façon durable la production d'hydrocarbures à partir du procédé Fischer-Tropsch.

Après les chocs pétroliers de 1973 et 1975, l'intérêt des pays industrialisés, pour trouver d'autres productions alternatives d'énergies comme le nucléaire, le solaire mais aussi d'autres sources pour s'approvisionner en hydrocarbures, fut grandissant.

Aujourd'hui l'intérêt pour le procédé Fischer-Tropsch est surtout lié au gaz naturel. En effet, le gaz naturel associé au pétrole, à partir duquel peut-être aussi synthétisé le gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> », est bien souvent réinjecté dans les puits pour maintenir la pression de gisement ou simplement brûlé à la torche sur les sites de production entraînant une pollution par rejet de CO<sub>2</sub>. Sa forme gazeuse en fait une valeur énergétique moindre que celle du pétrole (l'énergie contenue dans 1 m<sup>3</sup> de pétrole brut correspond à 1000 m<sup>3</sup> de gaz naturel) et son transport peu pratique [5]. Cependant, par la découverte de ses réserves mondiales en constante progression (131000 Millions de tonnes équivalent pétrole) avoisinant celles du pétrole (143000 Millions de tonnes), par des procédés de purification qui en font une matière première « propre » et par le souhait des pays industrialisés de devenir indépendants de l'OPEP, le gaz naturel devient de plus en plus incontournable et relance les recherches sur le procédé Fischer-Tropsch. De plus le procédé Fischer-Tropsch, permettant la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbure liquide, propose un transport plus aisé de la matière mais nécessite la mise en place d'unités de conversion au pied des gisements.

Depuis un vingtaine d'années un regain d'intérêt pour le procédé Fischer-Tropsch est bien présent, en témoignent les brevets [1] et unités de transformation parues ces dernières années :

- « Methanol to gasolin » déposé en 1985 par Mobil qui s'est traduit par la création d'une unité de production d'essence à fort indice d'octane de 600000 tonnes par année en Nouvelle-Zélande.

- « Middle Distillate Process » de Shell en 1989 qui donna naissance à une unité de production en Malaisie.

- « Moss gas Fischer-Tropsch » en 1992 qui permet la transformation du gaz naturel offshore.

En 1993, la société SASOL en commandant un réacteur slurry, a relancé ce procédé qui fut délaissé vers les années 1960 pour raisons économiques.

D'ici 2005 l'unité de production « gas to liquids » en cours d'implantation au Nigeria par la « joint venture » Chevron Nigeria Limited / NNPC entrera en activité. Cette unité, construite par la société Sasol Chevron, devrait convertir 9 millions de m<sup>3</sup> de gaz naturel en hydrocarbures [6]

Très récemment (2001), Qatar Petroleum et SASOL ont créé une joint venture afin de d'implanter une unité « Gas to liquids » au Qatar. Cette unité, reposant sur une technologie de réacteurs slurry, transformera, par journée, 10 millions de m<sup>3</sup> de gaz naturel en 24000 barils de fuel, 9000 barils de naphta et 1000 barils de GPL [3].

Ainsi, les travaux menés actuellement sur la conversion indirecte gaz naturel par le synthèse « CO+H<sub>2</sub> » se divisent principalement en deux catégories [figure I-2] :

- La production de méthanol, qui peut servir de carburant dans les transports ou de matière première dans la pétrochimie.
- La production sélective d'hydrocarbures principalement de type gazol. En effet l'avantage des hydrocarbures, synthétisés à partir du gaz naturel par le procédé Fischer-Tropsch, est leur pureté caractérisée par leur faible teneur en soufre et un indice de cétane d'environ 70 correspondant ainsi au norme requise pour la protection de l'environnement.

Même si l'avenir des hydrocarbures synthétisés à partir du gaz naturel ou du charbon devrait prendre de plus en plus d'importance dans les prochaines décennies, il n'en reste pas moins qu'à très court terme, le facteur économique est sa principale limite pour une exploitation industrielle à grande échelle. De plus, l'énorme consommation du pétrole par la Chine et bientôt l'Inde, ainsi qu'une politique volontariste de certains pays industrialisés pour conquérir les réserves pétrolières montrent que l'utilisation du gaz naturel comme source d'hydrocarbures (et par conséquent du procédé Fischer-Tropsch) ne serait pas juste une alternative environnementale mais aussi humaine.

## B- Valorisation du gaz naturel

Le gaz naturel est majoritairement constitué de méthane ( $\text{CH}_4$ ) mais aussi d'hydrocarbures légers ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ), de composés soufrés ( $\text{H}_2\text{S}$ , mercaptans), azotés, chlorés et de métaux (Hg, Pb, As). Après élimination de ces impuretés, le méthane peut être valorisé en étant converti selon deux voies [7] en hydrocarbures :

- soit par la voie « directe » [figure I-1] par activation de la liaison C-H. Cette voie est très peu utilisée du fait que la molécule de méthane soit très stable, peu réactive ( $E_{\text{C-H}} = 431\text{kJ}$ ) et conduit à des produits fabriqués en faible quantité.

- soit par la voie « indirecte » [Figure I-2] via le gaz de synthèse ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) qui pourra, grâce aux catalyseurs dédiés à la réaction Fischer-Tropsch, être transformé principalement en alcanes, alcènes et alcools.

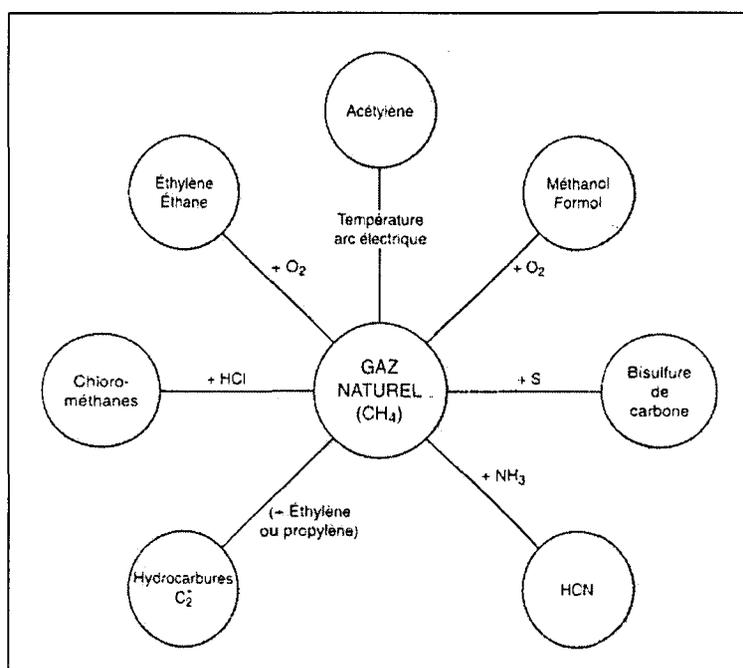


Figure I-1 : Les différentes voies de conversion directe du méthane d'après [7]

La facilité de transformation du gaz naturel en gaz de synthèse «  $\text{CO}+\text{H}_2$  » avec sa grande possibilité de transformation postérieure, fait de la voie de conversion indirecte du gaz naturel la meilleure alternative à sa valorisation. C'est donc à partir du gaz de synthèse «  $\text{CO}+\text{H}_2$  » (syngas en anglais) que le gaz naturel peut être valorisé et permet d'obtenir ainsi des hydrocarbures et alcools selon le procédé Fischer-Tropsch.

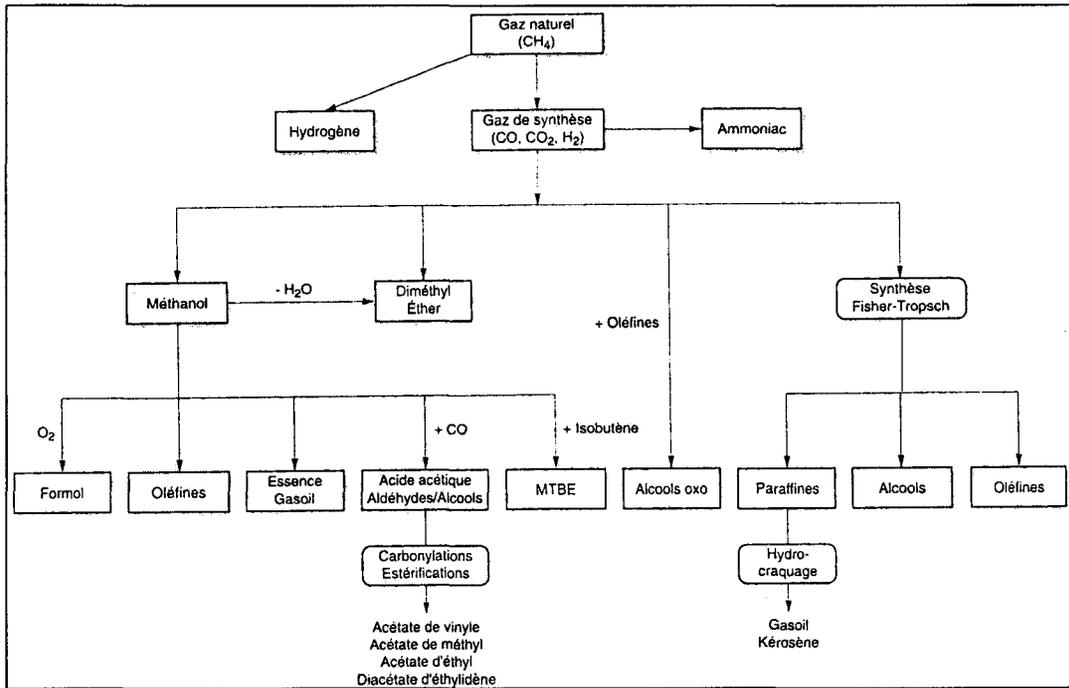
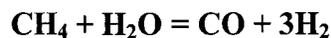


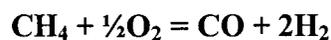
Figure I-2 : Les différentes voies de conversion directe du méthane d'après [7]

Avant son utilisation en tant que réactif dans la synthèse Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse, peut être principalement obtenu selon deux réactions à partir du méthane [7, 8], le vaporéformage et l'oxydation partielle.

Le vaporéformage du méthane (steam-reforming) est catalysé au nickel à 430°C. Ce procédé, endothermique, est largement répandu car il permet d'obtenir une concentration d'hydrogène assez importante qui trouve son utilité dans les procédés d'hydrotraitement des coupes diesels pour la suppression des aromatiques. La réaction de transformation du gaz naturel en mélange « CO+H<sub>2</sub> » par vaporéformage peut être décrite par :



L'autre voie d'obtention du mélange « CO+H<sub>2</sub> » est l'oxydation partielle du méthane sous 20 à 30atm à 1400°C. Ce procédé présente un intérêt certain puisque le rapport CO/H<sub>2</sub> obtenu avoisine la valeur de ½ qui est préconisée pour la synthèse d'hydrocarbure lors de la synthèse Fischer-Tropsch. De plus sa forte exothermicité présente un avantage industriel supplémentaire. L'oxydation partielle est décrite par l'équation :



D'autres procédés industriels [7, 8] tels le reformage du méthane au CO<sub>2</sub> qui permet d'avoir un rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 1 et 3, le reformage autothermique avec un rapport

H<sub>2</sub>/CO d'environ 2,5 peuvent être aussi exploités. Il existe aussi [8] le reformage combiné (two-step reforming) qui est le mélange des procédés steam-reforming et reformage autothermique mais qui n'est pas avantageux financièrement.

Le rapport H<sub>2</sub>/CO peut être ajusté industriellement en fonction de la valorisation choisie par action sur la température de la réaction de conversion du CO (Water Gas Shift : CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) et/ou élimination de l'hydrogène ou du dioxyde de carbone [7].

Il ne faut pas négliger cette étape d'obtention du gaz de synthèse qui est une opération importante dans le cadre du procédé Fischer-Tropsch, puisqu'elle représente 55 à 60% des investissements pour une unité de production d'hydrocarbures lourds [7].

Après obtention du gaz de synthèse, la production d'hydrocarbures et d'alcools devient alors possible à l'aide du procédé Fischer-Tropsch dont les principales caractéristiques sont exposées ci-après.

## **C- Les réactions, la thermodynamique et la cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch :**

### **C1- L'ensemble des réactions de la synthèse Fischer-Tropsch**

La synthèse Fischer-Tropsch est un ensemble de réactions qui conduit à la formation d'une grande diversité de produits principalement d'alcane (paraffines), des alcènes (oléfines) ou encore des produits oxygénés (alcools). Le tableau I-1 présente ces principales réactions :

*Tableau I-1 : Principales réactions de la synthèse Fischer-Tropsch*

Formation d'alcane	$(2n+1) \text{H}_2 + n \text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$ $(n+1)\text{H}_2 + 2n\text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{CO}_2$
Formation d'alcènes	$2n \text{H}_2 + n\text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{H}_2\text{O}$ $n \text{H}_2 + 2n\text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n} + n \text{CO}_2$
Formation d'alcools	$2n \text{H}_2 + n\text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$ $(n+1) \text{H}_2 + (2n-1) \text{CO} == \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{CO}_2$

Les sous-produits formés (H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>) et les réactifs de départ peuvent interagir en donnant naissance à des réactions secondaires indésirables décrites dans le tableau I-2.

Si elles se produisent ces réactions peuvent bouleverser le rapport CO/H<sub>2</sub> et ainsi perturber la sélectivité désirée. Dans le cas de la réaction de Boudouard [tableau I-2] le catalyseur peut être coké et perdre ainsi son activité.

A ce système complexe de multiples réactions de la synthèse Fischer-Tropsch s'ajoutent les réactions possibles sur les produits principaux (alcane, alcènes, alcools) après

leur formation. En effet, sans interdiction thermodynamique, un alcane pourra s'isomériser, un alcool se déshydrater ou encore un alcène s'hydrogéner.

*Tableau I-2 : Caractéristiques des principales réactions indésirables pour la réaction Fischer-Tropsch*

$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(600\text{K}) = -241,8 \text{ kJ}$ $\Delta H_R(600\text{K}) = -254,1 \text{ kJ}$	Méthanation à partir du gaz de synthèse : formation de méthane à haute température et/ou par un gaz de synthèse faible en CO
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R(600\text{K}) = -175,0 \text{ kJ}$	Méthanation à partir de $\text{CO}_2$ : formation de méthane à température $>300^\circ\text{C}$ à partir de $\text{CO}_2$ .
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(600\text{K}) = -134,0 \text{ kJ}$	Formation de coke par disproportionation de CO (réaction de Boudouard), ce qui conduit à la désactivation du catalyseur
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(600\text{K}) = -39,0 \text{ kJ}$	Conversion du CO par « Water gas Shift », principalement avec les catalyseurs à base de fer ou de cobalt peu réduits [9]

Bien que le mécanisme exact de la réaction fasse encore débat dans la littérature [10, paragraphe E], la réaction de Fischer-Tropsch peut être considérée comme la polymérisation de monomères carbonés (issus de la réaction entre CO et  $\text{H}_2$ ), à la surface d'un métal, pour former une chaîne hydrocarbonée. Les réactions élémentaires d'obtention de ces monomères probablement de type «  $\text{CH}_2$  », sont récapitulées dans le tableau I-3 d'après [11].

*Tableau I-3 : Réactions de synthèse, et enthalpies standards associées, des entités monomères de type «  $\text{CH}_2$  » au cours de la réaction Fischer-Tropsch*

(a)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R(227^\circ\text{C}) = -165,0 \text{ kJ}$
(b)	$2\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{CO}_2$	$\Delta H_R(227^\circ\text{C}) = -204,7 \text{ kJ}$
(c)	$3\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (-\text{CH}_2-) + 2\text{CO}_2$	$\Delta H_R(227^\circ\text{C}) = -244,5 \text{ kJ}$
(d)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_R(227^\circ\text{C}) = -125,2 \text{ kJ}$

La formation des monomères est fonction du rapport  $\text{CO}/\text{H}_2$  du gaz de synthèse. Pour un rapport stœchiométrique  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$ , la réaction (a) sera la plus favorisée. La réaction (d) produit l'entité monomère à partir de  $\text{CO}_2$ , sous produit de la réaction.

## C2- Thermodynamique et Cinétique de la synthèse Fischer-Tropsch

### C2a- Contrôle thermodynamique

Toutes les réactions qui ont lieu au cours de la synthèse Fischer-Tropsch sont exothermiques, ce qui provoque de forts dégagements de chaleur.

Hindermann et al. [12], passant en revue les aspects mécanistiques de la formation des hydrocarbures et alcools par l'hydrogénation du CO, citent entre autres les travaux réalisés par Storch et al. [13] sur la thermodynamique des réactions Fischer-Tropsch [Figure I-3].

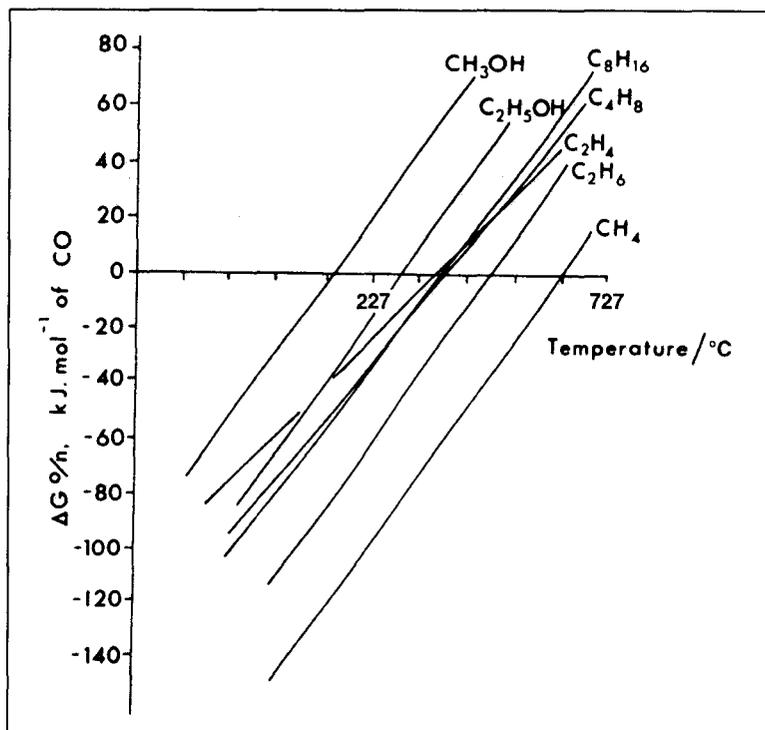
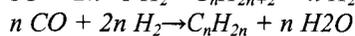
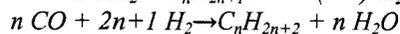
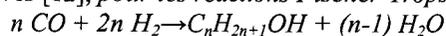


Figure I-3 : Evolution de l'énergie libre standard des produits d'après [12], pour les réactions Fischer-Tropsch :



Ainsi, dans la gamme de température de la synthèse Fischer-Tropsch (190-400°C), la synthèse du méthane est favorisée par la thermodynamique. Pour une température donnée, sous régime thermodynamique, la probabilité de formation des produits est donc la suivante :

**Méthane > Alcanes > Alcènes > Alcools**

Quand la température augmente ( $T > 400^\circ\text{C}$ ), la thermodynamique favorise la formation d'alcènes par rapport aux alcanes, mais la production de méthane reste toujours favorisée.

L'obtention du méthane n'étant pas la finalité du procédé Fischer-Tropsch, l'équilibre thermodynamique ne doit pas être atteint. Cet équilibre thermodynamique est atteint de façon suffisamment lente pour permettre d'orienter cinétiquement les réactions grâce à l'emploi de catalyseurs pour tenter d'avoir un contrôle sur les produits formés.

### C2b- Contrôle cinétique et sélectivité

L'utilisation de catalyseurs permet des réactions loin de l'équilibre thermodynamique et sous contrôle cinétique ce qui favorise l'obtention de produits qui ne seraient que très difficilement formés sous contrôle thermodynamique.

De nombreux modèles mathématiques ont été proposés pour expliquer la distribution des produits obtenus au cours de la synthèse Fischer-Tropsch. Le plus connu est celui de Anderson-Schulz-Flory (ASF) [13, 14] qui se base sur le principe d'une polymérisation successive de monomères à la surface du catalyseur en supposant que les réactions de propagation et de terminaison affectent uniquement l'atome de carbone terminal de la chaîne naissante. La distribution ASF en hydrocarbures est définie par :

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

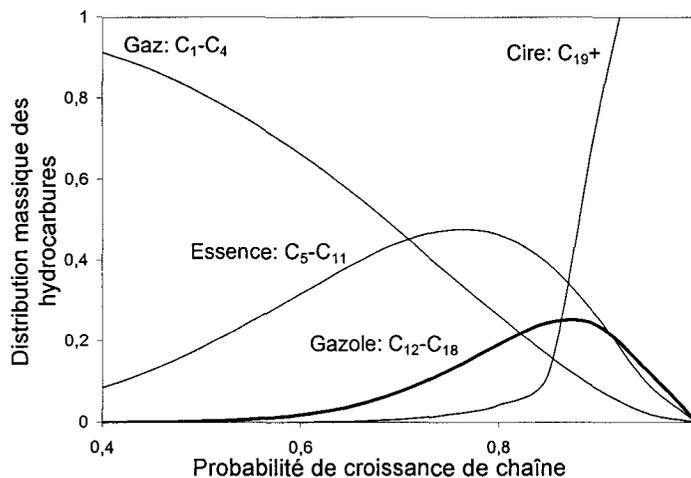
$W_n$  : % massique en hydrocarbure à  $n$  atomes de C

$\alpha$  : facteur de probabilité de croissance de chaîne défini par :  $V_p / (V_p + V_t)$

avec :  $V_p$  : vitesse de propagation de la chaîne

$V_t$  : vitesse de terminaison de la chaîne

La figure I-4 résume la distribution massique moyenne des hydrocarbures en fonction de la probabilité de croissance  $\alpha$ . Si  $\alpha$  tend vers 0, la production sera de faible poids moléculaire moyen. A contrario, si  $\alpha$  tend vers 1, les hydrocarbures formés auront un haut poids moléculaire moyen. Pour obtenir de longues chaînes carbonées, il est donc primordial d'obtenir des grandes valeurs de  $\alpha$  ( $>0,9$ ).



*Figure I-4: Distribution en poids des coupes gaz, essence, gazole et cires en fonction de la probabilité de croissance des chaînes hydrocarbonées.*

D'après l'analyse de la distribution des hydrocarbures en fonction de la croissance de chaîne  $\alpha$ , il est remarquable qu'aucune coupe essence, gazole ou cire ne peut être obtenue

pure. Seul le méthane pour un degré de polymérisation  $\alpha=0$  est obtenu avec une teneur égale à 100%. Ainsi la fraction molaire maximale d'un hydrocarbure  $C_n$  avec  $n>2$  est donnée par :

$$W_n^{\max} = 4n \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}$$

La distribution des produits de réaction FT selon le modèle ASF reste très théorique et des écarts expérimentaux peuvent être observés, notamment du fait des réactions indésirables mais aussi suivant le réacteur utilisé, le catalyseur et les conditions opératoires. Son domaine d'application dans les réacteurs en lit fixe reste limité aux faibles conversions. En effet le «  $\alpha$  » est un rapport de vitesses dépendantes de la concentration des espèces. A forte conversion, la concentration des réactifs et produits de réaction n'est homogène dans le lit catalytique. Par conséquent l'utilisation du modèle ASF peut s'avérer erronée si la conversion est trop importante.

D'un point de vue pratique lors d'une réaction Fischer-Tropsch ne générant pas d'alcools, «  $W_n$  » est donné approximativement par la surface «  $S_n$  » des pics chromatographiques de chaque coupe  $C_n$  des produits obtenus [Chapitre II]. Le tracé  $\log(W_n/n)=f(n)$  (soit  $\log(S_n/n)=f(n)$ ) donne une droite dont la valeur de la pente permet d'accéder à  $\alpha$ . La figure I-5 présente la détermination expérimentale de  $\alpha$  pour un catalyseur  $Co/SiO_2$  testé à pression atmosphérique ( $190^\circ C$ ,  $CO/H_2=1/2$ , conversion  $\sim 8\%$ ).

Sur la figure I-5, la détermination de la probabilité de croissance de chaîne «  $\alpha$  » selon le modèle ASF semble être valable pour le domaine de coupes hydrocarbonées  $C_4-C_{17}$ .

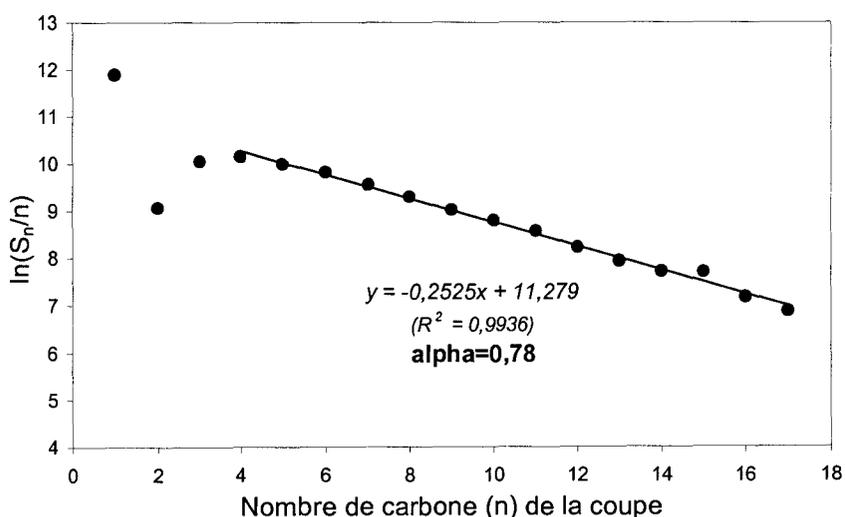


Figure I-5 : Résultats expérimentaux obtenus pour la détermination de la valeur de la probabilité de croissance de chaîne entre ( $C_4$  et  $C_{17}$ ) pour un catalyseur  $Co/SiO_2$  testé à pression atmosphérique.

En effet par rapport à la droite de référence pour cet exemple ( $y=-0,2525x+11,279$ ), il semble y avoir une déviation positive (=au dessus de la droite) de la coupe  $C_1$  et une déviation négative (=au dessous de la droite) pour les chaînes hydrocarbonées des coupes  $C_2$  et dans une moindre proportion  $C_3$ .

Cette déviation de la distribution des coupes  $C_1$ - $C_4$  par rapport au modèle ASF est constante et généralement observée dans la littérature.

L'explication donnée est que les alcènes de ces coupes (éthylène et propène) possèdent une insaturation qui peut les rendre très réactifs vis-à-vis du métal des catalyseurs. Ces molécules peuvent alors se ré-adsorber puis être activées pour donner du méthane ou être insérées dans des chaînes hydrocarbonées en formation. Il a été démontré que l'ajout d'éthène permettait d'augmenter de façon significative l'activité du catalyseur en initiant la formation des chaînes hydrocarbonées [15]. La déviation positive de la coupe  $C_1$  peut aussi être expliquée par le fait d'une inhomogénéité thermique dans le réacteur, c'est à dire localement des points chauds qui permettraient le craquage d'hydrocarbures longs et favoriseraient la formation de méthane.

Il n'est pas rare d'avoir des distributions s'éloignant des prédictions du modèle ASF pour les coupes gazole et cire aux prédictions du modèle développé par Anderson-Schulz-Flory pour les coupes gazole et cire.

En effet Iglesia et al. [16, 17, 18] ont observé, lors de l'analyse de la réactivité d'un catalyseur à base de Ru dans un lit fixe, que plus les  $\alpha$ -oléfines (=alcènes primaires) formées étaient longues, plus leur probabilité de ré-adsorption à la surface du catalyseur était élevée, favorisant ainsi les réactions secondaires.

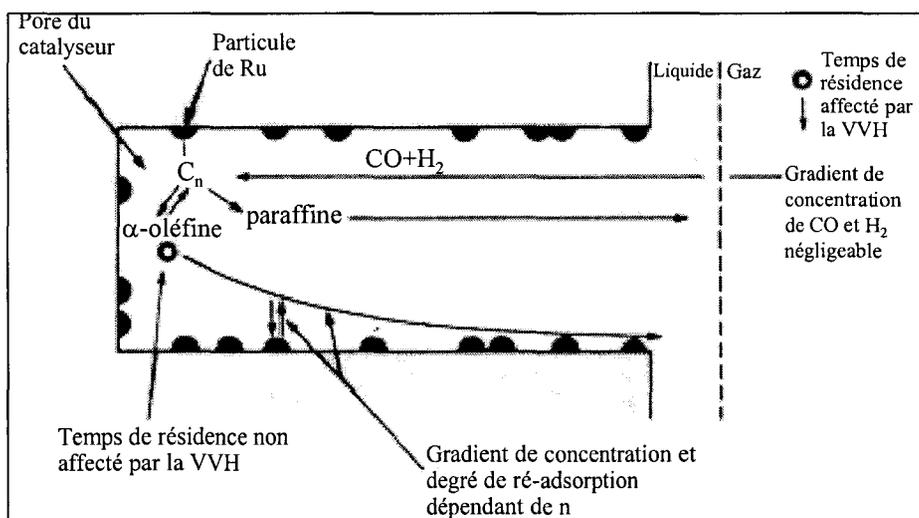


Figure I-6: Représentation schématique du comportement possible d'une  $\alpha$ -oléfine dans un pore rempli d'hydrocarbures selon Iglesia et al. [17]

Leur modèle pour expliquer ce phénomène se base sur la taille de l' $\alpha$ -oléfine, sa diffusion et donc son temps de séjour dans le pore rempli d'hydrocarbures liquides, le nombre de particules métalliques qu'elle peut rencontrer dans le pore ainsi que la vitesse spatiale horaire (V.V.H.) entraînant réactifs et produits dans le réacteur. La figure I-6 représente de façon schématique ce modèle.

Quand l' $\alpha$ -oléfine se ré-adsorbe, elle initie une nouvelle chaîne hydrocarbonée plus longue. Si celle-ci se désorbe en tant que paraffine (alcane) elle quitte le pore. Si elle se désorbe en tant que nouvelle  $\alpha$ -oléfine elle peut se réadsorber et devenir encore plus longue et ainsi de suite...

En étudiant le comportement d'un catalyseur à base de cobalt dans un réacteur slurry, Schulz et Claeys [19, 20] ont établi un modèle cinétique expliquant les déviations au modèle ASF en mettant aussi en cause les réactions secondaires. Par contre, ils établissent un modèle cinétique reposant sur la solubilité des oléfines (=alcènes) dans les produits de réactions liquides. Selon ces auteurs, plus l'oléfine a un nombre de carbone élevé, plus elle est soluble dans les produits de réactions liquides enrobant le catalyseur et donc plus elle a de probabilité de se réadsorber pour réagir à nouveau et initier de plus longues chaînes hydrocarbonées.

## **D- Mise en œuvre industrielle de la synthèse Fischer-Tropsch**

Dans ce paragraphe sont exposés les principaux points du procédé Fischer-Tropsch, les paramètres à prendre en compte ainsi que les réacteurs généralement utilisés. En effet, la synthèse Fischer-Tropsch peut s'effectuer industriellement dans trois types de réacteurs différents : le réacteur en lit fluidisé, le réacteur en lit fixe et le réacteur « slurry ».

### **D1- Les conditions expérimentales**

Température, pression, temps de contact et vitesse spatiale sont des paramètres influant sur les produits obtenus. Le tableau I-4 résume les tendances réactionnelles en fonction de ces paramètres. Certaines de ces tendances s'expliquent simplement.

Les réactions FT étant exothermiques, il est préférable de travailler à basse température. En effet avoir une température trop élevée a pour conséquence et désavantage de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique et de former préférentiellement du méthane non souhaité et de favoriser les réactions de craquage des chaînes hydrocarbonées ce qui a pour conséquence de diminuer la croissance de chaîne ( $\alpha$ ).

L'ensemble des réactions FT va vers une diminution du nombre de moles, il est donc préférable de travailler à haute pression (2-50bars).

Tableau I-4 : Influence des paramètres réactionnels d'après [21]

Paramètres	Sélectivité en méthane	Croissance de chaîne	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
↗ Température	↗	↘	≈ ↗	/
↗ Pression	≈ ↘	↗	↗	/
↗ H <sub>2</sub> /CO	↗	↘	↘	≈ ↗
↗ Vitesse spatiale	↗	↘	*	/
* ↘ à faible conversion, ↗ à forte conversion, / non déterminé, ≈ relation complexe ↗ accroissement en fonction du paramètre croissant ↘ diminution en fonction du paramètre croissant				

Lorsque le ratio H<sub>2</sub>/CO augmente, la proportion d'H<sub>2</sub> devient plus importante, favorisant alors une terminaison des chaînes par hydrogénation et non par β-élimination [paragraphe D]. Ceci entraîne alors une diminution de la probabilité de former des oléfines (=alcènes) et donc d'avoir leurs ré-adsorptions possibles, donc de synthétiser de longues chaînes hydrocarbonées, d'où une diminution de la croissance de chaîne (α).

Ces paramètres doivent alors être judicieusement ajustés et adaptés en fonction du réacteur choisi et des produits voulus.

## D2- Le réacteur à lit fixe

C'est le type de réacteur « historique » de la synthèse Fischer-Tropsch. Hans Fischer et Franz Tropsch ont réalisé leur première synthèse dans ce type de réacteur qui prendra une importance industrielle dès 1927. Commercialisé par la société ARGE, c'est aussi le type de réacteur utilisé en Allemagne durant la dernière guerre mondiale.

Installé en 1955 dans la première unité de conversion Sud-Africaine SASOL I [22]. Ce réacteur, schématisé par la figure I-7, permet de travailler à pression atmosphérique ou modérée et à des températures relativement basses (200-250°C). Il est composé de 2050 tubes de 12m de long, d'un diamètre de 5cm rempli de catalyseur à base de fer [23, 24].

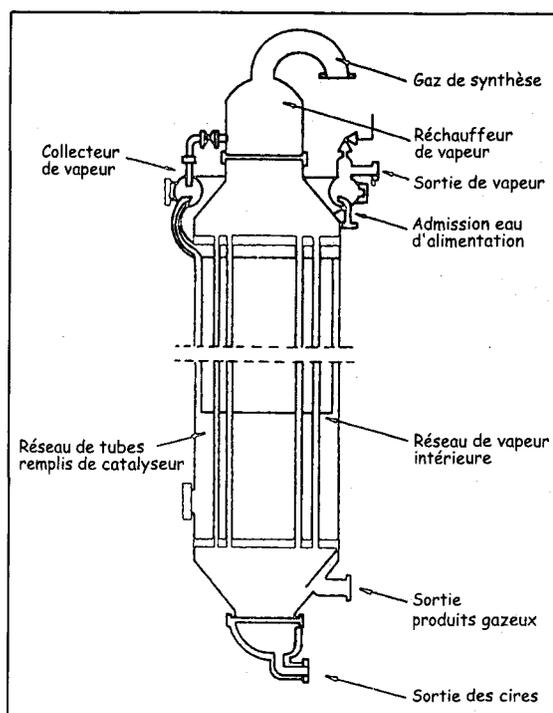


Figure I-7 : Réacteur en lit fixe d'après [26].

A cause de la forte exothermicité des réactions Fischer-Tropsch, la prise en compte du faible transfert de chaleur limite le maximum de conversion possible dans ce type de réacteur. Néanmoins un maximum de chaleur est évacué en vaporisant de l'eau dans un circuit parallèle à celui des tubes contenant le catalyseur.

Les principaux avantages et désavantages [4, 23, 24, 25] du réacteur en lit fixe sont regroupés dans le tableau I-5.

Tableau I-5 : Avantages et désavantages d'un réacteur en lit fixe

Avantages	Désavantage
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récupération facile des hydrocarbures lourds (wax)</li> <li>• Les poisons sont stoppés dans les premières couches du lit et n'affectent donc pas trop l'activité des catalyseurs</li> <li>• Pas de problème d'érosion du catalyseur</li> <li>• Passage facile du lit fixe de laboratoire à la production industrielle à grande échelle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût élevé de l'installation</li> <li>• Coût de compression élevé dû à un recyclage important des gaz et d'une perte de charge de l'ordre de 3 à 7 bars</li> <li>• Chargement et déchargement long provoquant l'arrêt de la production</li> <li>• Problème de diffusion</li> <li>• Possibilité de bouchage surtout pour les catalyseurs à base de fer à <math>T^{\circ} &gt; 260^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>

### D3- Les réacteurs à lit fluidisé

Le premier réacteur commercial à lit fluidisé fut créé par la firme américaine Hydrocol Plant au Texas dans le milieu des années 1950. Sa durée de vie fut courte. Il s'agissait d'un réacteur à lit fluidisé fixe (ou à ébullition) [26, figure I-8].

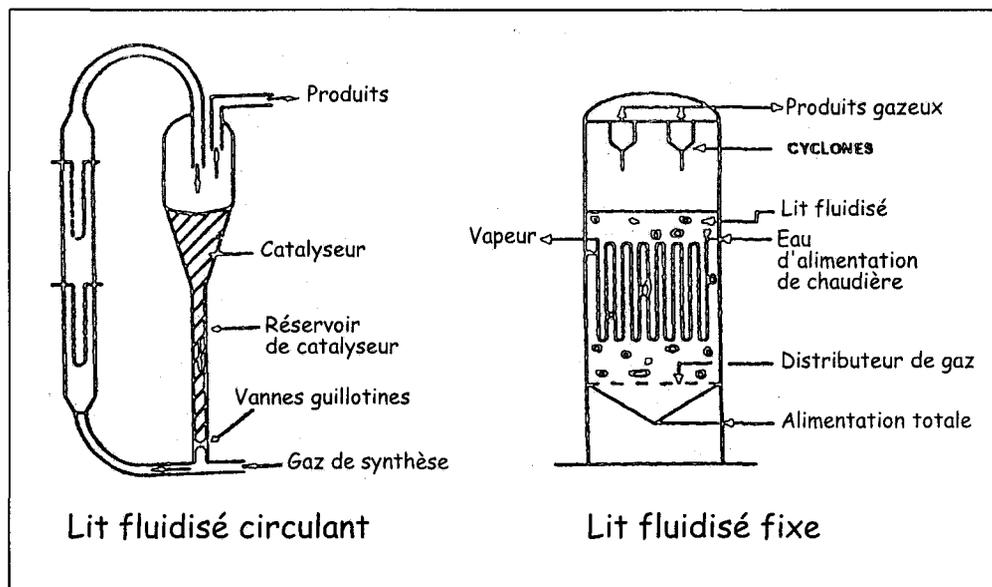


Figure I-8 : Les deux types de réacteurs à lit fluidisé d'après [26]

Un autre type de réacteur à lit fluidisé fut créé. Il s'agit du réacteur à lit fluidisé entraîné [figure I-8]. Commercialisé par la société Kellogg, ce type de réacteur fut aussi choisi lors de l'implantation de l'unité de production SASOL I. Ce procédé fut par la suite amélioré par la technologie « SYNTHOL » et c'est encore avec ce type de réacteur que tournent les unités SASOL II et SASOL III.

D'une hauteur totale de 46m et d'un diamètre de 2,3m, les principaux avantages et désavantages du réacteur en lit fluidisé entraîné sont regroupés dans le tableau I-4.

Tableau I-6 : Avantages et désavantages d'un réacteur en lit fluidisé entraîné [25, 26]

Avantages	Désavantage
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût de construction moindre que le lit fixe</li> <li>• Faibles coûts de compression des gaz</li> <li>• Recyclage du catalyseur en continu</li> <li>• Bon contrôle des flux thermiques</li> <li>• Mélange homogène du catalyseur et des réactifs, pas de problème de diffusion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mise en œuvre difficile</li> <li>• Séparation délicate du catalyseur et des produits de réaction d'autant plus que les particules de catalyseur sont extrêmement fines (&lt;100µm)</li> <li>• Usure rapide</li> </ul>

#### D4- Le réacteur slurry

Ce procédé longtemps délaissé pour des raisons économiques retrouve un regain d'intérêt [19, 20, 26, 27] car il permet un bon contrôle et une bonne homogénéité de la chaleur, ce qui autorise une synthèse à haut taux de conversion avec de forts débits gazeux (CO/H<sub>2</sub>) et à moyenne température (néanmoins <280°C pour éviter le craquage).

Dans ce réacteur [figure I-9], le gaz de synthèse traverse le slurry qui est une phase liquide ( $C_{18+}$ ) contenant le catalyseur en poudre d'un diamètre d'environ  $50\mu\text{m}$  pouvant entraîner des limitations de transport du réactif vers le grain de catalyseur.

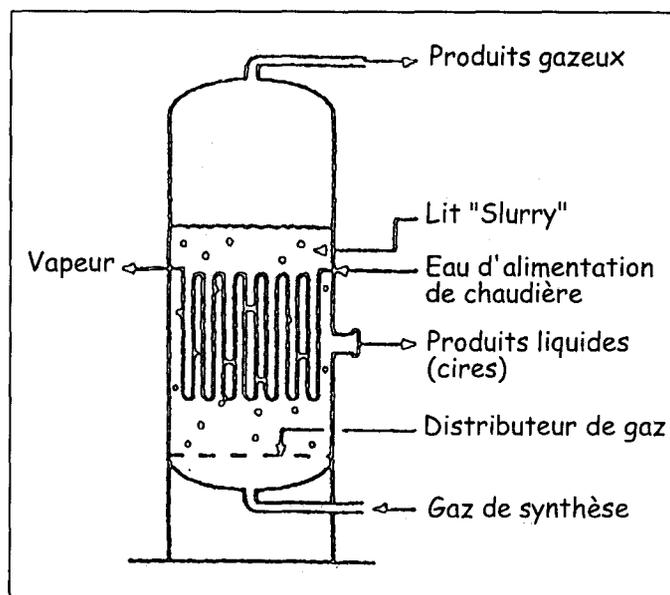


Figure I-9 : Représentation schématique d'un réacteur slurry d'après [26].

Le tableau I-7 représente les avantages et désavantages généraux d'un réacteur slurry.

Tableau I-7 : Avantages et désavantages d'un réacteur en slurry

Avantages	Désavantage
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faibles coûts de construction (&lt;de 40% au lit fixe)</li> <li>• Faibles coûts de compression des gaz</li> <li>• Recyclage du catalyseur en continu</li> <li>• Bon contrôle des flux thermiques</li> <li>• Mélange homogène du catalyseur et des réactifs, pas de problème de diffusion</li> <li>• Fort taux de conversion possible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du catalyseur dans le slurry limitée (existence d'une valeur optimum)</li> <li>• Séparation délicate du catalyseur et des produits de réaction d'autant plus que les particules de catalyseur s'érodent au cours de la réaction</li> <li>• Présence de soufre</li> <li>• Changement d'échelle compliqué</li> </ul>

### D5- Vers les réacteurs à plaques

Face aux problèmes d'exothermicité engendrés par la réaction Fischer-Tropsch et aux nombreuses réactions secondaires que cela peut engendrer, le réacteur slurry est donc la meilleure alternative pour optimiser le contrôle thermique. Néanmoins une nouvelle conception de réacteur émerge depuis les années 1980, il s'agit des micro-réacteurs à plaques.

De par leurs faibles dimensions, les micro-réacteurs à plaques présentent de nombreux avantages. Ils permettent d'une part un contrôle très précis des paramètres de la réaction (température de réaction, concentrations de réactifs mis en jeu) et d'autre part leur structure permet le développement d'une grande surface catalytique tout en augmentant les transferts

de masses et de chaleur lors des réactions exothermiques. Leur conception est simple. Il s'agit de micro-canaux sculptés dans une plaque d'environ 1mm<sup>2</sup> revêtus par un film catalytique, dans lesquels le catalyseur est collé à la paroi avec une épaisseur d'une dizaine de µm [28, figure I-10].

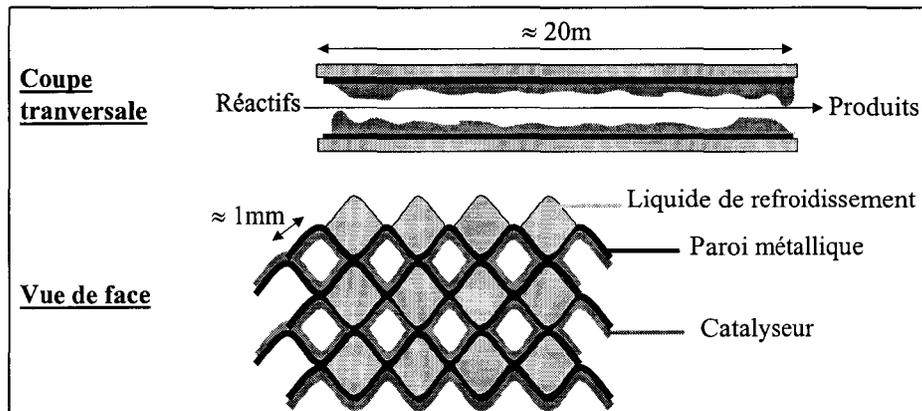


Figure I-10 : Représentation schématique du principe du micro-réacteur

Chaque plaque (20cmx10cm) est composée d'un micro-canal sillonné en « zig-zag » d'environ 2m de long. En couplant plusieurs plaques les unes aux autres il devient alors possible d'obtenir un système catalytique adapté à diverses réactions catalytiques (oxydation, hydrogénation) et aussi performant qu'un lit fixe. Ce genre de concept n'est cependant pas encore adapté à l'industrie mais reste très prometteur comme le suggèrent de récents travaux [28, 29; 30].

Ce qui peut sembler comme un paradoxe est que la décision pour construire une unité de production Fischer-Tropsch ne soit pas basée sur son coût intrinsèque mais sur les futurs prix et disponibilité de pétrole brut. Il est rappelé ici que la partie la plus chère d'un complexe Fischer-Tropsch est la production de gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> ».

### **E- Les mécanismes de la synthèse Fischer-Tropsch vue de la surface du catalyseur:**

Malgré de nombreux travaux sur le sujet et une connaissance globale sur la thermodynamique des réactions, un grand mystère demeure sur le mécanisme réactionnel à la surface du catalyseur. En effet celui-ci fait toujours l'objet de débat, car il est complexe de suivre l'évolution des espèces "in situ" à la surface du catalyseur à partir de l'adsorption des molécules réactives CO et H<sub>2</sub> jusqu'à la désorption de la multitude de produits pouvant être formés en passant par les intermédiaires réactionnels nombreux et difficiles à caractériser.

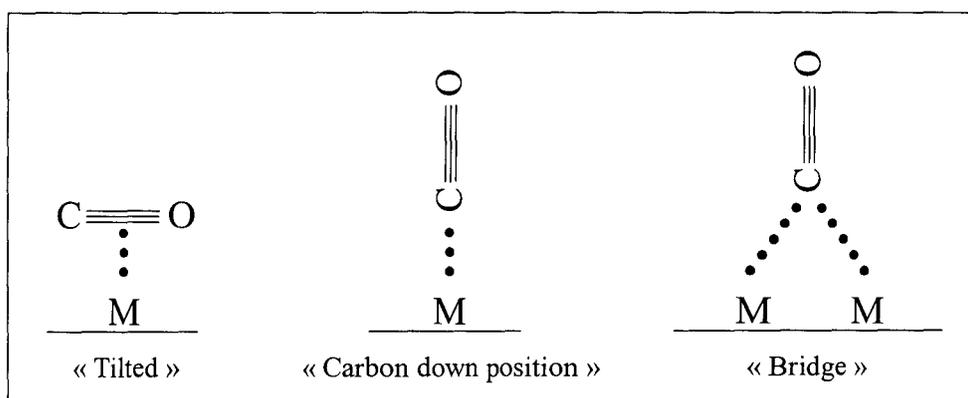
De façon générale les principales étapes sont l'activation de CO, son hydrogénation avec  $H_2$ , donnant des monomères  $C_xH_y$ , puis l'assemblage de ces monomères et enfin l'étape de terminaison du polymère.

### E1- Adsorption des molécules du gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> »

#### E1a- Adsorption de la molécule CO

Lors de la réaction les molécules de CO vont s'adsorber sur le catalyseur. Plusieurs modèles d'adsorption de la molécule de CO sont connus [31, 32, Figure I-11].

La molécule de CO peut s'adsorber en position couchée ou « tilted », ainsi elle entre en interagissant via sa liaison moléculaire sur un atome métallique [M], servant de site actif au catalyseur. La molécule de CO peut se retrouver pontée (« bridge ») entrant ainsi en interaction avec deux sites métalliques.



*Figure I-11 : Les différents modes d'adsorption de la molécule de CO*

Cependant la description la plus répandue de l'adsorption de CO sur un métal est celle décrite par Blyholder (« carbon down position »). Selon ce modèle, il y a synergie entre le métal et la molécule de CO. L'orbitale moléculaire occupée  $3\sigma$  non liante (HOMO), majoritairement située sur l'atome de carbone, entre en interaction avec une orbitale atomique libre « d » du métal de symétrie commune. Il y a donation électronique de la molécule de CO vers le métal. Le métal enrichi en électron peut à son tour, par l'intermédiaire d'une orbitale « d » de bonne symétrie, interagir avec l'orbitale moléculaire  $\pi^*$  non occupée (LUMO), il s'agit du phénomène de rétrodonation électronique du métal vers la molécule de CO. La figure I-12 présente de façon schématique ce phénomène de donation-rétrodonation.

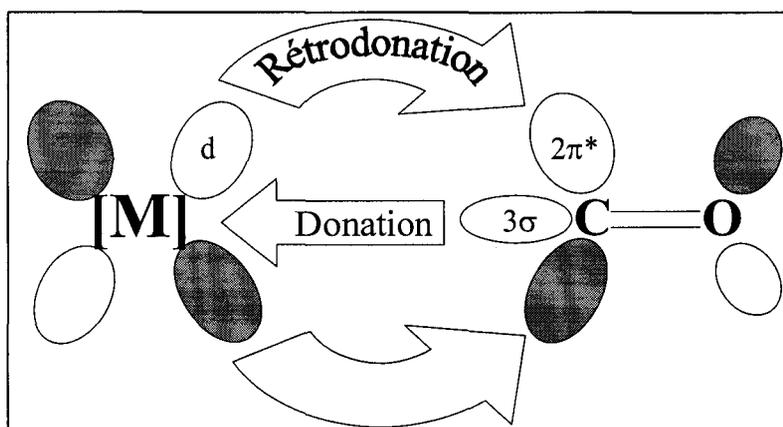


Figure I-12 : Représentation schématique des interactions orbitales entre le métal [M] et la molécule de CO

La rétrodonation a pour effet d'affaiblir l'énergie de la liaison C-O. Cette variation d'énergie de liaison suite à la rétrodonation peut être suivie par spectroscopie infra-rouge dont la mesure renseigne sur la force de la liaison C-O. Elle dépend du degré d'oxydation du métal ainsi que de la coordinence de la molécule de CO. Le tableau I-8 fait état du nombre d'onde en fonction du mode de chimisorption de la molécule de CO sur du cobalt :

Tableau I-8 : Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) caractérisant la force de la liaison CO en fonction du mode de chimisorption de la molécule CO sur le cobalt métallique d'après [12, 33, 34]

Mode de chimisorption	Bande infra-rouge caractéristique ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CO}_{\text{gaz}}$	2145
$\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{CO}$	2100-2200
$\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{CO}$	2000-2100
$\text{Co}^0 \leftrightarrow \text{CO} \leftrightarrow \text{Co}^0$	1800-2000

La molécule de CO adsorbée sur le métal étant accepteur  $\pi^*$ , plus le métal sera riche en électrons, plus la rétrodonation sera forte donc plus la liaison C-O sera affaiblie jusqu'à rompre dans certains cas permettant la formation de carbures. La molécule de CO peut donc s'adsorber de façon dissociative ou associative et ce, suivant la nature du métal et dans certains cas, de la température comme le présente le tableau I-9.

Tableau I-9 : Mode de chimisorption du CO en fonction du métal et de la température [35]

Dissociatif			Associatif		
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
T° ambiante			T° de synthèse (200-300°C)		

Ishihara et al. [36, 37] ont montré que la taille des particules couplée à la nature du support peut aussi avoir une influence. Ainsi un support électro-donneur favorisera l'augmentation de la taille des particules et les enrichira d'électrons ce qui accentuera alors leurs rétrodonations et favorisera alors la rupture de la molécule CO.

La taille des particules de cobalt joue aussi un rôle important dans la chimisorption de CO. En effet il semblerait que le mode d'adsorption du CO puisse être influencé par le diamètre des particules métalliques [38].

#### E1b- Adsorption de la molécule H<sub>2</sub>

Le mode d'adsorption de l'hydrogène sur les métaux est généralement dissociatif et exothermique [39]. Le dihydrogène est électro-donneur, ainsi une vacance dans une orbitale « d » d'un métal renforce la liaison [M]-H. De même que pour l'adsorption de CO, la taille des particules est un paramètre important, ainsi plus les particules sont petites, plus la liaison [M]-H sera renforcée. Cependant un effet de « spillover » a pu être observé, il s'agit d'une diffusion de l'hydrogène activé à la surface des particules métalliques et sur la surface du support [40]. Cet effet de « spillover » peut être bouleversé par l'ajout de promoteurs [paragraphe F, chapitre IV].

Reuel et Bartholomew [9] ont étudié les stœchiométries d'adsorption de H<sub>2</sub> et CO sur le cobalt. Une de leurs principales conclusions est que le processus d'adsorption de l'hydrogène est activé par la température. Plus celle-ci est élevée, plus l'hydrogène s'adsorbera. De plus ils observent qu'à température ambiante, le taux de réversibilité d'adsorption de H<sub>2</sub> est supérieur à celui de CO.

#### E1c- Coadsorption des réactifs CO et H<sub>2</sub>

Les molécules de CO et d'H<sub>2</sub> s'adsorbent sur les mêmes sites métalliques, il y a donc co-adsorption compétitive pouvant alors modifier les propriétés hydrogénantes du métal et l'hydrogène peut aider à la dissociation du CO [21]. En général l'adsorption du CO est reconnu comme plus forte et plus rapide que celle de H<sub>2</sub> [36, 37].

Il a été montré que plus le support constituant le catalyseur est électronégatif (SiO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), plus la rétrodonation du métal vers la molécule de CO est faible (le CO est moins bien chimisorbé) et plus l'adsorption d'H<sub>2</sub> sera favorable [41].

Lors de la réaction, le grain peut être recouvert de produits de réaction liquides. Il peut y avoir alors limitation de la migration des molécules réactives CO et H<sub>2</sub> vers les sites métalliques de réaction. Pour Iglesia et al. [42, 43], la diffusion interne de la molécule de CO

est l'étape déterminante de la vitesse de réaction et est à l'origine de la diminution de la sélectivité en C<sub>5</sub>+ pour les catalyseurs de large taille (1-3mm) dans un réacteur en lit fixe.

## **E2- Les mécanismes réactionnels « historiques »**

Deux types de mécanismes sont proposés pour expliquer l'assemblage et la croissance des chaînes d'hydrocarbonées [21]:

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

Parmi les premiers mécanismes proposés au cours des années, trois ont retenu l'attention de la communauté scientifique :

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

Néanmoins aujourd'hui, il semble que la combinaison de plusieurs schémas réactionnels apparaisse comme la meilleure approche pour expliquer les résultats expérimentaux.

### E2a- Le mécanisme carbure

Ce mécanisme proposé par Franz Fischer dès 1926, consiste en une adsorption dissociative des molécules de CO dès la première étape suivie d'une hydrogénation donnant des intermédiaires « CH<sub>2</sub> ». Ces monomères se regroupent par un processus de polymérisation pour former des chaînes d'hydrocarbures comme décrit ci-après [figure I-13].

Cette « théorie des carbures » semble convenir pour expliquer la formation des hydrocarbures mais ne renseigne pas sur la production des produits oxygénés dont la formation est observée expérimentalement. De plus, aucune phase carbure n'a été mise en évidence avec des métaux tels que Co ou Ru [10].

La terminaison de la chaîne peut se produire de plusieurs façons :

- Soit par β-déshydrogénation de la chaîne grandissante pour donner un alcène terminal.
- Soit par α-hydrogénation de la chaîne grandissante pour donner un alcane.
- Soit par disproportionation de la chaîne grandissante pour donner des alcanes et des alcènes.

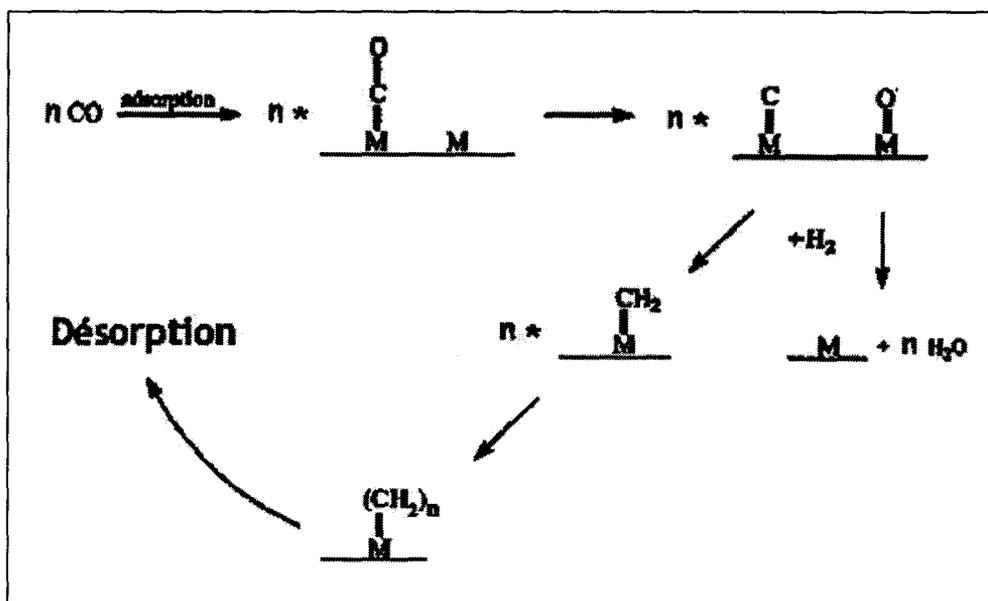


Figure I-13 : Représentation schématique du mécanisme carbure

### E2b- Le mécanisme hydroxy-carbure

Ce mécanisme, proposé par Storch, Golulmbic et Anderson en 1951 [10, 13] prend en compte la présence des produits oxygénés finals.

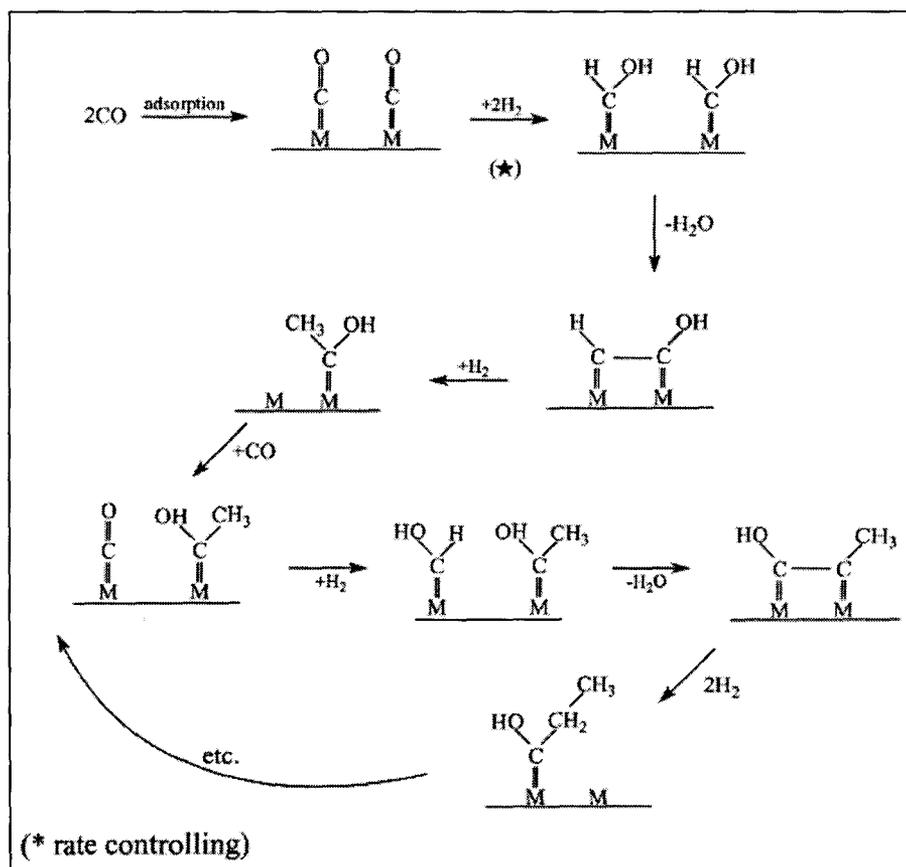


Figure I-14 : Représentation schématique du mécanisme hydroxy-carbure d'après [44]

Ce mécanisme repose sur le fait que la molécule de CO ne se dissocie pas lors de son adsorption mais plutôt qu'elle s'hydrogénise avec H<sub>2</sub> pour former une espèce hydroxyle intermédiaire (oxyméthylène). Les chaînes formées s'allongent par élimination d'une molécule d'eau comme décrit dans la figure I-14.

Cette proposition de mécanisme fut bien accueillie par la communauté scientifique et que de grands noms comme Emmett ou Kölbl essayèrent de la confirmer. Mais même si certaines études ont eu tendance à valider ce mécanisme, aucune ne put mettre en évidence ce complexe superficiel oxyméthylène intermédiaire [10].

### E2c- Le mécanisme d'insertion de CO

Ce mécanisme fut proposé par Pichler et Schulz dans les années 1970. La différence avec les deux mécanismes précédents est que la molécule de CO adsorbée ne se dissocie pas.

Après adsorption et dissociation de l'hydrogène moléculaire, la chaîne s'initie par insertion du CO moléculaire dans une liaison hydrure « [M]-H ». La croissance de la chaîne se fait par insertion de la molécule de CO dans une liaison métal-alkyl « [M]-R » [figure I-15]. Une fois intégré dans la chaîne, l'atome d'oxygène (de CO) est éliminé par hydrogénation.

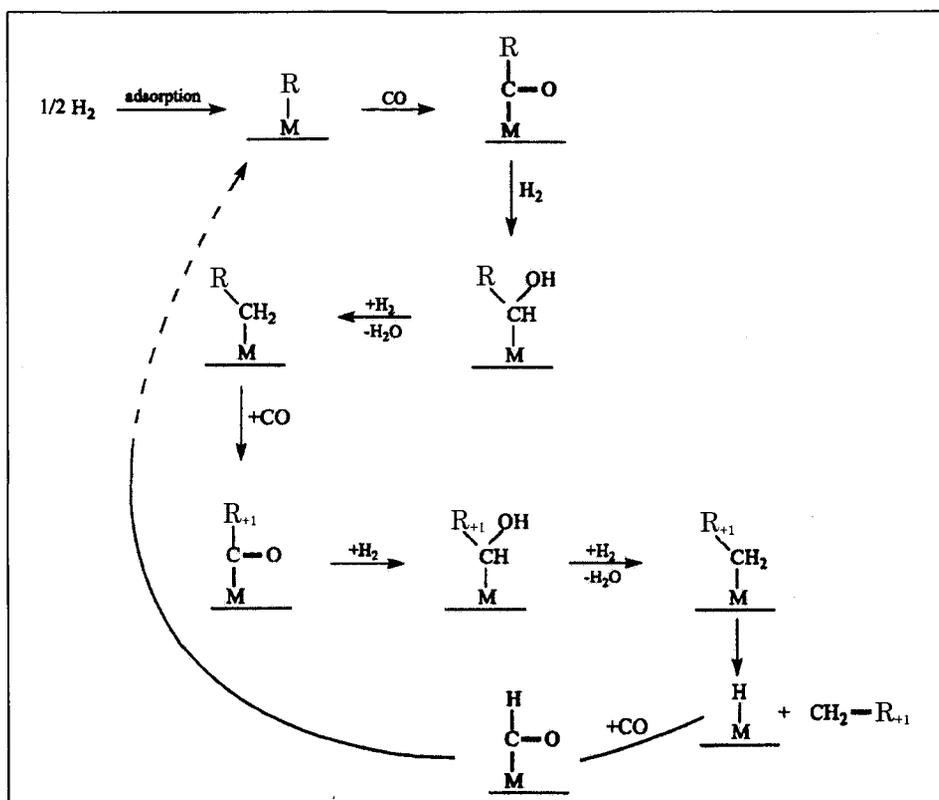


Figure I-15 : Représentation schématique du mécanisme d'insertion de CO

Mêmes si ces mécanismes ne sont plus d'actualité aujourd'hui il n'en reste pas moins qu'ils constituent les premières approches pour tenter de résoudre le grand mystère de l'ensemble des réactions constituant la synthèse Fischer-Tropsch et restent à la base de certains mécanismes plus aboutis encore d'actualité aujourd'hui.

### E3- Les mécanismes récents

Les mécanismes présentés précédemment avait un point commun, ils s'appuyait sur un intermédiaire de grossissement de chaîne unique. Ils s'agit de « CH<sub>2</sub> » pour le mécanisme carbure, « HCOH » et « CO » pour respectivement le mécanisme hydroxy-carbène et d'insertion de CO. Or ce point de vue de l'intermédiaire unique se montre assez restrictif pour expliquer la formation de tous les produits [12]. De plus, les progrès technologiques permettant la caractérisation des surfaces catalytiques permettent des approches plus précises et plus concrètes pour élucider le mécanisme général du Fischer-Tropsch.

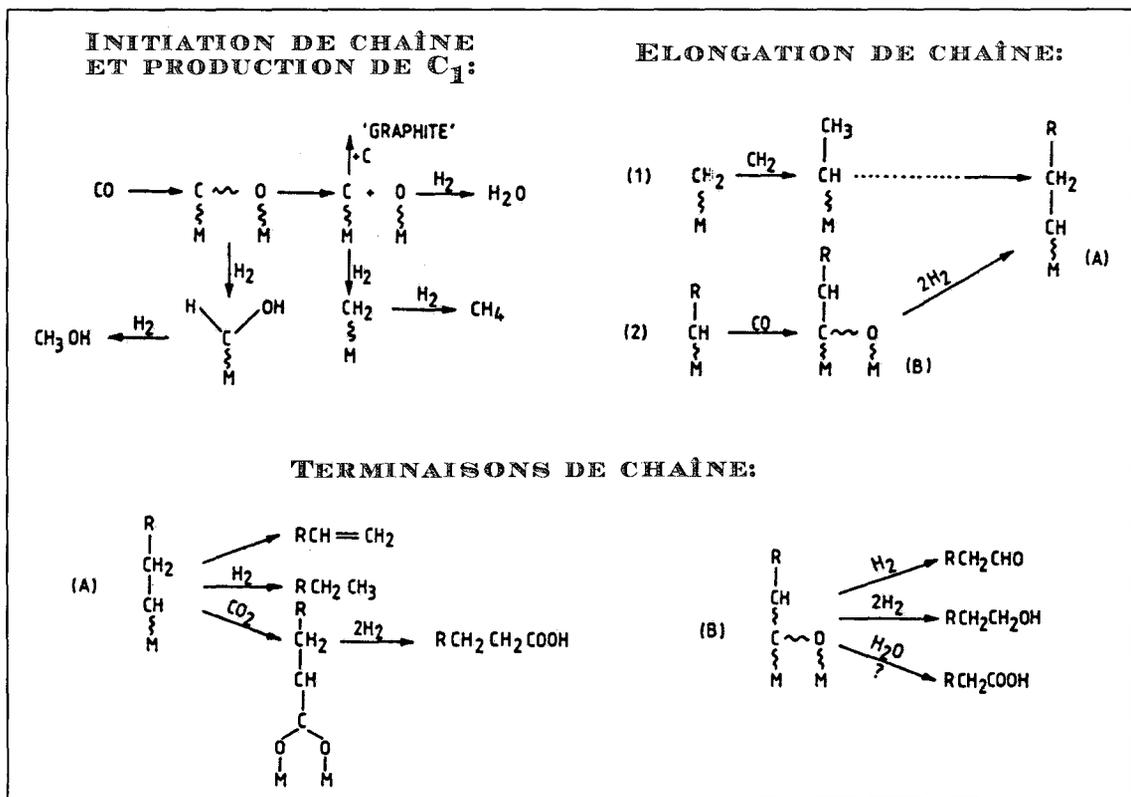


Figure I-15 : Représentation schématique du mécanisme de Dry d'après [45]

Ainsi M.E. Dry [45, 12] propose au début des années 1990, sur les bases du mécanisme carbure, un mécanisme impliquant la présence de « CH<sub>2</sub> » et « CO » en tant qu'espèces intermédiaires de surfaces. Son mécanisme se fonde sur de nombreuses observations

expérimentales et l'existence de ces deux intermédiaires réactionnels de surface, mis en évidence par Heal et al. [31]. Ce mécanisme, qui permet de matérialiser la synthèse des alcanes, alcènes et alcools est présenté sur la figure I-16.

Plus récemment Chaumette et Kiennemann [21, 46, 47] ont proposé [Figure II-4] un mécanisme général de la réaction de Fischer-Tropsch expliquant la formation de des hydrocarbures et des alcools.

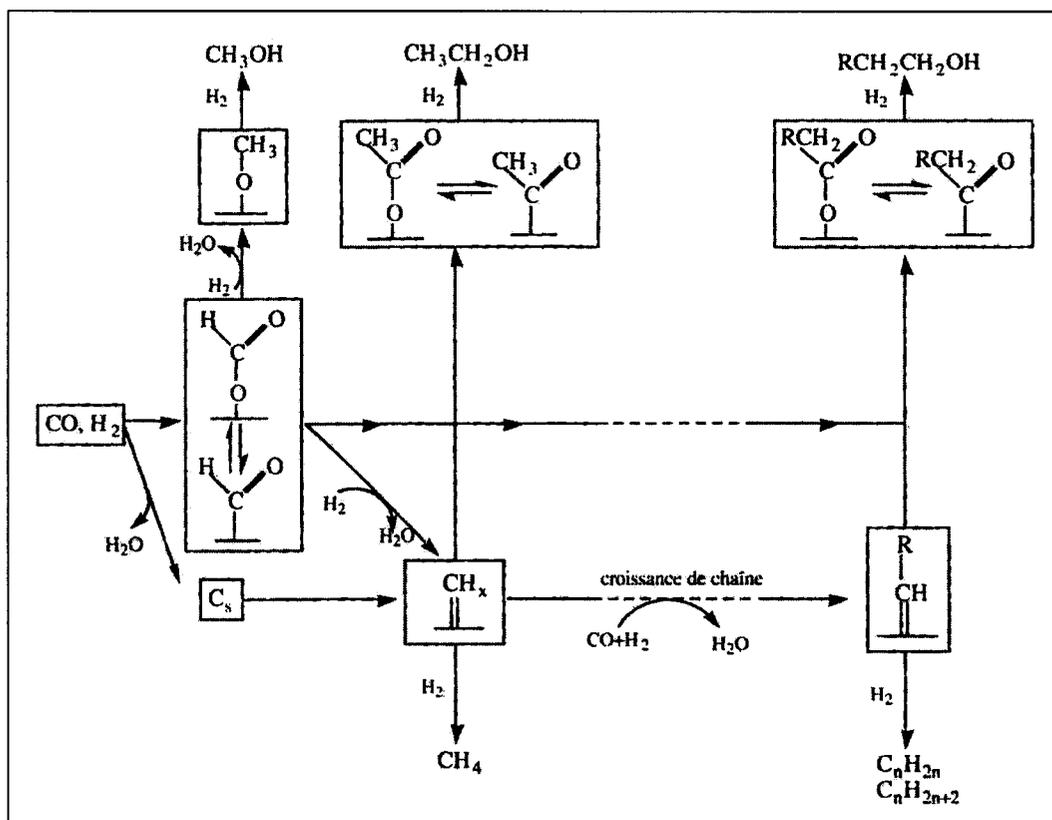


Figure II-4: Mécanismes généraux de la réaction Fischer-Tropsch expliquant la formation des divers produits. Mécanisme selon Chaumette et Kiennemann [21]

Néanmoins ce schéma ne rend pas compte de la formation des iso-alcools et de l'iso-butène dont le mécanisme est encore en discussion.

La description exacte de ce qui se produit au niveau moléculaire à la surface du catalyseur et qui prend en compte tous les produits formés dans les bonnes proportions reste encore un grand challenge.

## **F- Le catalyseur : influence de la préparation sur la réactivité**

Après une vue générale de la synthèse Fischer-Tropsch, ce paragraphe concentre une infime quantité des travaux exposés dans la littérature, portant sur l'élaboration des catalyseurs dédiés à la réaction Fischer-Tropsch. Ne seront exposés ici que les travaux concernant les catalyseurs à base de métaux supportés.

### **F1- La phase active : le métal**

Les métaux les plus actifs pour la synthèse Fischer-Tropsch sont les métaux de transition du groupe VIII.

F. Fischer, H. Tropsch et P. Dilthey ont proposé, en 1925, la première étude systématique sur la mesure du comportement catalytique des métaux du groupe VIII face à la réaction de méthanation [48]. Ils classent les métaux massiques du groupe VIII par activité décroissante selon l'ordre :



Il y a une trentaine d'années, Vannice dirigea une étude de grande ampleur [48, 49, 50] sur les métaux du groupe VIII supportés par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Si}_2\text{O}$  pour la synthèse catalytique d'hydrocarbures à partir du mélange «  $\text{CO} + \text{H}_2$  ». Il peut établir, de façon précise une comparaison de l'activité spécifique de certains métaux supportés du groupe VIII, dont les résultats sont exposés dans le tableau I-10.

*Tableau I-10 : Effet du promoteur sur la réduction du catalyseur*

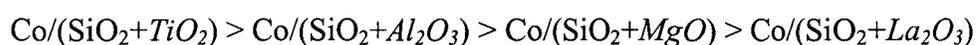
Activité décroissante des métaux supportés par :	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Ru	Fe	Ni	Co	Rh
	$\text{SiO}_2$	Co	Fe	Ru	Ni	Rh

Au final, seuls les métaux Fe, Ni, Co et Ru peuvent procurer au catalyseur une activité suffisante pour des applications commerciales [26]. Le fer est le métal le moins onéreux, le nickel coûte relativement 250 fois plus cher, le cobalt 1000 fois et le ruthénium plus de 50000 fois plus cher que le fer. De plus dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch, le nickel produit essentiellement du méthane. Le ruthénium a une faible abondance naturelle. Au final seuls les catalyseurs à base de fer et de cobalt sont viables techniquement et économiquement. Aujourd'hui les procédés les plus récents, cherchant à avoir des hydrocarbures lourds, utilisent des catalyseurs à base de cobalt supporté [21]. En effet, les catalyseurs à base de fer sont réputés pour pouvoir permettre la réaction du « Water gas shift » et former davantage d'alcènes et favoriser les coupes essences.

## F2- Le support

La phase active est déposée sur un support, généralement un oxyde métallique irréductible tel que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Ce support doit résister à l'attrition et présenter une grande surface. D'autre part, le support doit pouvoir jouer le rôle de tampon thermique et homogénéiser la température des réactions de Fischer-Tropsch, fortement exothermiques, évitant ainsi les « points chauds ».

Le support ne présente pas d'activité catalytique intrinsèque dans la synthèse Fischer-Tropsch. Néanmoins il peut jouer un rôle important du fait des interactions avec la phase active. Par exemple Halvorsen et al. [51], en ajoutant certains oxydes au support  $\text{SiO}_2$  et catalyseurs à base de cobalt, ont obtenu des activités spécifiques selon l'ordre décroissant :



D'autres types de supports comme les carbures de type WC [52] peuvent se montrer intéressants.

## F3- Préparation de la phase active des catalyseurs

La synthèse Fischer-Tropsch est sujette à plusieurs débats : d'abord celle sur son mécanisme mais aussi sur la façon de faire les catalyseurs. En effet il existe deux courants de pensée initiés par Iglesia et Bartholomew.

Selon Bartholomew, la nature du support, la charge métallique et la dispersion du métal ont une influence sur l'activité spécifique et la sélectivité de la réaction. Plus le métal est dispersé plus la formation d'hydrocarbures légers est favorisée.

Selon Iglesia supposent que la réaction d'hydrogénation est indépendante de la nature du support ainsi que de la taille des particules mais sa vitesse est proportionnelle au nombre de sites actifs exposés, donc à la dispersion du métal. La sélectivité en  $\text{C}_5+$  est influencée par la structure du support et la diffusion des produits mais faiblement par la dispersion du métal.

### F3a- Les tendances « Bartholomewiennes »

Bartholomew et al. [53], publiant leur travaux sur les effets du support et de la taille des cristallites sur l'hydrogénation du CO par des catalyseurs à base de Ni (lit fixe,  $T^\circ=225\text{-}280^\circ\text{C}$ ,  $P=140\text{kPa}$ ,  $\text{Gaz}=1\%\text{CO}, 4\%\text{H}_2$  et  $95\%\text{N}_2$ ), ont conclu que le ratio CO/H adsorbé et que la sélectivité ( $\text{C}_2+$ ) augmentent avec l'accroissement de la dispersion du métal sur  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ils suggèrent que les interactions métal-support affectent la sélectivité en changeant la relative abondance des molécules CO et  $\text{H}_2$  adsorbées pendant la réaction.

Reuel et Bartholomew [9] concluent que l'activité catalytique spécifique du cobalt ainsi que la sélectivité sont fonction du support, de la dispersion ainsi que de la teneur du métal. En effet ils observent, en fonction du support une diminution de l'activité (lit fixe,  $T^{\circ}=225^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) selon l'ordre décroissant :



Ils trouvent aussi que l'activité spécifique du cobalt diminue de façon significative avec l'augmentation de la dispersion. Ils observent une activité diminuée par 100 pour une phase métallique 20 fois plus dispersée et remarquent, pour un catalyseur  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une augmentation de la production d'hydrocarbures lourds avec une augmentation de la teneur métallique. Enfin ces travaux mettent aussi en évidence que la sélectivité des produits obtenus est fonction de la dispersion, de la charge métallique ainsi que de la réductibilité des particules métalliques. Par exemple ils obtiennent une distribution importante d'hydrocarbures légers lorsque le cobalt est bien dispersé et peu réduit. L'explication résiderait dans le fait que de nombreuses particules de cobalt dans la phase la plus dispersée resteraient sous leur forme oxydée et favoriseraient la réaction Water Gas Shift. Le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  augmentant, les courtes chaînes hydrocarbonées seraient favorisées. In fine, pour un système  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la sélectivité pour les hydrocarbures de haut poids moléculaire augmente avec la diminution de la dispersion. Ce phénomène est dû au fait que plus les particules sont grosses plus elles sont bien réduites et présentent un grand nombre de sites actifs donc plus les interactions seront nombreuses et fortes avec les molécules adsorbées.

Fu et Bartholomew [41] confirment l'influence que peuvent avoir la teneur et la dispersion de la phase métallique sur l'activité spécifique (lit fixe,  $T^{\circ}=225^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) et la sélectivité. L'hydrogénation du CO par du cobalt supporté sur alumine est donc sensible à la structure de la phase active (« structure sensitive »). Ils suggèrent qu'une forte activité spécifique est favorisée sur des sites où le CO est fortement coordonné. Il en est de même pour la sélectivité. La variation de la distribution des hydrocarbures est expliquée par le changement de la vitesse de terminaison de chaîne par rapport à la vitesse de propagation. Des produits de haut poids moléculaire seront produits par des catalyseurs générant de grandes vitesses de propagation et de faible vitesse de terminaison. Pour ces auteurs, ces conditions sont favorisées par la présence de sites sur lesquels les molécules carbonées sont fortement adsorbées.

Wang et Chen en 1991, dans leur travaux [54] sur des catalyseurs  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ont montré que l'activité catalytique (lit fixe,  $T^{\circ}=250^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ) est optimum pour une teneur de 12% en poids de cobalt. Pour expliquer cet optimum, ils proposent plusieurs

hypothèses. Premièrement une diminution de diamètre des pores de l'alumine avec l'augmentation de la teneur métallique est observée. Donc ils proposent que lorsque la charge métallique est faible, les particules situées dans les pores du support, restent accessibles aux réactifs. Quand la charge métallique est plus forte, certaines particules métalliques obstruent les pores du support et par conséquent leur surface n'est plus accessible aux réactifs. L'activité catalytique observée n'est alors plus proportionnelle à la teneur en cobalt.

Leur seconde hypothèse est que la dispersion de la phase active varie en fonction de la teneur en cobalt. Ainsi, pour les fortes teneurs métalliques, la formation de particules de grande taille est privilégiée et correspond à un faible TOF. Une augmentation de l'activité avec une diminution de l'importance de réduction des particules (optimum à 34% de réduction pour une teneur en cobalt de 12%) est observée. Des effets électroniques provoqués par les sous-couches superficielles des oxydes de cobalt sont invoquées pour expliquer ce phénomène.

### F3b- Les tendances « Iglésiastiques »

En 1980, Vannice et Garten [55], étudiant des catalyseurs à base de Ru supporté sur différents supports, ne trouvent pas de corrélation entre la nature du support et la réactivité du catalyseur face à la réaction de méthanation. Néanmoins ils constatent que le catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> est plus performant que les autres.

Stoop et al. [56] étudient le comportement de catalyseurs à base de Ru sur différents supports, apparemment ils trouvent des résultats différents suivant le support employé, mais ne concluent pas à une influence du support sur l'activité spécifique du Ru mais plutôt aux ions résiduels Cl<sup>-</sup> issus du précurseur de ruthénium (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O).

Kikuchi et al [57] montrent qu'en passant d'un support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à TiO<sub>2</sub>, un catalyseur à base de Ru diminue de deux fois son activité hydrogénante du CO (lit fixe, T°=250°C, P=100kPa, H<sub>2</sub>/CO=2). Par contre aucune influence du support sur la sélectivité n'est observée.

Johnson et al. [58] étudient des catalyseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en font varier la dispersion en déhydroxylant l'alumine à différentes températures. Leur étude catalytique (lit fixe, T°=180-210°C, P=1atn, H<sub>2</sub>/CO=2) ne montre pas de variation significative de l'activité en fonction de la dispersion.

En 1992, Iglesia et al. [59] dans leurs études sur des catalyseurs à base de Ru déposé sur TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Co sur TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que quelque soit le support, le TOF reste stable (lit fixe, T°=250°C, P=2000kPa, H<sub>2</sub>/CO=2,1). Par ailleurs ils observent une augmentation linéaire de la vitesse d'hydrogénation du CO avec l'augmentation de la

dispersion de la phase active. Donc ils en concluent que la réaction est indépendante du type de support ainsi que de la taille des particules mais que sa vitesse est proportionnelle au nombre d'atomes métalliques exposés. En travaillant avec une dispersion métallique relativement faible, avec des tailles des particules allant de 10 à 210 nm, une incidence très faible sur la sélectivité en  $C_5^+$  a été mise en évidence. Par conséquent il n'y a, pour eux, aucun optimum de dispersion et ils préconisent donc de travailler avec une phase active dispersée au maximum. Pour ces auteurs, les réactions secondaires sont les paramètres influençant la sélectivité des produits finaux comme énoncé paragraphe C2b.

Plus récemment, Azib [60] étudiant l'activité des catalyseurs  $Co/SiO_2$ , préparés par voie sol-gel, confirme les travaux d'Iglesia à forte conversion et les étendent à un domaine plus large du taux de recouvrement de la surface. Par contre il montre que la taille des cristallites a une influence importante sur la sélectivité des réactions. Plus les particules sont grosses, plus la production des hydrocarbures lourds est favorisée.

Aujourd'hui d'après les publications récentes, il y a un consensus au sein de la communauté scientifique pour essayer d'avoir une dispersion maximum de la phase métallique accompagnée d'un fort taux de réduction, néanmoins les expériences et interprétations de Bartholomew ne sont pas forcément à écarter car les conditions de tests catalytiques ne sont pas les mêmes entre les équipes d'Iglesia et de Bartholomew. Et le rôle de la dispersion sur la sélectivité n'est pas encore bien définie.

### F3c- Quelques travaux récents sur la préparation des catalyseurs

Il semble que la compréhension et le contrôle des interactions de surface soit un paramètre clef pour obtenir une dispersion et une réductibilité optima [61]. Avec le développement des techniques de caractérisation « in situ », des études permettant de mieux comprendre le devenir du métal pendant la synthèse du catalyseur et sous atmosphère réactionnelle ainsi que son comportement au contact de molécules ou atomes introduits pour promouvoir sa réactivité.

Khodakov et al. [62, 63, 64] ont étudié la réductibilité des espèces de cobalt sur des catalyseur  $Co/SiO_2$  notamment par DRX « in situ » et EXAFS « in situ ». Sous forme oxydée, le cobalt est présent sous forme de cristallite  $Co_3O_4$  et sous forme de petits agrégats amorphes contenant quelques atomes de Co. Le cobalt présent dans cette phase amorphe n'est réductible

qu'à haute température. Ils montrent alors que la réductibilité des catalyseurs dépendent fortement de la distribution du cobalt soit sous forme de cristallites soit sous forme amorphe. De plus les propriétés de réduction des particules d'oxydes de cobalt en métal varient en fonction de la taille des cristallites. Plus les particules sont grosses plus elles sont faciles à réduire. Après réduction à 450°C, seraient présents à la surface de la silice du cobalt métallique, du CoO et les ions  $\text{Co}^{n+}$  de la phase amorphe non réduite.

Ces auteurs ont aussi mesuré l'impact de la structure du support sur la phase active. L'utilisation d'un support silicique mésoporeux périodique leur a permis d'observer les effets de la structure des pores sur la dispersion et la réductibilité des particules de cobalt supportées. Leurs résultats suggèrent que l'augmentation de la taille des pores permet l'augmentation de la taille des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et la réduction des particules CoO en  $\text{Co}^0$ . Leur étude catalytique montre que le cobalt présent dans les plus petits pores est peu actif et très sélectif en méthane. Ils attribuent ce comportement catalytique à une faible réductibilité des petites particules de cobalt.

Kiennemann et al. [65] ont suivi l'étape de la réduction d'un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> ainsi que son comportement sous flux réactionnel par EXAFS « in situ », DRX et XPS. Leurs caractérisations mettent en évidence le chemin de réduction de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{Co}^0$  par l'intermédiaire de l'espèce CoO. Ces auteurs ont aussi montré la possibilité d'obtenir du silicate de cobalt (peu réductible donc non actif en catalyse) après interaction de l'espèce CoO et de la silice lors de la réduction [66]. Ils observent par ailleurs [65] que sous atmosphère réactionnelle, le cobalt reste sous sa forme métallique.

Il n'est pas rare de promouvoir la réactivité d'un catalyseur en lui adjoignant un promoteur. En effet de nombreux brevets ou publications [67, 68, 69, 70] préconisent d'introduire un métal de transition tels Re, Pt ou Pd en faible quantité « à côté » du cobalt durant la synthèse du catalyseur. La plupart de ces promoteurs ajoutés n'ont pas d'activité intrinsèque lors de la réaction FT, en se réduisant à plus basse température que le cobalt, ils constituent pour la plupart une aide à la réduction du cobalt oxyde en cobalt métallique lors de la réduction. Ils permettent probablement par effet de « spillover » de diffuser l'hydrogène vers les plus petites particules de cobalt difficilement réductibles, permettant ainsi une augmentation spécifique du cobalt actif pour le catalyseur.

D'autres études [71, 72] ont montré que l'addition de terres rares tels que La ou Ce ne permettait pas de changer l'activité du catalyseur mais sa sélectivité (lit slurry,  $T^0=200^\circ\text{C}$ ,

$P=2\text{Mpa}$ ,  $H_2/CO=2$ ). Ils observent, par rapport au catalyseur sans promotion, une diminution de la propagation de chaîne ( $\alpha$ ), une augmentation de la sélectivité en méthane ainsi que de la coupe  $C_5-C_{13}$ , mais une diminution de la sélectivité en  $C_{22+}$ . Ils attribuent ces changements de réactivité à plusieurs facteurs d'une part des modifications structurales engendrées par l'ajout de La ou Ce. En effet, leurs caractérisations mettent en évidence des cristallites de plus petites tailles avec une augmentation du taux de réduction pour les catalyseurs promus. D'autre part les propriétés intrinsèques qu'ont La et Ce pour adsorber l'hydrogène et servir de « réservoir à hydrogène » pendant la réaction. Enfin la modification de la nature des sites actifs du Co par l'interaction « cobalt-terres rares » qui change les propriétés d'adsorption de  $H_2$  et CO.

Une autre méthode pour améliorer les caractéristiques des catalyseurs et ainsi que leur réactivité est d'agir sur l'étape la plus en amont de sa synthèse : le choix du précurseur de cobalt lui-même ainsi que sa méthode de préparation.

Ainsi Kiennemann et al. [66] proposent par exemple une nouvelle méthode « pseudo sol-gel » de synthèse des catalyseurs qui permet d'obtenir en une seule fois un catalyseur contenant une forte teneur en cobalt (25%) avec une précision supérieure à de multiples imprégnations à sec [chapitre II]. Cette méthode combine la précipitation d'un précurseur de cobalt et de l'hydrolyse du tétraéthoxyane (précurseur de la silice) suivie d'une condensation des produits d'hydrolyses. Les résultats de leurs caractérisations après l'étape de calcination ne montrent pas d'espèce  $Co^{n+}$  en forte interaction avec la silice mais une phase  $Co_3O_4$  bien dispersée.

Sun et al. [73] utilisent un mélange de nitrate de cobalt et d'acétate de cobalt afin d'augmenter l'activité de leurs catalyseurs. Selon eux les espèces cobalt oxydées provenant de l'acétate de cobalt ont une meilleure dispersion mais sont plus difficiles à réduire, donc ne favorisent pas la formation de sites actifs ( $Co^0$ ). A contrario, celles issues du nitrate de cobalt sont moins dispersées mais plus faciles à réduire. Ces différences seraient dues à une meilleure affinité entre le support (silice) et l'acétate qu'avec le nitrate. Ces auteurs mettent en évidence la présence de petites particules de types  $CoO_x$  qui, très fortement liées au support, sont très difficiles à réduire. Les espèces issues du nitrate de cobalt, plus faciles à réduire, catalyseraient la réduction par effet de spillover des espèces très dispersées issues de l'acétate de cobalt.

Kraum et Baerns [74] ont étudié l'influence de nombreux composés précurseurs de cobalt sur l'activité du catalyseur résultant (support  $TiO_2$ ). Une partie de leurs résultats est

présentée dans le tableau I-X. Ces auteurs montrent que l'utilisation de certains précurseurs organiques à la place du nitrate de cobalt, permet une augmentation de la dispersion [tableau I-11]. Dans trois cas (acétate, acétyle acétonate (III) + Ru et oxalate) l'activité constatée est supérieure à celle obtenue avec du nitrate. L'augmentation de l'activité catalytique est corrélée avec l'augmentation de la dispersion. La variété des précurseurs semble influencer les interactions entre le cobalt et le support. Ceci viendrait de la décomposition spécifique de chaque composé organique utilisé. Mais pour l'instant aucune explication n'est avancée sur ce qui se passe à la surface du support.

Tableau I-11 : Activité catalytique, dispersion et % de réduction du cobalt en fonction de son précurseurs [74]

Précurseurs	Nitrate de Co	Acétate de Co	Acétyle acétonate de Co (II)	Acétyle acétonate de Co (III)	Acétyle acétonate de Co (III) Promu : Ru	Hydroxyde de Co	EDTA de Co	Oxalate de Co
Dispersion Co %	6,1	7,8	5,0	9,8	8,5	9,1	6,3	7,7
% réduction Co	21,6	31,4	23,8	11,2	18,8	14,3	10,6	12,9
TOF ( $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )	6,0	8,4	3,7	5,9	8,6	0,3	5,6	8,1

Certains brevets récents sur la préparation des catalyseurs Fischer-Tropsch [75, 76, 77, 78, 79] protègent l'ajout d'acides polycarboxyliques et de polyols au cours de la synthèse. Ces molécules permettraient d'améliorer la dispersion métallique et/ou de renforcer l'interaction entre la phase métallique du cobalt et le promoteur et par conséquent d'améliorer la réductibilité de la phase active donnant au catalyseur une meilleure activité catalytique.

## **G- Conclusion et Présentation du sujet de la thèse**

Ce chapitre rapporte d'une manière très succincte un état de l'art du procédé Fischer-Tropsch qui fut développé industriellement par H. Tropsch et F. Fischer il y a un peu moins d'un siècle. L'utilisation et la mise en application, depuis sa création, de ce procédé sont intimement liées au prix du pétrole et ses réserves.

Aujourd'hui le procédé Fischer-Tropsch retrouve un regain d'intérêt car il permet de valoriser le gaz naturel dont les réserves prouvées avoisines celle du pétrole. En effet, le gaz de synthèse peut être converti en gaz de synthèse constitué des molécules CO et H<sub>2</sub> qui sont les réactifs de départ de la synthèse.

A partir de ces molécules, l'ensemble des réactions catalysées du procédé Fischer-Tropsch va permettre d'obtenir un grand nombre de molécules principalement des alcane, des

alcènes et des alcools. Les mécanismes de la synthèse Fischer-Tropsch ne sont pas clairement définis encore aujourd'hui.

La synthèse Fischer-Tropsch peut se faire industriellement dans différents types de réacteurs lit fixe, lit fluidisé ou encore lit slurry. Une nouvelle perspective d'approche est entrevue par les micro-réacteurs à plaques.

Les catalyseurs typiquement utilisés dans l'industrie sont soit à base de fer soit à base de cobalt.

Les recherches actuelles sur ces catalyseurs sont de diverses natures. Elles peuvent avoir comme but de déterminer de façon la plus précise possible comment les particules actives du catalyseur se forment et comment les réactifs et les produits se comportent à la surface du catalyseur. De ce cadre de recherche, l'utilisation de techniques de caractérisation « in situ » et « operando » est très avantageuse. Les recherches peuvent aussi se porter sur la synthèse du catalyseur. En effet même s'il y a encore débat sur les relations « structure-réactivité du catalyseur ». Les études consistent principalement à générer à la surface du support une phase stable, très dispersée et donnant le plus de sites actifs possibles.

C'est dans ce cadre de recherche que s'inscrivent les études réalisées et présentées dans la suite de ce manuscrit.

#### Les objectifs de la thèse sont :

# La préparation de catalyseurs « de plus en plus perfectionnés » en partant de monométalliques à base de cobalt « Co/SiO<sub>2</sub> », puis synthèse de catalyseurs bimétalliques de type « Co+(Ru ou Re)/SiO<sub>2</sub> ». La dernière étape consistera en la fabrication de catalyseurs « organo-bimétalliques » typiquement « saccharose+Co+(Ru ou Re)/SiO<sub>2</sub> ». Ces catalyseurs devront présenter une meilleure dispersion et une meilleure réductibilité du cobalt.

# La caractérisation de catalyseurs à chaque étape de leur préparation dans le but de comprendre la contribution de certains paramètres de la synthèse (précurseurs, prétraitements et promoteurs) sur la phase métallique finale (Co). Les techniques de caractérisation des catalyseurs incluent des techniques d'adsorptions dans des conditions statiques et dynamiques, des études spectroscopiques (UV-Visible, XPS, EXAFS....) parfois en conditions « in situ ».

# L'étude comparative du comportement catalytique dans des réacteurs à lit fixe à basse ( $P_{atm.}$ ) et haute pression (20bars) afin de vérifier et de valider ou d'invalider les relations entre propriétés structurales et réactivité.

**Références bibliographiques du chapitre I**

- <sup>1</sup> Fischer-Tropsch archive : <http://www.fischer-tropsch.org/>
- <sup>2</sup> Encyclopaedia Universalis (ed.1998)
- <sup>3</sup> Site internet de la société SASOL : <http://www.sasol.com>
- <sup>4</sup> A.A. Adesina (1996), *Appl. Catal. A*, **138**, 345
- <sup>5</sup> Boy-de-la-Tour, X. (1993). "Le pétrole, une épopée", Explora, P. Pocket
- <sup>6</sup> Ressource internet : <http://www.sasolchevron.com>
- <sup>7</sup> P. Chaumette (1996), *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **51(5)**, 711
- <sup>8</sup> A.C. Vosloo (2001), *Fuel Processing Technology*, **71**, 149
- <sup>9</sup> R.C. Reuel and C.H. Bartholomew (1984), *J. Catal.*, **85**, 63
- <sup>10</sup> H. Schulz (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 3
- <sup>11</sup> M.Röper (1984), *Adv. Catal. Review*, **41**
- <sup>12</sup> J.P. Hindermann, G.J. Hutchings and A.Kiennemann (1993), *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **35(1)**,1
- <sup>13</sup> H.Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson (1951), "The Fischer-Tropsch and related Syntheses", Wiley, N.Y.
- <sup>14</sup> R.B. Anderson "Kinetics of catalysis reaction"
- <sup>15</sup> D.J. Dwyer and G.A. Somorjai (1979), *J. Catal*, **56**, 249
- <sup>16</sup> E. Iglesia, S.C. Reyes and J.R. Madon (1991), *J. Catal*, **129**, 238
- <sup>17</sup> R.J. Madon, S.C Reyes and E. Iglesia (1991), *J. Phys. Chem.*, **95**, 7795
- <sup>18</sup> R.J. Madon and E. Iglesia (1993), *J. Catal.*, **139**, 576
- <sup>19</sup> H. Schulz, M. Claeys (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 71
- <sup>20</sup> H. Schulz, M. Claeys (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 91
- <sup>21</sup> A. Kiennemann, P. Courty (2002), *L'actualité Chimique*, **5-6**, 31
- <sup>22</sup> R. Oukaci (2002), présentation orale: "2<sup>nd</sup> Annual Global GTL Summit Executive Briefing" Londres , UK
- <sup>23</sup> R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Voslo (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 26
- <sup>24</sup> B. Jager, R. Espinoza (1995), *Catal. Today*, **23**, 17
- <sup>25</sup> D. Balloy (1997), *Thèse de l'Université de Compiègne*
- <sup>26</sup> M.E. Dry (2002), *Catal. Today*, **71**, 227-241
- <sup>27</sup> M. Bremaud, P. Fongarland, J. Anfray, S. Jallais, D. Schweich, A.Y. Khodakov (2005) *J. Catal.* (press)
- <sup>28</sup> T. Giornelli (2003), *Thèse de l'Université de Compiègne*
- <sup>29</sup> P. D. I. Fletcher, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, B.H. Warrington, P. Watts (2002), *Tetrahedron*, **58**, 4735
- <sup>30</sup> G. Kolb, V. Hessel (2004) *Chem. Eng. J.*, **98**, 1
- <sup>31</sup> M. Heal, E.C. Leisegang, R.G. Torrington (1978), *J. Catal.*, **51**, 314
- <sup>32</sup> J.P. Hindermann, G.J. Huchings, A. Kiennemann (1993), *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 1
- <sup>33</sup> G. Blyholder (1964), *J. Phys. Chem*, **68**, 2772
- <sup>34</sup> G. Blyholder, M.C. Allen (1969), *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3158
- <sup>35</sup> G. Brodén, T.N. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow, L. Hurych (1976), *Surf. Sci.*, **59**, 593
- <sup>36</sup> T.Ishihara, K. Eguchi, H. Arai (1992), *J. Catal.*, **136**, 161
- <sup>37</sup> T.Ishihara, N. Horiuchi, T. Inoue, K. Eguchi, Y. Takita, H. Arai (1992), *J. Catal.*, **136**, 232
- <sup>38</sup> M.C. Zonneville, J.J.C. Geerlings, R.A. Van Santen (1994), *J.Catal.*, **148**, 417
- <sup>39</sup> R. Brückner, "Mécanismes réactionnels en Chimie Organique", Ed. DeBoeck Université (1ère Ed.)
- <sup>40</sup> M. Boudard, M.A.Vannice and J.E. Benson (1969), *Z. Phys. Chem. Wiesbaden*, **64**, 171
- <sup>41</sup> L. Fu and C.H. Bartolomew (1985), *J. Catal.*, **92**, 376
- <sup>42</sup> E. Iglesia (1993), *Adv. Catal.*, **39**, 221
- <sup>43</sup> E. Iglesia, S. L. Soled, J. E. Baumgartner and C. Reyes (1995), *J. Catal.*, **153**, 108
- <sup>44</sup> B.H. Davis (2001), *Fuel Processing Technology*, **71**, 157
- <sup>45</sup> M.E. Dry (1990), *Catal. Today*, **6**, 183
- <sup>46</sup> A. Kiennemann, S. Boujana, C. Diagne, Ph. Courty and P. Chaumette (1991), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **61**, 243
- <sup>47</sup> A. Kiennemann, S. Boujana, C. Diagne and P. Chaumette (1993), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1479
- <sup>48</sup> M.A. Vannice (1975), *J. Catal.*, **37**, 449

- 
- <sup>49</sup> M.A. Vannice (1975), *J. Catal.*, **37**, 462
- <sup>50</sup> M.A. Vannice (1977), *J. Catal.*, **50**, 228
- <sup>51</sup> S. Halvorsen, K. Vinje, S. Lofthers, I. Dahl (1991), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **61**, 281
- <sup>52</sup> A. Griboval-Constant, J.-M Giraudon, G. Leclercq and L. Leclercq (2004), *Appl. Catal. A*, **260(1)**, 35
- <sup>53</sup> C.H. Bartholomew, R.B. Panell and J.L. Butler (1980), *J. Catal.*, **65**, 335
- <sup>54</sup> W.-J. Wang and Y.W. Chen (1991), *Appl. Catal.*, **77**, 223
- <sup>55</sup> M.A. Vannice and R.L. Garten (1980), *J. Catal.*, **63**, 255
- <sup>56</sup> F. Stoop, A.M.G. Verbiest and K. Van Der Wiele (1986), *Appl. Catal.*, **25**, 51
- <sup>57</sup> E. Kikuchi, E. Matsumoto, T. Takahashi, A. Machino, and Y. Morita (1984), *Appl. Catal.*, **10**, 251
- <sup>58</sup> B.G. Johnson, C.H. Bartholomew et D. W. Goodmann (1991), *J. Catal.*, **128**, 231
- <sup>59</sup> E. Iglesia, S.L. Soled and R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, **137**, 212
- <sup>60</sup> Hédi Azib (1996) *Thèse de l'Université Paris VI et de l'Institut Français du Pétrole*
- <sup>61</sup> S. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, J. Baumgartner, H. Vroman and S. Miseo (2003), *Topics Catal.*, **26(1-4)**, 101
- <sup>62</sup> A. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997), *J. Catal.*, **168**, 16
- <sup>63</sup> A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara and F. Villain (2001), *J. Phys. Chem.*, **105**, 9805
- <sup>64</sup> A. Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara and V. L. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, **206**, 230
- <sup>65</sup> B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann (1998), *Catal. Today*, **39**, 329
- <sup>66</sup> B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 145
- <sup>67</sup> P. Van Berge, J. Van de Loosdrecht (2001) **Patent : WO01/39882 A1**, Sasol
- <sup>68</sup> C.C. Culcross (1999), **Patent : 5,928,983**, Exxon
- <sup>69</sup> A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez and I. Diaz (2003), *J. Catal.*, **220**, 486
- <sup>70</sup> D. Bazin, C. Mottet, G. Trégliat (2000), *Appl. Catal. A*, **200**, 47
- <sup>71</sup> B. Ernst, L. Hilaire, A. Kiennemann (1999), *Catal. Today*, **50**, 413
- <sup>72</sup> B. Ernst, A. Kiennemann, P. Chaumette, (1997), *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, **42(2)**, 637
- <sup>73</sup> S. Sun, N. Tsubaki and K. Fijimoto (2000), *Appl. Catal. A*, **202**, 121
- <sup>74</sup> M. Kraum and M. Baerns (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 189
- <sup>75</sup> G. Khare (2001), **Patent : WO01/76734 A1**, Philips Petroleum Compagny
- <sup>76</sup> M. Baerns (2000), **Patent : EP1031378**, Inst. Angewandte Chemie Berlin
- <sup>77</sup> C.H. Mauldin (1999), **Patent : 5,968,991**, Exxon Research
- <sup>78</sup> C. Culcross, C.H. Mauldin (2000), **Patent: 6,136,868**, Exxon Research
- <sup>79</sup> C.H. Mauldin (2001), **Patent : 6,331,575 B1**, Exxon Research

# Chapitre II

Protocoles  
et  
Techniques opératoires

Un catalyseur peut se définir [1] comme un objet permettant de transformer des réactifs ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) en produits recherchés (alcane, alcène, alcool), grâce à un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires. Le catalyseur évolue, associé à une séquence d'intermédiaires réactifs, jusqu'à la dernière étape du cycle, qui régénère le catalyseur sous sa forme originale. Le catalyseur doit donc posséder trois propriétés fondamentales : une bonne activité, une bonne sélectivité ainsi qu'une bonne stabilité [2].

La fabrication d'un catalyseur repose sur les bases théoriques et expérimentales solides [2, 3]. De plus les avancées technologiques et informatiques permettant d'avoir des appareils de caractérisation et des programmes de modélisation de plus en plus performants, permettant ainsi de mieux suivre, comprendre et matérialiser les phénomènes physico-chimiques ayant cours pendant la synthèse d'un catalyseur et ce afin de pouvoir affiner les méthodes de préparation.

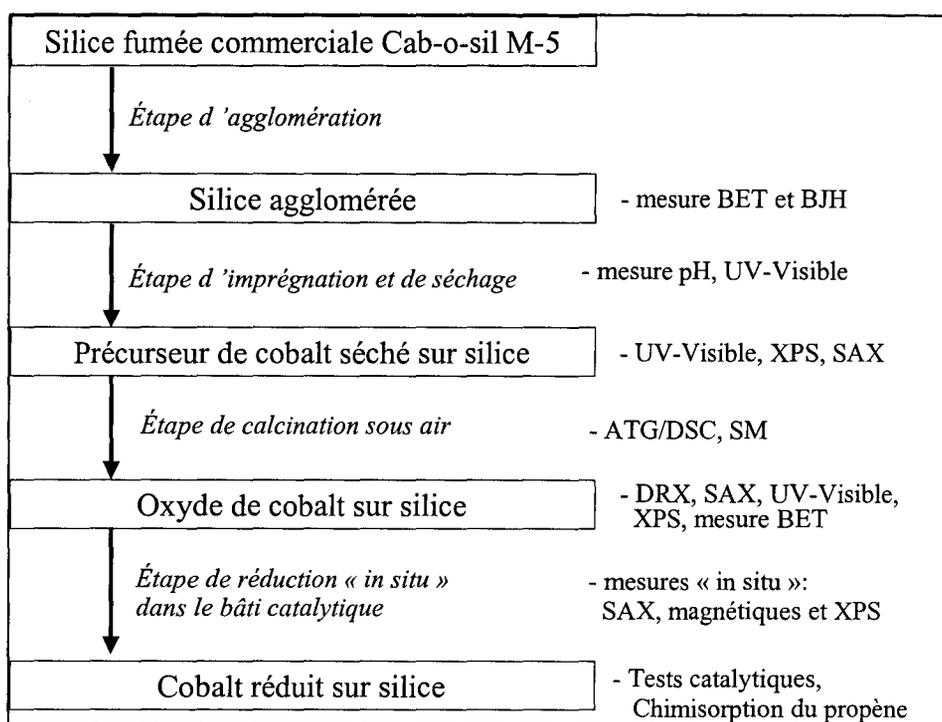
Dans ce chapitre seront regroupées quelques généralités sur la préparation d'un catalyseur ainsi que les différentes techniques de caractérisation employées au cours de l'étude. Ainsi dans la première partie de ce chapitre, seront rappelées les différentes étapes unitaires de synthèse du catalyseur depuis la mise en forme de la silice commerciale jusqu'à l'activation par traitement thermique sous hydrogène du métal actif, le cobalt. La deuxième partie relatara les techniques de caractérisation employées. Ces techniques sont exposées en tentant de respecter leur ordre d'utilisation dans l'élaboration du catalyseur. Les caractérisations les plus "exotiques" feront l'objet d'un approfondissement. Pour les techniques les plus courantes, seul le paramétrage et les conditions d'utilisation sont rappelés. Enfin la troisième partie présentera les outils de test catalytique permettant d'étudier l'activité des catalyseurs fabriqués et caractérisés.

## **A- La synthèse du catalyseur**

Après une vision générale de l'élaboration du catalyseur, chaque étape est étudiée plus en détail pour comprendre l'évolution d'un sel de cobalt en solution vers des formes métalliques à la surface du support.

### **A1- Schéma général**

Les différentes étapes de synthèse d'un catalyseur, c'est-à-dire de l'agglomération du support à l'activation de la phase active, sont schématisées sur la figure II-1.



*Figure II-1 : Evolution schématique de la fabrication d'un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> de la mise en forme du support à l'activation du cobalt avant test catalytique et suivi des caractérisations possibles à chacune de ces étapes*

Les techniques de caractérisation sont indiquées en marge en fonction de l'adéquation d'informations recherchées sur le cobalt à chaque niveau d'avancement de la fabrication du catalyseur.

## **A2- L'étape d'agglomération du support**

Le choix du support est un paramètre important, dans le cas de l'étude le support sera silicique. Ce support a été choisi pour deux raisons, d'abord parce qu'il n'est pas réputé pour avoir de forte interaction avec le métal qu'il supporte (SMSI), contrairement à TiO<sub>2</sub> par exemple [4]. Ensuite, parce que Khodakov et al. [5] ont montré que la taille des pores du support influe sur la dispersion des cristallites de cobalt. Ces auteurs ont mis en évidence que l'utilisation de la silice CAB-O-SIL<sup>®</sup> M-5 de Cabot Corporation amenait à des catalyseurs actifs pour la synthèse Fischer-Tropsch.

Le support utilisé pour préparer les catalyseurs est donc de la silice fumée synthétique commerciale (CAB-O-SIL<sup>®</sup> M-5 de Cabot Corporation), amorphe d'une pureté supérieure à 99,8%. Elle développe une surface de 200m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, pour une taille moyenne de particules agrégées de 200-300Å. Elle se présente sous forme de poudre blanche extrêmement fine, légère et très volatile, sans porosité, dont la manipulation est assez hasardeuse car la silice est

chargée électrostatiquement. Il est donc nécessaire de l'agglomérer avant de l'utiliser en tant que support catalytique.

La silice commerciale est donc mélangée à de l'eau distillée jusqu'à obtenir une pâte gélifiée visqueuse. Après séchage à l'étuve 100°C, le résidu solide est broyé au mortier.

Une étude de la texture du support avant et après cette étape a été menée. Il s'agit de savoir si cette agglomération influence la silice. Les résultats sont présentés tableau II-1. Le volume poreux total augmente, ainsi que le diamètre moyen des pores qui passe de 108Å à 258Å. Ceci traduit le phénomène d'agglomération, une mésoporité de structure apparaît [6]. Néanmoins aucune modification de la surface spécifique n'est observée.

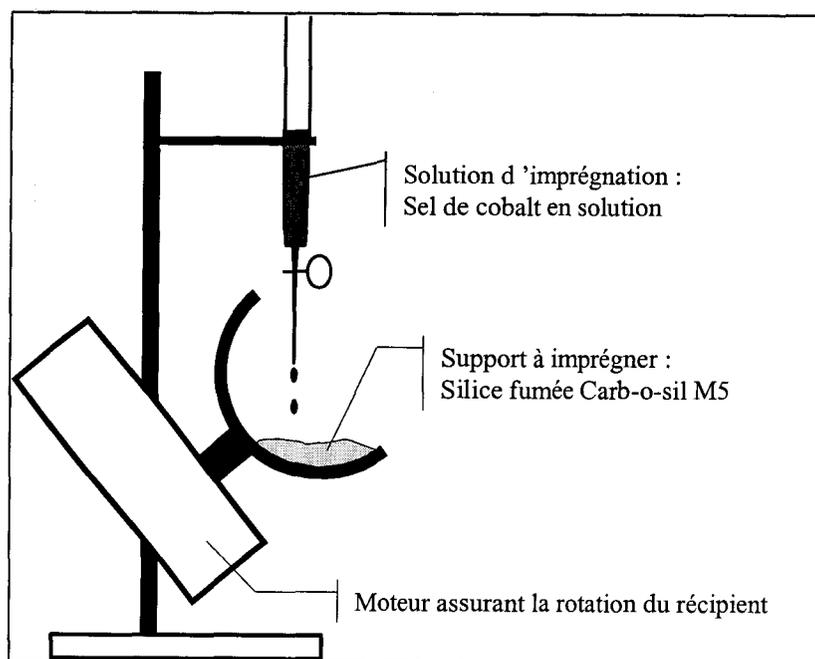
La poudre obtenue, plus facile à manipuler et n'ayant pas été modifiée structurellement, est prête pour être imprégnée.

### A3- Les étapes d'imprégnation et de séchage

L'imprégnation bien que très en amont dans la préparation du catalyseur, est une étape très importante. C'est en effet durant cette étape que les premières interactions entre le support et le métal vont avoir lieu.

Tous les catalyseurs de l'étude seront rigoureusement imprégnés de la même façon par des solutions où le pH sera dûment contrôlé avec un débit « goutte à goutte » constant de  $2\text{ml.h}^{-1}/\text{g}_{\text{silice}}$  et jusqu'à l'humidité naissante. Afin de permettre des études approfondies des catalyseurs, ceux-ci sont produits en grande quantité homogène à l'aide d'un "drageoir" [figure II-2] dont la vitesse de rotation est maîtrisée, s'inspirant des techniques industrielles d'imprégnation par aspersion [3]. Le volume d'imprégnation nécessaire pour atteindre l'humidité naissante est défini de façon expérimentale: de l'eau distillée est versée sur le support jusqu'à saturation des pores et que le solide paraisse légèrement humide. Pour la silice CAB-O-Sil M-5 agglomérée, Le volume d'imprégnation a été défini à  $2\text{mL.g}^{-1}_{\text{silice}}$ .

L'humidité naissante est atteinte après ajout d'une quantité de solution nécessaire dans un premier temps pour remplir le volume poreux de la silice puis mouiller l'extérieur des grains. Ainsi, deux facteurs sont importants lors de l'imprégnation, d'une part la quantité de précurseur de sel de cobalt dissoute, calculée pour avoir une teneur finale contrôlée de cobalt sur le support, et d'autre part, le volume de la solution d'imprégnation défini expérimentalement ici pour le support employé à environ  $2\text{mL.g}^{-1}_{\text{silice}}$ . Il faudra donc s'assurer de dissoudre les précurseurs de cobalt dans ce volume limite de solution.



*Figure II-2: Représentation schématique du drageoir d'imprégnation  
La solution tombe goutte à goutte sur la silice en mouvement rotatif dans le drageoir*

Le catalyseur imprégné repose une dizaine de minutes avant d'être introduit dans une étuve à 90°C pendant une nuit. Le but du séchage est d'éliminer un maximum de solvant, ici l'eau, des pores du support.

#### **A4- L'étape de calcination (ou prétraitement oxydant)**

Le prétraitement oxydant doit permettre d'éliminer toutes les molécules organiques présentes en surface de la silice mais aussi de décomposer le précurseur de cobalt pour obtenir, en théorie, une phase de cobalt oxyde. La calcination a aussi pour but de renforcer la tenue mécanique générale du catalyseur [7].

Durant cette étape de calcination un phénomène de frittage peut intervenir entre les particules de cobalt oxyde néoformées. En effet si la température de calcination avoisine la température de Tamman, température à partir de laquelle la mobilité des atomes en surface du support devient appréciable [7], les particules de cobalt oxydé néoformées peuvent coalescer et donner de plus grosses particules ou pénétrer dans le bulk. Au final moins d'atomes superficiels de cobalt seront disponibles pour catalyser la transformation du gaz de synthèse en hydrocarbures. C'est pourquoi certains auteurs [8] préconisent de passer directement de l'étape d'imprégnation à l'étape de réduction pour avoir une plus grande dispersion possible.

Néanmoins Arnoldy et Mouljin [9], lors d'une réduction directe de catalyseur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ont montré que le nitrate de cobalt, précurseur de la phase active, se réduisait en

CoO en formant des NO<sub>x</sub>. Ces NO<sub>x</sub> peuvent alors ré-oxyder les espèces CoO juste formées en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qu'il faudra alors réduire de nouveau à plus haute température.

De plus, Rosynek et Polanski [10] qui, synthétisant des catalyseurs Co/SiO<sub>2</sub> à partir notamment de nitrate de cobalt et d'acétate de cobalt sur de la silice Cab-O-Sil M5, ont trouvé un taux de réduction plus important si l'étape de réduction est précédée de l'étape de calcination. Dans le cas de la réduction directe ils imputent la baisse du taux de réduction à l'apparition de cobalt en forte interaction avec la silice.

En se basant sur les travaux précédents et notamment sur utilisation de la même silice (Cab-O-Sil M5) et des mêmes précurseurs, il apparaît donc judicieux de soumettre les catalyseurs à un prétraitement oxydant avant le prétraitement réducteur, décrit dans le paragraphe suivant.

Durant ce traitement, le catalyseur est chauffé en présence d'une atmosphère oxydante contrôlée. Cette étape de calcination est réalisée sur une quantité de catalyseur égale à 5gr dans un réacteur tubulaire en Pyrex™ d'un diamètre de 4cm. Le solide séché est calciné sous un flux d'air (100mL.min<sup>-1</sup>) avec une montée de température contrôlée (1°C.min<sup>-1</sup>) jusqu'à des températures allant de 100 à 400°C et des temps de palier différents. Le choix de la température de calcination, fonction du précurseur de cobalt utilisé, sera détaillé dans les chapitres suivants.

#### A5- L'étape de réduction (ou prétraitement réducteur)

L'activation du cobalt, théoriquement sous forme oxyde, s'effectue dans le réacteur du bâti catalytique. Le catalyseur doit être réduit pour obtenir le cobalt dans un état d'oxydation nul (Co<sup>0</sup>) afin qu'il soit actif en catalyse Fischer-Tropsch. Pour l'étude, l'étape de réduction sera un paramètre constant pour la synthèse des catalyseurs. Ainsi pour tous les catalyseurs, quelle que soit leur température de calcination, la réduction se réalisera à 400°C pendant 5h00 sous un débit d'hydrogène de 20mL.min<sup>-1</sup> (rampe de montée en température: 3,3°C.min<sup>-1</sup>). La charge typique est de 0,5g de catalyseur.

*Tableau II-1 : propriétés texturales générales de la silice avant et après traitements*

supports	Surface BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	diamètre moyen des pores (Å)	Traitements
SiO <sub>2</sub> commerciale	209	0,53	108	Aucun
SiO <sub>2</sub> agglomérée	209	1,44	258	Agglomération
SiO <sub>2</sub> agglomérée calcination+réduction	211	1,42	252	Agglomération calcination 300°C, 6H00 réduction 400°C, 4H00

L'étude de la texture de la silice seule après prétraitements oxydants et réducteurs a été effectuée afin de montrer que ces étapes ne la modifient pas [tableau II-1].

A l'issue de cette étape, l'activité du catalyseur peut être mesurée en basse et haute pression à l'aide des bâtis catalytiques décrits en fin de chapitre. Afin de mettre en adéquation les conditions de préparation des catalyseurs et leurs activités catalytiques, le catalyseur sera caractérisé à l'aide de techniques décrites ci-après.

## **B- La caractérisation des catalyseurs**

La maîtrise de l'activité catalytique d'un catalyseur passe par une connaissance parfaite de celui-ci. Le catalyseur est étudié à l'aide de différentes techniques physico-chimiques pour comprendre les phénomènes qui se déroulent au cours de son élaboration.

### **B1- La texture**

La texture du catalyseur est définie par son aire spécifique et le volume poreux moyen mesurés par physisorption de l'azote à 77,35K et calculée par les méthodes B.E.T. et B.J.H. [6], sur un appareil Micromeritics ASAP 2000.

### **B2- La mesure pH**

Le pH de chaque solution d'imprégnation est mesuré à température ambiante à l'aide d'un pH-mètre étalonné avec des solutions tampons pH=4, 7 et 10. Une sonde de température est couplée à l'analyse pHmétrique des solutions d'imprégnation.

### **B3- La spectroscopie UV-Visible**

Les analyses UV-Visible des échantillons solides ont été réalisées en réflexion diffuse sous air et température ambiante avec BaSO<sub>4</sub> comme miroir de référence et comme diluant le cas échéant. Les solutions d'imprégnation sont analysées dans des cellules en quartz avec une cellule de référence contenant de l'eau distillée.

Une partie des catalyseurs a été analysée au L.A.S.I.R. (Laboratoire de spectrochimie infra-rouge et Raman, U.S.T.L., Villeneuve d'Ascq) sur un spectrophotomètre Varian-Cary 4. L'autre partie des échantillons a été analysée à la faculté des Sciences Jean Perrin (Université d'Artois, Lens) sur un appareil Perkin-Elmer lambda 19.

#### **B4- Les analyses élémentaires**

Les teneurs en masse des différents éléments composant le catalyseur (cobalt, promoteurs tels Ru ou Re, sucrose et silicium) sont obtenues auprès du "Service Central d'Analyse du CNRS" (Vernaison, France). La précision annoncée est de l'ordre du % pour les éléments comme Co, Si et du ppm pour Ru, Re et C.

#### **B5- Les Analyses thermo-gravimétriques et -calorimétriques (ATG/DSC)**

Les analyses thermiques mettent en évidence les transformations physico-chimiques des catalyseurs lors de la calcination. Ces méthodes permettent d'obtenir des renseignements sur la stabilité thermique, la composition de l'échantillon initial, des produits intermédiaires et du résidu.

Sous flux d'air, avec une montée en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , des analyses simultanées différentielles calorimétriques (DSC) et gravimétriques (ATG) sont réalisées. L'appareil est de type DSC-TGA SDT 2960. La quantité d'échantillon introduite varie entre 10 et 15mg. L'analyse peut être couplée à un spectromètre de masse quadrupôle "Omnistar" de marque Balzers.

#### **B6- La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est un outil performant pour caractériser la couche superficielle (<10nm) de tout matériau solide. Les données recueillies permettent d'avoir un grand nombre d'informations sur les éléments surfaciques (nature, concentration, degré d'oxydation...)

##### **B6a- Le principe de l'XPS**

La surface de l'échantillon (2 à 10nm de profondeur) est bombardée par un faisceau de photons X d'énergie connue ( $E=h\nu$ ). Une partie de cette énergie ( $E_p$ ) permet d'exciter et d'extraire les électrons des atomes de surface du catalyseur. Ainsi déliés du nuage électronique de l'atome, les photoélectrons quittent le solide avec une certaine énergie cinétique ( $E_c$ ) qui est mesurée. La différence entre l'énergie envoyée et l'énergie cinétique mesurée permet de déterminer l'énergie nécessaire à extraire les électrons ( $h\nu-E_c=E_p$ ), correspondant alors à l'énergie de liaison des électrons. Il est donc possible par cette technique de remonter à la nature des espèces de surface ainsi que leur environnement chimique. Il est à noter qu'une désexcitation peut avoir lieu par émission d'un électron Auger dont l'énergie cinétique est proche de l'énergie de liaison.

### B6b- La mesure en XPS

Ces analyses de surfaces ont été faites avec un spectromètre VG ESCALAB 220XL qui utilise la raie  $K\alpha$  de l'aluminium ( $h\nu=1486,6\text{eV}$ ) comme source de rayons X avec une puissance de 300W. Le vide obtenu pendant les mesures est inférieur à  $10^{-7}$  Pa.

Les énergies de liaison sont référencées par rapport au photopic  $\text{Si}_{2p}$  (103,6eV) correspondant au Si du support  $\text{SiO}_2$ . La reproductibilité est de  $\pm 0,2\text{eV}$  pour l'énergie de liaison du  $\text{Co}_{2p}$ .

L'intensité des photopics obtenue est proportionnelle à la quantité des espèces correspondantes et présentes en surface du catalyseur. Les catalyseurs de l'étude ayant une grande surface spécifique, le modèle de Kerkhof-Moulijn [11] peut s'appliquer. Il s'agit de corrélérer le rapport des intensités des photopics avec la composition en masse des atomes à la surface du catalyseur. Ainsi le rapport des intensités des photopics du cobalt et de la silice donnera un état relatif de la dispersion du cobalt sur la silice.

### B6c- La mesure de la réduction "semi in-situ"

Il est possible de suivre de façon "semi in-situ" l'évolution des espèces de surface après traitement réducteur et ensuite de quantifier le taux de transformation obtenu. L'expérience n'est pas dite "in-situ" car l'échantillon n'est pas analysé directement sous flux réactionnel.

Les catalyseurs, broyés sous forme de poudre, sont pressés manuellement jusqu'à avoir une légère adhésion sur une plaque de verre. La réduction "semi in-situ" se fait sous hydrogène pur à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5h00 dans la cellule de réaction de la chambre de préparation qui est hermétiquement adjacente à la chambre d'analyse du spectromètre. A la fin du temps de réduction, la température abaissée pour éviter un choc thermique, la plaque métallique supportant le catalyseur est transférée sans exposition à l'air dans la chambre d'analyse.

Dans la plupart des cas, le spectre obtenu est complexe : il caractérise le cobalt dans différents degrés d'oxydation. Il convient alors de décomposer le spectre grâce au logiciel Eclipse fournit par ThermoVG Scientific. La figure II-3 montre un exemple de décomposition spectrale.

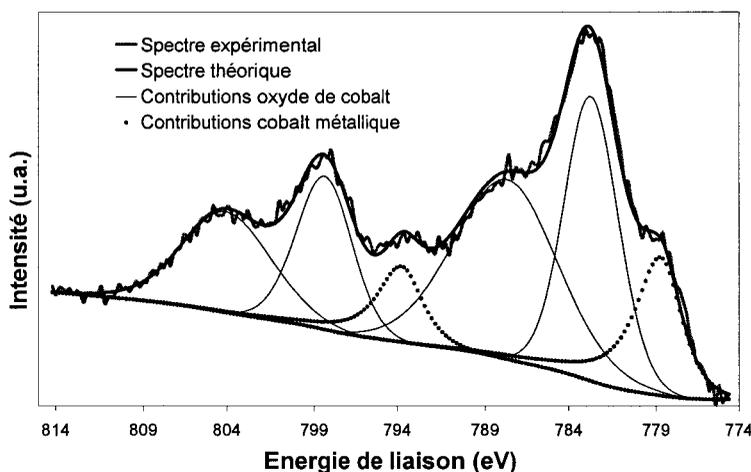


Figure II-3 : Décomposition d'un spectre XPS obtenu après réduction d'un catalyseur Co+Ru/SiO<sub>2</sub>. Deux types d'espèces cobalt sont présentes. Après application de certaines contraintes, le logiciel affine les paramètres libres pour obtenir une enveloppe spectrale théorique aussi proche de celle expérimentale

L'ensemble des contraintes (=paramètres obligatoires) à respecter est représenté dans le tableau II-2. Il suffit alors de comparer la somme des aires des photopics calculés du cobalt réduit à l'aire totale des photopics calculés pour définir un taux de réduction en surface du catalyseur.

Il est à noter qu'il faut poser l'hypothèse d'une contribution négligeable des électrons Auger émis aux mêmes énergies de liaison.

Tableau II-2 : Ensemble des contraintes à établir pour la décomposition spectrale  
FWHM: largeur à mi-hauteur du photopic, G/L: rapport de forme Gaussienne/Lorentzienne du photopic  
T/Hg, T/mix, T/exp : paramètres de forme de traînée du photopic

Pics indexés	Réf.	Energie de liaison (eV)	Hauteur du photopics	FWHM	G/L	T/Hgt	T/mix	T/exp
Co <sup>II</sup> :Co <sub>2p3/2</sub>	B	E <sub>B</sub>	H <sub>B</sub>	F <sub>B</sub>	30	libre	100	libre
Co <sup>II</sup> : Co <sub>2p1/2</sub>	E	E <sub>B</sub> +15,78	H <sub>B</sub> *0,54	F <sub>B</sub> *1,09	30	libre	100	libre
Co <sup>II</sup> : Satellite Co <sub>2p3/2</sub>	C	E <sub>B</sub> +4,40	H <sub>B</sub> *0,60	F <sub>B</sub> *2,29	30	libre	100	libre
Co <sup>II</sup> : Satellite Co <sub>2p1/2</sub>	F	E <sub>B</sub> +21,81	H <sub>B</sub> *0,31	F <sub>B</sub> *1,66	30	libre	100	libre
Co <sup>0</sup> : Co <sub>2p3/2</sub>	A	E <sub>A</sub>	libre	libre	73,3	0,6	68,67	2,67
Co <sup>0</sup> : Co <sub>2p1/2</sub>	D	E <sub>A</sub> +15	libre	libre	73,3	0,6	68,67	2,67

La technique XPS permet donc de caractériser l'état d'oxydation du cobalt, sa dispersion relative à la surface du catalyseur et de mesurer le taux de réduction du cobalt après réduction "semi in-situ".

### B7- La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse structurale qui permet de caractériser des matériaux cristallins. Pour l'étude exposée, elle permet d'identifier les phases cristallines des particules et de calculer leur taille.

Les spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs (sous forme oxyde) ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 qui utilise la radiation  $K\alpha$  du cuivre. Les diffractogrammes sont réalisés pour un angle " $2\theta$ " compris entre  $55^\circ$  et  $70^\circ$ , avec un pas de mesure de  $0.02^\circ$  et un temps d'acquisition de 20 s par point. La taille moyenne des cristallites  $Co_3O_4$  est calculée selon l'équation de Scherrer [12] à partir du pic situé à  $2\theta = 65,34^\circ$  qui correspond aux plans (440). Les logiciels EVA et TOPAS sont utilisés pour le traitement numérique.

La loi de Laue – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

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

$d_{hkl}$  : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å  
 $K$  : Constante (~1)  
 $b$  : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian  
 $\theta$  : Angle de Bragg  
 $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement en Å

Ainsi, on peut remarquer que plus la taille de la cristallite étudiée diminue, plus le pic de diffraction est large. Il est à noter également que cette équation permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique. Cette méthode permet de déterminer la taille des particules dans la gamme de 3 à environ 300 nm. En dessous de 3 nm, l'élargissement devient trop important pour permettre une mesure précise tandis qu'au-dessus de 300 nm, on est dans le domaine de l'élargissement naturel de l'instrument.

### B8- Les mesures magnétiques

Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le Prof. Chernavskii du département de Chimie de l'Université de Moscou (Russie). Il s'agit de caractériser l'apparition des particules de cobalt métalliques et quand cela est possible [paragraphe B8c] de déterminer leur taille.

## B8a- L'appareillage

La figure II-4 présente de façon schématique l'appareillage nécessaire pour effectuer des mesures de magnétisme [13, 14, 15]. La pièce maîtresse est un réacteur et une cellule magnétométrique vibrante, située entre deux aimants créant un champ magnétique [16, figure II-4]. Cette bi-modulation permet de suivre l'aimantation de l'échantillon (apparition ou disparition de  $\text{Co}^0$ ) durant une étape de réduction ou d'oxydation.

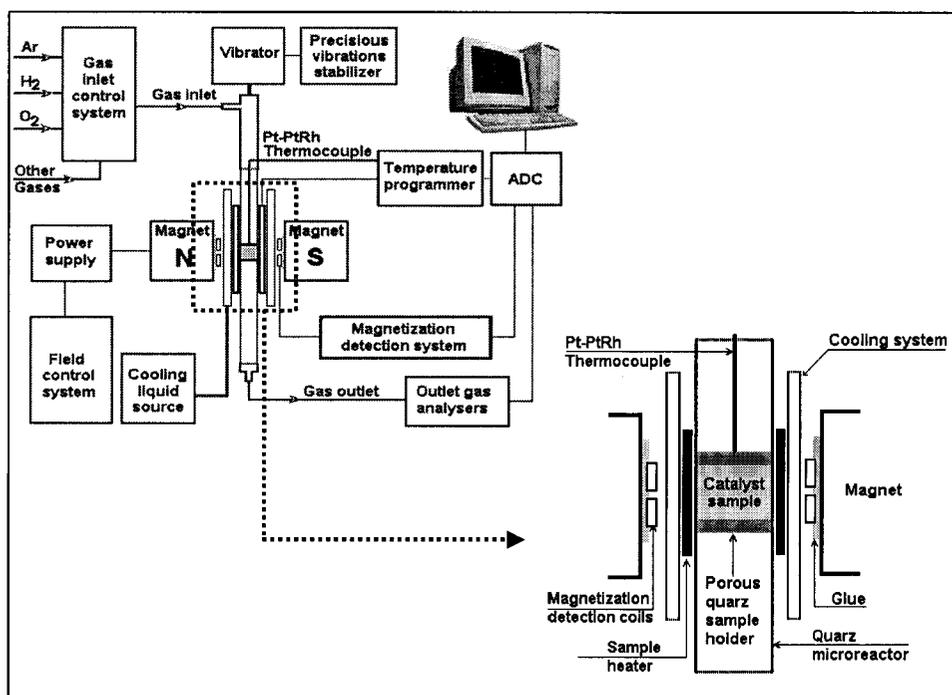


Figure II-4 : Représentation schématique, d'après [17, 18], du montage permettant les mesures magnétiques. Zoom sur le micro-réacteur qui est une cellule magnétométrique vibrante.

B8b- Les mesures magnétiques couplées à la réduction en  $T^\circ$  programmée

Le but de cette expérience est de caractériser l'apparition de la phase métallique  $\text{Co}^0$  durant l'étape de réduction. De façon quantitative la concentration de cobalt métallique peut être déterminée à partir du signal magnétique. En effet, à cause d'une haute température de Curie du cobalt, l'aimantation de l'échantillon est proportionnelle à la quantité de  $\text{Co}^0$  présente dans le catalyseur jusqu'à  $400^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$  [14, 15]. A des températures supérieures, les données magnétiques doivent être corrigées de l'influence de l'agitation thermique sur l'aimantation.

Les mesures magnétiques "in situ" et les profils de réduction en températures programmées sont obtenues en faisant passer un mélange gazeux 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à travers le catalyseur pendant que la température augmente linéairement à  $12^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La quantité

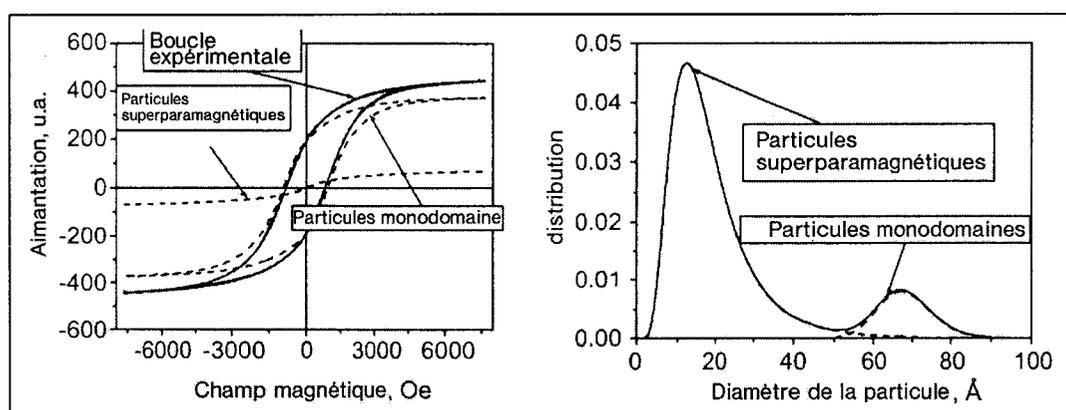
d'échantillon introduite est d'environ 30mg. Le débit massique d'hydrogène, préalablement déshydraté et désoxygéné par des pièges, est de  $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Des mesures de l'aimantation des échantillons sous hydrogène pur en fonction de la température ont aussi été effectuées afin d'approcher les conditions réelles de réduction dans le bâti catalytique avant test.

### B8c- Le calcul de la taille des nanoparticules métalliques

Un matériau ferromagnétique de grande taille possède une structure en multi-domaines, c'est à dire qu'il existe différentes régions d'aimantation qui, pour stabiliser le système, prennent différentes directions et intensités les unes par rapport aux autres [19]. Lorsqu'il se divise en particules de faible taille de quelques dizaines de nanomètres, chaque particule devient mono-domaine et quand leur taille est comprise environ entre 2 et 10nm, elles ont un comportement superparamagnétique. Dans ce cas là, chaque nanoparticule est porteuse de son propre domaine magnétique qui sera proportionnel au nombre d'atomes qui la constitue. Une des particularité des particules superparamagnétique est de ne pas posséder d'aimantation rémanente car l'ordonnement des moments magnétiques peut être brisé bien au dessous de la température de Curie, d'où l'absence boucle d'hystérésis lors de l'étude de l'aimantation en fonction de la variation du champ magnétiques [figure II-5].

Chernavskii et al [20] ont proposé une méthode pour l'évaluation de la distribution de la taille des particules en fonction de la mesure de la boucle d'hystérésis obtenue lors de la variation de l'aimantation des nanoparticules métalliques en fonction du champ magnétique appliqué [figure II-5].



*Figure II-5 : Boucles d'hystérésis expérimentales et théoriques pour des fines particules de cobalt et distribution calculée des diamètres des particules (à température ambiante), d'après [20]*

### **B9- L'absorption des rayons X (XANES-EXAFS)**

La spectroscopie par absorption de rayons X est une technique d'analyse de la structure locale d'un élément dans un échantillon (nature de l'atome considéré (XANES), nature, nombre et distance de ses voisins(EXAFS)). Le matériau ne doit pas nécessairement présenter d'ordre à longue distance. Cette technique est sélective car chaque atome du matériau peut être étudié séparément en fonction de son seuil (K en général) d'absorption des rayons X. De plus, il est possible d'étudier des processus réactionnels, en concevant des dispositifs expérimentaux permettant de suivre "in-situ" l'évolution de l'échantillon sous diverses atmosphères.

De plus amples informations sur le principe de la technique d'absorption des rayons X, l'appareillage et son application à l'étude des catalyseurs peuvent être consultés dans "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels" [21] ou dans les références [22, 23].

L'instrumentation nécessaire pour fournir un faisceau très énergétique et stable est un synchrotron. Une trentaine de synchrotrons existent en Europe, après soumission d'un projet d'étude et son acceptation, il est possible d'avoir accès aux créneaux d'utilisation du faisceau.

#### B9a- Utilisation du rayonnement synchrotron au L.U.R.E.

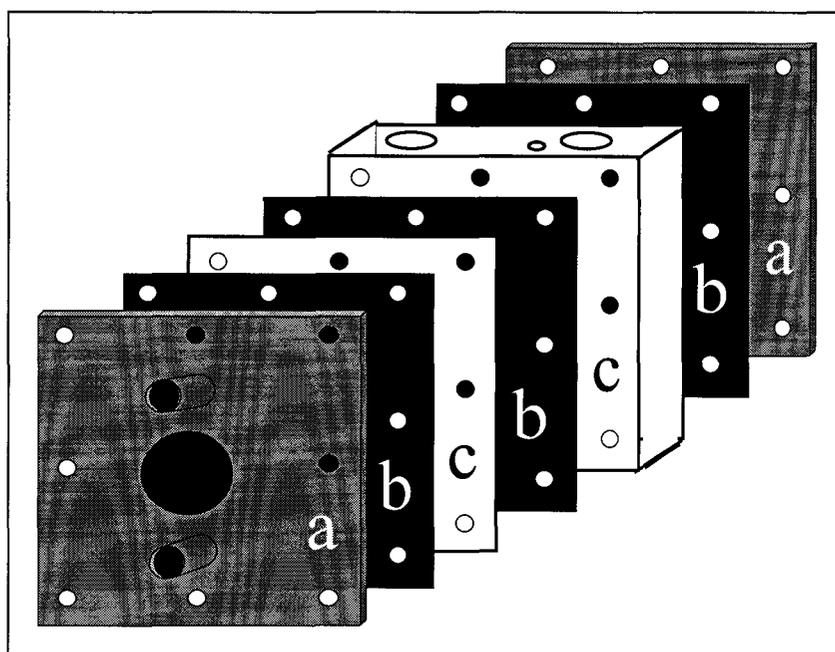
Les mesures d'absorption des rayons X, des catalyseurs monométalliques étudiés dans le chapitre III, ont été effectuées sur la ligne 42 du L.U.R.E. (Orsay, France) qui utilise le rayonnement synchrotron de l'anneau de stockage DCI. Cet anneau fonctionne avec une énergie de 1,85GeV et un courant moyen de 250mA. Les spectres d'absorption sont collectés à température et air ambiant grâce à un monochromateur en cristal de silice orienté selon le plan (111). Le monochromateur, qui fait varier linéairement l'énergie lors de l'acquisition de 7600eV à 8400eV, est ajusté en utilisant une feuille de cobalt dont le seuil d'absorption est donné à 7709eV. Le temps nécessaire pour une acquisition est d'environ 25 minutes. Deux acquisitions sont effectuées par échantillon et les deux spectres résultants sont additionnés pour améliorer le rapport signal/bruit.

Les signaux obtenus sont traités avec le logiciel WINXAS. La partie XANES du signal est normalisée par rapport au saut d'absorption. De la partie EXAFS est soustraite la contribution de l'absorption atomique du cobalt. Du fait que la fonction EXAFS est constituée d'une somme d'oscillations sinusoïdales, une transformée de Fourier est appliquée pour visualiser les contributions de chaque couche de chaque voisin. Le module de la transformée de Fourier obtenu est une fonction de distribution radiale autour du cobalt.

Le signal XANES et le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS sont analysés par comparaison avec des références ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}^0$ ,  $\text{CoO}$ ...) obtenus sur le même faisceau.

#### B9b- Utilisation du rayonnement synchrotron à l'E.S.R.F.

Les mesures d'absorption des rayons X, des catalyseurs étudiés dans le chapitre IV, ont été effectuées sur la ligne DUBBLE à l'E.S.R.F. (Grenoble, France). L'anneau de stockage fonctionne avec une énergie 6,03GeV et un courant moyen de 200mA.



*Figure II-6 : présentation des différentes pièces de la cellule : (a) parois en acier assurant une bonne rigidité de la cellule et percées au centre ( $\varnothing 1\text{cm}$ ), avec entrée-sortie de gaz ( $\varnothing 1/8''$ ) pour la face avant. (b) feuilles de carbone (2mm) assurant un contact homogène entre les plaques rigides et une herméticité. (c) pièces en nitrure de bore, la plus épaisse contenant le lit catalytique et les dispositifs thermiques.*

L'évolution des espèces de cobalt à la surface de certains catalyseurs bimétalliques a été suivie de façon "in-situ" sous différentes atmosphères (air,  $\text{H}_2$ ) à différentes températures. Le choix des températures faisant partie intégrante de l'étude en cours, ce choix sera décrit chapitre IV.

Une cellule expérimentale simple permettant l'expérience a été réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. 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. Le schéma général représentant les différents blocs consécutifs de la cellule est représenté figure II-6.

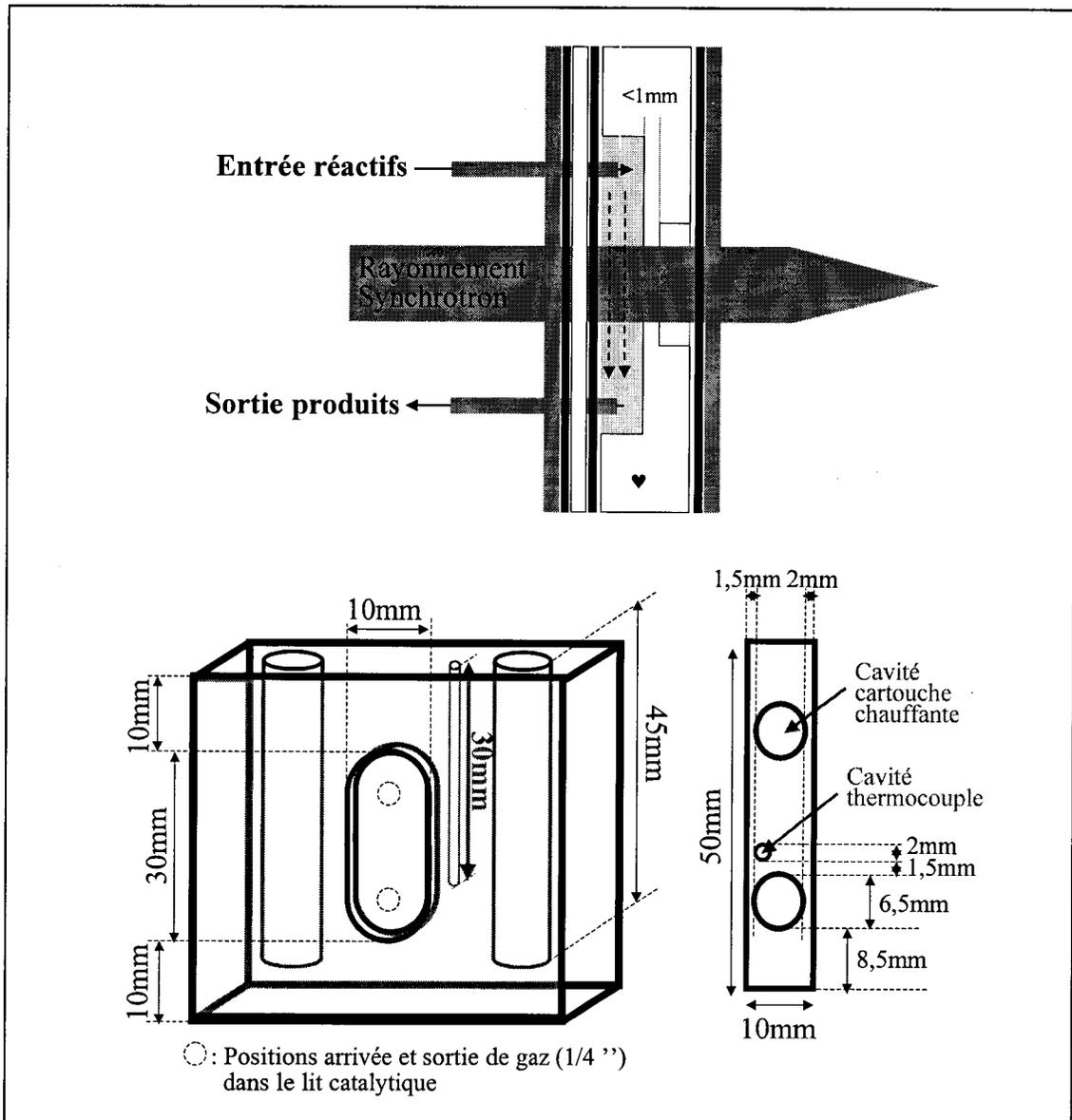
Le principal rôle des blocs en acier est d'assurer une bonne solidité à l'ensemble de la cellule. Afin de ne pas perdre l'intensité du faisceau, les plaques d'acier sont perforées.

Les structures maintenant le catalyseur sont en nitrure de bore et sont les pièces maîtresses de la cellule. Le nitrure de bore a été choisi pour sa faible énergie d'absorption, son inertie chimique, sa grande conductivité thermique (30-100W/m.K), son usinage très facile et son prix modéré. Les pièces ont été manufacturées au sein du département d'ingénierie mécanique du Laboratoire de Catalyse de Lille. Le nitrure de bore, dans son conditionnement d'origine, est sous forme de pavé, sa pureté est supérieure à 99,9% (type grade A, fournisseur : M.C.S.E).

La pièce la plus large est celle qui contient le lit catalytique en position verticale. Elle présente trois cavités, deux grandes de part et d'autre du lit catalytique contenant les cartouches chauffantes et une plus petite pour le thermocouple située au plus proche du lit réactionnel. Afin de minimiser l'absorption du rayonnement par le nitrure de bore, le bloc principal est évidé derrière le lit catalytique jusqu'à avoir une paroi inférieure à 1mm. [figure II-7]. Le volume interne du lit catalytique est de  $0,45\text{cm}^3$  avec une profondeur (=épaisseur selon l'axe du rayonnement) de 1.5mm.

La paroi de soutien en nitrure de bore assure le maintien du catalyseur dans le lit catalytique. Cette pièce peut être perforée en son centre afin d'optimiser l'intensité du faisceau. La bonne cohésion et l'étanchéité de la cellule sont assurées par les feuilles de carbone (Carbone Lorraine) interposées entre les plaques rigides.

La cellule est équipée d'un système de circulation de gaz [figure II-7]. Le flux gazeux est introduit en haut du lit catalytique et le traverse pour ressortir par le bas du lit catalytique. Afin d'éviter la migration du catalyseur dans les conduites de gaz, dans celles-ci est introduite de la laine de silice de haute pureté. Il est à noter que l'arrivée de chaque conduite de gaz dans le lit catalytique a été architecturée pour se terminer en son milieu. Cette spécificité de circulation du gaz au travers du lit catalytique n'est pas à négliger. Au contraire de certaines cellules [24, 25, 26, 27, 28] où le flux de gaz est horizontal, un flux vertical évite la formation de chemins préférentiels pour le gaz. De plus certaines cellules [29,30] nécessitent un compactage ou un pastillage du catalyseur. L'inconvénient de ce type de pratique est de dénaturer le catalyseur (surface, porosité). Dans cette cellule, le catalyseur est introduit sous forme de poudre comme dans un réacteur conventionnel. De plus l'échantillon n'est pas juste léché par le gaz mais bien traversé. Ainsi une hétérogénéité de transformation du cobalt, à cause d'une mauvaise répartition du gaz, pourra être évitée lors des réactions.



*Figure II-7 : (haut) Représentation schématique latérale du fonctionnement de la cellule, la pièce principale en nitrure de bore(♥) est montrée sectionnée transversalement afin de mettre en évidence le lit catalytique. (bas) dimensions de la pièce principale en nitrure de bore.*

Ayant les propriétés d'un réacteur catalytique, cette cellule peut être utilisée aussi bien dans le cadre d'expériences "in-situ" que d'expériences "operando" [31].

Les débits gazeux sont contrôlés automatiquement avec des débitmètres massiques Brooks. L'afflux thermique dans la cellule est géré par un contrôleur programmable (WEST) qui permet des montées en température contrôlées de 20 à 500°C.

L'acquisition d'un spectre XANES/EXAFS est d'environ 25 minutes. Afin de minimiser les bruits de fond et d'affiner les signaux lors du traitement des données, deux acquisitions sont faites par paliers de températures et sont additionnées lors du traitement mathématique. Mais comme le catalyseur peut évoluer de façon significative pendant un

palier une troisième acquisition est effectuée pour suivre l'évolution. Le logiciel de traitement des données est VIPER de K. Klementiev.

### B9c- Utilisation du rayonnement synchrotron à Elettra

Les mesures d'absorption des rayons X, des catalyseurs étudiés dans le chapitre V, ont été effectuées sur la ligne 11.1 du synchrotron d'Elettra (Trieste, Italie). Cet anneau fonctionne avec une énergie de 2,4GeV et un courant moyen de 150mA. Les spectres d'absorptions sont collectés sous air à température ambiante. Le logiciel de traitement est VIPER.

### **B10- La chimisorption du propène**

Cette technique permet de doser, de façon relative grâce à la quantité de propène chimisorbé, le nombre de sites actifs ( $\text{Co}^0$ ) révélés après réduction du catalyseur.

La manipulation consiste à introduire le catalyseur sous sa forme oxyde dans le réacteur du bâti de test catalytique à pression atmosphérique [paragraphe C1]. La quantité introduite varie entre 50 et 150mg. Le catalyseur est réduit sous flux d'hydrogène pur à 400°C pendant 5h00 dans les mêmes conditions que celles utilisées avant test. La température est ramenée à 50°C et l'hydrogène est remplacé par un flux d'hélium constant ( $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le propène est introduit par pulses de  $25\mu\text{l}$  dans le flux d'hélium.

Il a été démontré [32] que l'adsorption du propène sur les sites du cobalt métallique provoque son autohydrogénation, source de propane et d'espèces de propène adsorbées à la surface du catalyseur. La quantité de propène chimisorbé fournit une bonne estimation du nombre de sites métalliques. Cette information semble utile pour la prévision de la vitesse globale de la synthèse Fischer-Tropsch sur les catalyseurs à base de cobalt.

La colonne séparatrice utilisée pour le dosage du propène est une colonne remplie de silice XOA 400. Les quantités de propène sont déterminées par détecteur à ionisation de flamme. Le dosage des sites s'arrête lorsque la quantité de propène détectée est constante, c'est à dire quand le catalyseur n'adsorbe plus le propène.

Il a été démontré [32] que le propène s'adsorbe de façon irréversible sur le cobalt métallique, et qu'aucune adsorption du propène n'est possible sur la silice. Néanmoins considérant que la stœchiométrie d'adsorption du propène sur les sites de cobalt métallique n'étant pas définie, cette méthode de dosage des sites actifs métalliques de surface ne peut être que relative. C'est d'ailleurs pour cela qu'elle est toujours exprimée en nombre de  $\mu\text{moles}$  de propène adsorbées.

## **C- Les tests catalytiques**

Les catalyseurs ont été testés en lit fixe dans différentes conditions, d'abord sous pression atmosphérique puis, pour les plus intéressants, dans des conditions proches du milieu industriel à haute pression. La dangerosité des gaz CO et H<sub>2</sub>, oblige les deux montages à être confinés dans des armoires aspirantes munies de détecteurs de CO et H<sub>2</sub> dans une salle en dépression constante.

### **C1- Le test à pression atmosphérique**

#### **C1a- Le montage catalytique**

L'hydrogénation du monoxyde de carbone est effectuée dans un microréacteur en lit fixe, en acier inoxydable de forme tubulaire avec un diamètre intérieur de 9mm. Le catalyseur y est maintenu par de la laine de silice de haute pureté. La réaction s'effectue à 190°C sous pression atmosphérique. Le thermocouple contrôlant la température est au contact direct du catalyseur. Le catalyseur introduit dans le microréacteur est tamisé au préalable pour avoir une taille de grain comprise entre 50 et 200µm. La charge introduite est généralement de 0,5g. Après la réduction "in situ" (400°C pendant 5h00), le mélange réactant "CO+H<sub>2</sub>" est introduit dans un rapport molaire H<sub>2</sub>/CO=2 (CO=5mL.min<sup>-1</sup> et H<sub>2</sub>=10mL.min<sup>-1</sup>). La bouteille de CO (B20, air liquide, qualité N20) contient, outre le CO, 5% de N<sub>2</sub> qui est utilisé en tant qu'étalon interne pour le calcul de la conversion. Une autre bouteille (air liquide, qualité C) contient l'hydrogène. Pour éviter tout phénomène de condensation avec des hydrocarbures les plus lourds, toutes les conduites de gaz sont constamment chauffées à 160-170°C. La figure II-8 représente de façon schématique le montage de test catalytique.

#### **C1b- Les analyses**

L'analyse de l'activité du catalyseur ainsi que la distribution des produits finaux tout au long du processus catalytique est possible grâce à une vanne multivoies qui permet d'injecter dans une chromatographie le mélange obtenu après passage dans le lit catalytique. Cette analyse en ligne est possible grâce à un appareil chromatographique en phase gaz de marque Hewlett-Packard 5890 Series II dans lequel deux colonnes sont présentes, couplées à deux types de détecteurs. Les molécules sortantes du microréacteur de types CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont d'abord séparées grâce à une colonne tamis moléculaire 13X puis identifiées en fonction de leur temps de rétention grâce à un catharomètre (détecteur de conductivité thermique). Les molécules hydrocarbonées formées après réaction sont elles aussi identifiées en fonction de leurs temps de rétention à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme. Les hydrocarbures (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) sont

séparés à l'aide soit d'une colonne capillaire HP-PONA dans le cas de l'étude des catalyseurs monométalliques [Chapitre III] soit d'une colonne remplie CP-Sil 5 dans le cas de l'étude des catalyseurs présentés chapitres IV et V.

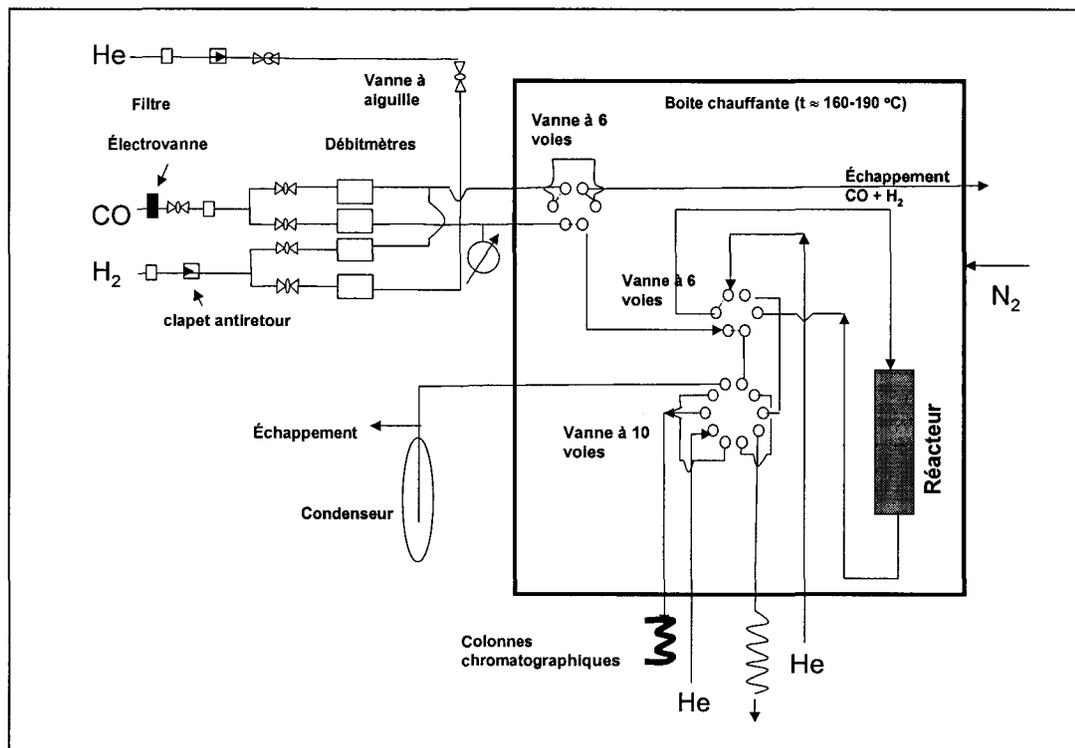


Figure II-8 : représentation schématique du montage du test catalytique à pression atmosphérique

La vitesse de réaction est exprimée en moles de CO converties par seconde ramenées au nombre de moles de cobalt présentes dans le microréacteur. La probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha$ ) est donnée par la pente de la courbe  $\ln(S_n/n)$  où  $S_n$  est la sélectivité de la coupe hydrocarbonée considérée et "n" le nombre de carbone de la même coupe considérée.

L'intérêt d'un test à pression atmosphérique est sa rapidité de mise en œuvre. Il permet d'avoir une estimation relative du comportement d'un catalyseur. Néanmoins pour connaître l'activité catalytique en se rapprochant des conditions industrielles, certains catalyseurs ont été testés sur un bâti de réaction à haute pression.

## C2- Le test à haute pression

### C2a- Le montage

La figure II-9 représente de façon schématique le système du test catalytique à haute pression.

Le réacteur est de type tubulaire à lit fixe (fritté en acier) et à flux continu. La température de réaction est ajustée à 200°C à l'aide d'un thermocouple plongeant directement dans le lit catalytique. Les tests sont réalisés sous une pression de 20bars, le maintien de la pression est assuré par un déverseur Grove situé en sortie de test. La quantité introduite de catalyseur, tamisé entre 50 et 200µm, est de 1g.

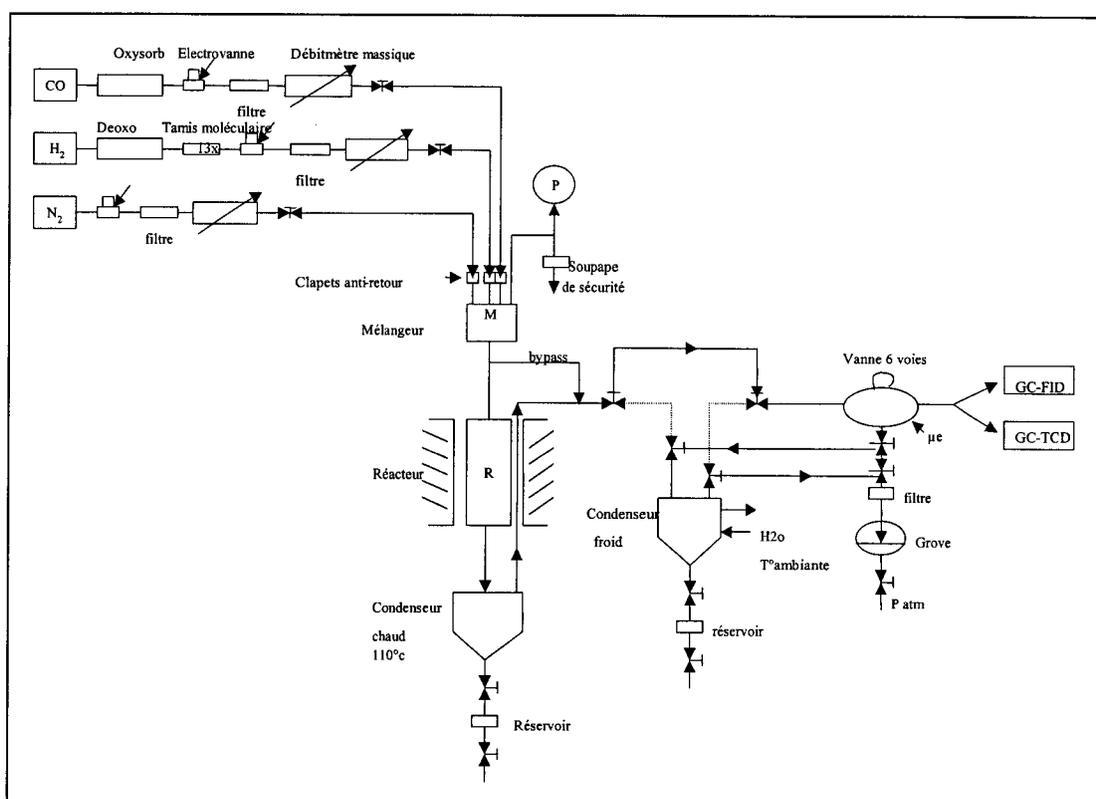


Figure II-9 : Représentation schématique du test catalytique haute pression d'après [33]

Le ratio molaire  $H_2/CO$  du mélange réactant est de 2 ( $CO=10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $H_2=20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le monoxyde de carbone est de qualité « N34 » et l'hydrogène de qualité « 5.0 ». Contrairement au bâti à pression atmosphérique, l'étalon interne  $N_2$  provient d'une bouteille externe ( $N_2=5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le mélangeur constitué d'un cylindre en acier inox est raccordé à un manomètre de mesure de la pression totale et à une soupape de sécurité.

Les catalyseurs testés à haute pression sont susceptibles de provoquer la formation d'hydrocarbures lourds. C'est pourquoi le système comprend également deux condenseurs : un condenseur "chaud" maintenu à 110°C dans lequel sont récupérés les produits lourds  $C_{10+}$ , ce condenseur est placé juste en dessous du réacteur, un condenseur "froid" de sécurité maintenu à température ambiante, placé en sortie de montage après la vanne permettant

d'accéder à la chromatographie. Ce condenseur permet d'éviter l'arrivée d'hydrocarbures et d'alcools dans la vanne Grove.

### C2b- Les analyses

L'analyse des produits de réactions (alcools, hydrocarbures C<sub>10</sub>- et gaz permanents) se fait en ligne par injection sur une chromatographie de type Varian 3400. L'Helium est utilisé comme gaz vecteur.

La chromatographie est dotée de deux détecteurs : un premier détecteur (catharomètre) couplé à une colonne du type CTR 1 (ALLTECH), le second détecteur est à ionisation de flamme (F.I.D.) couplé à une colonne remplie de Tenax GC (CHROMPACK) pour l'analyse des hydrocarbures (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) et des composés oxygénés.

Après être séparés de la phase aqueuse, les produits organiques recueillis dans les condenseurs chauds et froids sont dissous dans du CS<sub>2</sub> puis séparés à l'aide d'une colonne SimDist pour être détectés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.).

## C3- Calcul des conversions et des sélectivités

### C3a- Calcul de la conversion

La conversion est basée sur la quantité de CO transformée lors de la réaction et détectée à l'aide du TCD. L'aire du pic correspondant au CO détecté en sortie de bâti, notée S<sub>CO</sub>, répond à la relation suivante:

$$S_{CO} = R_{CO} * Q_{CO}$$

où Q<sub>CO</sub> est la quantité (en moles) de CO et R<sub>CO</sub> le coefficient de réponse du gaz CO sur le TCD. Afin d'avoir une mesure fiable, un étalon interne, inerte pour la réaction, comme N<sub>2</sub> est choisi. Sa quantité (Q<sub>N2</sub>) est déterminée, par le TCD, en même temps que celle du CO. L'aire du pic de N<sub>2</sub> (S<sub>N2</sub>) et le facteur de réponse du gaz N<sub>2</sub> sur le TCD (R<sub>N2</sub>) obéissent à la relation:

$$S_{N2} = R_{N2} * Q_{N2}$$

En fin et en début de test, en mode « by pass » pour le test à 20bars ou lorsque la température est à l'ambiante pour le test à pression atmosphérique, le rapport surfacique CO/N<sub>2</sub> (=S<sup>o</sup><sub>CO</sub>/S<sup>o</sup><sub>N2</sub>) peut être calculé. Celui-ci sert à déterminer la quantité de CO initiale (Q<sup>o</sup><sub>CO</sub>) introduite sur le catalyseur avant réaction. Lorsque le test catalytique fonctionne, à chaque instant il est possible d'analyser le CO non converti en sortie de réacteur ainsi que la quantité de N<sub>2</sub> qui elle ne varie pas. Il devient possible de calculer une conversion du CO selon l'équation:

$$\chi_{CO} = [1 - (S^o_{N2} * S_{CO}) / (S^o_{CO} * S_{N2})] * 100$$

La connaissance de la masse de catalyseur introduite et le pourcentage de Co, donné par les analyses élémentaires dans le catalyseur, permettent le calcul de la vitesse de transformation du nombre de moles de CO par seconde et par mole de Co.

### C3b- La sélectivité des hydrocarbures formés en phase gaz

La distribution des hydrocarbures est donnée par une série de pics obtenus grâce au détecteur à ionisation de flamme (FID). L'aire de chaque pic ( $S_i$ ) est proportionnelle au nombre de moles ( $Q_i$ ) de l'hydrocarbure "i" considéré selon la relation suivante :

$$S_i = R_i * Q_i$$

Où  $R_i$  est le facteur de réponse de l'hydrocarbure sur le FID. Ce facteur de réponse est proportionnel au nombre de carbone dans l'hydrocarbure. Comme il faut  $n$  molécules de CO pour synthétiser un hydrocarbure à  $n$  atomes de C, alors l'aire totale de tous les hydrocarbures formés est proportionnelle au nombre de molécules CO consommées lors de la réaction. La sélectivité  $S_n$  d'un hydrocarbure "i" à  $n$  atomes de carbone peut alors être définie comme le ratio de l'aire de l'hydrocarbure "i" ( $S_i$ ) sur la somme de toutes les aires des hydrocarbures ( $\sum S_i$ ) multiplié par un facteur 100:

$$S_n = (S_i / \sum S_i) * 100$$

La sélectivité obtenue pour chaque produit permet de calculer la sélectivité des différentes coupes d'hydrocarbures. Typiquement les sélectivités recherchées pour le test à pression atmosphérique sont :  $S_{C1-C2}$ ,  $S_{C3-C4}$  et  $S_{C5+}$ . Pour le test à haute pression, les sélectivités sont  $S_{C1-C2}$ ,  $S_{C3-C4}$  et  $S_{C5+}$  pour la partie gazeuse et  $S_{C5-C10}$  et  $S_{C10+}$  pour les hydrocarbures recueillis dans les condenseurs. Le coefficient de propagation de chaîne  $\alpha$  selon le modèle A.S.F [chapitre I] est déterminé à partir de la pente de la droite  $\ln(S_n/n) = f(n)$ .

### D- Conclusion

Pour beaucoup de scientifiques, y compris du domaine de la catalyse, la fabrication d'un catalyseur relève d'un art « culinaire » où les recettes de fabrications empiriques varient d'un brevet ou d'une publication à l'autre.

Même s'il est vrai que la synthèse des catalyseurs ne repose pas sur une méthode unique, claire et bien définie, il faut quand même lui reconnaître l'existence de certaines bases théoriques. Ainsi une synthèse accompagnée d'une caractérisation précise avec des outils de plus en plus performants permettra d'obtenir et d'optimiser les catalyseurs vers les spécificités recherchées pour avoir une meilleure réactivité catalytique.

**Références bibliographiques du chapitre II**

- <sup>1</sup> G. Djéga-Mariadassou (2002), *l'Actualité Chimique*, **5-6**, 76
- <sup>2</sup> C. Marcilly (1984), *Revue de l'IFP*, **39(2)**, 189
- <sup>3</sup> C. Marcilly et J.-P. Franck (1984), *Revue de l'IFP*, **39(3)**, 337
- <sup>4</sup> R. Riva, H. Miessner, R. Vitali, G.D. Piero (2000), *Appl. Catal. A*, **196**, 111
- <sup>5</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Canstant, R. Bechara and V. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, **206**, 230
- <sup>6</sup> G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturilli (1998) *Catal. today*, **41**, 207-219
- <sup>7</sup> C. Travers (2001), « la Catalyse Hétérogène », *cours de DEA IFP-Paris VI*
- <sup>8</sup> A. Lapidus, A. Krylova, V. Kazanskii, V. Borovkov, A. Zaitsev, J. Rathousky (1991), *Appl. Catal.*, **73**,65
- <sup>9</sup> P. Arnoldy, J.A. Moulijn (1985), *J.Catal.*, **93**,38
- <sup>10</sup> M.P. Rosynek and C.A. Polansky (1991), *Appl. Catal.*, **73**, 97
- <sup>11</sup> F.P.J. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **83**, (1979)1612
- <sup>12</sup> B.D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesly, London, 1978
- <sup>13</sup> Communication orale, Prof. P.A. Chernavskii (Juin 2005)
- <sup>14</sup> P.A. Chernavskii, A.S. Lermotov, G.V. Pankina, S.N. Torbin, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.*, **43**, (2002) 268
- <sup>15</sup> P.A. Chernavskii, G.V. Pankina, A.S. Lermontov, V.V. Lunin, *Kinet. Catal.*, **44**, (2003) 657
- <sup>16</sup> V.V. Kiselev, P.A. Chernavskii, V.V. Lunin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **61**, (1987) 151
- <sup>17</sup> Communication orale interne, Dr. A.S. Lermontov (Avril 2004)
- <sup>18</sup> Communication orale interne, Pr. P. Chernavskii (Mai 2005)
- <sup>19</sup> J. Legrand (2001), Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
- <sup>20</sup> N. Bagrets, N. Perov, A. Lermontov, G. Pankina, P. Chernavskii (2004), *J. Mag. Mag. Mat.*, **272-276**, 1565
- <sup>21</sup> J. Lynch, « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels », Editions Technip, ISBN 2-7108-0750-5
- <sup>22</sup> G. Plazenet (2001), Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I
- <sup>23</sup> « *Initiation à l'absorption des rayons X (2002)* », Formation continue de l'E.N.S.C Montpellier
- <sup>24</sup> Pettiti, I., Gazzoli, D., Inversi, M., Valigi, M., Rossi, S. D., Ferraris, G., Porta, P., Colonna, S. (1999). *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 1120
- <sup>25</sup> Odzak, J.F., Argo, A.M., Lai, F.S., Gates, B.C., Pandya, K., Feraria, L. (2001). *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3943
- <sup>26</sup> Braun, A., ShROUT, S., Fowlks, A.C., Osaisai, B.A., Seifert, S., Granlund, E., Cairns, E.J (2003). *J. Synchrotron Rad.*, **10**, 320-325.
- <sup>27</sup> Topsoe, H. (2003). *J. Catal.*, **216**, 155-164.
- <sup>28</sup> Weckhuysen, B. M. (2003). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4351-4360
- <sup>29</sup> Lytle, F.W., Greegor, R.B., Marques, E.C., Sandstrom, D., Via G. & Sinfelt J.H. (1985) *J. Catal.*, **95**, 546-557.
- <sup>30</sup> Barton, D. G., Soled, S.L., Meitzner, G.D., Fuentes G.A., & Iglesia, E. (1999) *J.Catal.*, **181**, 57-72.
- <sup>31</sup> **Girardon J.-S.**, Khodakov A.Y., Capron M., Cristol S., Dujardin C., Dhainaut F., Nikitenko S., Meneau F., Bras W. and Payen E. (2005) *J. synchrotron Rad.*, **12**, 680
- <sup>32</sup> A.S Lermontov, **J.-S. Girardon**, A. Constant, S. Pietrzyk, A.Y. Khodakov (2005) *Cat. Lett.*, **101**, 117-126
- <sup>33</sup> U. Piga, (2002) *rapport de DEA*



# Chapitre III

## Les Catalyseurs Monométalliques

Ce chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs monométalliques Co/SiO<sub>2</sub>. Il s'agit des catalyseurs constitués d'un métal, le cobalt, disposé à la surface du support, la silice. Afin de mettre en évidence le lien qu'il peut y avoir entre les conditions de préparation et la réactivité catalytique, les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs à différents stades de leur élaboration sont indispensables. Le cobalt, élément actif en catalyse Fischer-Tropsch, sera étudié depuis sa forme précurseur commerciale jusqu'à sa forme métallique en passant par sa ou ses formes oxydes.

Afin de mettre en évidence l'importance de l'effet du précurseur de cobalt sur la synthèse des particules métalliques, ont été choisis pour cette étude le nitrate de cobalt et l'acétate de cobalt. Et pour mettre en évidence l'étape du prétraitement oxydant sur la formation des particules de cobalt métalliques finales, d'un catalyseur à l'autre toutes les étapes de synthèse seront les mêmes hormis l'étape de calcination.

Ce chapitre présente donc les évolutions de l'espèce cobalt lors de l'élaboration de catalyseurs Co/SiO<sub>2</sub> dont le précurseur de cobalt de départ est soit le nitrate de cobalt soit l'acétate de cobalt. Dans ce chapitre il sera aussi discuté, en plus de l'influence du précurseur de cobalt, de l'effet de la température de calcination (=prétraitement oxydant) sur la structure du cobalt métallique final ainsi que sur la réactivité des catalyseurs.

## **A- Imprégnation et séchage des catalyseurs monométalliques**

### **A1- Choix des précurseurs de cobalt**

Deux types de précurseurs ont été retenus pour la synthèse des catalyseurs d'abord le nitrate de cobalt (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, 291g.mol<sup>-1</sup>), qui est le précurseur de cobalt le plus courant dans la littérature et ensuite l'acétate de cobalt (Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O, 181g.mol<sup>-1</sup>) connu pour sa forte interaction avec la silice [1].

En effet d'après la littérature [1, 2, 3], l'interaction du cobalt n'est pas la même avec la silice suivant le précurseur de cobalt. Après calcination le nitrate de cobalt se transforme en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> facilement réductible alors que l'acétate de cobalt se transforme majoritairement en Co<sup>2+</sup> très dispersé en forte interaction avec la silice.

Dans la suite de ce manuscrit, les catalyseurs à base de nitrate de cobalt prennent la dénomination « N ☉ » où ☉ représente la température de l'étape de calcination. Avec utilisation du précurseur acétate de cobalt, les catalyseurs prennent la dénomination « Ac ☉ » où ☉ représente la température de l'étape de calcination. Avant calcination (état séché) les dénominations sont simplement « N » et « Ac ».

Ces deux précurseurs sont solubles en solution aqueuse. Pour atteindre un pourcentage théorique massique de 10% de cobalt métallique dans le catalyseur, la quantité de nitrate de cobalt à fournir est de 9,9g q.s.p. 40ml H<sub>2</sub>O et de 8,4g q.s.p 40ml H<sub>2</sub>O pour l'acétate de cobalt. Cette valeur de 10% massique a été choisie afin de permettre d'imprégner la silice en une seule fois sans avoir de problème de solubilité du précurseur dans le volume de solution imposé par le volume poreux de la silice.

Les teneurs en cobalt par gramme de catalyseur déterminées par analyse élémentaire sont de 9,8% pour les catalyseurs ex-nitrate de cobalt (=synthétisés à partir de nitrate de cobalt) et 9,5% pour les catalyseurs ex-acétate de cobalt (=synthétisés à partir d'acétate de cobalt).

## A2- Nature des espèces de cobalt après imprégnation sur le support

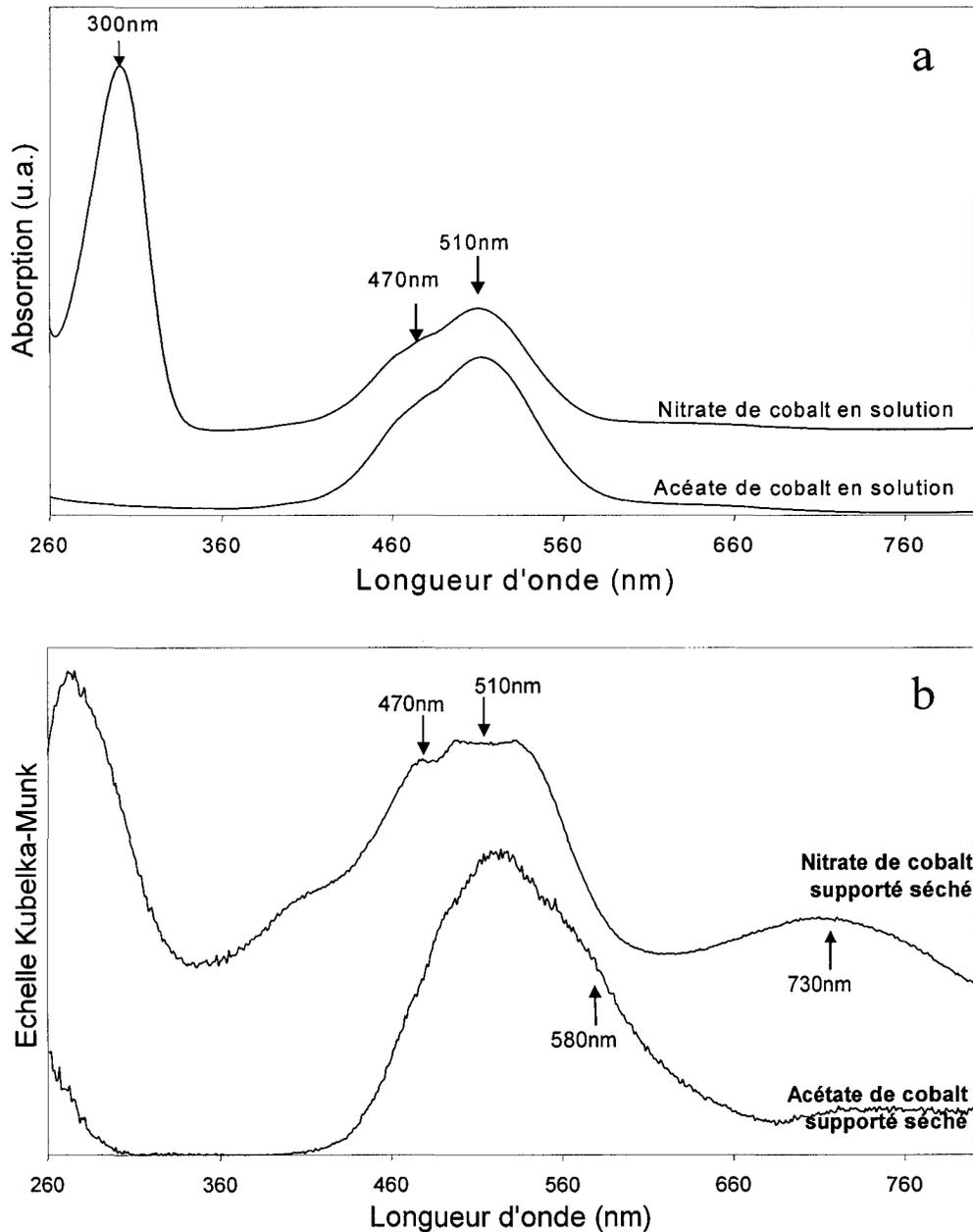
Le précurseur de cobalt (acétate et nitrate), dissout dans un volume de solution correspondant à la limite d'humidité naissante, est déposé sur le support. L'imprégnation se fait lentement goutte à goutte [chapitre II], le débit d'imprégnation est de 2ml.h<sup>-1</sup>/g<sub>silice</sub>.

Les solutions de nitrate et d'acétate de cobalt sont caractérisées par spectroscopie UV-visible [figure III-1] en solution et sur la silice après séchage.

Dans les deux cas (nitrate et acétate de cobalt) une bande large est observée à 510nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F)→<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P)) et une plus faible à 470nm (<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>→<sup>2</sup>A<sub>1g</sub>) et peuvent être attribuées [4, 5, 6] à une espèce Co<sup>2+</sup> haut spin en géométrie octaédrique. Cette bande reste intense après imprégnation de ces solutions et séchage, ce qui suggère qu'aussi bien dans le cas du précurseur nitrate que de l'acétate, le cobalt garde majoritairement sa géométrie octaédrique après avoir été déposé sur le support. La couleur des catalyseurs séchés varie du rose violacé dans le cas du catalyseur séché à base d'acétate (« Ac ») au rose terne pour le catalyseur séché à base de nitrate de cobalt (« N »).

Dans le cas de l'acétate de cobalt déposé sur la silice, un léger épaulement apparaît vers 580nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub>→<sup>4</sup>T<sub>1</sub>). Cette bande est caractéristique d'une espèce Co<sup>II</sup> en géométrie tétraédrique et peut être attribuée à la présence minoritaire d'acétate de cobalt partiellement déshydraté ou de cobalt en interaction forte avec la silice [7]. L'apparition de cette espèce minoritaire peut s'expliquer par une désorption des molécules d'H<sub>2</sub>O lors de l'étape d'imprégnation ou du passage à l'étuve. En effet, l'imprégnation des supports poreux par un liquide entraîne une forte exothermicité ainsi que de fortes pressions capillaires [8, 9]. D'autres auteurs [5] montrent aussi que mécaniquement, en broyant un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> (précurseur acétate de cobalt, 10% en poids de cobalt), il peut y avoir désorption des

molécules d'eau. Ils attribuent ce changement de coordination de l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  à la chaleur de friction lors du broyage. L'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  tétraédrique bien que minoritaire reste visible à l'œil nu à cause de son grand coefficient d'absorption [10], d'où un catalyseur à base d'acétate de cobalt après séchage de couleur rose violacée.



*Figure III-1 : Spectre UV-Visible des solutions d'imprégnation (a) et des catalyseurs séchés (b).*

Dans le cas de l'imprégnation avec le nitrate de cobalt, une faible bande est présente vers 730 nm. Cette bande est caractéristique de la phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [4, 5]. Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  étant de couleur noire, cette précision permet d'expliquer pourquoi à l'œil le solide imprégné et séché est d'une couleur rose assez terne. La bande d'absorption située à 300 nm est caractéristique

de l'absorption des ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en solution et à la surface du catalyseur après imprégnation et séchage.

Les spectres XPS [figures III-2] montrent une enveloppe spectrale d'une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  [29, 30] composée de deux bandes principales situées à 782,6eV correspondant à un photopic  $\text{Co}2p_{3/2}$  et à 798,1eV caractéristique du  $\text{Co}2p_{1/2}$ . Cela indique la présence de  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans les deux types de catalyseurs séchés issus de l'imprégnation de l'acétate ou du nitrate de cobalt.

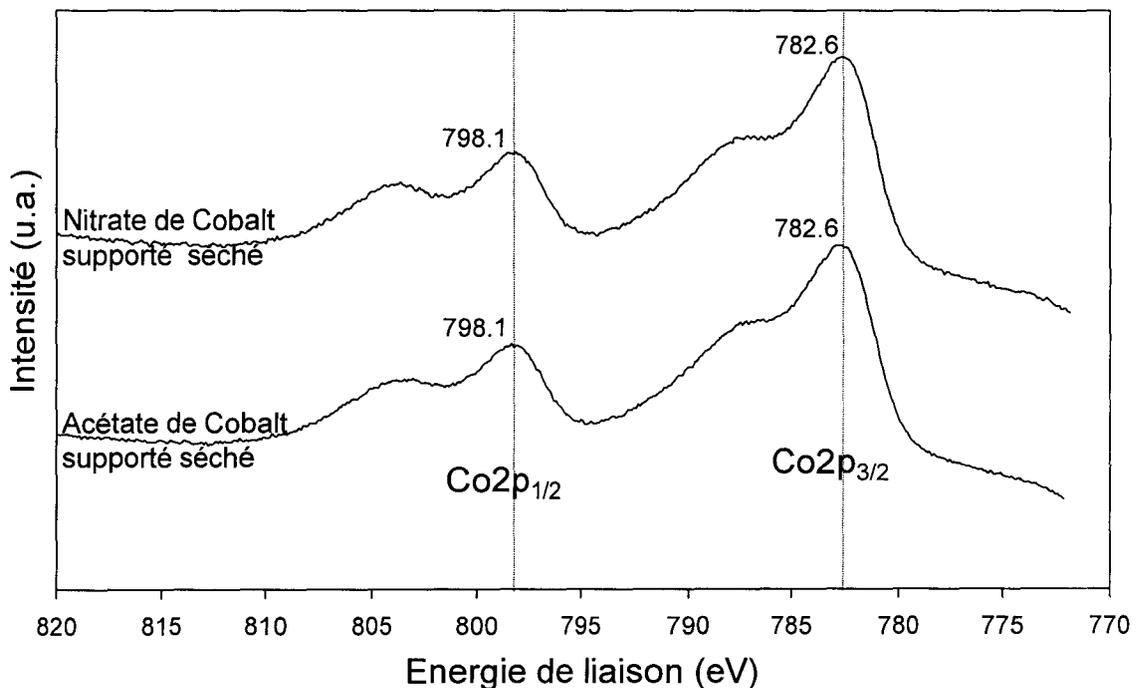
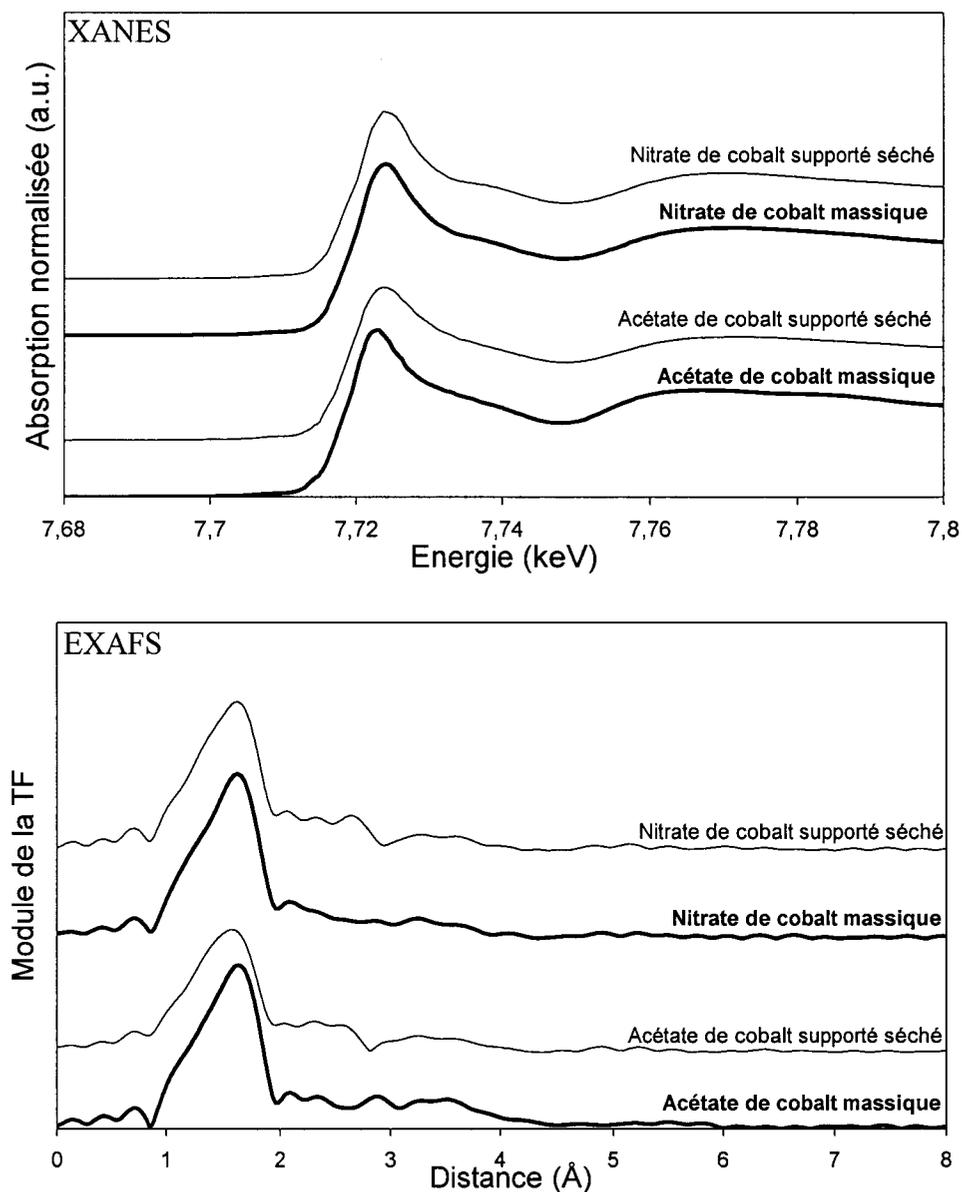


Figure III-2: Spectres XPS des catalyseurs imprégnés par l'acétate de cobalt et le nitrate de cobalt après les étapes d'imprégnation et de séchage

Cette remarque est confirmée par la spectroscopie d'absorption des rayons X dont les résultats d'analyse sont présentés figure III-3.

Les spectres XANES des catalyseurs obtenus à partir des précurseurs nitrate de cobalt et acétate de cobalt imprégnés puis séchés sont similaires à ceux des précurseurs purs. Les modules EXAFS de la transformée de Fourier, dans les cas des précurseurs massiques et déposés sur la silice, présentent un pic intense à 1,62-1,65Å correspondant à une liaison Co-O dans un environnement octaédrique [11].



*Figure III-3: Spectres XANES et modules EXAFS de la transformée de Fourier (TF) des catalyseurs séchés imprégnés à partir du nitrate de cobalt et de l'acétate de cobalt. Références nitrate de cobalt et acétate de cobalt massiques en gras*

Toutes les données, obtenues à l'issue des étapes d'imprégnation et de séchage, montrent qu'après mise en solution, dépôt et séchage du précurseur sur le support, le cobalt reste majoritairement sous une forme  $\text{Co}^{\text{II}}$  hexacoordinée.

## B- La calcination sous air des précurseurs déposés :

### B1- Décomposition du nitrate et de l'acétate de cobalt massique

#### B1a- Le nitrate de cobalt

La décomposition du précurseur nitrate de cobalt massique sous air avec une montée de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a été suivie par ATG-DSC et est représentée figure III-4.

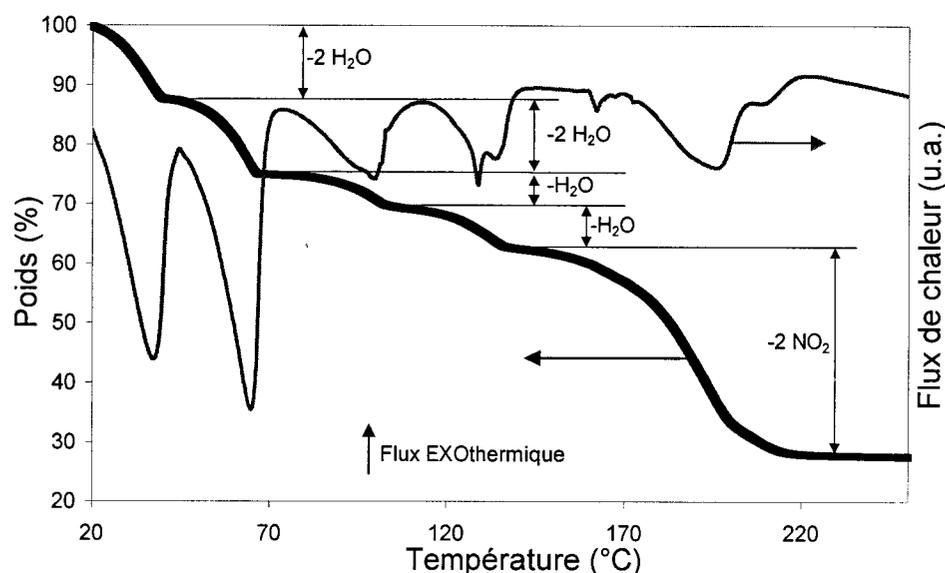
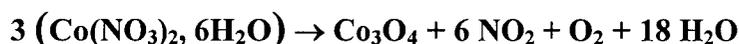


Figure III-4 : Profil de la perte de poids mesurée par ATG couplée à l'évolution calorimétrique du système pendant la décomposition du nitrate de cobalt massique.

Cette décomposition se déroule par des pertes successives de masse de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $230^{\circ}\text{C}$  avec des flux de chaleur endothermiques. Il est calculé que les premières pertes correspondent à une déshydratation progressive du précurseur, la perte de masse significative ( $-45\%$ ) entre  $130^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$  constitue la perte des deux  $\text{NO}_3^-$  par dégagement de deux  $\text{NO}_2$ .

Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux [12] qui montrent aussi que la décomposition du nitrate de cobalt massique s'accompagne de la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ainsi que d'un dégagement de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  selon la réaction :



#### B1b- L'acétate de cobalt

La décomposition de l'acétate de cobalt n'a pu être effectuée de façon quantitative. Lors de l'analyse, l'échantillon, en cours de décomposition, « explose » vers  $250^{\circ}\text{C}$  et sort du porte échantillon. Le signal obtenu est aberrant et ne peut donc être exploité. Ce phénomène suggère un comportement de décomposition exothermique violent de l'acétate de cobalt.

## B2- Décomposition du nitrate et de l'acétate de cobalt supportés

L'étape de calcination sous air, qui survient après le séchage, permet la décomposition des précurseurs de cobalt déposés en surface de la silice. Cette décomposition a été suivie par ATG-DSC comme le montre la figure III-5.

Dans le cas du nitrate de cobalt déposé sur la silice [Figure III-5a], la variation de la perte de poids s'accompagne de plusieurs pics du flux de chaleur pointant vers le bas (=endothermique) entre 50 et 230°C. Ceci traduit une décomposition endothermique du précurseur nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), d'abord par une perte d'eau entre 40°C et 100°C. La perte des  $\text{NO}_3^-$  survient dans la zone de température située entre 100°C et 230°C. La perte des  $\text{NO}_3^-$  survient dans la zone de température située entre 100°C et 230°C.

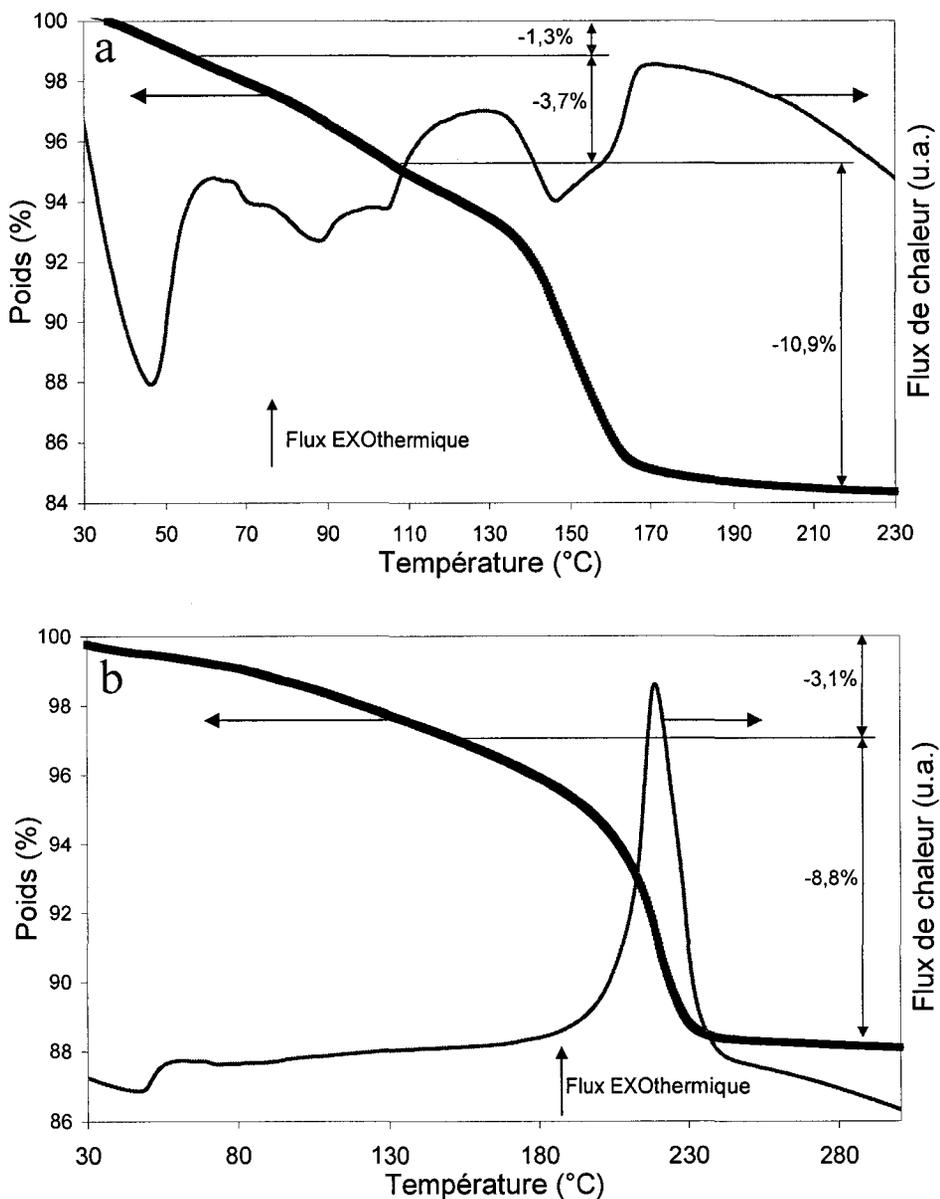
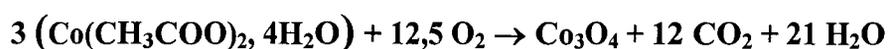


Figure III-5 : Courbes ATG-DSC du nitrate de cobalt supporté sur silice (a) et de l'acétate de cobalt supporté sur silice (b). Rampe de montée en température de  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Comme l'acétate de cobalt est dispersé à la surface de la silice, sa décomposition est moins violente et peut donc être suivie par ATG-DSC [figure III-5b]. D'abord il y a perte de molécules d'eau entre 50 et 130°C puis la perte des groupements acétates ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) qui se produit entre 190° et 240°C avec un flux de chaleur exothermique maximum à 220°C.

D'après la littérature [13, 14], le pic principal peut être attribué à l'oxydation du  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec la combustion du groupement acétate selon la réaction :



L'exothermicité de la réaction de décomposition ainsi que sa rapidité sont dues [13] à l'oxydation auto-catalysée du  $\text{Co}^{\text{II}}$  en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

L'incertitude du taux d'hydratation des ions cobalt supportés rend hasardeuse la détermination stœchiométrique des pertes de masse durant la décomposition des précurseurs nitrate et acétate supportés. Les pertes de poids observées expérimentalement sont inférieures (16% pour le nitrate et 12% pour l'acétate) à celles théoriques (29,4% pour le nitrate et 24,7% pour l'acétate).

D'après ces premiers résultats, il est intéressant de savoir si le phénomène de décomposition du catalyseur, qu'il soit endo- ou exothermique, a un rôle sur le devenir de l'espèce cobalt à la surface du catalyseur. Et dans ce cas, si un meilleur paramétrage de l'étape de calcination permettrait un meilleur contrôle de la taille des particules de cobalt oxyde formées et donc le nombre de sites de cobalt métalliques après réduction. Pour cela les espèces cobalt dans les catalyseurs oxydés, calcinés à différentes températures, ont été caractérisées par diverses spectroscopies.

### **B3- Etude des catalyseurs oxydés ex-nitrate de cobalt après calcination**

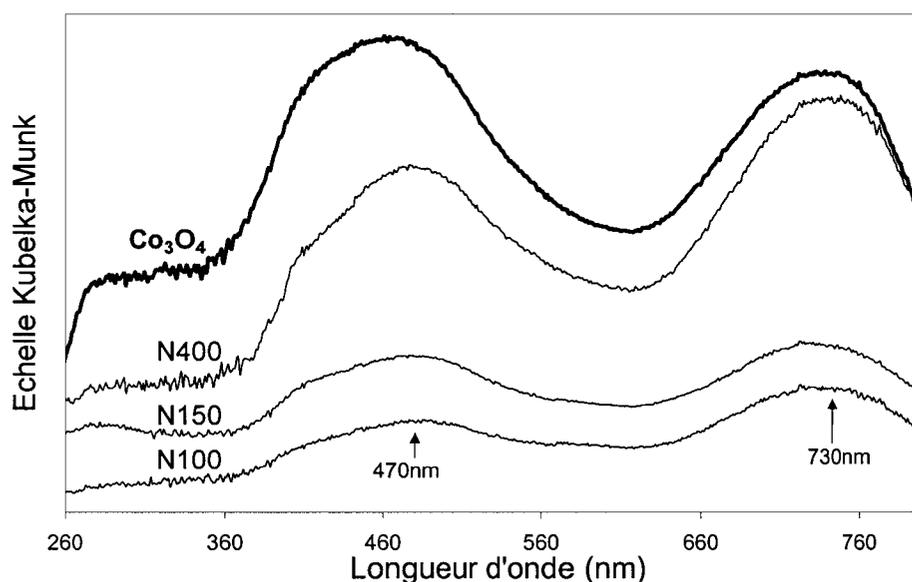
Les résultats obtenus précédemment ont montré que le phénomène de décomposition des groupements «  $\text{NO}_3^-$  » du précurseur nitrate de cobalt supporté commence vers 100°C [Figure III-5a]. De plus, sur le profil de décomposition du précurseur nitrate de cobalt supporté [figure III-4] le maximum de l'endotherme correspondant à la perte des  $\text{NO}_3^-$  est situé à 150°C. A partir de ces observations trois températures pour décomposer le précurseur et calciner le catalyseur ont été choisies. Une température de calcination de 100°C qui correspondra à une décomposition douce du nitrate de cobalt. Une autre de 150°C correspondant au départ des ions nitrate et enfin une température de calcination de 400°C

correspondant aux conditions « standard » de préparation des catalyseurs. Les températures de calcination étant assez basses (100° et 150°C), les temps de calcination ont été prolongés. Ils sont inscrits dans le tableau III-1.

*Tableau II-1 : Description des conditions de calcination des catalyseurs monométalliques ex-nitrate. Montée en températures de 60°C.h<sup>-1</sup>*

Nom du catalyseur issu de la calcination	Température de calcination	Durée de calcination
N100	100°C	100h
N150	150°C	50h
N400	400°C	5h

Après calcination les catalyseurs apparaissent de couleur noire. Le catalyseur N100 présente en plus quelques reflets roses. Les catalyseurs sont étudiés par spectroscopie UV-Visible [figure III-6]. Leurs spectres présentent de grandes similitudes avec celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



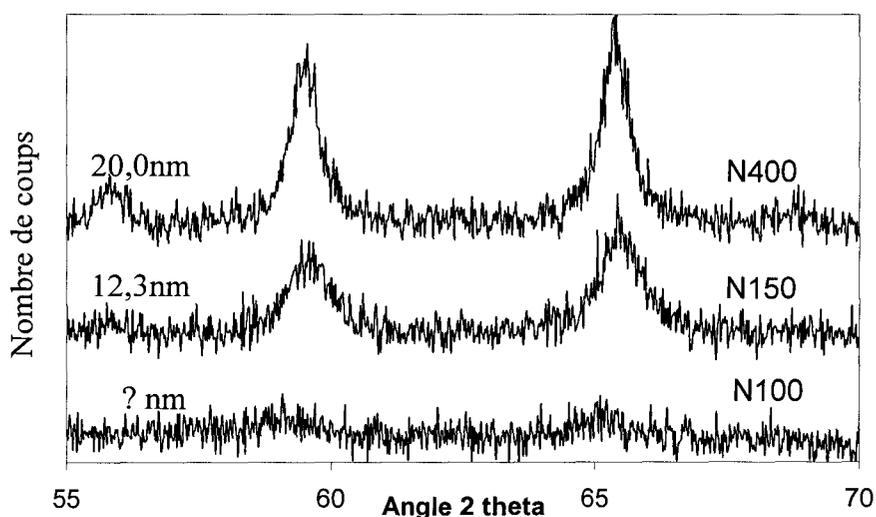
*Figure III-6 : Spectres UV-Visible des catalyseurs ex-nitrate calcinés soit à 100°C (1) soit à 150°C (2) ou 400°C (3). Référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massique en (4)*

En effet deux bandes à 470nm et 530nm sont observées et peuvent être alors attribuées [5, 26] à la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans tous les catalyseurs ex-nitrate de cobalt après calcination.

Pour des températures de calcination de 400° et 150°C, les données DRX [figure III-7] révèlent aussi la présence d'une phase cristalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [15]. Dans le cas du catalyseur N150, les pics de diffraction sont plus larges et indiquent la présence de plus petites particules. Pour

le catalyseur N100, il n'y a pas de pic de diffraction, ce qui peut signifier soit qu'il n'y a pas de phase cristalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , soit que les particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , si elles existent, ne présentent pas assez de plans atomiques permettant de diffracter les rayons X.

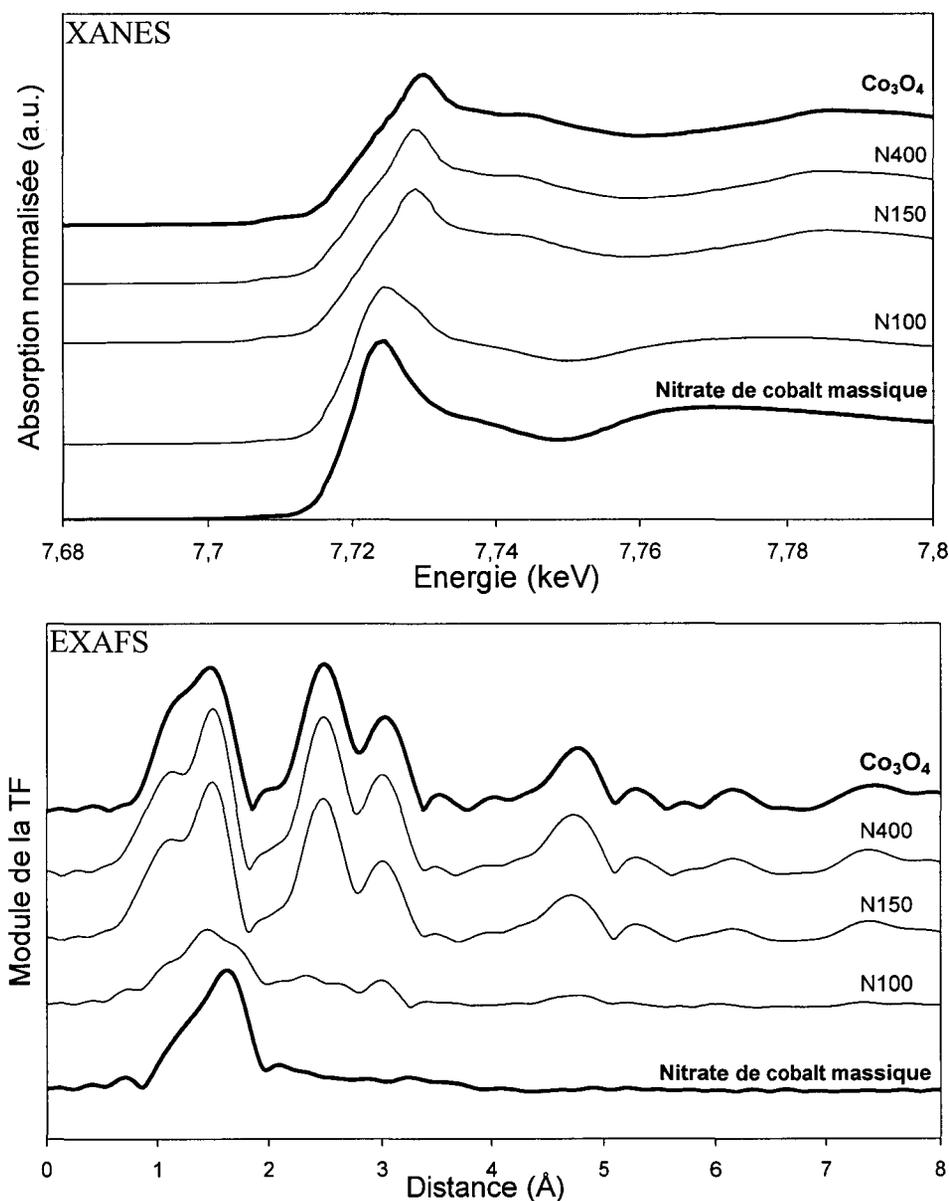
Le diamètre des particules a été déterminé [Figure III-7 et tableau III-2] par l'équation de Scherrer à partir de la largeur à mi hauteur du pic à  $2\theta = 65,4^\circ$  correspondant au plan de diffraction (440). Les résultats indiquent qu'à plus haute température de calcination, les pics de diffraction s'affinent. Cette évolution signifie que les tailles des particules révélées sont plus grandes. Elle traduit une aggrégation des particules par frittage [16].



*Figure III-7 : Diffractogramme des catalyseurs oxydes préparés avec du nitrate de cobalt présentant les raies caractéristiques de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entre  $55^\circ$  et  $70^\circ$ .*

Les spectres XANES et les modules EXAFS de la transformée de Fourier des catalyseurs calcinés à différentes températures sont présentés figure III-8. Le spectre d'absorption au seuil du cobalt du catalyseur N100 est semblable à celui du nitrate de cobalt massif. Ceci suggère donc une coordination locale similaire.

Cependant le module de la transformée de Fourier du catalyseur N100 est différent de celui du nitrate de cobalt massif. Un pic large vers  $1,45\text{-}1,7\text{\AA}$ , qui peut-être attribué à plusieurs couches de coordination Co-O, indique la présence de plusieurs phases, à savoir vraisemblablement un mélange de la phase oxyde et du nitrate de cobalt non décomposé. Sur le spectre UV-visible [figure III-6], des bandes caractéristiques de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , résultant de la décomposition du nitrate de cobalt, sont aussi observables.



*Figure III-8 : Spectres XANES et modules EXAFS de la transformée de Fourier (TF) des catalyseurs fabriqués à partir du nitrate de cobalt. Références nitrate de cobalt et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massiques en gras*

Pour les températures de calcination supérieures (N150 et N400), les spectres d'absorption des rayons X [figure III-7] sont totalement différents. Dans ces deux cas, le cobalt se trouve majoritairement sous forme  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les données EXAFS (par le module de la transformée de Fourier) présentent en effet plusieurs pics caractéristiques d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cette phase est de structure spinelle composée d'ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  occupant des sites tétraédriques et des ions  $\text{Co}^{\text{III}}$  occupant des sites octaédriques [17]. Conformément aux études EXAFS déjà réalisées [11, 18], le pic à  $1,47\text{\AA}$  est attribuable à une coordination Co-O pour les ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}$  et les pics situés à  $2,52\text{\AA}$  et  $3,05\text{\AA}$ , des coordinations Co-Co dans les sphères

supérieures. Il est à noter que ces deux sphères de coordination  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$  et  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$  restent indissociables dans le module de la transformée de Fourier [18].

Les spectres XPS [figure III-9] des composés N150 et N400 sont aussi semblables au spectre de référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . D'après la littérature [19, 20, 21, 22, 23, 24], les énergies de liaison du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  correspondent à un premier photopic principal vers 780eV ( $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ) et un second correspondant à  $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ , supérieur de 15eV, vers 795eV. Les spectres N150, N400 et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  montrent de faibles structures satellites à 789,5eV et 804,5eV.

Ces observations sont en concordance avec les données de la spectroscopie d'absorption des rayons X qui démontrent la présence majoritaire de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [figure III-8].

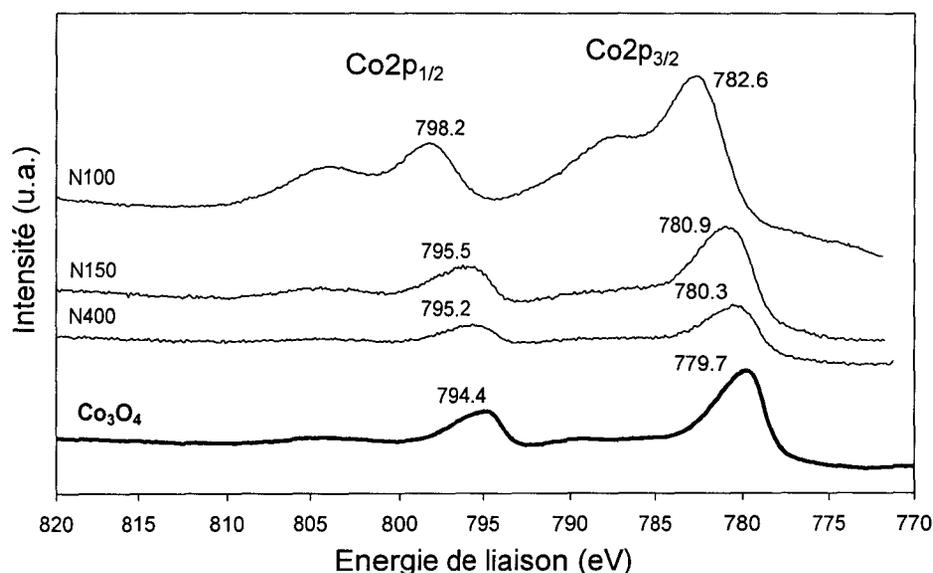


Figure III-9 : Spectres SPX des catalyseurs fabriqués à partir du nitrate de cobalt massique  
Référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massique en gras

Pour le spectre XPS du catalyseur calciné à 100°C (N100), les pics principaux observés se situent à 782.6eV ( $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ) et 798.2eV ( $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ ) avec des structures satellites importantes correspondent à l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  [19-24]. La présence de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en surface de ce catalyseur, détectée aussi par spectroscopie d'absorption atomique, semble être confirmée.

Les ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  mesurés à partir des données SPX [tableau III-2] évoluent après calcination. En utilisant le modèle de Kerkhof-Moulijn [Chapitre II, 25], les tailles de particules obtenues sont déterminées à partir du rapport  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$ . Les particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont de plus grand diamètre quand la température de calcination augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par DRX en utilisant l'équation de Scherrer [tableau III-2].

*Tableau III-2 : Rapports  $I_{Co}/I_{Si}$  des catalyseur monométalliques après les différentes calcinations ainsi que la taille moyenne des particules définies par XPS et DRX*

catalyseurs	Rapport $I_{Co}/I_{Si}$	Diamètre des particules déterminé par XPS	Diamètre des particules déterminé par DRX
N400	0,33	16,8	20,0
N150	0,68	7,5	12,3
N100	2,22	-	-

Rapport  $I_{Co}/I_{Si}$  pour le catalyseur « N » séché : 2,45

L'ensemble de ces résultats indiquent que la calcination douce des catalyseurs à base de nitrate de cobalt permet une décomposition des précurseurs à 150°C (N150) et à 400°C (N400). Une décomposition incomplète est observée dans le cas d'une calcination à 100°C (N100). De plus, les particules de type  $Co_3O_4$  voient leur diamètre augmenté quand la température de calcination augmente.

#### **B4- Etude de l'espèce cobalt des catalyseurs oxydés ex-acétate**

D'après le profil de décomposition du précurseur acétate de cobalt supporté [figure III-5] l'exotherme de décomposition correspondant à la perte des groupements  $CH_3COO^-$  débute vers 170°C et devient maximum à 220°C. Les deux températures de 170°C et 220°C ont donc été choisies pour calciner les catalyseurs à base d'acétate de cobalt en plus d'une température de calcination plus élevée « standard » de 400°C. Les températures de calcination étant assez basses, les temps de calcination ont été prolongés. Ils sont inscrits dans le tableau III-3.

*Tableau III-3 : Description des conditions de calcination des catalyseurs monométalliques ex-acétate. Montée en température de 60°C.h<sup>-1</sup>*

Nom du catalyseur issu de la calcination	Température de calcination	Durée de calcination
Ac170	170°C	70h
Ac220	220°C	20h
Ac400	400°C	5h

Les couleurs des catalyseurs ex-acétate de cobalt sont différentes de celle des catalyseurs ex-nitrate de cobalt à l'issue de l'étape de calcination. En effet, les catalyseurs Ac400 et Ac220 sont de couleur bleue alors que le catalyseur Ac170 est de couleur vert foncé. Les spectres UV-Visible pour les catalyseurs Ac170, Ac220 et Ac400 sont représentés figure III-10. Pour des températures de calcination plus fortes (Ac220 et Ac400) aucune bande présentant des similitudes avec celles de la référence  $Co_3O_4$  n'est observée. Les spectres présentent trois bandes d'absorption très peu distinctes situées à 520, 580 et 630nm. Ces bandes caractérisent l'espèce  $Co^{II}$  en géométrie tétraédrique [5]. Les catalyseurs Ac400 et Ac220 sont donc majoritairement constitués d'espèces  $Co^{II}$ .

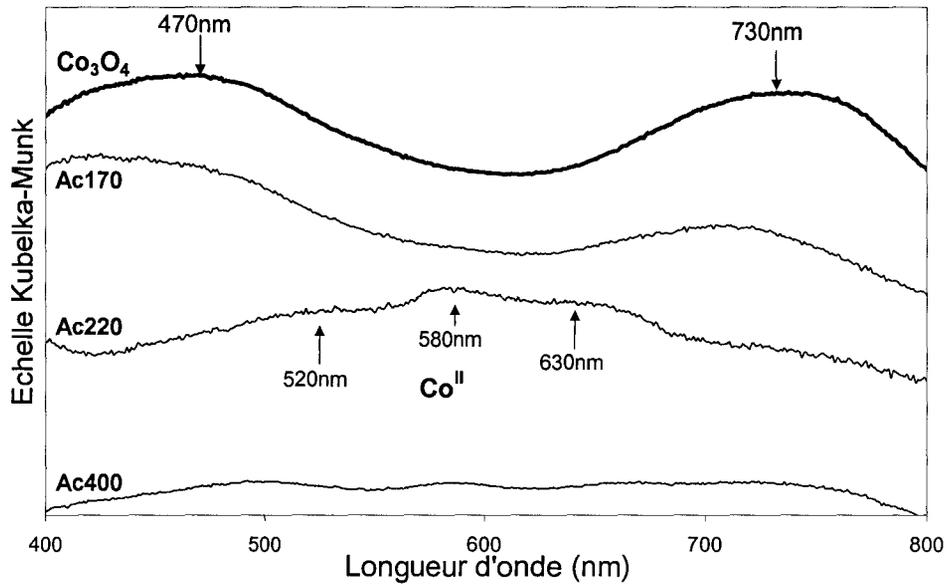


Figure III-10 : Spectres UV-Visible (domaine visible) des catalyseurs ex-acétate avec la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massique et les longueurs d'ondes de références de  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

Le catalyseur Ac170, calciné à basse température, présente un spectre similaire à celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dont le spectre caractéristique présente deux larges bandes à 470nm et 730nm [5, 26]. Il peut être admis que bien que le catalyseur ne soit pas de couleur noire, il contienne la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De plus, il a déjà été reporté [27] qu'un catalyseur à base cobalt présentant du cobalt sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et un cobalt en forte interaction avec le support peut être de couleur vert foncé.

Il semble que de très légers pics de diffraction [figure III-11] se dessinent, ce qui suggère la présence de cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  rares ou alors extrêmement dispersées.

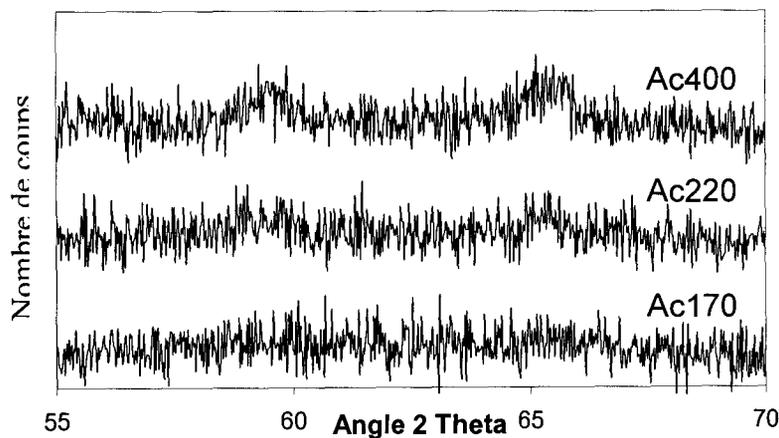


Figure III-11 : Diffractogrammes des catalyseurs oxydés préparés avec de l'acétate de cobalt.

Les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption des rayons X pour les catalyseurs ex-acétate sont présentés sur la figure III-12. Les spectres XANES et EXAFS (module de la transformée de Fourier) sont fortement différents de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  contrairement aux spectres des catalyseurs ex-nitrate [Figure III-8].

Les modules de la transformée de Fourier présentés sont assez complexes, manifestement le cobalt après calcination n'a pas une structure ordonnée simple. Néanmoins une légère similitude spectrale apparaît avec la référence de silicate de cobalt  $\alpha$  ( $\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$ ). Ce silicate de cobalt  $\alpha$  a une structure orthorhombique (structure olivine). L'étude du module de la transformée de Fourier pour les catalyseurs Ac170, Ac220 et Ac400 montrent des pics attribuables à des distances Co-O, Co-Si et Co-Co typiques d'une structure olivine [28].

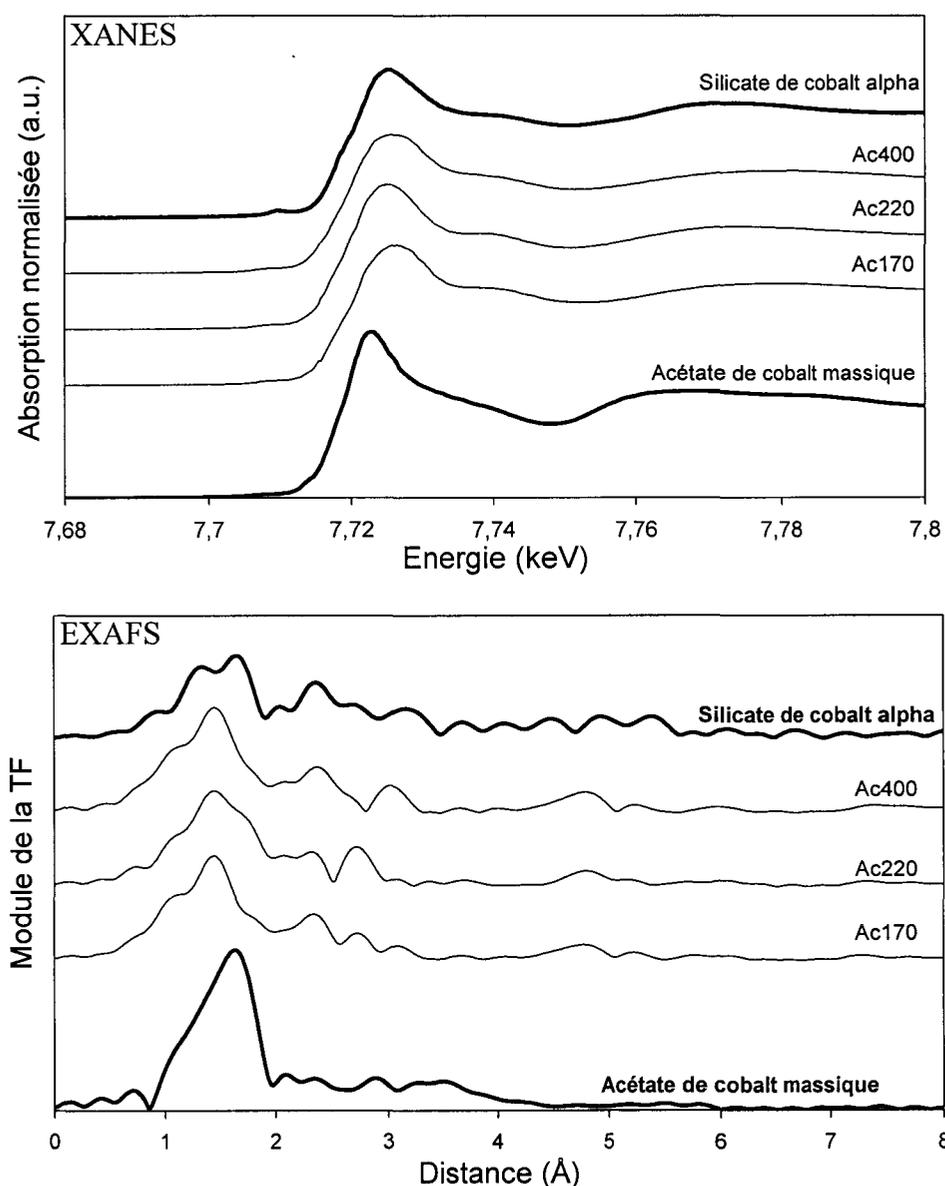
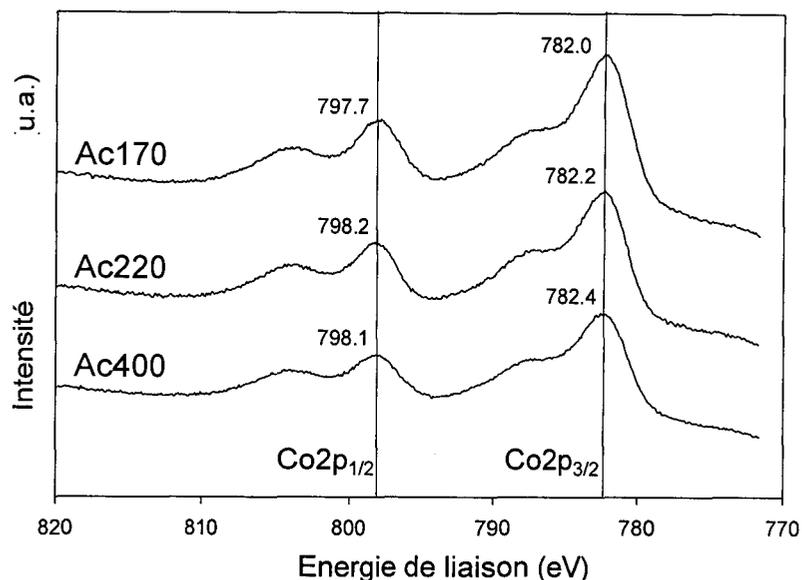


Figure III-12 : Spectres XANES (a) et modules de la transformée de Fourier (b) des catalyseurs à base d'acétate de cobalt déposés sur la silice. Références acétate de cobalt et silicate de cobalt  $\alpha$  massiques en gras

La similarité des spectres XANES et des modules de la transformée de Fourier suggèrent une coordination semblable du cobalt dans les catalyseurs ex-acétate et dans le silicate de cobalt  $\alpha$ . Il peut alors être suggéré que pendant la décomposition de l'acétate de cobalt, les ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  réagissent avec la silice pour donner du silicate de cobalt se rapprochant du type  $\alpha$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude XPS. En effet les spectres XPS du niveau  $\text{Co}2\text{p}$  [Figure III-13] présentent une structure satellite intense à 797 et 804eV, caractéristique des ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  [19, 29, 30]. Le couplage orbitalaire est de 15,7eV. Les pics principaux  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ , situés à des énergies supérieures (782-782,4eV) par rapport à la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (780eV) sont attribuables à l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$ .



*Figure III-13 : Spectres SPX des catalyseurs fabriqués à partir de l'acétate de cobalt massique puis calcinés soit à 170°C (Ac170) soit à 220°C (Ac220) ou 400°C (Ac400)*

Ces résultats montrent que les catalyseurs calcinés ex-acétate ne présentent pas de façon significative le cobalt sous forme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à leur surface et semblent confirmer une forte concentration de silicate de cobalt amorphe déjà précédemment suggérée par une absence de pics en DRX et caractérisée par spectroscopie d'absorption atomique [figures III-10 et III-11].

*Tableau III-4 : Rapports  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  des catalyseurs monométalliques ex-acétate de cobalt après les différentes calcinations. Rapport  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  pour le catalyseur « Ac » séché : 3,35*

catalyseurs	Rapport $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$
Ac170	2,45
Ac220	2,00
Ac400	1,63

Les ratios  $I_{Co}/I_{Si}$  mesurés diminuent avec la température de calcination [Tableau III-4]. En admettant que le silicate de cobalt se forme par pénétration des espèces cobalt dans le bulk (la silice), alors la variation du ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  mesuré suggère une diminution du taux de cobalt en surface du catalyseur et donc une migration des ions  $Co^{II}$  superficiels vers l'intérieur de la silice quand la température de calcination augmente.

Les résultats de caractérisation obtenus pour les catalyseurs ex-acétate de cobalt indiquent qu'avec une température de calcination de 220°C et 400°C, le cobalt silicaté est ultra majoritaire. Les catalyseurs après calcination sont de couleur bleue. En minimisant la température de calcination à 170°C, température de seuil de décomposition des groupements acétate «  $CH_3COO^-$  », le catalyseur Ac170 présente toujours du silicate de cobalt mais aussi une phase  $Co_3O_4$  qui devient détectable.

L'ensemble des résultats obtenus, à ce niveau de l'étude des catalyseurs monométalliques, montre des espèces de cobalt différentes selon le précurseur et la température de calcination. La partie suivante de ce chapitre présente comment ces différences au stade du prétraitement oxydant vont se répercuter sur les espèces réduites finales lors de la réduction.

### **C- Etudes des espèces cobalt dans les catalyseurs réduits :**

Tous les catalyseurs subissent la même étape de réduction . La réduction s'effectue à 400°C pendant 5h00 sous un débit de  $H_2$  pur à  $20ml.min^{-1}$ .

#### **C1- Analyses magnétiques couplées à la réduction en température programmée**

Les analyses magnétiques couplées à la TPR ont été effectuées à L'Université d'Etat de Moscou (Russie). Les figures III-14 et III-15 montrent des profils TPR assez complexes.

Dans les catalyseurs calcinés à basse température, une partie des premiers pics peut être attribuée à une fin de décomposition du nitrate ou d'acétate de cobalt. La température de calcination a un effet significatif sur le maximum des pics. Cette remarque est en accord avec d'autres travaux [31] qui révèlent aussi des pics de consommation d'hydrogène présents à plus basse température pour une plus basse température de calcination (200-300°C) de catalyseurs  $Co/SiO_2$ . Calcinant à plus basse température (100°, 170° et 220°C), cela semble fort probable que les pics de consommation de  $H_2$  soient attribuables à une décomposition réductrice du nitrate de cobalt et de l'acétate de cobalt, précurseurs de cobalt qui ne se seraient pas totalement décomposés lors de l'étapes de calcination.

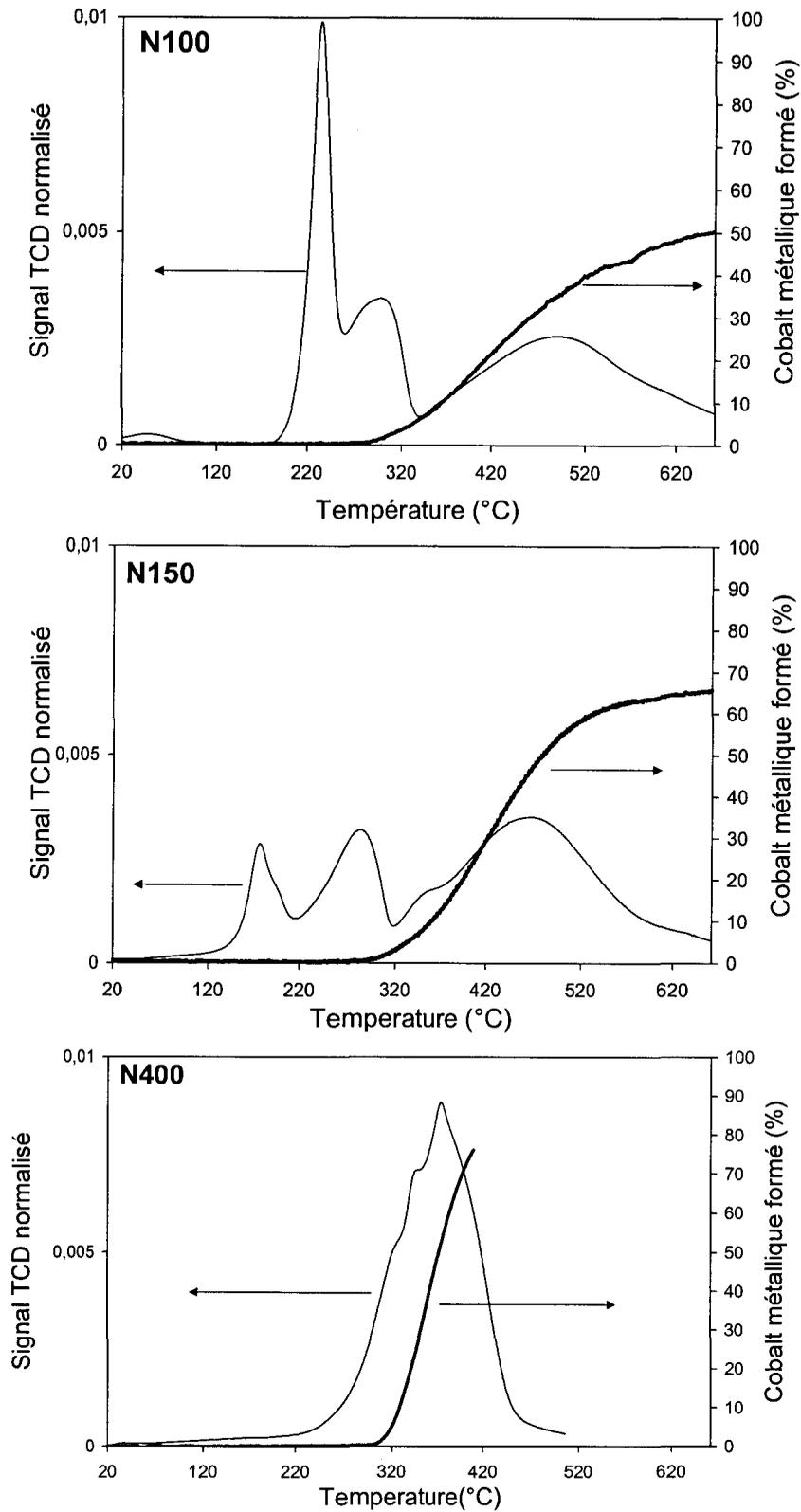


Figure III-14 : Diagrammes TPR et courbes d'aimantation des catalyseurs ex-nitrate (N100, N150 et N400). Rampe de montée en température :  $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

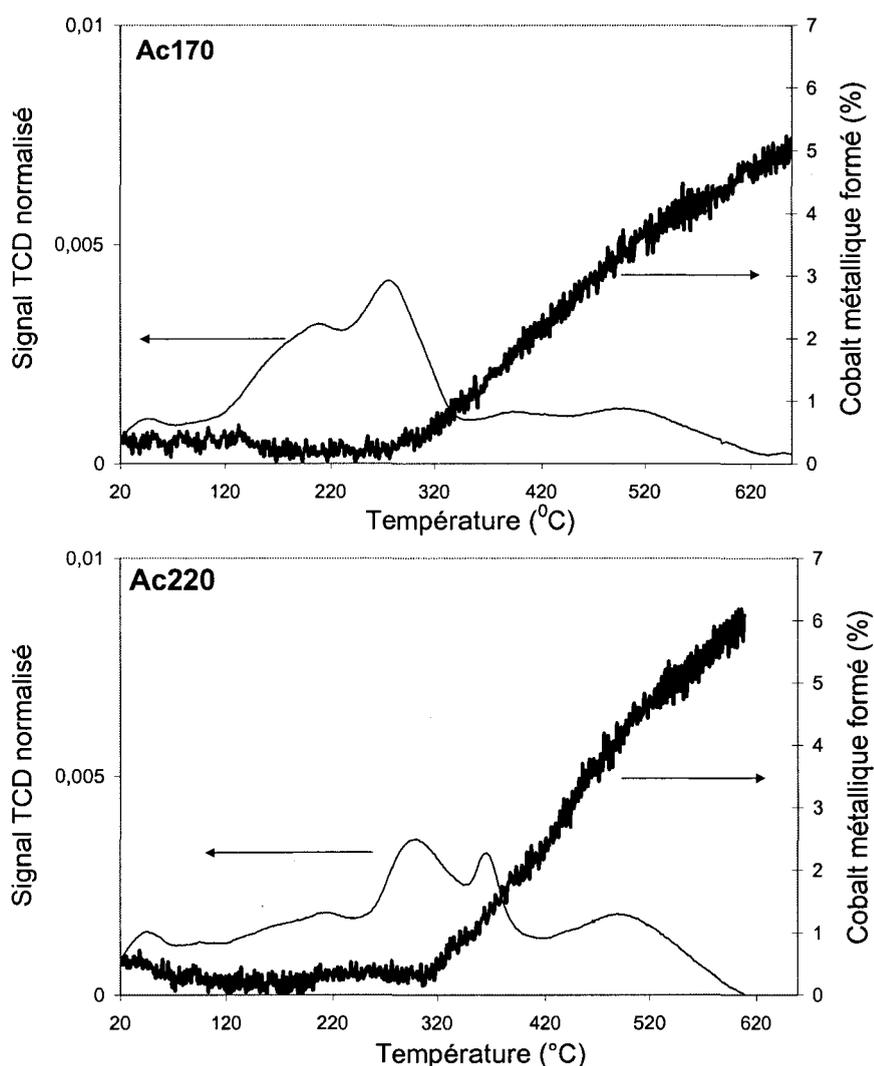


Figure III-15 : Diagrammes TPR et courbes de aimantation des catalyseurs ex-acétate (Ac170, Ac220). Rampe de température : 12°C.min

L'aimantation « in situ » renseigne précisément sur l'attribution des pics de consommation de l'hydrogène des diagrammes TPR. En effet, les pics de consommation de  $H_2$  à basse température ne sont pas accompagnés d'une aimantation de l'échantillon (=formation de  $Co^0$ ). Cela suggère qu'à basse température les signaux TPR ne correspondent pas à la formation de  $Co^0$ , mais peuvent être attribués soit à la réduction partielle du  $Co_3O_4$  en  $CoO$ , ou au phénomène de décomposition réductive. Aucune phase métallique n'est obtenue en dessous de la température de réduction de 300°C quelque soit le type de précurseur de cobalt employé et sa température de calcination.

La phase métallique n'apparaît qu'au dessus de 300°C, sa concentration dépend du type de précurseur (acétate et nitrate de cobalt) ainsi que la température de calcination sous air. La concentration de cobalt métallique formé à 660°C pour chaque catalyseur est reportée tableau III-5. Une plus grande aimantation (= plus grande quantité de  $Co^0$ ) est observée pour le catalyseur N400. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus sur l'influence de la température

de calcination : la température de calcination étant plus élevée, les particules oxydes formées sont plus grosses dans le cas du catalyseur N400 et donc plus faciles à réduire. En effet de nombreux travaux [18, 32, 33, 34] ont démontré que de larges particules oxydes de cobalt supportées sur silice pouvaient se réduire bien plus facilement que les petites.

Dans le cas des catalyseurs ex-acétate, la concentration du  $\text{Co}^0$  est très inférieure à celle observée pour les catalyseurs ex-nitrate [tableau III-5] ce qui peut être relié à une forte concentration de silicate de cobalt peu ou pas réductible [11, 18, 25] dans ce domaine de température ( $20^\circ\text{-}660^\circ\text{C}$ ).

### C2- Etude XPS semi « in situ »

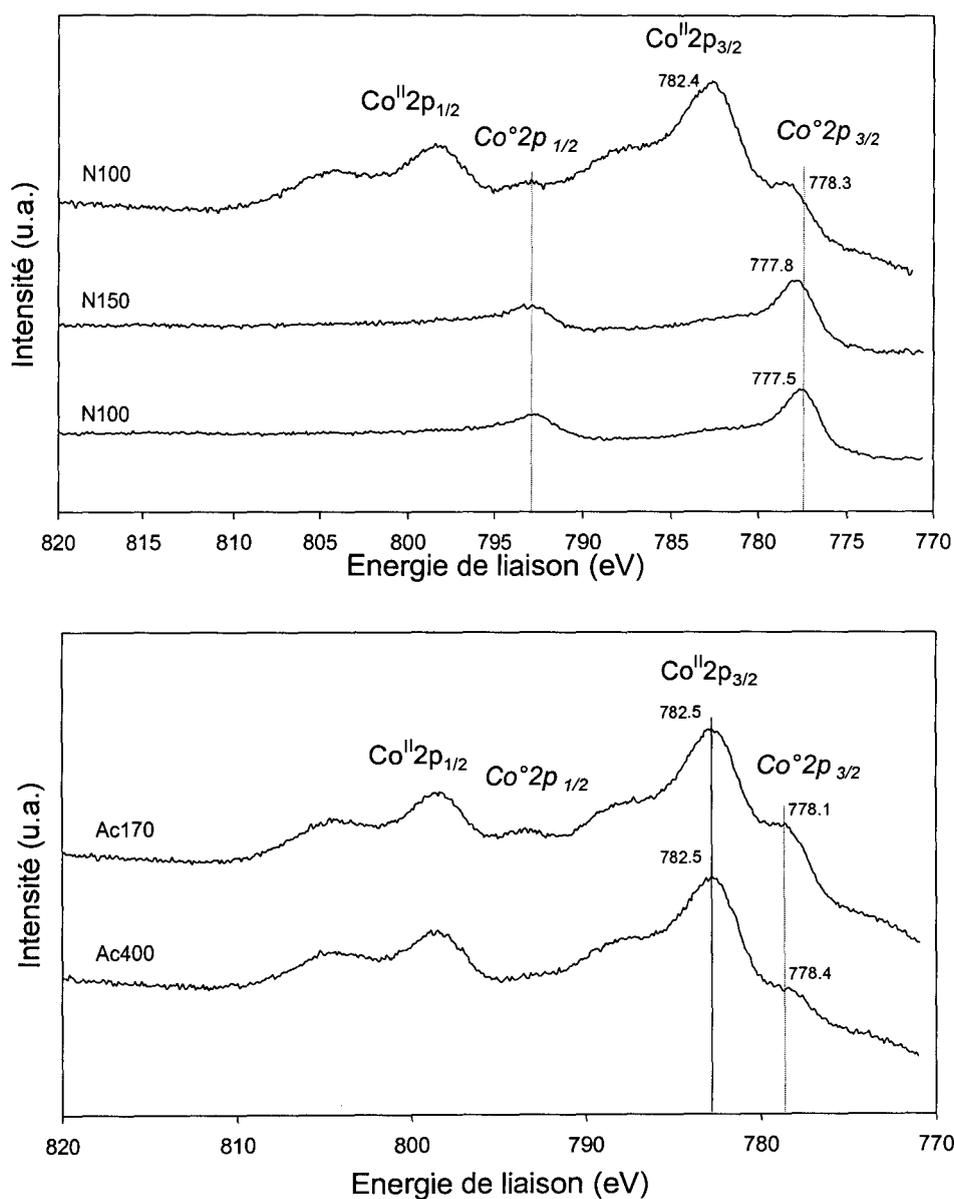


Figure III-16 : Spectres SPX des catalyseurs, préparés à partir du nitrate (haut) et de l'acétate de cobalt (bas), réduits à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5h00 sous  $\text{H}_2$  pur.

La quantité de cobalt réduit, après traitement sous hydrogène à 400°C pendant 5h00, a été mesurée par SPX « in situ » [chapitre II]. Les spectres SPX pour les catalyseurs réduits à 400°C sont représentés figure III-16. La phase  $\text{Co}^{\circ}$  est identifiable avec une énergie de liaison  $\text{Co}2p_{3/2}$  située à 778eV et  $\text{Co}2p_{1/2}$  à 793eV [32, 35, 36], la phase oxyde résiduelle, de type  $\text{Co}^{\text{II}}$ , est caractérisée par deux photopics à 782.5eV et 797eV.

Une décomposition du signal a permis de calculer le pourcentage de cobalt métallique par rapport au cobalt total en surface [tableau III-5]. Les résultats de cette décomposition confirment l'effet de la température de calcination observée précédemment.

Une quantité de  $\text{Co}^{\circ}$  formée est plus importante dans le cas des catalyseurs N400 et N150 [tableau III-2 ]. Le taux de réduction est plus faible dans le cas de N100. Une des raisons probables est la faible présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , du fait d'une décomposition incomplète. De plus cette phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  doit être constituée de particules très petites donc plus difficiles à réduire dans cet échantillon.

Un taux de réduction plus faible à été relevé pour les catalyseurs ex-acétate [tableau III-5]. Cette observation reste en accord avec les analyses magnétiques « in situ » couplées à la TPR. La forte présence du silicate de cobalt très peu réductible provoque un faible taux de réduction. Cependant l'intensité du pic  $\text{Co}2p_{3/2}$  à 777-778eV, attribuable au cobalt métallique, est légèrement plus importante pour le catalyseur Ac170 que le Ac400 [Figure III-16].

*Tableau III-5 : caractéristiques des catalyseurs réduits.  
Le propène chimisorbé renseigne sur la quantité relative de sites  $\text{Co}^{\circ}$*

Catalyseurs	Pourcentage de cobalt métallique formé à 660°C déterminé par magnétisme	Concentration (%) du cobalt réduit en surface calculé par décomposition des spectres SPX	Propène chimisorbé ( $\mu\text{mol.g}_{\text{cata}}^{-1}$ )
Ac400	-	11	1,2
Ac220	6	-	7,5
Ac170	5	26	12,9
N100	50	20	22,1
N150	68	60	26,1
N400	>76	65	17,4

Il est à noter qu'une plus faible concentration de cobalt métallique a été déterminée par mesures magnétiques par rapport à la SPX dans la plupart des catalyseurs. Ceci peut être attribué à la différence de protocole opératoire et de concentration d'hydrogène utilisée pour la réduction dans chaque technique. En effet, lors de la réduction dans la chambre de catalyse de l'appareil SPX, l'hydrogène est pur, alors qu'il est dilué à 5% dans l'argon dans le cas du suivi de la réduction par magnétisme. La faible quantité de  $\text{Co}^{\circ}$  observée, dans le cas des catalyseurs Ac400 et Ac170, mesurée par magnétisme, comparativement à l'XPS, peut être

alors attribuée à une pression partielle d'hydrogène plus faible et à un temps d'exposition plus court.

A la vue des résultats obtenus par les deux techniques [tableau III-5], il peut être suggéré un ordre décroissant de réductibilité des catalyseurs :

**N400>N150>N100**

**Ac170>Ac220>Ac400**

### **C3- Chimisorption du propène**

Le nombre relatif de sites superficiels de cobalt métallique dans les catalyseurs réduits a été mesuré par chimisorption du propène [Tableau III-5, Chapitre II]. Cette méthode confirme la forte concentration des sites métalliques des catalyseurs ex-nitrate qui résulte d'une meilleure réductibilité de la phase oxyde. Cette analyse confirme aussi la forte concentration de  $\text{Co}^\circ$  superficiel dans les catalyseurs ex-nitrate, ce qui tend à montrer la plus forte réduction caractérisée par SPX et par les mesures de magnétisme « in situ » couplées à la TPR. La quantité de cobalt métallique superficielle est supérieure pour N150 comparé à N100 et N400. Cette observation rejoint les précédentes et démontre que le taux de  $\text{Co}^\circ$  est fonction de la dispersion du cobalt et de son taux de réduction. Le catalyseur N150 présente plus de  $\text{Co}^\circ$  du fait d'une décomposition plus complète du nitrate de cobalt et d'une phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  très dispersée.

Les résultats du tableau III-5 mettent en évidence que, parmi les catalyseurs ex-acétate, le catalyseur Ac170 est celui qui présente le plus de  $\text{Co}^\circ$ . Cette remarque est en accord avec le taux de réduction calculé à partir de l'analyse XPS. Cette plus grande concentration de cobalt métallique de surface peut être attribuée à la présence d'une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  issue de l'étape de calcination caractérisée précédemment.

Les études physico-chimiques précédentes ont permis de déterminer les propriétés physiques et la réductibilité des catalyseurs monométalliques. Dans la suite du chapitre il est proposé de suivre leur réactivité face à un mélange  $\text{CO}/\text{H}_2=1/2$ , en réacteur à lit fixe à pression atmosphérique afin de corrélérer la méthode de préparation et la réactivité catalytique.

### **D- Performances des catalyseurs Co/SiO<sub>2</sub> en catalyse Fischer-Tropsch :**

Pour tous les catalyseurs (ex-nitrate et ex-acétate de cobalt) la conversion du monoxyde de carbone calculée est inférieure à 10%. L'activité catalytique diminue durant les

premières heures de test pour atteindre un état quasi stationnaire après une dizaine d'heures de réaction.

La vitesse de réaction et la sélectivité des produits sont déterminées au bout de 24h00 de réaction. La vitesse de réaction FT est déterminée à partir de la conversion du CO et de la V.V.H (vitesse spatiale). Les vitesses sont ensuite normalisées par le nombre d'atomes de cobalt présents dans le réacteur.

Les données catalytiques (activité et sélectivité) ainsi que le coefficient de probabilité de croissance de chaînes «  $\alpha$  » pour l'intervalle de coupes ( $C_4$ - $C_{17}$ ) sont présentées dans le tableau III-6.

*Tableau III-6 : performances catalytiques des catalyseurs monométalliques Co/SiO<sub>2</sub>*

Catalyseur	Conversion	Vitesse de réaction [CO <sub>cons</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )/Co(mol)]*10 <sup>-4</sup> soit (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5+</sub> (%)	$\alpha$ C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub>
Ac400	<1%	0,01	16	70	0,76
Ac220	<1%	0,02	17	62	0,74
Ac170	2%	0,7	18	60	0,73
N400	7%	2,9	13	70	0,78
N150	9%	3,7	18	62	0,85
N100	8%	3,3	15	67	0,80

### **D1- Comportement catalytique des catalyseurs ex-nitrate de cobalt**

La vitesse de réaction et la sélectivité pour les catalyseurs ex-nitrate sont mesurées avec une conversion de CO d'environ 7%.

Le tableau III-6 montre qu'une faible température de calcination (100 et 150°C) a peu d'influence sur la vitesse de réaction. Néanmoins la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  se trouve augmentée avec des températures de calcination plus faibles (N100 et N150). Ces catalyseurs ex-nitrate décomposés à 100 et 150°C présentent, comparativement à N400, une sélectivité en méthane légèrement supérieure. La sélectivité en C<sub>5+</sub> est d'environ 62-70%.

De plus il est remarquable que la sélectivité en méthane pour les catalyseurs ex-nitrate de cobalt diminue avec la diminution de la température de calcination et l'augmentation de la dispersion de la phase active.

L'utilisation d'une colonne séparatrice de type HP-PONA a permis le calcul du ratio alcène/alcane pour les coupes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Ce ratio est présenté figure III-17. Un taux plus faible d'alcène est observé dans le cas des catalyseurs N100 et N150. Ce ratio alcène/alcane diminue exponentiellement en fonction de l'accroissement du nombre de carbones conformément à ce qui a déjà été observé dans la littérature [37, 38]. Cela peut signifier que le taux de ré-adsorption des alcènes augmente avec la longueur de chaîne.

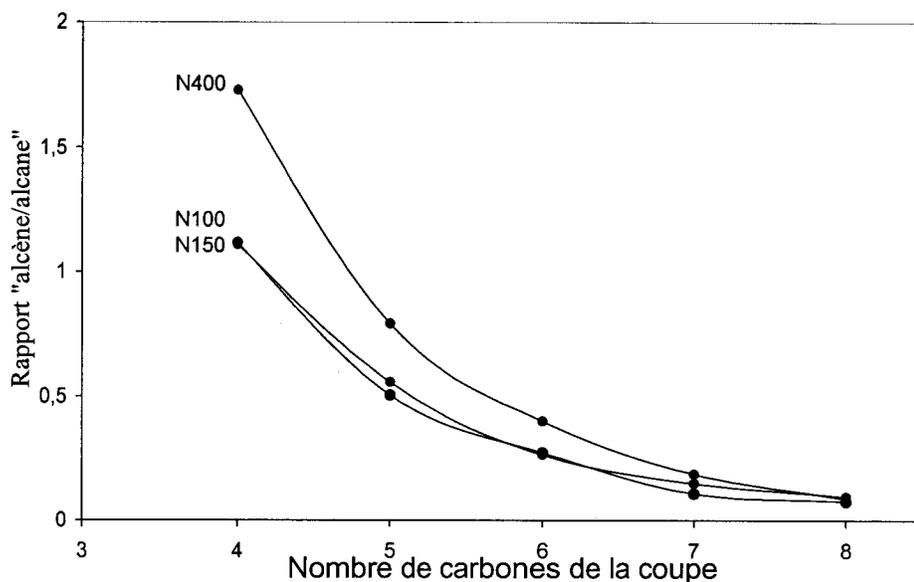


Figure III-17 : ratio « alcène/alcane » pour les coupes d'hydrocarbures de  $C_4$  à  $C_8$  pour des catalyseurs ex-nitrate à un taux de conversion de CO de 7%

## D2- Comportement catalytique des catalyseurs ex-acétate de cobalt

Le tableau III-6 montre que les catalyseurs ex-acétate sont très peu actifs (taux de conversion inférieur à 3%). Il est cependant incontestable que le catalyseur Ac170, calciné à basse température, a la plus grande activité par rapport à ses homologues Ac220 et Ac400. En effet, la vitesse de réaction du catalyseur Ac170 est 10 fois plus importante que celle calculée pour le catalyseur Ac220.

L'analyse des valeurs concernant la sélectivité montre que plus le catalyseur est calciné à basse température plus il produit de méthane et moins il est sélectif en hydrocarbures lourds ( $C_{5+}$ ), comme en témoigne l'évolution de «  $\alpha$  ».

## E- Discussion :

### E1- Précurseurs utilisés et espèces oxydes formées

L'ensemble des résultats montre que la nature des espèces cobalt supportées sur silice dépend fortement du type de précurseur de cobalt et des conditions de préparation du catalyseur.

La phase  $Co_3O_4$  semble être la phase dominante suite à la décomposition du nitrate de cobalt. Les caractérisations SPX, DRX et la spectroscopie d'absorption atomique confirment ces hypothèses. La concentration du  $Co_3O_4$  est plus faible pour le catalyseur N100, et il existe toujours du cobalt identique à celui du précurseur. Les mesure DRX montrent que la dispersion du cobalt dans le cas des catalyseurs ex-nitrate est fonction de la température de

calcination. Les tailles de cristallites calculées par l'équation de Scherrer augmentent de 9 à 20 nm lorsque la température de calcination augmente de 100 à 400°C. Cette tendance reste en accord avec les ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  calculés en SPX. Le catalyseur N400 présente le ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  le plus faible [tableau III-3]. Cette faible dispersion de la phase  $Co_3O_4$  peut être expliquée par un effet de frittage des particules formées [16], après décomposition du précurseur nitrate, dû à la haute température de calcination (400°C).

L'imprégnation avec l'acétate de cobalt puis sa décomposition sous air mène aussi à la formation de  $Co_3O_4$  mais uniquement dans le cas d'une décomposition douce à 170°C. En effet de légères bandes caractéristiques de la phase oxyde  $Co_3O_4$  apparaissent en spectroscopie UV-Visible. Néanmoins cette phase reste très minoritaire. En effet les spectres XPS caractérisent le cobalt de surface sous forme de  $Co^{II}$  et les données XANES et EXAFS (module de la transformée de Fourier) indiquent une coordination locale du cobalt proche de celle du silicate de cobalt de type  $\alpha$ . La supposition que le silicate de cobalt, amorphe et difficilement réductible, soit le résultat de la décomposition du précurseur acétate de cobalt est en accord avec la littérature [31, 39].

Ming et al. [40] ont montré qu'à  $pH > 5$ , la silice se dissout et qu'il peut alors en résulter une substitution directe des atomes Si par des ions  $Co^{n+}$  à la surface de la silice et entraîner alors la formation de différentes formes de silicates ou hydrosilicates de cobalt.

Au vue des interprétations de ces auteurs, il est suggéré que le pH de la solution d'imprégnation à base d'acétate de cobalt provoque la formation des espèces de silicates de cobalt après l'étape d'imprégnation du précurseur de cobalt sur la silice. Cette hypothèse n'est pas confirmée par l'étude en cours. En effet, les spectres du module de la transformée de Fourier et les spectres XANES du nitrate et de l'acétate de cobalt, massiques et déposés sur la silice, sont très similaires [figure III-4 et III-8]. La spectroscopie UV-Visible montre que la plupart des atomes de cobalt garde une géométrie octaédrique après imprégnation et séchage [figure III-1]. Tous ces résultats tendent à montrer que la coordination de l'acétate de cobalt ne varie pas de façon significative après dépôt sur le support.

Les résultats de l'étude en cours tendent plutôt à montrer que le silicate de cobalt se forme majoritairement pendant l'étape de calcination, c'est à dire à partir du moment où le précurseur acétate de cobalt déposé sur la silice se décompose sous air. En effet les formes des spectres XANES et EXAFS (module de la transformée de Fourier), caractérisant l'acétate de cobalt déposé, évoluent après calcination vers une forme proche de celle caractérisant le silicate de cobalt  $\alpha$  [figure III-8].

L'afflux thermique de l'étape de calcination semble donc être une des causes principales qui favorise la formation du silicate de cobalt à partir de l'acétate de cobalt. En effet, abaisser la température de calcination à 170°C où commencent à se décomposer les groupements « acétates » permet d'obtenir une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  qui devient détectable par la spectroscopie UV-Visible [figure III-10] et ainsi minimise la formation de cobalt silicaté.

Dans leur travaux, Van Steen et al. [31] décrivent l'étape d'imprégnation comme un phénomène qui repose sur de la chimie de coordination inter-faciale hypothèse émise par Che [41]. Cette interaction, suivant le concept de chimie de coordination inter-faciale, entre le nitrate de cobalt et la surface de la silice durant l'imprégnation est représentée figure III-18.

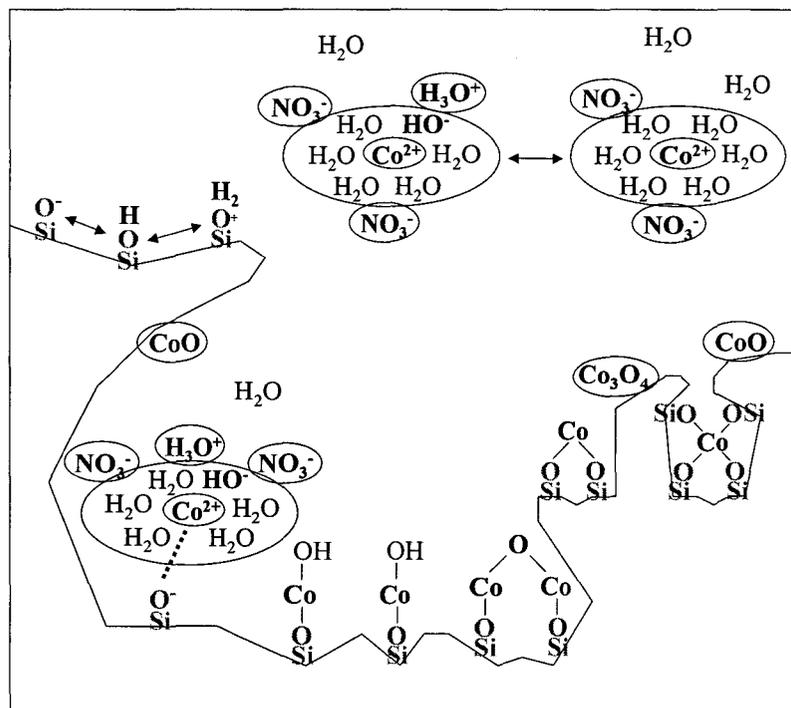


Figure IV-15 : Reproduction de l'interaction du nitrate de cobalt et de la surface de la silice selon le concept d'une Chimie de Coordination Interfaciale, selon [41, 31]

Dans une solution d'imprégnation aqueuse, sans ion chélate, le cobalt se trouve entouré de six ligands  $\text{H}_2\text{O}$ . Une fois déposé sur le support cet ion cobalt hexaaquacoordiné peut interagir avec les groupes silanols de surface et ainsi forme un complexe de cobalt de surface. Ces groupes de surface silanols peuvent exister sous différentes formes ( $\text{SiOH}_2^{2+}$ ,  $\text{SiOH}$  et  $\text{SiO}^-$ ) selon le pH de la solution d'imprégnation déversée sur la silice. Ainsi lors de l'imprégnation avec l'acétate de cobalt, à fort pH d'imprégnation, ces auteurs suggèrent une dissociation partielle des groupes superficiels silanols ( $\text{Si-OH}$ ). Par conséquent les complexes de cobalt déposés en surface, qui peuvent réagir avec ces groupes silanols partiellement

dissociés par interaction électrostatique, conduiraient à des complexes précurseurs du silicate de cobalt.

Il est alors suggéré qu'une forte température de calcination tendrait à provoquer rapidement la destruction de ce complexe de surface précurseur du silicate de cobalt et donc donner le cobalt sous une forme silicatée par une réaction à l'état solide. En témoigne la faible valeur du ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  calculé en XPS [tableau III-4] pour le catalyseur Ac400 issu de la calcination à 400°C qui suggère une migration des espèces cobalt à l'intérieur de la silice. Alors qu'à plus faible température de calcination (170°C), définie par l'étude comme la température du seuil de décomposition du groupement « acétate », ce complexe de surface peut se décomposer lentement en cobalt oxyde  $Co_3O_4$  ce qui permettrait au cobalt de se maintenir en surface de la silice.

Un meilleur contrôle de la température de calcination permet donc de diminuer la teneur en silicate de cobalt sur le catalyseur ex-acétate de cobalt.

La température de calcination affecte aussi la répartition des ions  $Co^{II}$  dans la structure superficielle de la silice. Un faible ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  a été calculé pour Ac400 [tableau III-4]

## E2- Espèces réduites et activité catalytique

En accord avec la littérature existante [1, 25], la réductibilité du cobalt dépend de la dispersion. Les plus grosses particules de  $Co_3O_4$  du catalyseur N400 semblent être alors plus faciles à réduire que les petites cristallites de  $Co_3O_4$  des catalyseurs N150 et N100. Cette tendance est bien marquée avec les mesures magnétiques « in situ » couplées à la TPR [figure III-11]. Les mesures SPX [figure III-13 et tableau III-2] montrent un plus haut taux de réduction pour les catalyseurs présentant une plus grande taille de particules oxydes  $Co_3O_4$ .

Le nombre de sites métalliques de surface paraît être fonction de la réductibilité et de la dispersion du cobalt. Le catalyseur, présentant une meilleure dispersion et un fort taux de réduction, donne le plus de sites de cobalt métallique superficiel. C'est le cas du catalyseur N150. La chimisorption du propène donne en effet un maximum d'absorption [tableau III-2] pour le catalyseur N150. Le catalyseur N400 possédant de plus grosses particules de  $Co_3O_4$  et le catalyseur N100, présentant de plus petites cristallites de  $Co_3O_4$  mais probablement une décomposition incomplète, disposent de moins de sites de cobalt métallique de surface.

Le tableau III-3 montre que le catalyseur ex-nitrate calciné à la température de 150°C (N150) présente la plus forte activité FT. Cette donnée semble être en concordance avec la concentration de propène chimisorbée déterminant le nombre relatif de sites métalliques de surface actifs en catalyse FT. Les vitesses de réactions FT observées pour les autres

catalyseurs ex-nitrate peuvent s'expliquer par la présence de cobalt non réduit dans le cas du N100 et par une trop faible dispersion dans le cas du catalyseur N400.

Une grande concentration de silicate de cobalt amorphe et peu réductible ne permet pas d'avoir des vitesses de réaction FT importantes pour les catalyseurs ex-acétate. Les vitesses de réactions calculées pour les catalyseurs ex-acétate restent très inférieures à celles obtenues pour les catalyseurs ex-nitrate. Cependant l'activité des catalyseurs à base d'acétate de cobalt peut être améliorée. En effet, les différentes caractérisations réalisées tendent à démontrer qu'une décomposition douce à basse température de calcination (170°C : début de l'exotherme de décomposition) permet d'augmenter le nombre de sites actifs de cobalt métallique de surface. Cette évolution engendre un gain non négligeable de la vitesse de réaction FT. Le catalyseur Ac170, résultant d'une décomposition douce, est 10 fois plus actif que ses homologues Ac220 et Ac400 décomposés à des températures de calcination supérieures [tableau III-3].

Une bonne corrélation a été trouvée entre la vitesse de réaction et le nombre relatif de sites de cobalt métallique de surface déterminé par chimisorption du propène [figure III-16]. La vitesse de réaction FT obtenue semble proportionnelle au nombre de sites de cobalt métallique déterminés par chimisorption du propène.

Cette tendance est conforme avec des publications antérieures. En effet, Iglésia et al. [42, 43, 44] ont montré que dans des conditions favorisant la production d'hydrocarbures, la vitesse des réactions FT augmente linéairement avec l'augmentation de la dispersion du cobalt.

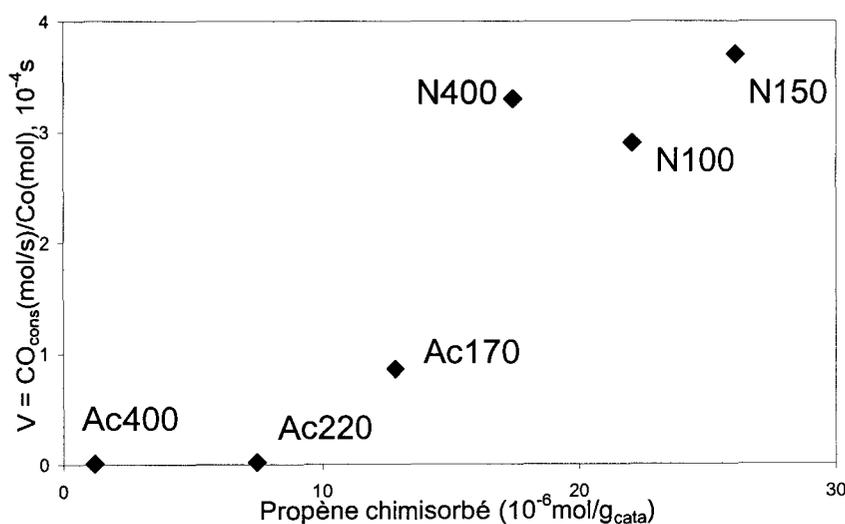


Figure III-16 : Représentation de la vitesse de réaction FT en fonction de la quantité de propène chimisorbé, équivalente au nombre de sites actifs de cobalt métallique pour tous les catalyseurs ex-nitrate et ex-acétate

L'étape de calcination douce (100 ou 150°C) pour les catalyseurs ex-nitrate permet d'obtenir une probabilité de croissance de chaîne plus élevée et une augmentation légère de la sélectivité de la coupe  $C_1$  [tableau III-3]. Les différentes caractérisations montrent que les catalyseurs N100 et N150 présentent de plus petites cristallites de  $Co_3O_4$ , moins réductibles que celles, plus grosses, du catalyseur N400 [figure.III-13]. Il est à noter que la probabilité de croissance de chaîne est plus importante dans le cas des catalyseurs N100 et N150 que N400 [tableau III-3]. La plus faible sélectivité en  $C_{5+}$  observée pour le catalyseur N100 peut être attribuée à une plus grande sélectivité en méthane.

Bartholomew et al. ont suggéré [45, 46] que la taille des cristallites de cobalt était un paramètre de la vitesse de réaction FT ainsi que de la sélectivité en hydrocarbure. Les sites, chimisorbant le CO de façon plus forte, seraient le siège de production d'hydrocarbures plus lourds. En analysant les résultats de l'étude en cours, cette hypothèse pourrait expliquer le comportement des catalyseurs N100 et N150. Les différences de probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha$ ), déterminées à iso-conversion, pourraient être dues à la différence de taille des cristallites  $Co_3O_4$  entre les deux catalyseurs.

Néanmoins, d'autres travaux assez récents ont montré que la cinétique de croissance de chaîne n'était ni influencée par la taille et la dispersion des cristallites, ni par la nature du support [38, 42, 43, 44]. Considérant cette hypothèse, l'évolution du ratio alcène/alcane peut s'expliquer par un fort taux de ré-adsorption et de ré-insertion dans la chaîne de polymérisation [chapitre I]. Cette ré-adsorption et ré-insertion diminueraient la probabilité de terminaison de chaîne par désorption d'un alcène du catalyseur et augmenteraient la probabilité de former des chaînes hydrocarbonées plus longues. En effet, une plus grande probabilité de croissance de chaîne et un plus faible ratio alcène/alcane sont observés pour les catalyseurs N100 et N150 [figure III-3]. Ces évolutions, quant aux sélectivités et  $\alpha$ , observées pour les catalyseurs ex-nitrate pourraient être attribuées à une augmentation des réactions secondaires telles que la ré-adsorption des alcènes.

### **F- Conclusion :**

Dans cette partie du travail, il a été démontré l'influence que pouvaient avoir le précurseur de cobalt ainsi que la température de calcination sur la structure des espèces cobalt supporté sur de la silice et le comportement catalytique du catalyseur dans la synthèse Fischer-Tropsch (FT).



Après imprégnation de la silice avec soit du nitrate de cobalt soit de l'acétate de cobalt, les études montrent la présence d'espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans une coordination octaédrique qui peuvent être partiellement déshydratées.

Pendant l'étape de calcination en fonction de la thermicité de décomposition du précurseur de cobalt, ces ions  $\text{Co}^{\text{II}}$  en surface de la silice soit se transforment majoritairement en particules oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , soit réagissent avec la silice pour former du silicate de cobalt. L'endothermicité de la décomposition du nitrate de cobalt favorise la formation de cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  alors que l'exothermicité de la décomposition de l'acétate de cobalt conduit à la formation du silicate de cobalt.

La concentration du silicate de cobalt formé suite à la décomposition de l'acétate de cobalt peut être diminuée au profit du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , par une baisse contrôlée de la température de calcination. La décomposition endothermique du nitrate de cobalt à basse température de calcination permet d'obtenir une plus grande dispersion du cobalt mais une réductibilité plus faible.

Les vitesses de réaction sont fonction du nombre de sites de cobalt métallique. Une plus grande concentration de sites métalliques est obtenue par calcination douce, ce qui donne une plus grande activité catalytique. Il a aussi été démontré qu'une basse température de calcination augmente la concentration de la phase oxyde, ce qui permet d'obtenir plus de cobalt réductible ce qui se traduit par une augmentation significative des performances catalytiques dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Afin d'optimiser la réduction des plus petites particules et du silicate de cobalt, une promotion du cobalt par des métaux nobles peut être alors envisagée.

### Références bibliographiques du chapitre III

- <sup>1</sup> S.Sun, N. Tsubaki and K. Fijimoto (2000), *Appl. Catal. A.*, **202**, 121
- <sup>2</sup> A. Lapidus, A. Krylova, V. Borokov, A. Zaitsev, A. Zukal and A. Jancalkova (1991), *Appl. Catal.* **73**, 65
- <sup>3</sup> M.P. Rosynek, C.A Polanski (1991), *Appl. Catal.* **73**, 97
- <sup>4</sup> A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt (1985), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 165
- <sup>5</sup> Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu (1995), *J. Phys. Chem.*, **95**, 310
- <sup>6</sup> M.G. Ferreira de Silva (1999), *Mater. Res. Bull.*, **34**, 2061
- <sup>7</sup> D. Balköse, U. Köktürk, H. Yilmaz (1999), *Appl. Surf. Sci.*, **147**, 77
- <sup>8</sup> H.F. Van't Blick, R. Prins (1986), *J. Catal.*, **97**, 188
- <sup>9</sup> C.Marcilly, J.P. Franck (1984), *Revue de l'IFP*, **39(3)**, 337
- <sup>10</sup> A.L. Cotton, G. Wilkinson "Advanced Inorganic Chemistry", Edition Interscience
- <sup>11</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem B*, **105**, 9805
- <sup>12</sup> T. Cseri, S. Bekassi, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras (1996), *Thermochim Acta.*, **288**, 137
- <sup>13</sup> L. Poul, N. Jouini, F. Fievert (2000), *Chem. Mater.*, **12**, 3123
- <sup>14</sup> M. Zayat, D. Levy (2000), *Chem. Mater.*, **12**, 2763
- <sup>15</sup> Fiches JCPDS n°43-1003 et n°42-1467
- <sup>16</sup> T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez (1987) *J. Catal.*, **123**, 492
- <sup>17</sup> R.W.G. Wyckoff (1960) "Crystal structures", Edition Interscience
- <sup>18</sup> A.Y. Khodakov, J. Lynch, D.Bazin, B.Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997) *J. Catal.*, **168**, 16
- <sup>19</sup> T.J. Chung, C.R. Bundle, D.W. Rice (1976), *Surf. Sci.*, **59**, 413
- <sup>20</sup> J.P. Bonnelle, J. Grimblot, A. D'huysser (1975), *J. Electron Spectrosc.*, **7**, 151
- <sup>21</sup> M. Oku, Y. Sato (1992), *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 37
- <sup>22</sup> J.-G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell (2000), *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 70
- <sup>23</sup> V. Jimenez, A. Fernandez, J. Espinos, A. Gonzales-Elipe (1995), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **71**, 61
- <sup>24</sup> D.G. Catsner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1989), *J. Phys. Chem.*, **94**, 3188
- <sup>25</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, **206**, 230
- <sup>26</sup> J.H. Ashley, P.C.H Mitchell (1968), *J. Chem. A*, 2821
- <sup>27</sup> P. Blanchard (1995) Thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille I
- <sup>28</sup> A. Khodakov, O. Ducreux, J. Lynch, P. Chaumette, (1999), *Revue de l'IFP*, **54**, 525
- <sup>29</sup> J. Haber, J. Stoch, L. Ungier (1976), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **9**, 459
- <sup>30</sup> S.W. Ho, M. Horiolla, D.M. Hercules (1990), *J. Phys. Chem.*, **94**, 6396
- <sup>31</sup> E. Van Steen, G.S. Sewel, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein (1995), *J. Catal.*, **162**, 220
- <sup>32</sup> D.G. Castner, P.R. Watson, I.Y Chan, (1990), *J. Phys. Chem.*, **94**, 819
- <sup>33</sup> R. Bechara, D. Balloy, J.-Y. Dauphin, J. Grimblot (1999), *Chem. Mater.*, **11**, 1703
- <sup>34</sup> B. Ersnt, A. Bensaddick, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kienemann (1998), *Catal. Today*, **39**, 329
- <sup>35</sup> C.R. Bundle, T.J. Chuang, D.W. Rice (1976), *Surf. Sci.*, **60**, 286
- <sup>36</sup> A. Constant-Griboval, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, L. Leclercq (2004), *Appl. Catal A: Gen.*, **35**, 260
- <sup>37</sup> E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled (1993), *Adv. Catal.*, **39**, 221
- <sup>38</sup> E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H Oosterbeek (1995), *J. Catal.*, **152**, 137
- <sup>39</sup> A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez, I. Diaz (2003), *J. Catal.*, **220**, 486
- <sup>40</sup> H. Ming, B.G. Baker (1995) *Appl. Catal.*, **123**, 23
- <sup>41</sup> M. Che (1993) "Proceedings, 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis in Budapest 1992", p.31
- <sup>42</sup> E. Iglesia (1997), *Appl. Catal. A: Gen.*, **161**, 59
- <sup>43</sup> E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J.Madon, S.L. Soled (1993), *Adv. Catal.*, **39**, 221
- <sup>44</sup> E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, **137**, 212
- <sup>45</sup> L. Fu, C.H. Bartholomew, R.C. Reuel (1985), *J. Catal.*, **92**, 376
- <sup>46</sup> C.H. Bartholomew, R.C. Reuel (1984) *J. Catal.*, **85**, 78

# Chapitre IV

## Les Catalyseurs Bimétalliques

Le chapitre III de l'étude a permis de mettre en évidence deux effets majeurs de la calcination "douce". Dans le cas des catalyseurs synthétisés avec le précurseur nitrate de cobalt, la calcination "douce" favorise la formation de plus petites particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cas des catalyseurs N100 et N150). Ces particules sont moins réductibles que les grosses particules. Dans le cas des catalyseurs synthétisés à partir d'acétate de cobalt, la calcination douce permet de minimiser la formation du silicate de cobalt au profit de la phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  réductible à plus basse température (cas du catalyseur Ac170).

Afin d'améliorer la réductibilité des petites particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$  des catalyseurs monométalliques ex-nitrate de cobalt et de minimiser la température de réduction des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  en forte interaction avec la silice (silicate de cobalt) des catalyseurs monométalliques ex-acétate de cobalt, des promoteurs, mélangés aux précurseurs, sont rajoutés à partir de l'étape d'imprégnation. Leur utilisation doit permettre au final d'améliorer la réactivité catalytique. Il existe un certain nombre de métaux pouvant servir pour la promotion (Ru, Re, Pt, Pd...) [Chapitre I]. Certains de ces métaux, comme le Ru, sont généralement très actifs en catalyse Fischer-Tropsch mais très chers, donc peu rentables si utilisés en tant que métal principal [Chapitre I]. Néanmoins leur ajout en faible quantité, comme agent promoteur, avec un métal moins performant et moins cher, comme le cobalt, permet d'obtenir de bonnes propriétés catalytiques.

De nombreuses études suggèrent que l'utilisation d'un métal tel Ru ou Re augmente le nombre de sites actifs en améliorant la réduction du cobalt. Néanmoins peu d'études font l'objet de l'influence du promoteur sur le cobalt pendant les étapes précédant la réduction. L'étude exposée dans cette partie consiste à suivre l'évolution des espèces de cobalt au contact des différents promoteurs et de voir dans quelle mesure leur utilisation augmente les performances catalytiques FT de ces catalyseurs alors bimétalliques. Ce chapitre présente les différentes étapes de la préparation des catalyseurs bimétalliques Co+promoteur/ $\text{SiO}_2$ .

## **A- Imprégnation par des solutions contenant les promoteurs Ru et Re :**

### **A1- Choix du dopant**

#### **A1a- Le Ruthénium (Ru)**

Le ruthénium est connu pour avoir une grande activité catalytique intrinsèque dans la synthèse Fischer-Tropsch. Les catalyseurs à base de ruthénium supporté permettent de produire, sous pression, des hydrocarbures lourds [1, 2, 3]. Mais son prix est assez prohibitif pour l'utiliser en tant que métal principal [4]. Il sera donc rajouté au catalyseur en tant que promoteur en petite quantité.

L'utilisation de ce promoteur s'avère être assez complexe car il a été démontré que les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur silice étaient instables sous atmosphère oxydante. Dans une forme sous-oxydée, l'oxyde de ruthénium peut se sublimer dès 150°C, et avoir une grande mobilité sur la silice [5, 6].

Malgré toutes ces contraintes une quantité infime de ruthénium suffit pour améliorer le système Co/SiO<sub>2</sub> [7, 8]. Il s'avère donc très intéressant de savoir si l'apparition de la phase active (Co<sup>0</sup>) des catalyseurs bimétalliques Co+Ru/SiO<sub>2</sub> peut être optimisée par la calcination "douce" décrite dans le chapitre précédent et de savoir si le promoteur réputé pour son action au niveau de la réduction, n'agirait pas sur une étape antérieure.

Le précurseur du ruthénium utilisé pour notre étude est le ruthénium (III) nitrate nitrosyle de formule Ru(NO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> avec X+Y=3 de masse molaire 318g.mol<sup>-1</sup>. Dans son conditionnement d'origine, le ruthénium nitrate nitrosyle est dilué dans de l'acide nitrique. Dans cette solution, commercialisée par Aldrich, le Ru a une concentration massique de 1,5%.

#### A1b- Le Rhénium (Re)

Le rhénium n'est pas connu comme ayant une activité intrinsèque en catalyse Fischer-Tropsch, néanmoins son utilisation comme agent promoteur est protégée par de nombreux brevets et publications [7, 8, 9, 10]. En effet le rhénium agit en temps que promoteur structural des catalyseurs à base de cobalt supporté, il empêche l'agglomération des particules oxydes de cobalt durant l'étape de calcination.

Le rhénium, sous sa forme précurseur, est de l'acide perrhenic de formule HReO<sub>4</sub> avec une masse molaire de 251g.mol<sup>-1</sup>. Dans son conditionnement d'origine, l'acide perrhenique, commercialisé par Aldrich, est dilué dans de l'eau, sa concentration est de 65~70% en masse.

#### A1c- Quantité de promoteurs introduits et nomenclature

Le volume des solutions d'imprégnation est délimité par le volume poreux de la silice agglomérée [chapitre II] soit 2ml.g<sup>-1</sup>. Les quantités de nitrate de cobalt ou d'acétate de cobalt ajoutées dans la solution d'imprégnation sont identiques à celles des catalyseurs monométalliques. Les quantités rajoutées à la solution d'imprégnation de nitrate de ruthénium nitrosyle et d'acide perrhenique sont exposées tableau IV-1. Toutes les solutions d'imprégnation sont réalisées pour imprégner 20g de silice agglomérée [chapitre II] et sont complétées avec de l'eau (q.s.p 40ml).

*Tableau IV-1 : masse du cobalt et des promoteurs Ru et Re dans leur conditionnement commercial à introduire pour fabriquer la solution d'imprégnation et pH de la solution d'imprégnation*

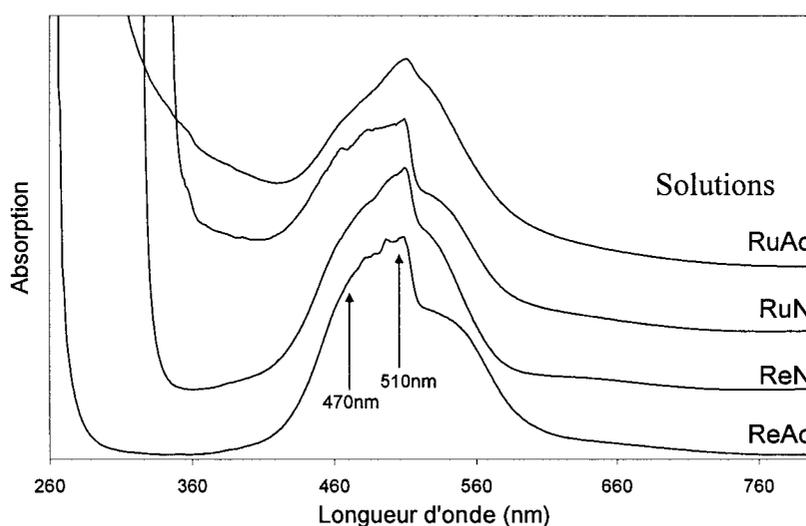
solution	masse de précurseur de Cobalt (g)	masse de solution de Ru (g)	masse de solution de Re (g)	pH solution imprégnation
RuN	9,9	2,71		0,1
ReN	9,9		0,10	0,9
RuAc	8,44	2,66	-	4,6
ReAc	8,44	-	0,09	5,9

Afin d'alléger l'exposé des résultats, la nomenclature des catalyseurs bimétalliques utilisée sera pour les catalyseurs à base de nitrate de cobalt, dopés avec du ruthénium « **RuN** » et dopés avec du rhénium « **ReN** ». Pour les catalyseurs à base d'acétate de cobalt dopés avec du ruthénium la nomenclature est « **RuAc** » et « **ReAc** » lors d'un dopage avec du rhénium. Dans tous les cas le sigle « » prend la valeur de la température de calcination lors de la synthèse du catalyseur.

Comme dans le chapitre précédent, chaque étape de la synthèse du catalyseur est étudiée depuis la préparation de la solution jusqu'à la formation des particules de cobalt métalliques finales.

### **A2- Influence du promoteur sur la dispersion du cobalt après séchage**

Les solutions d'imprégnation sont étudiées par spectroscopie UV-visible. Les spectres obtenus sont exposés figure IV-1.

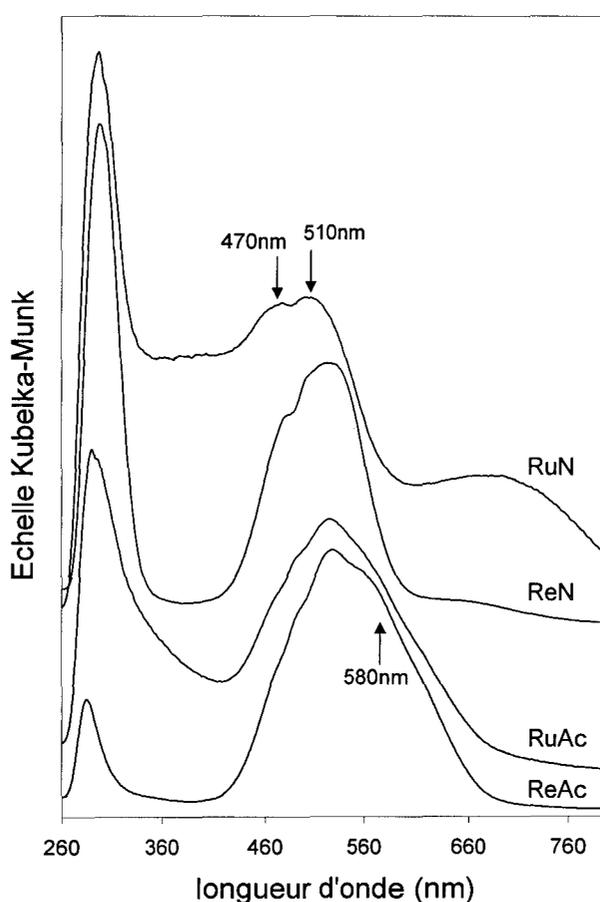


*Figure IV-1: Spectres UV-Visible des solutions d'imprégnation des catalyseurs bimétalliques. La solution RuAc est diluée à 50% avec de l'eau distillée pour l'analyse UV-Visible*

A l'œil nu, les solutions d'imprégnation contenant la solution commerciale de ruthénium stabilisé dans l'acide nitrique sont très opaques.

Tous les spectres obtenus présentent une bande large constituée de deux contributions à 470nm et 510nm caractérisant respectivement des transitions caractéristiques d'une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  en géométrie octaédrique haut spin [11, 12, 13]. Cela suggère que le cobalt, co-existant avec les promoteurs, garde une symétrie octaédrique dans la solution d'imprégnation.

La silice est imprégnée jusqu'à humidité naissante. Après cette étape d'imprégnation et un passage à l'étuve pour le séchage, les imprégnés obtenus sont aussi analysés par spectroscopie UV-visible. Ces spectres sont exposés sur la figure IV-2. Le nom des catalyseurs imprégnés et séchés reste le même que celui des solutions d'imprégnation qui ont permis de les générer.



*Figure IV-2: Spectres UV-Visible des catalyseurs bimétalliques séchés*

Les spectres UV-Visibles sont assez similaires, ils présentent une bande d'absorption majoritaire située vers 510nm et un épaulement vers 470nm. Ces bandes déterminent la présence majoritaire de l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un environnement octaédrique [11, 12, 13].

Dans le cas du catalyseur séché RuN, une légère décomposition du précurseur semble s'être produite durant soit l'imprégnation, soit le passage à l'étuve. En effet une légère bande

d'absorption, caractéristique de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , est observée vers 730nm [12, 14]. Ce phénomène a été observé lors de l'étude des catalyseurs monométalliques dans le chapitre III précédent.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate de cobalt (RuAc et ReAc) une légère bande d'absorption se manifeste vers 580nm et caractérise une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  en coordination tétraédrique [12]. Ceci traduit, comme dans le cas du catalyseur monométallique à base d'acétate de cobalt, soit la formation minoritaire de silicate de cobalt, soit une déshydratation partielle du précurseur acétate de cobalt.

La bande à 300nm correspond à l'absorption des ions nitrates [15]. Elle est provoquée d'une part par les ions  $\text{NO}_3^-$  issus du précurseur nitrate de cobalt, mais d'autre part par la présence d'acide nitrique dans lequel est dilué le promoteur ruthénium.

Ces résultats semblent être en accord avec ceux obtenus avec l'XPS qui sont présentés figures IV-3. Dans tous les cas une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  semble être caractérisée par deux photopics principaux possédant une structure satellite assez intense, situés vers 782eV correspondant à l'énergie de liaison  $\text{Co}2p_{3/2}$  et l'autre plus élevé de 15eV correspondant au photopic  $\text{Co}2p_{1/2}$  [16, 17, 18, 19, 20, 21].

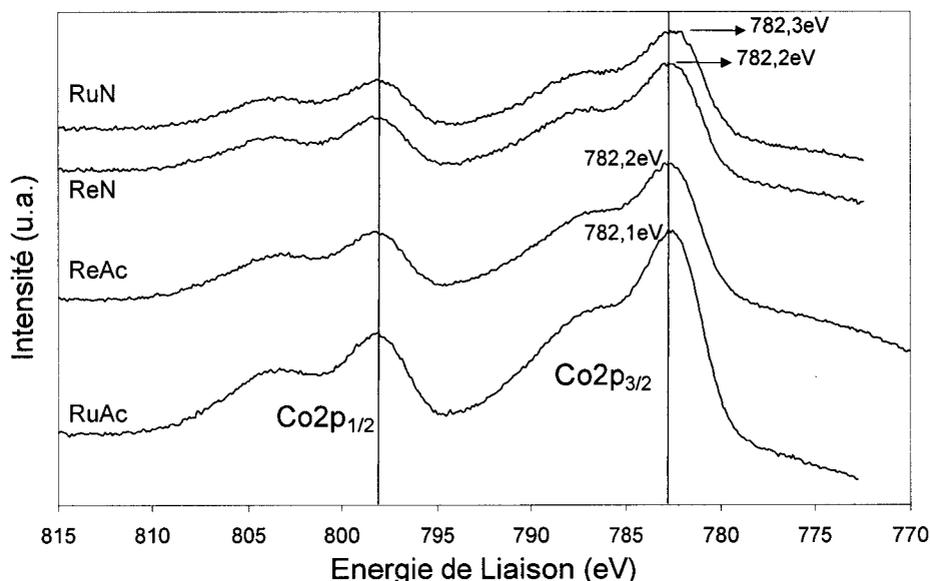


Figure IV-3: Spectres XPS des catalyseurs bimétalliques après l'étape de séchage à l'étuve

Les ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  renseignent sur la dispersion du cobalt en surface des catalyseurs après imprégnation et séchage [chapitre II]. Ces ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  ont été mis en relation avec les mesures de pH des solutions d'imprégnation, avant le dépôt du cobalt sur la silice, et sont présentés figure IV-4.

Les solutions d'imprégnation à base de nitrate de cobalt présentent des pH plus bas (pH: 0~5) que leurs homologues à base d'acétate de cobalt (pH: 5~7) [Tableau IV-1].

A iso précurseur (acétate ou nitrate de cobalt), l'ajout du promoteur nitrate de ruthénium nitrosyle contribue toujours à faire baisser fortement le pH de la solution d'imprégnation. Cette forte diminution du pH s'explique par la présence d'acide nitrique stabilisant le nitrate de ruthénium nitrosyle.

Il semble exister une corrélation entre le pH de la solution d'imprégnation et la dispersion des espèces cobalt en surface de la silice après séchage. Plus le pH de la solution d'imprégnation est élevé, plus le ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  est grand, synonyme d'une plus grande dispersion du cobalt. Afin d'étayer cette relation entre pH de la solution d'imprégnation et dispersion du cobalt après séchage, les ratios  $I_{Co}/I_{Si}$  de deux catalyseurs imprégnés avec des solutions d'imprégnation contenant du nitrate de cobalt avec un rajout d'acide nitrique pour stabiliser le pH soit à 1,6 (N1,6) soit 2,6 (N2,6) ont été ajoutés sur le graphe de la figure IV-4.

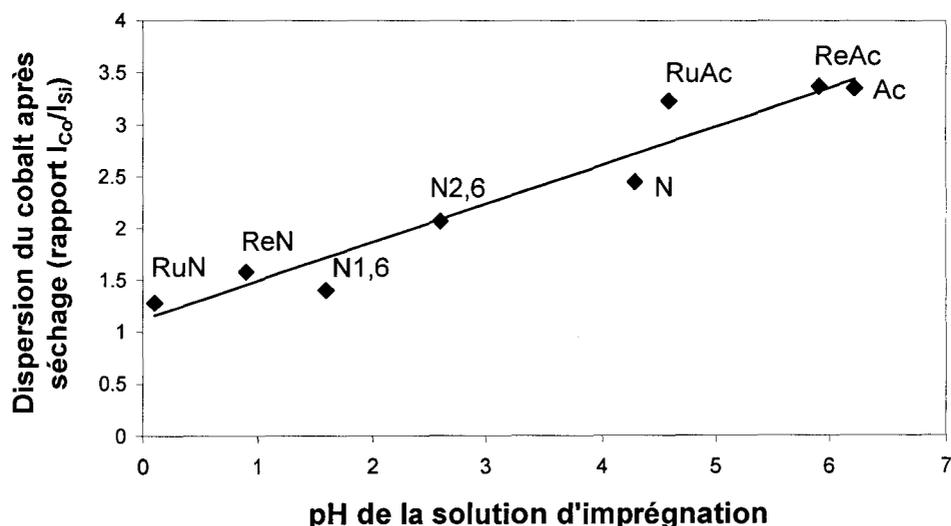


Figure IV-4 : Dispersion du cobalt déterminée par la mesure du ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  des catalyseurs séchés en fonction du pH des solutions d'imprégnations.

Ces résultats montrent que le cobalt garde majoritairement sa symétrie octaédrique lors du passage de la solution d'imprégnation à la surface de la silice et après séchage. D'autre part, le pH de la solution d'imprégnation, influencé par l'ajout de promoteur, est un paramètre de la dispersion du cobalt après séchage. Plus le pH de la solution d'imprégnation est faible, plus le cobalt semble dispersé. Cette observation déjà rapportée dans la littérature [12, 22] sera discutée à la fin du chapitre.

Ces catalyseurs sont ensuite calcinés sous air pour décomposer les précurseurs de cobalt et les précurseurs des promoteurs (nitrate de ruthénium nitrosyle et acide perhenique).

## **B- Influence de la décomposition du promoteur sur le précurseur nitrate de cobalt:**

D'après la littérature [4, 7, 8, 23], le rôle principal du promoteur est d'augmenter le taux de cobalt réduit à l'issue de l'étape de réduction. L'investigation bibliographique ne permet pas de rendre compte d'études portant sur un éventuel effet du promoteur sur la décomposition du précurseur de cobalt.

### **B1- Etude de la décomposition des précurseurs des catalyseurs à base de nitrate de cobalt en présence des promoteurs Ru ou Re**

D'après l'étude réalisée au chapitre précédent, le nitrate cobalt supporté se décompose majoritairement en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [chapitre III, 24].

Les profils de décomposition thermique et massique des catalyseurs imprégnés à partir d'une solution d'imprégnation contenant du nitrate de cobalt et un promoteur (Ru ou Re) sont exposés figure IV-5. Pour une meilleure comparaison, la dérivée de la perte de poids est rajoutée à la mesure de la perte de poids relative avec le flux de chaleur.

Les schémas de la figure IV-5 sont assez similaires et signifient alors que quelque soit le type du promoteur (Re ou Ru), le profil de décomposition du précurseur nitrate de cobalt n'est pas bouleversé de façon remarquable. Deux pertes de masses, endothermiques, sont enregistrées vers 50-55°C et 90°C, elles peuvent être assimilées à une déshydratation du précurseur de cobalt. Cette perte de masse est estimée à 6,8-7,6%. Ensuite, une perte de masse endothermique (10,4-11,7%) est enregistrée à 155°C, et est attribuée à la perte des groupements  $\text{NO}_3^-$  du précurseur nitrate de cobalt sous forme de  $\text{NO}_2$ . La perte de masse totale est donc de 19%, elle ne correspond pas à la valeur de perte massique théorique calculée de 29% pour l'obtention d'une phase finale  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Cette différence peut être expliquée par un taux d'hydratation inconnu et/ou par un phénomène de décomposition précoce survenu dès l'imprégnation ou le séchage comme dans le cas des catalyseurs monométalliques [chapitre III]. Cette hypothèse d'une décomposition précoce peut être confirmée par l'analyse UV-Visible [Figure IV-2].

Une analyse DSC-ATG a été réalisée dans les mêmes conditions avec de la silice imprégnée avec les mêmes quantités de promoteur de ruthénium et rhénium mais sans précurseur de cobalt. Dans les deux cas, du fait d'une trop faible quantité de promoteur, la perte de masse correspondant à une décomposition des promoteurs voire une sublimation dans le cas du ruthénium n'est pas observée et ne s'accompagne pas d'un flux de chaleur exo- ou endothermique caractéristique.

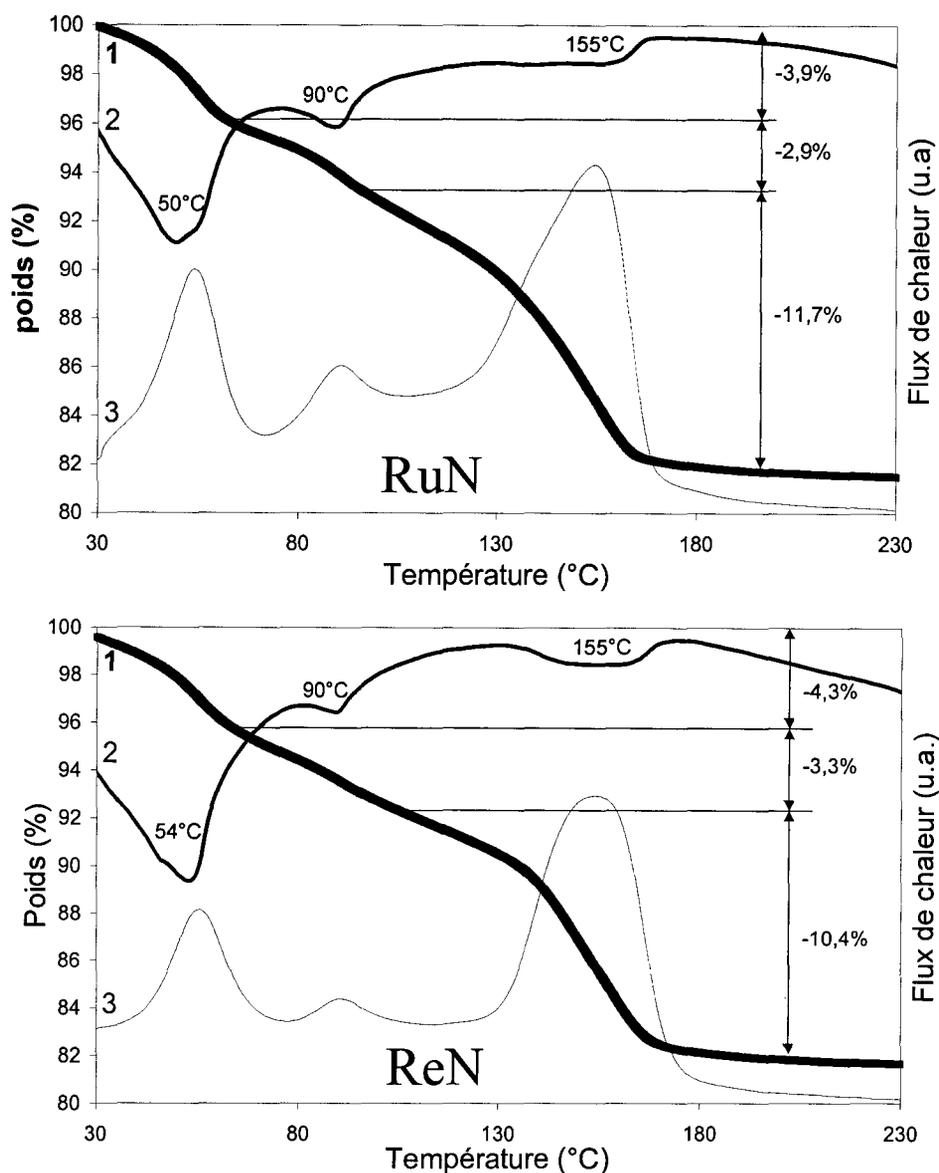


Figure IV-5: Perte de poids relative de l'échantillon (1), couplée au flux de chaleur de la réaction (2) et dérivé de la perte de poids (3) durant la décomposition des catalyseurs imprégnés par une solution de nitrate de cobalt contenant soit du nitrate de ruthénium nitrosyle (RuN), soit de l'acide perrhenique (ReN).  
Montée en température:  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

## B2- Etude des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt après calcination

Les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate ont été calcinés à  $100^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ . Les analyses élémentaires relatives aux quantités massiques de cobalt et de promoteurs sont inscrites dans le tableau IV-2, ainsi que le degré de promotion théorique définie comme le nombre d'atomes de cobalt théoriquement promus pour un atome de Ru ou Re après calcination.

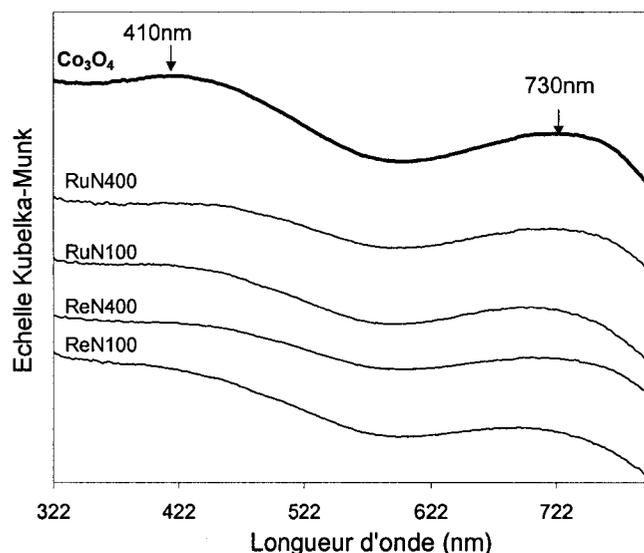
*Tableau IV-2 : Pourcentage en masse du cobalt et des promoteurs Ru et Re sur les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate et degré de promotion théorique ainsi que la surface spécifique*

catalyseurs	%masse de Co	%masse de Ru	%masse de Re	Nbre d'atomes de Co pour 1 atome de Ru ou Re	Surface spécifiques ( $m^2.g^{-1}$ )
<b>RuN</b>	5.5	0.27	-	36	118
<b>RuN100</b>	6,5	0,11	-	102	174
<b>RuN400</b>	8,2	0,04	-	354	160
<b>ReN</b>	5.6	-	0.31	58	124
<b>ReN100</b>	7,0	-	0.20	111	154
<b>ReN400</b>	8,1	-	0.16	160	162

Ces résultats montrent que le pourcentage massique de ruthénium diminue après l'étape de calcination. En effet le nombre calculé d'atomes de cobalt promus par Ru est multiplié par 3 après calcination à 100°C et par 10 après calcination à 400°C, ce qui entraîne une diminution significative du degré de promotion du Ru. Ces résultats confirment le phénomène de sublimation du ruthénium sous atmosphère oxydante [5, 6]. Néanmoins le nombre d'atomes de Ru restant après calcination pour promouvoir le cobalt doit être suffisant. En effet Iglesia [7, 8] constate une amélioration nette de l'activité catalytique de catalyseurs Co+Ru/SiO<sub>2</sub> promus dans un rapport Ru/Co= 0,0067 soit 1 atome Ru pour 149 atomes de Co.

La promotion par le rhénium semble varier plus légèrement après les calcinations à 100°C et 400°C. Le nombre calculé d'atomes de cobalt promus par Re semble diminuer en fonction de la température de calcination, néanmoins les données restent dans le même ordre de grandeur.

L'observation visuelle des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de couleur montrent qu'ils sont tous de couleur noire.



*Figure IV-6 : Spectres UV-Visible des catalyseurs bimétalliques à l'état oxydé.*

L'étude UV-Visible [figure IV-6] montre que quelque soit leur température de calcination, l'ensemble des catalyseurs bimétalliques ex-acétate présente deux bandes d'absorption à 410nm et 730nm qui sont dues à l'absorption de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [12, 14].

Une analyse de la surface des catalyseurs a été réalisée grâce à la SPX. Les résultats obtenus sont exposés en figure IV-7. Les spectres sont différents selon la température de calcination du catalyseur.

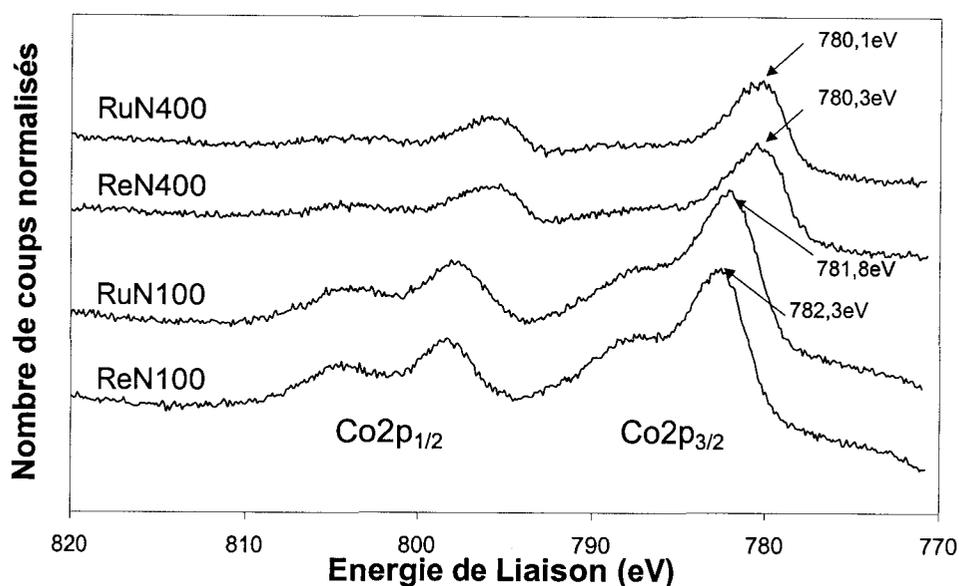
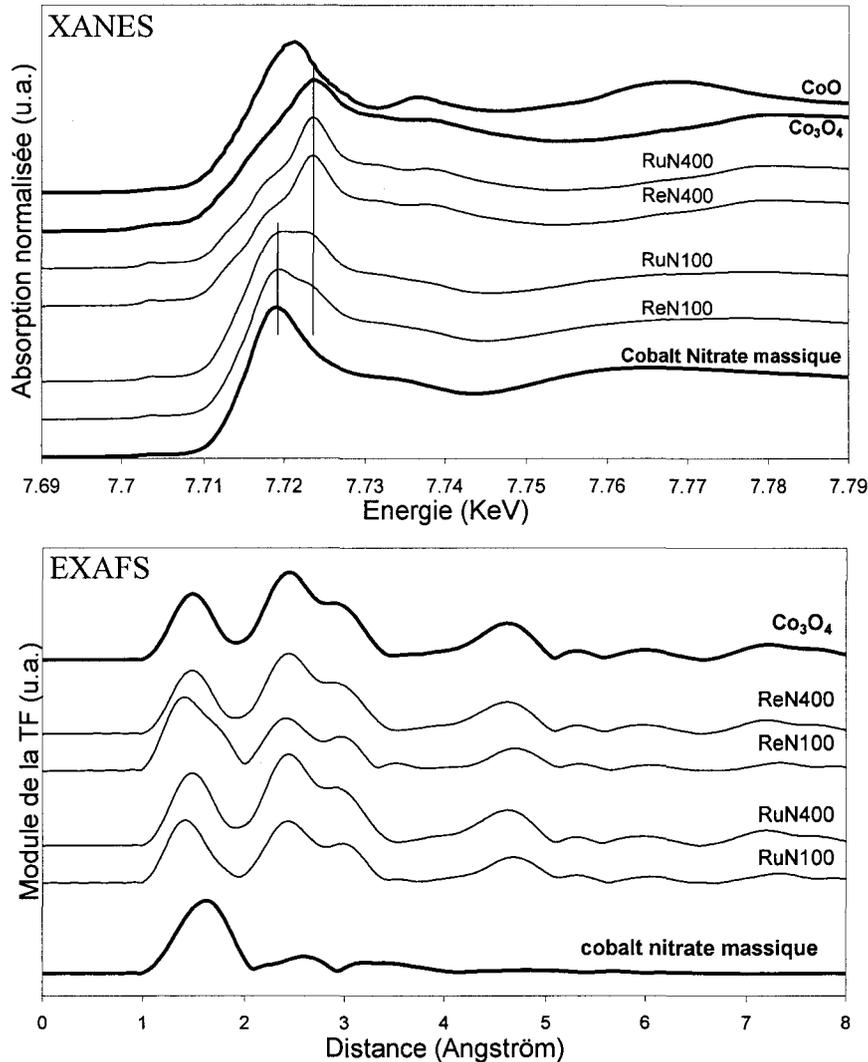


Figure IV-7: Spectres SPX des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate après l'étape de calcination

Pour les catalyseurs RuN400 et ReN400, calcinés à 400°C, les spectres montrent une énergie de liaison située respectivement à 780,1 et 780,3eV pour le pic principal  $\text{Co}2p_{3/2}$ . L'énergie de liaison du pic principal  $\text{Co}2p_{1/2}$  est située vers 795,0eV. D'après les énergies de liaison des pics principaux ainsi que les structures satellites peu intenses, l'espèce caractérisée est le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [12, 14]. C'est bien le résultat attendu après décomposition du précurseur nitrate de cobalt [24].

Dans le cas des catalyseurs ReN100 et RuN100, les pics principaux  $\text{Co}2p_{3/2}$  et  $\text{Co}2p_{1/2}$  situés respectivement vers 782 et 798eV caractérisent une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  [16-21]. Cette espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  peut avoir plusieurs origines : soit le nitrate de cobalt n'est pas totalement décomposé et il reste des résidus du précurseur sous forme de complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$  octaédriques, soit il y a eu une forte interaction entre le cobalt et la silice avec formation de silicate de cobalt. Des analyses supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer l'origine de ces espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  caractérisées à la surface des catalyseurs.

Les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate oxydés ont été analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du cobalt. Les spectres XANES et EXAFS obtenus sont présentés figure IV-8 ainsi que les références  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  et le précurseur nitrate de cobalt.



*Figure IV-8: Spectres XANES et modules de la transformée de Fourier (EXAFS) des catalyseurs bimétalliques oxydés ex-nitrate. En gras la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .*

Les seuils d'adsorption pour les catalyseurs RuN400 et ReN400 sont similaires à la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et mettent en évidence la présence de cette espèce après calcination à  $400^\circ\text{C}$ .

Pour les catalyseurs calcinés à  $100^\circ\text{C}$ , le seuil d'absorption est large, signifiant la présence de plusieurs espèces de cobalt. En effet, dans le cas du catalyseur ReN100 deux contributions d'absorption apparaissent. La première à  $7.720\text{eV}$  présente un seuil d'absorption à même énergie que la référence nitrate de cobalt massique. La deuxième située à  $7.725\text{eV}$  est attribuable au  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La phase  $\text{CoO}$  n'est pas identifiée comme une espèce présente sur le catalyseur. Ces observations permettent de conclure que dans le cas des catalyseurs calcinés à

100°C, la décomposition du précurseur nitrate de cobalt ne semble pas être complète. De plus elle semble être moins avancée dans le cas du catalyseur ReN100 comparé à RuN100 où la contribution d'absorption du nitrate de cobalt semble être inférieure.

Les spectres obtenus après transformée de Fourier (EXAFS) de RuN400, ReN400 et RuN100 présentent de nombreuses similitudes avec celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En effet ils ont en commun un pic vers 1-2Å correspondant à une coordination  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}$  et/ou  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O}$  [25, 26, 27], ainsi que deux autres pics larges situés à 2,1-2,7Å et 2,7-3,3Å attribués à deux sphères de coordination Co-Co [25, 26, 27]. Ces observations permettent de confirmer dans le cas des catalyseurs RuN400 et ReN400 que la décomposition des précurseurs de nitrate de cobalt couplés aux promoteurs Re ou Ru engendre la formation de particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'issue de l'étape de calcination.

Dans le cas du catalyseur ReN100, le pic large entre 1Å et 2Å, constitué d'un épaulement vers 1,5-1,8Å, indique la possibilité de plusieurs types de coordination Co-O donc la présence de plusieurs phases cobalt. D'après les références proposées, il s'agit du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et du nitrate de cobalt massique. Ceci confirme les observations exposées pour l'étude XANES, à savoir une décomposition non totale dans le cas des catalyseurs ReN100 et RuN100. L'hypothèse d'une décomposition plus avancée dans le cas du catalyseur RuN100 reste valable car l'empreinte du nitrate de cobalt massique n'est pas détectable sur le spectre du module de la transformée de Fourier [figure IV-8].

Il apparaît donc qu'à la fin de l'étape de calcination, la phase majoritaire obtenue soit une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Contrairement au catalyseur monométallique N100, où le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  était minoritaire et non détectable en DRX, il devient possible de caractériser la phase cobalt oxyde [figure IV-9] avec les pics de diffraction et de déterminer une taille moyenne de particules formées dès une calcination à 100°C [tableau IV-2] à partir du pic de diffraction à  $2\theta = 65,4^\circ$  correspondant au plan de diffraction (440) [28].

*Tableau IV-3: Tailles des cristallites  $\text{Co}_3\text{O}_4$  des catalyseurs bimétalliques obtenues après calcination. La taille du catalyseur monométallique N400 a été rajoutée pour comparaison*

Catalyseurs	Taille des cristallites (nm) calculée à partir du pic de diffraction (440)	Ratio $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$ mesuré en XPS (=dispersion)
N400	20,0	0,33
RuN400	12,2	0,69
ReN400	13,1	0,76
RuN100	<9,5	1,60
ReN100	<9,5	1,70

D'après le calcul effectué selon le modèle de Scherrer [chapitre II], les cristallites voient leur tailles diminuer par rapport à celle des catalyseurs monométalliques. Les tailles de particules calculées sont reportées dans le tableau IV-2.

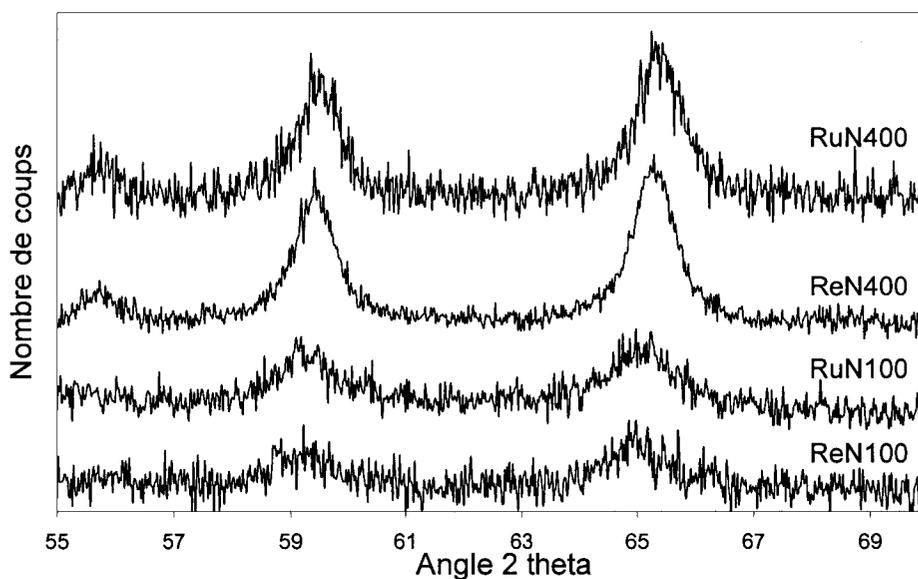


Figure IV-9 : Diffractogrammes X ( $2\theta=55^{\circ}-75^{\circ}$ ) des catalyseurs oxydes bimétalliques ex-nitrate.

Les particules des catalyseurs calcinés à  $400^{\circ}\text{C}$  (ReN400 et RuN400) ont une taille supérieure à 12nm. Dans la cas d'une calcination douce à  $100^{\circ}\text{C}$ , les particules des catalyseurs oxydés ReN100 et RuN100 sont, dans la limite d'utilisation de la DRX [chapitre II], de taille inférieure à 10nm. Cette différence doit être engendrée par un frittage [29] moins important à  $100^{\circ}\text{C}$ .

Il apparaît donc que suite à l'étape de calcination, le précurseur nitrate de cobalt en présence des promoteurs Ru ou Re se trouve partiellement ou complètement décomposé en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les particules oxydes obtenues sont plus petites que dans le cas des catalyseurs monométalliques et ce malgré une dispersion moins importante du précurseur de cobalt à l'issue de l'étape de séchage précédant la calcination.

### **C- Influence de la décomposition du promoteur sur le précurseur acétate de cobalt :**

Ce paragraphe n'est pas structuré de la même façon que le précédent. Les résultats de caractérisations des catalyseurs bimétalliques ex-acétates y seront d'abord présentés puis, au vue des interrogations posées par ces résultats, les réponses pourront être avancées au regard

des observations constatées lors de l'étude de la décomposition du précurseur acétate de cobalt en présence des promoteurs Ru ou Re.

### C1- Etude des catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt après calcination

Les catalyseurs bimétalliques ex-acétate ont été calcinés à 170°C et 400°C. Les analyses élémentaires des catalyseurs bi-métalliques à base d'acétate de cobalt avant et après calcination sont reportées dans le tableau IV-4. Le degré de promotion théorique définie comme le nombre d'atomes de cobalt théoriquement promus pour un atome de Ru ou Re.

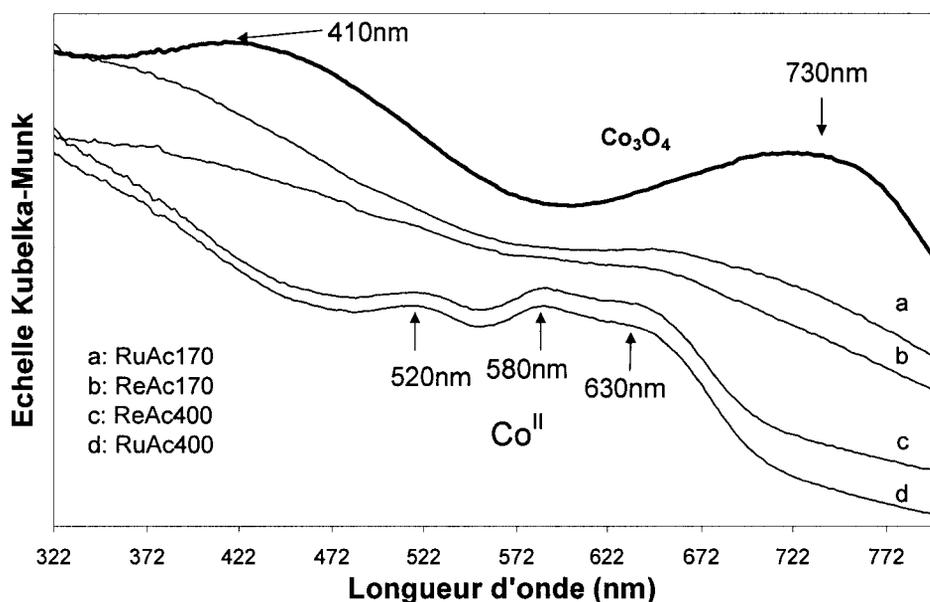
*Tableau IV-4 : Pourcentage en masse du cobalt et des promoteurs Ru et Re sur les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate et degré de promotion théorique ainsi que la surface spécifique*

catalyseurs	%masse de Co	%masse de Ru	%masse de Re	atomes de Co promus 1 atome de Ru ou Re	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
RuAc	6,11	0,34	-	31	130
RuAc170	7,4	0,14	-	91	160
RuAc400	7,7	0,02	-	579	151
ReAc	6,8	-	0,29	74	132
ReAc170	8,6	-	0,37	74	161
ReAc400	7,9	-	0,43	58	150

Tout comme dans le cas du catalyseur RuN, ces résultats montrent que le nombre d'atomes de cobalt promus par atome de promoteur augmente après l'étape de calcination ce qui entraîne une diminution significative du degré de promotion théorique. En effet le nombre calculé d'atomes de cobalt promus par Ru est multiplié par 5 après calcination à 170°C et par 35 après calcination à 400°C. Il sera intéressant de voir si une aussi faible promotion par Ru dans le cas de RuAc400 aura un impact sur la réactivité du catalyseur. Ces résultats confirment le phénomène de sublimation du ruthénium sous atmosphère oxydante [5, 6].

La promotion par le rhénium ne semble pas varier de façon significative après l'étape de calcination quelqu'en soit la température.

Les catalyseurs calcinés à 400°C (RuAc400 et ReAc400) sont de couleur bleue, le catalyseur ReAc170 est de couleur verte et enfin le catalyseur RuAc170 est de couleur noirâtre. Ils ont tous été caractérisés par spectroscopie UV-Visible. Les spectres obtenus sont représentés figure IV-10. Dans le cas d'une calcination à 400°C, les spectres des catalyseurs RuAc400 et ReAc400, présentent trois bandes d'absorption distinctes situées à 520, 580 et 630nm. Ces bandes d'après la littérature [12] caractérisent l'espèce Co<sup>II</sup> dans un environnement tétraédrique. Ces espèces peuvent être attribuées au cobalt présent dans la phase silicate de cobalt détectée.

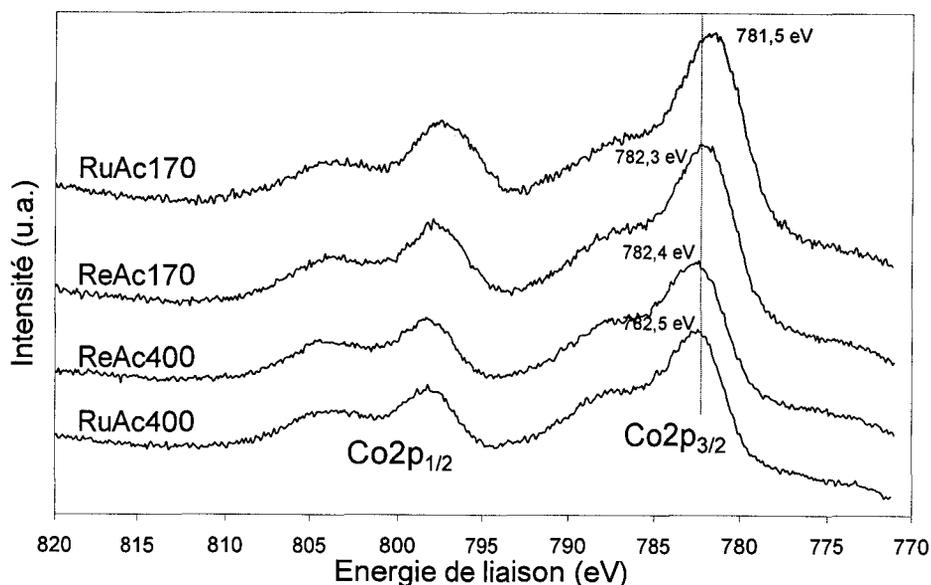


*Figure IV-10: Spectres UV-Visible des catalyseurs bimétalliques ex-acétate obtenus après l'étape de calcination*

Les spectres caractérisant les catalyseurs ReAc170 et RuAc170 sont plus complexes. Aucune bande distincte n'est visible. D'après les observations visuelles [chapitre I, 30], il peut être suggéré dans le cas du catalyseur ReAc170 que la couleur verte soit due à un mélange de cobalt sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et sous forme de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en forte interaction avec la silice. Partant de ces hypothèses le spectre UV-Visible serait constitué de bandes à 410, 520, 580, 630 et 730nm, d'où fond spectral plus ou moins uniforme. De même pour le catalyseur RuAc170, sa couleur noire peut suggérer qu'il contient du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais cette hypothèse ne peut être affirmée par les mesures spectroscopiques UV-Visible.

Une analyse de la surface des catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt par XPS est présentée en figure IV-11. Les spectres des catalyseurs RuAc400, ReAc400 et ReAc170 sont semblables avec une première bande principale  $\text{Co}2p_{3/2}$  comprise entre 782,3 et 782,5eV et une seconde  $\text{Co}2p_{1/2}$  située vers 798eV. Les structures satellites sont intenses. Il peut alors être suggéré que l'espèce dominante de surface soit  $\text{Co}^{\text{II}}$  [16-21]. Cette espèce peut avoir plusieurs origines : soit l'acétate de cobalt n'est pas totalement décomposé et il reste des résidus du précurseur sous forme de complexes de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , soit il y a eu formation de silicate de cobalt.

Dans le cas du catalyseur RuAc170, le photopic principal  $\text{Co}2p_{3/2}$  est à 781,5eV, ce positionnement ne permet pas de définir avec exactitude si le cobalt est sous forme purement  $\text{Co}^{\text{II}}$ .



*Figure IV-11: Spectres SPX des catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt après l'étape de calcination*

Devant le peu de résultats obtenus pour caractériser les espèces de cobalt présentes sur le catalyseur RuAc170, des analyses supplémentaires sont nécessaires comme la spectroscopie d'absorption X.

Les catalyseurs bimétalliques ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X à l'E.S.R.F. (Grenoble, France). Les résultats sont exposés figure IV-12.

Les catalyseurs calcinés à 400°C (RuAc400 et ReAc400) ne présentent pas une structure bien définie comme le suggère le module de la transformée de Fourier. Un large pic présent vers 1-2Å peut être attribué à plusieurs sphères de coordination Co-O [25, 26, 27]. Cette observation peut être confirmée par les données XANES qui suggèrent une coordination du cobalt et un état d'oxydation se rapprochant de celui du silicate de cobalt de type  $\alpha$  [31]. Ceci suggère qu'à l'issue de la calcination à haute température (400°C), le cobalt se retrouve sous forme de silicate de cobalt quelque soit le promoteur ajouté.

Dans le cas des calcinations douces (RuAc170 et ReAc170), les modules de la transformée de Fourier sont plus résolus. Dans le cas du catalyseur ReAc170, un large pic est situé à 1-2Å et peut être attribué à une coordination Co-O [25-27]. Un autre pic large, plus petit vers 2,1-2,5Å peut être attribués à une coordination Co-Co d'après la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ceci laisse apparaître la présence de particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces hypothèses sont en accord avec les données XANES [figure IV-12]. En effet, l'enveloppe spectrale, large, semble contenir deux contributions, une pour le silicate de cobalt et l'autre pour du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les données EXAFS-XANES pour le catalyseur ReAc170 semblent démontrer la présence d'un mélange du cobalt

sous deux formes : silicate de cobalt et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pour le catalyseur RuAc170, les analyses sont sensiblement les mêmes. L'enveloppe du spectre XANES est constituée d'une contribution de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de silicate de cobalt. La quantité de cobalt sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  semble toutefois supérieure à celle du silicate de cobalt. Cette tendance semble être confirmée par le module de la transformée de Fourier du catalyseur RuAc170 qui présente de plus grandes similitudes avec celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  que celui de ReAc170. Un pic large est présent à 1,45-1,78Å codant pour une sphère de coordination Co-O et deux autres pics vers 2,1-2,7Å et 2,7-3,3Å indiquent deux sphères de coordination Co-Co typiques d'une structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [25-27].

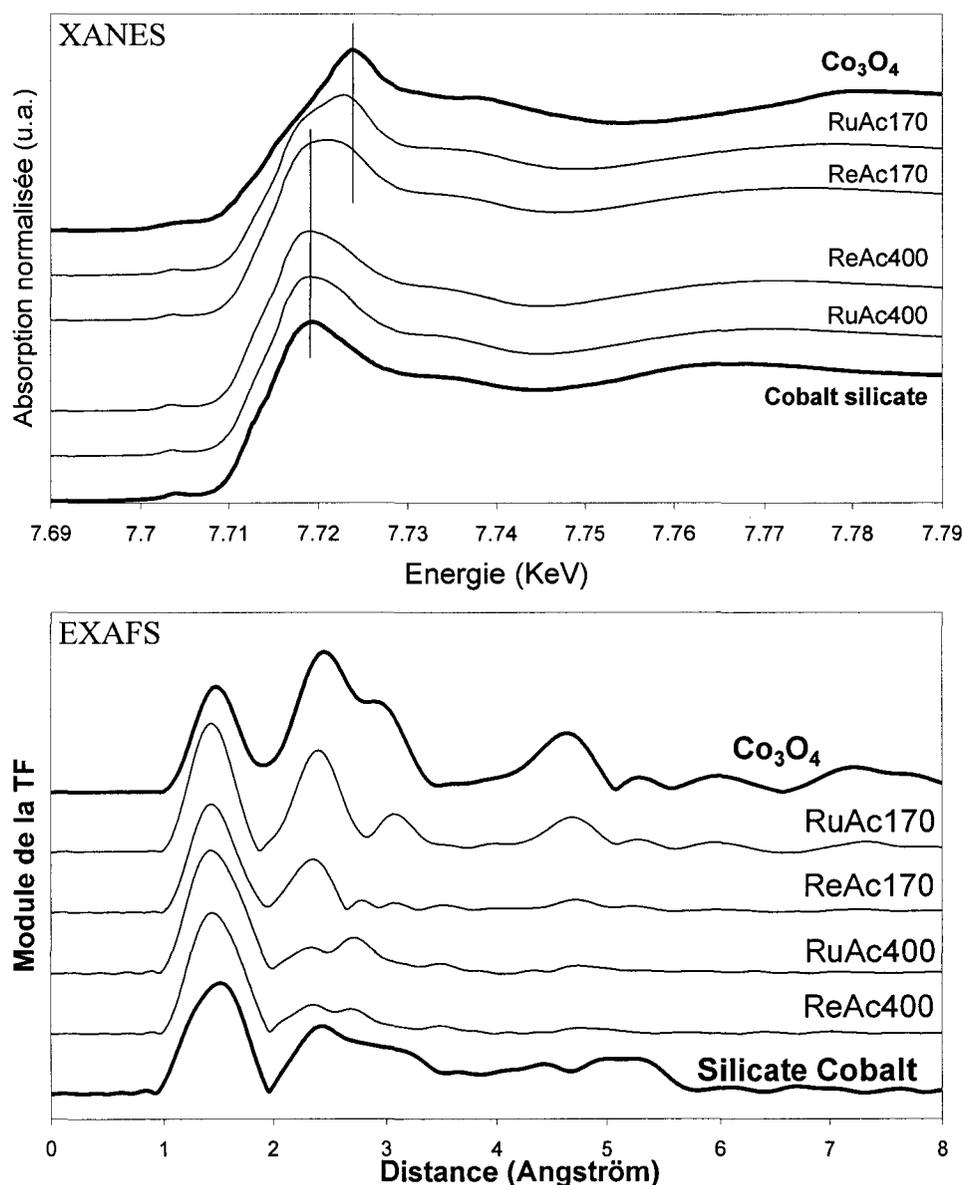
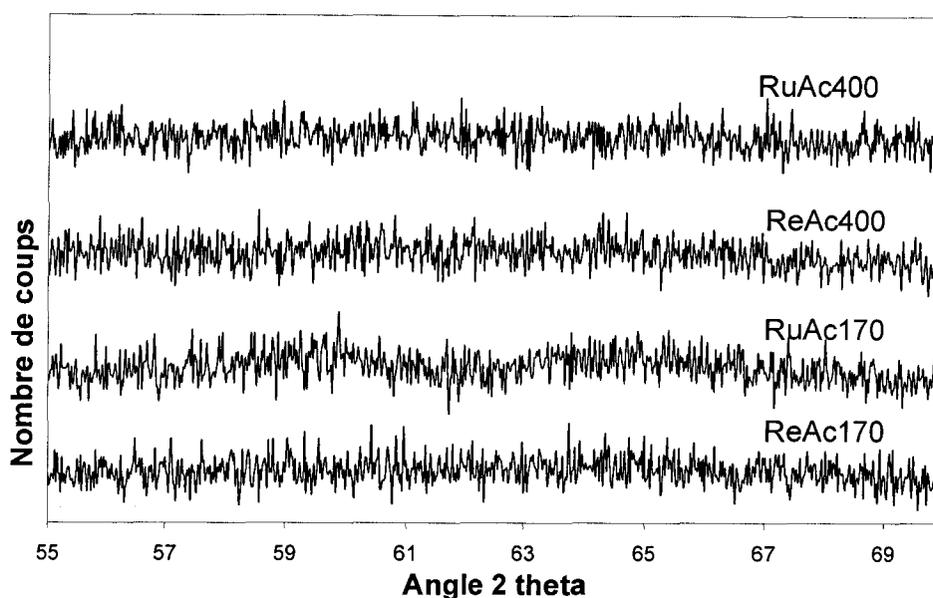


Figure IV-12: Seuils d'absorption (XANES) et modules de la transformée de Fourier (EXAFS) des catalyseurs bimétalliques oxydes ex-acétate. En gras les références.

En conclusion l'étude d'absorption des rayons X permet d'identifier des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un environnement similaire à du silicate de cobalt pour les catalyseurs calcinés à  $400^\circ\text{C}$  (RuAc400 et ReAc400). Pour les catalyseurs issus de la calcination douce (ReA170 et RuAc170) une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  semble être présente et devient majoritaire dans le cas du catalyseur RuAc170.

Néanmoins cette hypothèse sur la présence de particules d'oxydes  $\text{Co}_3\text{O}_4$  détectées grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X ne semble pas être confirmée par l'étude menée en DRX. En effet l'étude des diffractogrammes [figure IV-13] ne montre pas de pics de diffraction.



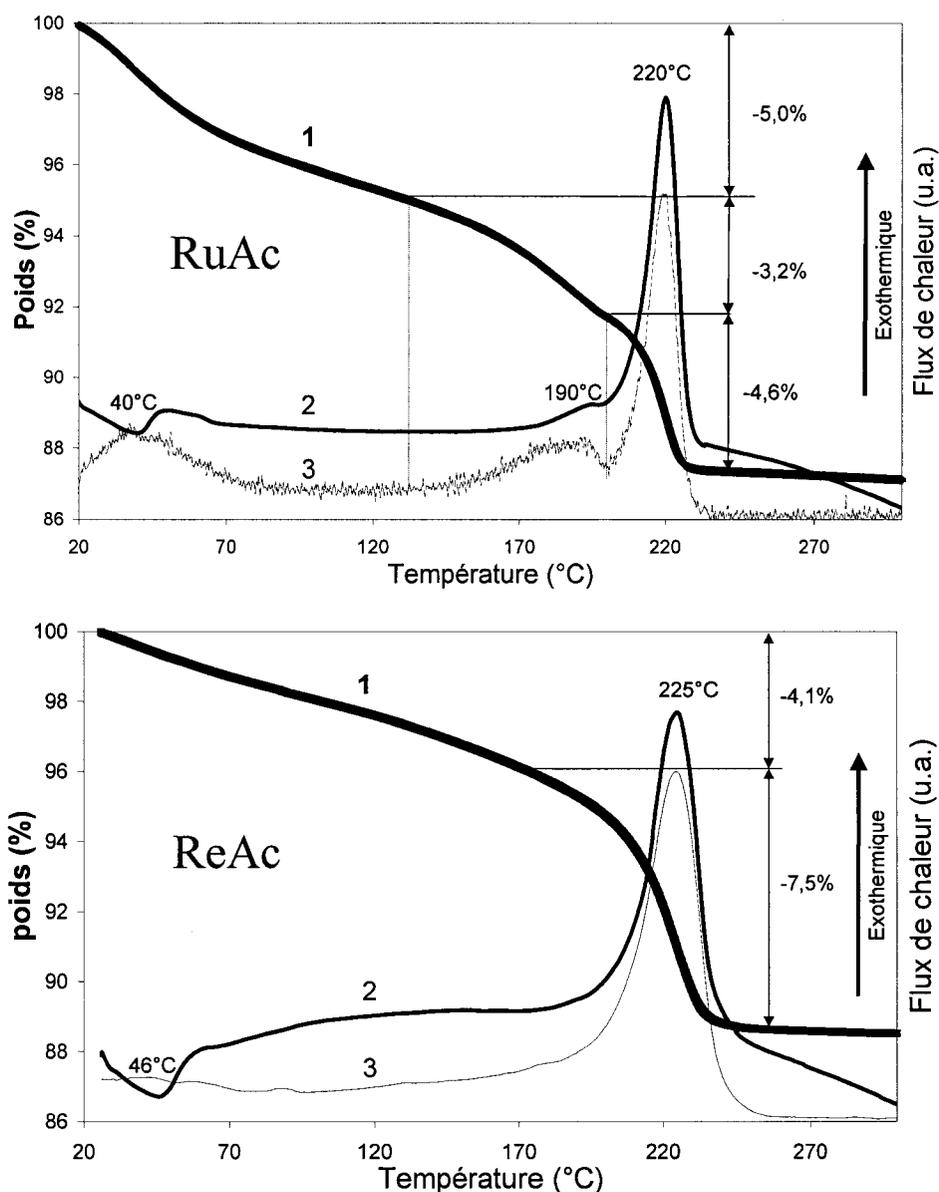
*Figure IV-13 : Diffractogrammes X des catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt après l'étape de calcination*

L'absence de pics de diffraction met en évidence l'absence de phase cristalline soit parce qu'il n'y en a pas ou soit parce les particules cristallines ne sont pas constituées d'assez de plans atomiques permettant de diffracter le rayon X [32]. Cette deuxième hypothèse semble la plus probable d'après les résultats précédemment obtenus en spectroscopie d'absorption X et ceux mis en hypothèse d'après la spectroscopie UV-Visible [figure IV-10].

Il a été constaté dans le chapitre III que l'acétate de cobalt supporté se transforme préférentiellement en silicate de cobalt néanmoins il est important de constater que dans le cas du catalyseur RuAc170, la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  devient importante contrairement à tous les autres catalyseurs de la gamme. L'explication doit se trouver dans le mode de décomposition du précurseur acétate de cobalt en présence du promoteur ruthénium.

## C2- Influence de la décomposition des promoteurs sur l'acétate de cobalt

Les profils de perte de poids et de flux de chaleur associé pour des catalyseurs séchés RuAc et ReAc, imprégnés à partir d'une solution d'imprégnation contenant l'acétate de cobalt et un promoteur (Ru ou Re), sont exposés figure IV-14.



*Figure IV-14: (1) Perte de poids relative de l'échantillon (1), couplée au flux de chaleur de la réaction (2) et dérivée de la perte de poids (3) durant la décomposition des catalyseurs imprégnés par une solution d'acétate de cobalt contenant soit du nitrate de ruthénium nitrosyle (RuAc), soit de l'acide perrhénique (ReAc).  
Montée en température:  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$*

La perte de masse totale relative perdue est semblable pour RuAc et ReAc, elle est déterminée à 11,6-12,8%. Ces valeurs sont éloignées des valeurs théoriques attendues qui sont

de 19,4% pour ReAc et 18,3% pour RuAc. De plus, l'étude de la perte de poids et de sa dérivée montre des profils de décomposition différents entre les catalyseurs ReAc et RuAc.

En effet pour le catalyseur ReAc, la décomposition semble se produire en deux étapes. Une première étape de 20 à 170°C pendant laquelle l'échantillon perd 4,1% de sa masse initiale et une seconde, plus rapide et accompagnée d'un fort flux de chaleur exothermique entre 170 et 250°C. Le maximum de l'exotherme se situe à 225°C.

Pour le catalyseur RuAc, la décomposition de l'acétate de cobalt additionnée de nitrate de ruthénium nitrosyle, se divise en trois parties. Une première entre 20 et 130°C qui correspond à la perte très lente de 5,0% de la masse totale. Une deuxième comprise entre 130°C et 200°C, légèrement exothermique avec maximum de l'exotherme à 190°C. La perte de poids est de 3,2%. Enfin la dernière perte de poids enregistrée se situe entre 200 et 250°C, elle est très exothermique avec un maximum situé à 220°C.

Suivant l'étude réalisée chapitre III, la perte de poids entre 200 et 250°C peut être attribuée aussi bien dans le cas de RuAc que ReAc, à la décomposition exothermique des groupements acétates " $\text{CH}_3\text{COO}$ " en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Mais dans le cas du catalyseur RuAc, la perte de masse, de 3,2% entre 130°C et 200°C, ne peut être indexée précisément à la décomposition du précurseur de cobalt ou à la décomposition du nitrate de ruthénium nitrosyle en  $\text{RuO}_x$  et sa possible sublimation.

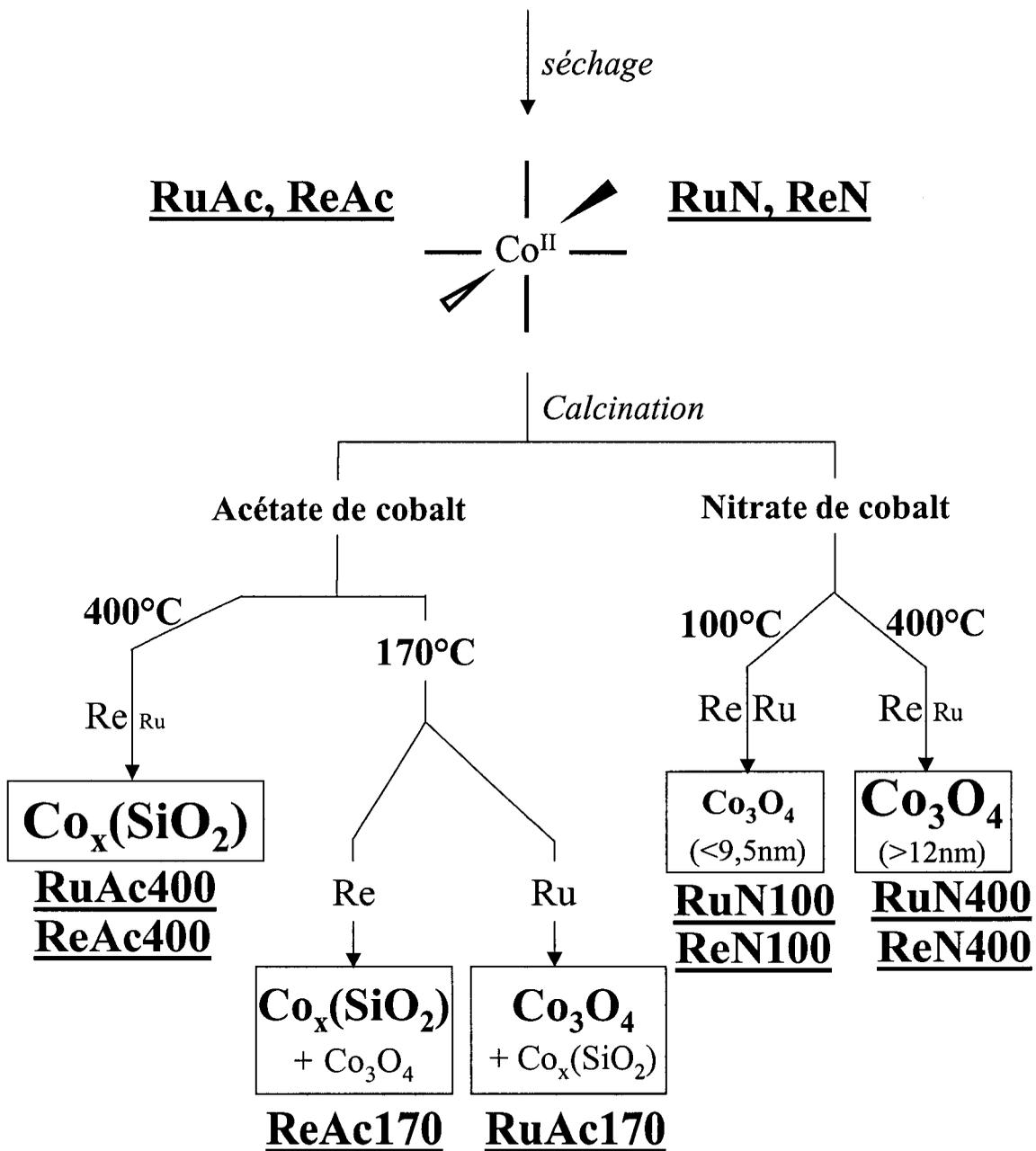
Afin de déterminer à quoi est due cette perte de masse, une analyse ATG-DSC d'un échantillon contenant uniquement du nitrate de ruthénium nitrosyle, dans les mêmes proportions que le catalyseur RuAc, a été réalisée [figure non représentée]. Les résultats indiquent une perte de masse de 0,5% entre 130°C et 230°C. Aucun flux de chaleur associé à cette perte de poids, n'est détecté durant cette décomposition du nitrate de ruthénium nitrosyle supporté sur silice. La perte de poids mesurée (0,5%) se rapproche de la quantité totale de ruthénium déposée sur la silice (0,6%). La perte correspond probablement à la décomposition du nitrate de ruthénium nitrosyle en  $\text{RuO}_x$  puis à sa quasi-totale sublimation.

La perte de masse observée dans le cas de RuAc vers 130-200°C correspondrait alors à la sublimation du ruthénium. Néanmoins le pourcentage calculé de masse perdue est sensiblement supérieur à celui correspondant à la sublimation du ruthénium (3% contre 0,5%). Donc cette perte de masse ne correspond pas uniquement à une sublimation du promoteur Ru mais aussi à une perte de masse engendré par la décomposition du précurseur acétate de cobalt. De plus, il est remarquable que la perte de poids exothermique observée entre 170°C et 250°C pour le catalyseur ReN (-7,5%) est comparable aux deux pertes exothermiques déterminées pour le catalyseur RuN entre 130°C et 200°C (-3,0%) et entre

200°C et 250°C (-4,6%) soit -7,6%. Donc il est possible d'émettre l'hypothèse que le promoteur nitrate de ruthénium nitrosyle modifierait le processus de décomposition du précurseur d'acétate de cobalt en abaissant la température de décomposition des groupements acétates.

**D- Récapitulatif schématique des résultats obtenus sur la phase oxyde:**

Ce paragraphe regroupe de façon schématique les conditions d'obtention des espèces majoritaires obtenues après l'étape de calcination pour tous les catalyseurs bimétalliques.

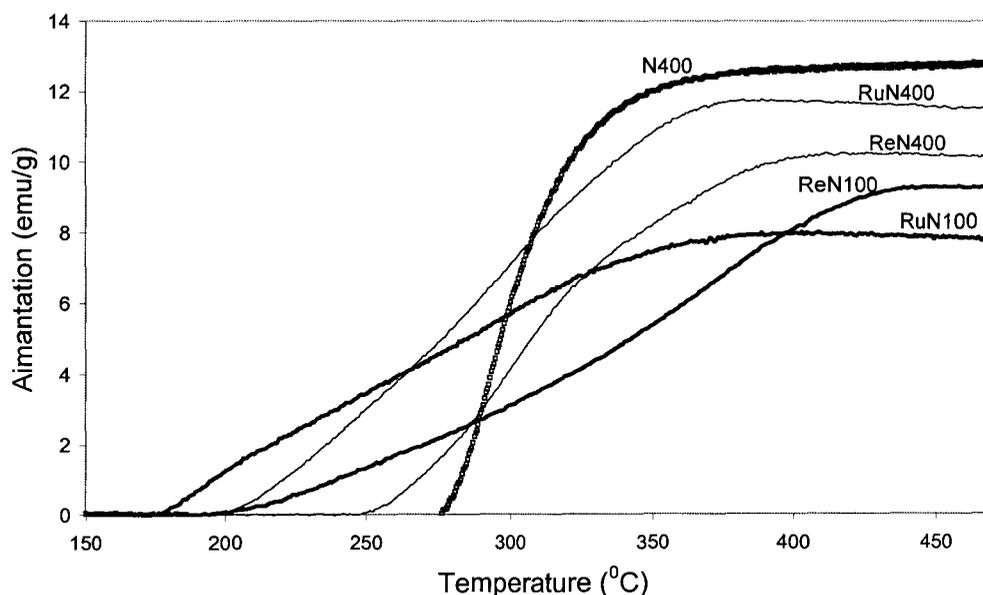


### **E- Etude de la formation des espèces $\text{Co}^0$ dans les catalyseurs réduits :**

Les catalyseurs une fois calcinés, sont réduits de façon « in situ » sous  $\text{H}_2$  pur ( $20\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 5h00. Afin de comprendre quel est le comportement du catalyseur durant cette étape d'activation et de caractériser la phase réduite, diverses techniques ont été utilisées comme le suivi de l'apparition de la phase réduite par mesures magnétiques et la spectroscopie d'absorption X en condition « in situ » ainsi que la mesure du taux de réduction par XPS semi « in situ ». Le nombre de sites actifs a été déterminé par chimisorption du propène.

#### **E1- Etude de la formation des espèces $\text{Co}^0$ par mesures magnétiques « in situ »**

Les mesures magnétiques, réalisées à l'Université de Moscou, ont permis de suivre l'apparition de la phase métallique  $\text{Co}^0$  sous hydrogène pur en fonction de la température. Les résultats sont exposés sur la figure IV-16. Le catalyseur monométallique N400 y a été rajouté pour comparaison.



*Figure IV-16: Suivi de l'aimantation (=apparition de  $\text{Co}^0$ ) en fonction de la température. Montée en température de  $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$*

D'abord il est remarquable que c'est le catalyseur N400, sans promoteur qui laisse apparaître une phase  $\text{Co}^0$  à plus haute température ( $270^\circ\text{C}$ ) que les catalyseurs promus. Ceci tend à confirmer que l'ajout de promoteur permet d'abaisser de façon significative la température de réduction [1-3, 7-10].

Les particules métalliques apparaissent vers  $178^\circ\text{C}$  pour le catalyseur RuN100 contre  $200^\circ\text{C}$  pour les catalyseurs RuN400 et ReN100 et  $250^\circ\text{C}$  pour ReN400. Le ruthénium semble

donc favoriser à plus basse température la formation de cobalt métallique dans le processus de réduction.

Il est aussi intéressant d'étudier les pentes de formation du cobalt métallique, ce qui peut être rapproché de la facilité à réduire les particules oxydes. En effet la prise d'aimantation est la plus rapide dans le cas du catalyseur N400 (12emu/g de 275°C à 350°C soit en 75°C). Au décalage de température près la pente de formation des particules  $\text{Co}^0$  est la même pour les catalyseurs ReN400 et RuN400, cette pente (environ 10emu/g en 140°C) est inférieure à celle du catalyseur N400 mais supérieur à celle des catalyseurs décomposés à basse température RuN100 et ReN100 (environ 8emu/gr en 200°C). Néanmoins il faut rester très critique quand à ces observations et les résultats à en tirer car la température de début d'apparition des particules métalliques diffère d'un échantillon à l'autre.

Dans les mêmes conditions que pour les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt, la formation des particules métalliques des catalyseurs ex-acétate a été mesurée par magnétisme sous flux d'hydrogène pur. Les résultats sont présentés sur la figure IV-17. Le résultat du catalyseur Ac170, dans lequel une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avait été détectée [chapitre III], y est présenté pour comparaison.

De même que pour les catalyseurs ex-nitrate, le rôle sur la réduction que peut avoir le promoteur Ru ou Re est assez significatif. En effet l'apparition du cobalt métallique se produit à plus basse température dans le cas des catalyseurs bimétalliques ex-acétate comparés au catalyseur monométallique Ac170.

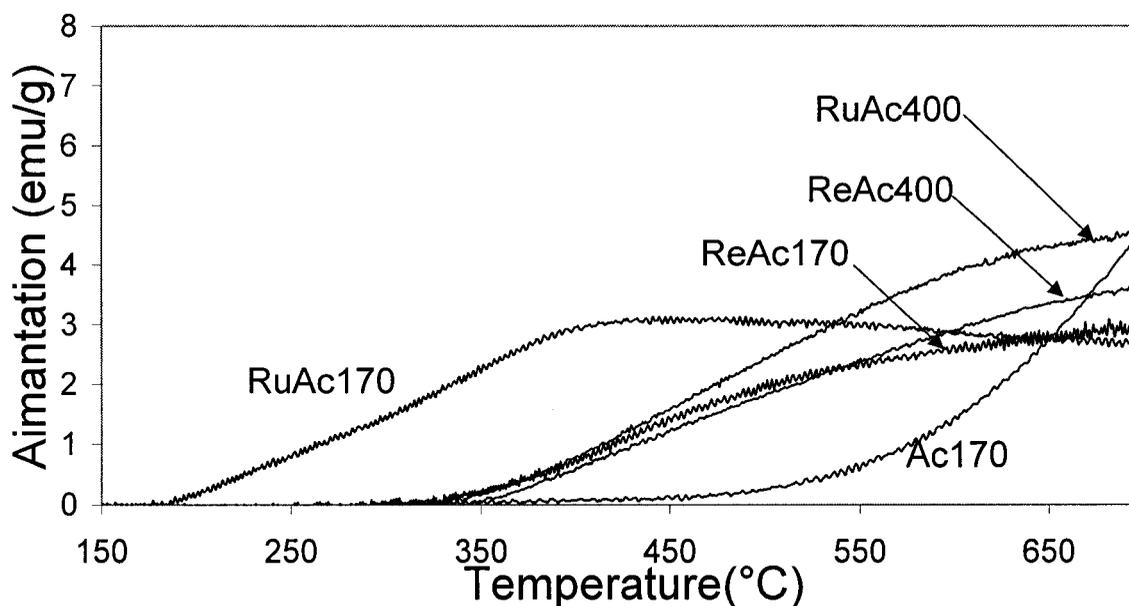


Figure IV-17: Suivi de l'aimantation (=apparition de  $\text{Co}^0$ ) en fonction de la température. Montée en température de  $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

Le catalyseur RuAc170 avec une apparition de la phase métallique dès 185°C se distingue de façon très significative par rapport à ces homologues RuAc400, ReAc400 et ReAc170 dont l'apparition de la phase métallique ne survient qu'à partir de 340-350°C.

Les pentes de formation du cobalt métallique de ces catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt sont sensiblement les mêmes au décalage de température près (environ 3emu/gr en 210°C). Cette difficulté à réduire peut être imputée à une très faible taille de particule oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais aussi à la présence de silicate de cobalt, tous deux difficilement réductibles.

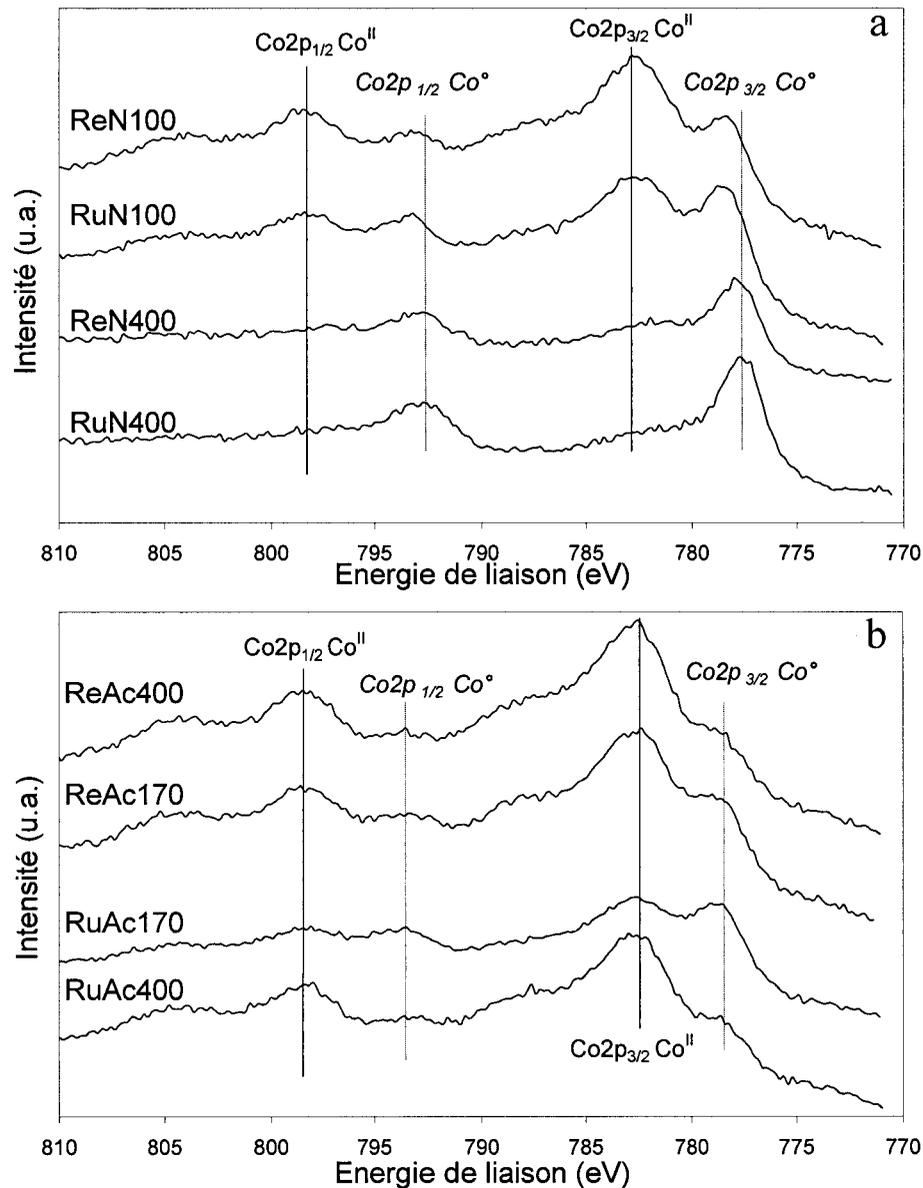
### E2- Taux de réduction des catalyseurs bimétalliques

Le taux de réduction des catalyseurs a été défini par XPS « semi in situ » [chapitre II]. Les catalyseurs sont soumis à une réduction similaire à celle avant test catalytique à 400°C pendant 5h00. Les spectres obtenus après réduction sont présentés figure IV- 18. L'ensemble des taux de réduction des catalyseurs calculés par décomposition spectrale est représenté tableau IV-3. Les résultats du catalyseur monométallique N400 y ont été rajoutés.

*Tableau IV-3 : Taux de réduction calculé en XPS comparé à la dispersion (ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$ ) de la phase oxyde*

Catalyseurs	Taux de réduction calculé en XPS (%)	Rapport $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$ des catalyseurs oxydés
N400	65	0,33
RuN400	54	0,69
ReN400	45	0,76
RuN100	31	1,60
ReN100	24	1,70
RuAc170	31	2,11
ReAc170	20	2,54
RuAc400	17	2,22
ReAc400	14	2,32

Les spectres sont tous similaires, ils présentent deux pics situés vers 777,9-778,5eV et 792,1-792,7eV correspondant respectivement aux photopics  $\text{Co}^{\circ}2p_{3/2}$  et  $\text{Co}^{\circ}2p_{1/2}$  du cobalt métallique [33, 34]. Les autres pics principaux accompagnés de leur satellite, situés vers 782,3-782,6eV ( $\text{Co}^{\text{II}}2p_{3/2}$ ) et vers 797,8-798,4eV ( $\text{Co}^{\text{II}}2p_{1/2}$ ) constituent le signal des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  non réduites [16-21]. Dans le cas des catalyseurs RuN400 et ReN400, les photopics caractérisant l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  sont faibles, signifiant une réduction plus grande.



*Figure IV-18 : Spectres SPX des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt (a) et ex-acétate de cobalt (b) après réduction semi « in situ » (400°C, 5h00).*

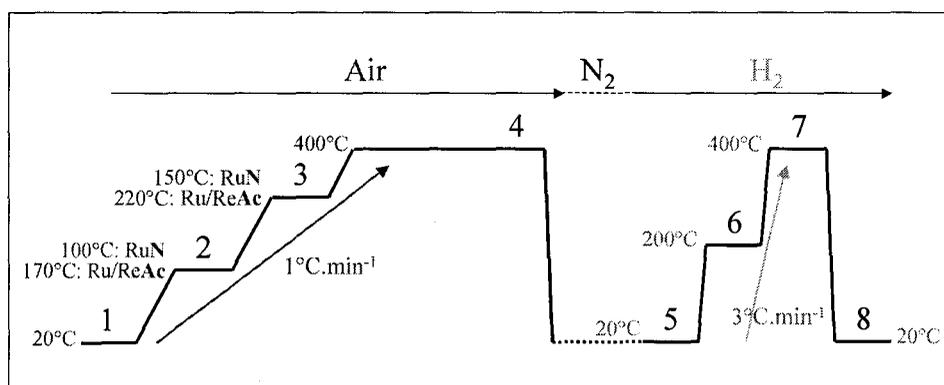
Il existe aussi une corrélation significative entre le taux de réduction et la dispersion de la phase oxyde. Plus le rapport  $I_{Co}/I_{Si}$  est faible, signifiant une faible dispersion, plus le taux de réduction est important. Seul le catalyseur RuN100, bien qu'ayant une dispersion superficielle supérieure à son homologue ReN100 présente une dispersion supérieure avec un taux de réduction supérieur.

Afin de comprendre l'action des promoteurs lors de la réduction qui se réalise en deux étapes [26, 37, 35, 39] :  $Co_3O_4 \rightarrow CoO$  et  $CoO \rightarrow Co^{\circ}$ , toute la procédure de fabrication d'un

catalyseur a été suivie de façon « in situ » par spectroscopie d'absorption des rayons X (S.A.X.)

### E3- Rôle du promoteur dans la formation des espèces $\text{Co}^0$ par S.A.X

L'évolution des espèces cobalt a donc été suivie par spectroscopie d'absorption des rayons X au synchrotron de Grenoble (E.S.R.F.), depuis leur état séché jusqu'à leur état réduit. L'étude proposée est composée de l'analyse de trois échantillons, un premier de référence qui sera le catalyseur RuN (à base de nitrate de cobalt dopé en nitrate de ruthénium nitrosyle) et deux autres RuAc et ReAc (à base d'acétate de cobalt promu respectivement en nitrate de ruthénium nitrosyle et d'acide perrenique). Ces deux derniers ont été choisis car ils sont difficilement réductibles d'après les analyses précédentes.



*Figure IV-19 : Profils des températures et de la nature des gaz lors de la mesure « in situ » de la calcination puis de la réduction de catalyseurs bimétalliques FT. Les températures d'endo- ou exo-therme correspondent à la décomposition du précurseur de cobalt. Les chiffres présents (1-8) sur chaque palier correspondent aux spectres obtenus après acquisitions.*

Le catalyseur, après l'étape de séchage, est introduit sous forme de poudre dont les grains ont une taille située entre 50 et 200 $\mu\text{m}$  dans le lit catalytique de la cellule dédiée à cette expérience [chapitre II]. Les débits gazeux sont contrôlés automatiquement ainsi que la montée en température dans la cellule. Le profil de température, ainsi que les gaz utilisés, sont représentés sur le schéma de la figure IV-19.

La montée en température lors du suivi de l'étape de calcination est de 1 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  jusqu'à 400 $^{\circ}\text{C}$  sous un débit d'air de 20 $\text{ml}.\text{min}^{-1}$ . A chaque palier prédéfini, la température est stabilisée le temps de faire les acquisitions spectrales. Pour le catalyseur à base de nitrate de cobalt les mesures ont été effectuées à 100 et 150 $^{\circ}\text{C}$  et pour les catalyseurs à base d'acétate de

cobalt à 170 et 220°C. Le palier à 400°C sous air dure 5h00. Après la descente à température ambiante, la purge sous N<sub>2</sub> est de 30 minutes.

L'hydrogène est ensuite introduit à 20ml.min<sup>-1</sup>. Les acquisitions spectrales s'effectuent à 20°C, 200°C, 400°C et après la descente à température ambiante (20°C). Le palier à 400°C sous hydrogène ne dure que le temps des deux acquisitions (45 min).

### E3a- Cas du catalyseur RuN

La figure IV-20 représente les évolutions du cobalt du catalyseur RuN suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X lors des différents traitements thermiques sous air puis sous hydrogène. L'étude conjointe des spectres XANES et des modules de la transformée de Fourier des signaux EXAFS (dénommés EXAFS dans la suite du commentaire) renseignent sur le devenir du cobalt lors de la préparation du catalyseur RuN.

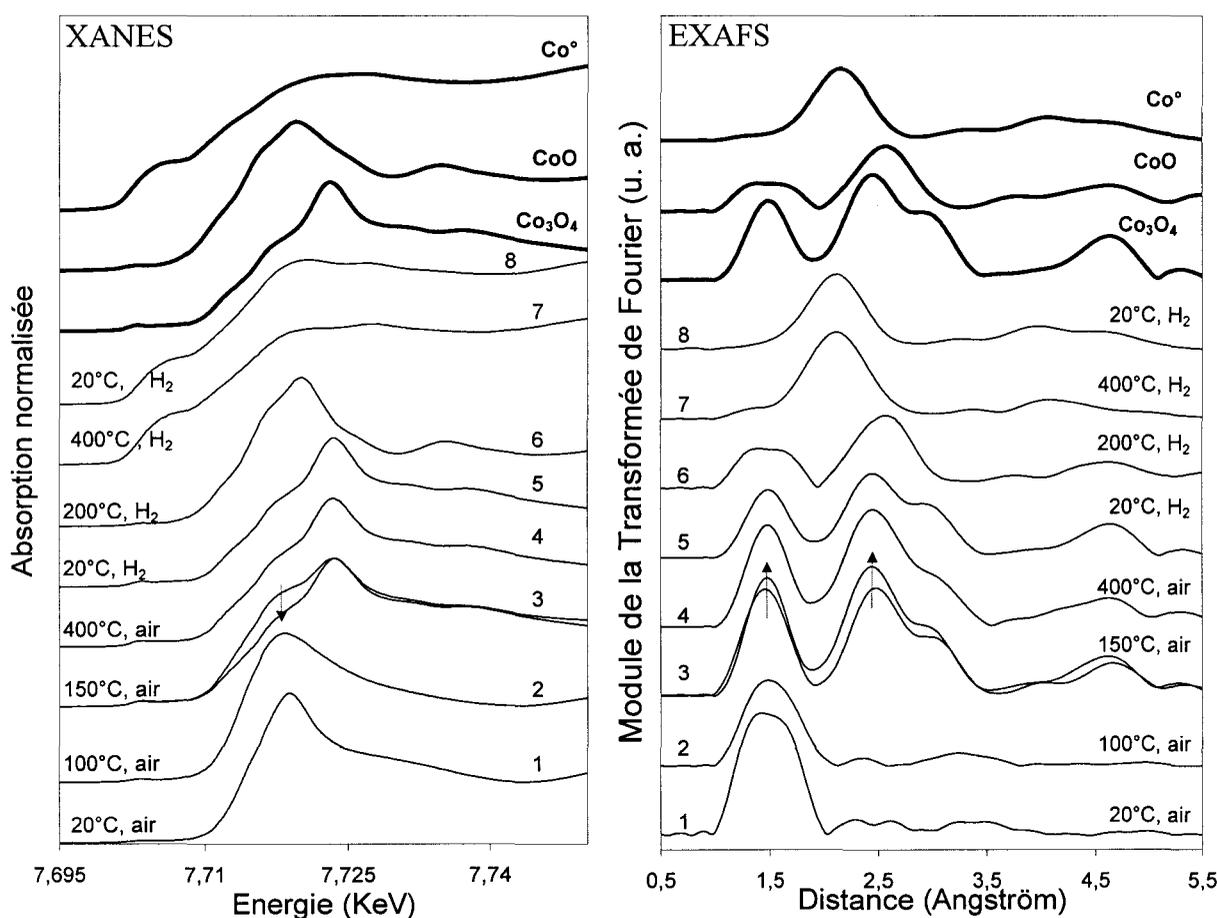


Figure IV-20 : Spectres XANES et modules de la transformée de Fourier (des signaux EXAFS) relatant les évolutions de l'espèce cobalt du catalyseur RuN au cours de la calcination et de la réduction (spectres 1 à 8). En gras, les références Co<sup>0</sup>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CoO.

A température ambiante (20°C), les courbes 1 (XANES et EXAFS) caractérisent le précurseur nitrate de cobalt à la surface de la silice.

A 100°C (courbes 2) le spectre XANES montre un déplacement du maximum du seuil d'absorption vers des énergies plus faibles. Le signal donné pour l'EXAFS évolue aussi. Ces changements peuvent être attribués à une déshydratation partielle du précurseur de cobalt. Le cobalt sous sa forme  $\text{Co}^{\text{II}}$  commence à perdre les molécules d'eau qui l'entourent.

Pendant le palier à 150°C (maximum d'endotherme de décomposition du nitrate de cobalt), les courbes 3 évoluent de façon continue et significative aussi bien en XANES qu'en EXAFS. Cela signifie que d'une acquisition à l'autre le système évolue rapidement à cette température. Les données EXAFS montrent que le cobalt, qui se déshydratait à 100°C, tend vers une structure  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le module de la transformée de Fourier de la troisième acquisition à ce palier de 150°C se rapproche de celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sur les données XANES, le seuil d'absorption attribuable au nitrate de cobalt en cours de déshydratation diminue sa contribution au signal final au profit du seuil d'absorption du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A 400°C, le signal EXAFS (4) est identique à celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Les données XANES vont dans le même sens et la similarité avec la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est aussi remarquable.

Après la descente à température ambiante et purge sous  $\text{N}_2$ , survient l'étape de réduction. A 20°C, sous débit de  $\text{H}_2$ , les observations (courbes 5) restent les mêmes que les précédentes, le système n'évolue pas sous simple passage sous  $\text{H}_2$ . L'étape de réduction commence à devenir significative lors des acquisitions à 200°C (courbes 6). En effet les données EXAFS et XANES (6) sont semblables à la référence  $\text{CoO}$ . A 400°C, le cobalt se trouve réduit sous forme  $\text{Co}^0$ , ce qui est confirmé par un retour à température ambiante par les courbes 7 et 8.

La décomposition suivie de la réduction du catalyseur RuN passe par des étapes déjà décrites dans la littérature [36, 37]. Le cobalt déposé sous forme de précurseur nitrate de cobalt se transforme en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puis activé en  $\text{Co}^0$  en passant par l'intermédiaire  $\text{CoO}$ . Aucune autre phase n'est détectée en fin de réduction.

### E3b- Cas du catalyseur RuAc

La figure IV-21 représente les évolutions du cobalt du catalyseur RuAc suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X lors des différents traitements thermiques sous air puis sous hydrogène. L'étude conjointe des spectres XANES et des modules de la transformée

de Fourier des signaux EXAFS (dénommés EXAFS dans la suite du commentaire) renseignent sur le devenir du cobalt lors de la préparation du catalyseur RuAc

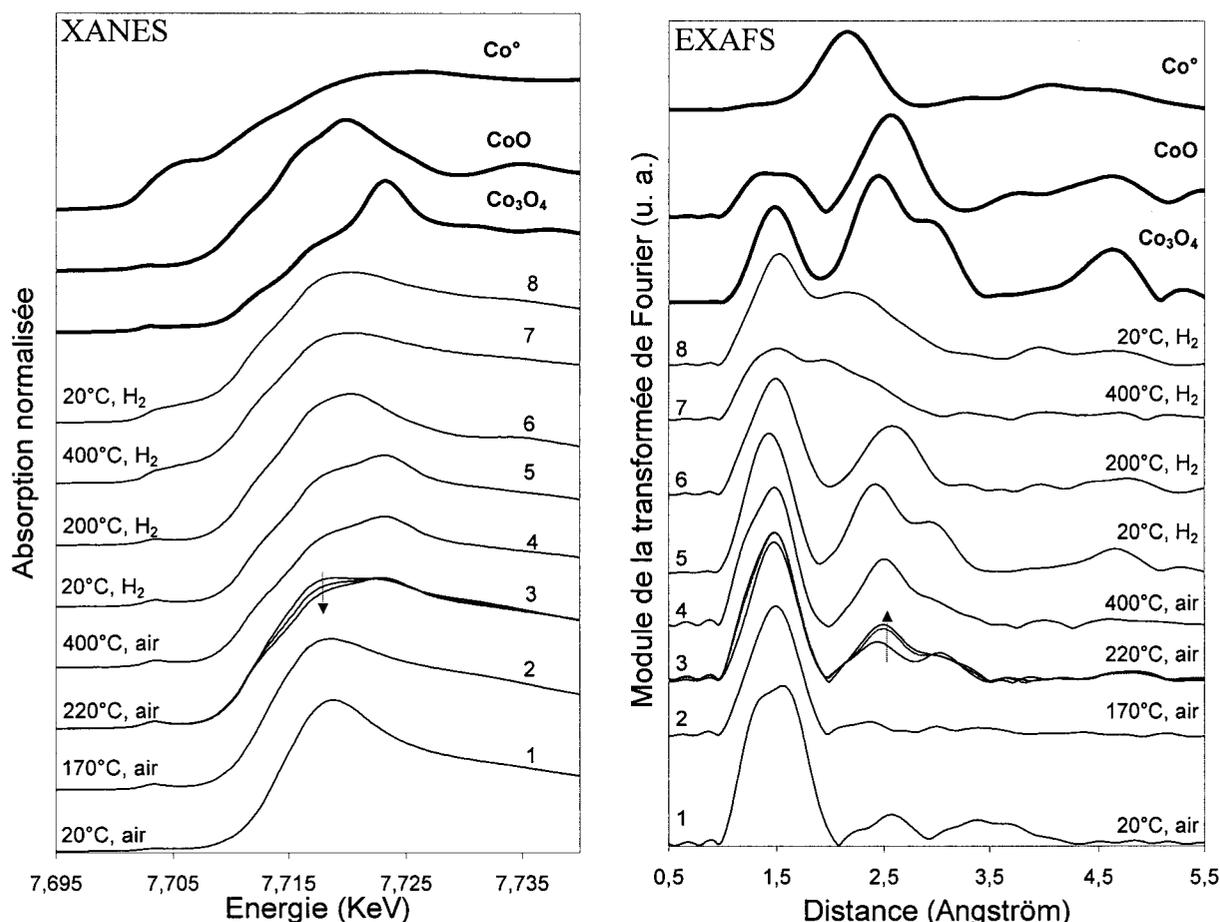


Figure IV-21 : Spectres XANES et modules de la transformée de Fourier (des signaux EXAFS) relatant les évolutions de l'espèce cobalt du catalyseur RuAc au cours de la calcination et de la réduction (spectres 1 à 8). En gras, les références Co<sup>0</sup>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CoO

A température ambiante les spectres (1) EXAFS et XANES caractérisent le précurseur acétate de cobalt déposé et séché à la surface de la silice. Le cobalt est alors sous une forme Co<sup>II</sup> en géométrie octaédrique.

Les spectres XANES et EXAFS (2), caractérisant le cobalt à une température de 170°C ne correspond pas aux références indiquées. Cela peut être significatif d'une déshydratation partielle ou totale du cobalt, ce qui peut entraîner une distorsion ou un changement de la sphère de coordination.

Les spectres XANES (3) réalisés consécutivement à 220°C montrent une évolution du cobalt précédemment déshydraté. En effet la fraction de l'espèce hydratée de cobalt contribuant au seuil d'absorption à 7,718keV diminue au profit d'une espèce cobalt oxyde ayant un seuil d'absorption à 7,722keV. Le spectre XANES de cette espèce oxyde correspond

à la référence XANES du  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Cette hypothèse semble être en accord avec les données EXAFS (spectres 3), où deux sphères de coordination vers 2,5Å et 3Å semblent se former. D'après les références, il s'agit des sphères de coordination Co-Co de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Néanmoins, la contribution du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'enveloppe spectrale XANES ne semble pas être majoritaire, de plus le pic large EXAFS (1Å-2Å) représentant la première sphère de coordination Co-O est très important et ne montre donc pas une transformation totale en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

A 400°C sous air, le signal EXAFS (4) présente quelques similitudes avec celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le spectre XANES (4) reste identique au précédent et caractérise un mélange de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et une autre phase qui peut être du silicate de cobalt à cette température. Le premier pic alors observé en EXAFS vers 1Å-2Å correspondrait alors à la sphère de coordination Co-O du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais aussi à une espèce silicate.

A l'issue de l'étape de calcination, le catalyseur semble présenter le cobalt sous deux formes :  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et silicate de cobalt. Après la purge sous  $\text{N}_2$ , la réduction est lancée.

A 20°C, sous débit de  $\text{H}_2$ , les observations (spectres XANES 5) restent les mêmes que les précédentes, le système n'évolue pas sous simple passage sous  $\text{H}_2$ . Le spectre EXAFS semble mieux défini, sûrement du fait d'un coefficient d'agitation thermique (facteur de Debye-Weller) moins important à température ambiante [38].

A 200°C sous  $\text{H}_2$ , le spectre XANES (6) présente un large seuil d'absorption qui doit caractériser le cobalt sous plusieurs formes. Le module EXAFS de la transformée de Fourier (6) présente deux larges pics à 1Å-2Å et 2Å-3Å. Le second pic, d'après les références, peut être attribué à la sphère de coordination Co-Co de l'espèce CoO. Le premier pic doit correspondre alors à la première sphère de coordination Co-O de l'espèce CoO mais aussi, vu son importance, à la sphère de coordination Co-O de l'espèce silicate de cobalt précédemment identifiée.

A 400°C, le spectre XANES (7) est complexe, il présente un léger pré-seuil caractéristique de l'espèce  $\text{Co}^\circ$  mais n'est pas totalement similaire au spectre de référence du  $\text{Co}^\circ$ . Le spectre EXAFS (7) présente un large pic (1-3,2Å) difficilement interprétable. Le retour à température ambiante (courbe 8) présente un spectre EXAFS mieux résolu probablement du fait d'une agitation thermique moindre et permet de diagnostiquer deux pics contributifs. Le premier pic, 1-2Å, peut être attribuable à une coordination Co-O probablement d'une espèce silicate de cobalt qui ne s'est pas réduite. L'autre pic vers 2,1-2,3Å est attribuable d'après les références à une sphère de coordination Co-Co de l'espèce  $\text{Co}^\circ$ .

Il apparaît que la décomposition suivie de la réduction du catalyseur RuAc séché aboutit à la formation de cobalt réduit  $\text{Co}^0$  mais aussi d'une phase de cobalt non réduite qui doit être du silicate de cobalt.

### E3c- Cas du catalyseur ReAc

La figure IV-22 représente les évolutions du cobalt du catalyseur ReAc suivies par spectroscopie d'absorption des rayons X lors des différents traitements thermiques sous air puis hydrogène.

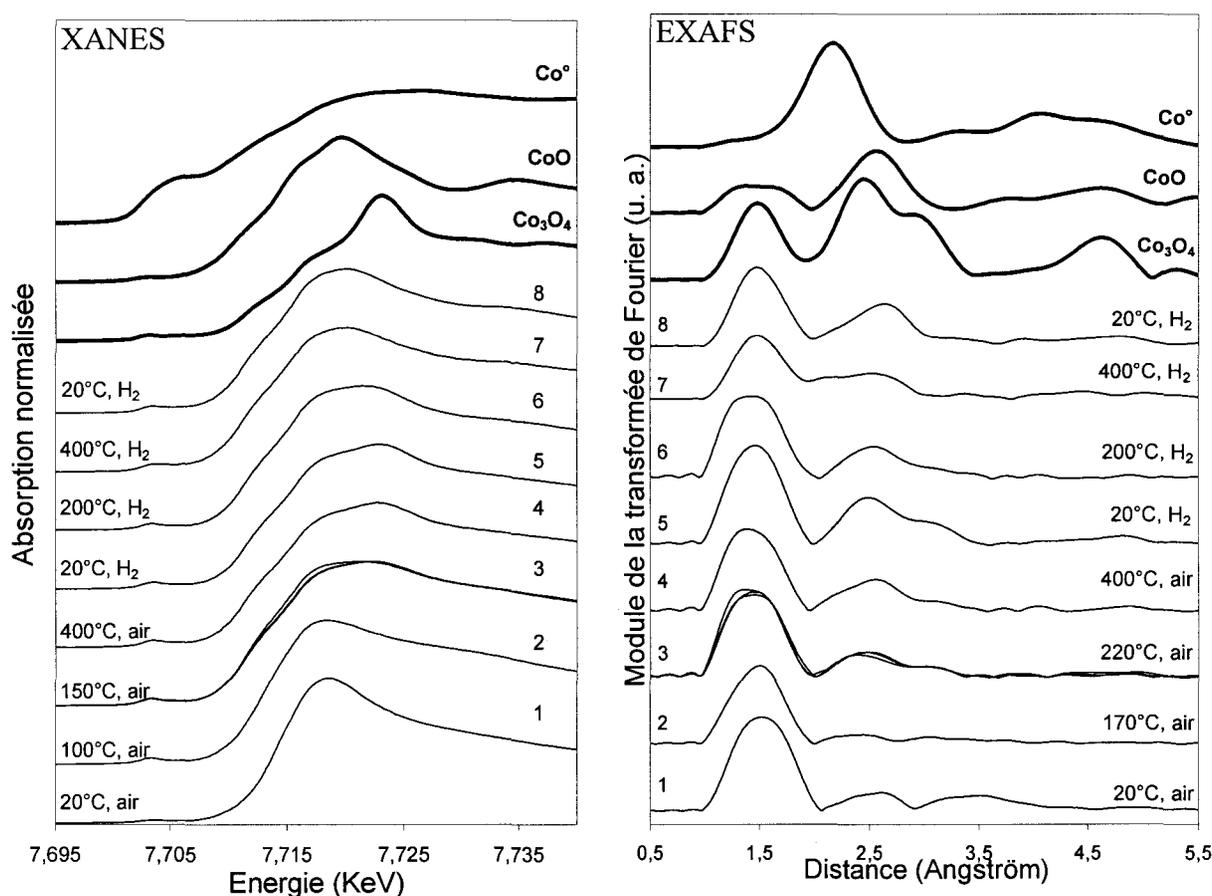


Figure IV-22 : Spectres XANES et modules de la transformée de Fourier (des signaux EXAFS) relatant les évolutions de l'espèce cobalt du catalyseur ReAc au cours de la calcination et de la réduction (spectres 1 à 8).  
En gras, les références  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoO}$

L'étude des spectres XANES et des modules de la transformée de Fourier du catalyseur ReAc présente quelques différences avec celle du catalyseur RuAc [figure IV-21]. Il y a formation de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'issue de la calcination ainsi qu'une phase silicate de cobalt.

La principale différence avec le catalyseur RuAc intervient au niveau de l'étape de réduction. En effet le spectre EXAFS (6) présente un large pic situé entre 1-2Å et un

deuxième entre 2-3,5Å. Après montée à 400°C sous H<sub>2</sub> et retour à température ambiante les modules de la transformée de Fourier (7) et (8) présentent deux pics larges entre 1-2Å et 2-3Å codant pour une espèce CoO et silicate de cobalt. La phase Co<sup>0</sup>, alors qu'elle avait été identifiée dans le cas du RuAc, n'est pas observée.

L'étude conjointe des catalyseurs RuAc et ReAc montre qu'après les mêmes temps de calcination et de réduction, la phase de cobalt finale n'est pas la même : « Co<sup>0</sup> + silicate de cobalt » pour RuAc et « CoO + silicate de cobalt » pour ReAc.

A ce stade de l'étude il serait intéressant de savoir si le nombre de sites actifs générés à l'issue de l'étape de réduction, qui dans les conditions de test catalytique dure 5h00, sera différent d'un catalyseur promu au ruthénium d'un autre promu au rhénium.

#### E4- Etude des particules métalliques formées

##### E4a- Calcul des tailles des particules métalliques

Pour les catalyseurs que ne présentent pas de phases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> détectables en DRX, mais possédant des particules métalliques suffisamment petites pour présenter un caractère superparamagnétique [chapitre II], le diamètre moyen peut être estimé à partir de l'équation de Langevin [Chapitre II] en analysant le comportement de l'aimantation de la particule dans un champ magnétique variable [figure IV-23].

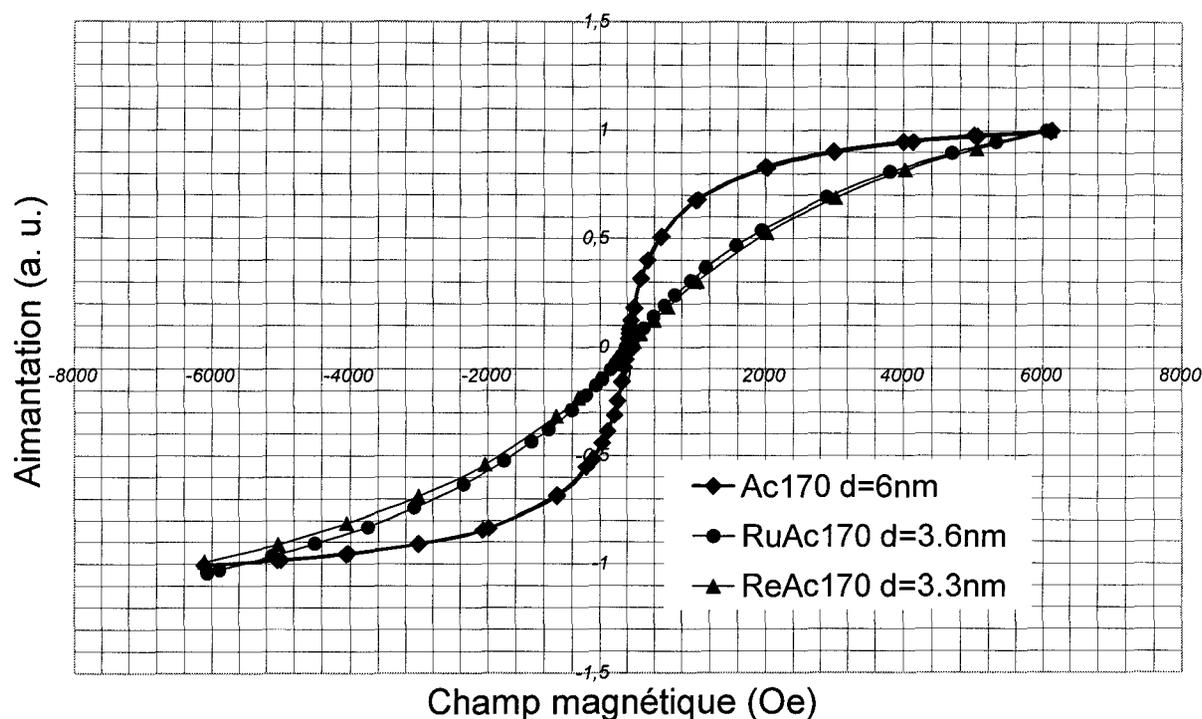


Figure IV-23 : Suivi de l'aimantation des particules de cobalt métallique superparamagnétiques pour les catalyseurs Ac170, RuAc170 et ReAc170

La taille des particules métalliques a été estimée à partir des valeurs obtenues lors de la mesure des particules oxydes par l'équation de Scherrer [chapitre II] à partir des diffractogrammes DRX [figure IV-9] selon la relation empirique [39, 40] :

$$\varnothing_{\text{Co}^0} = 0,75 * \varnothing_{\text{Co}_3\text{O}_4}$$

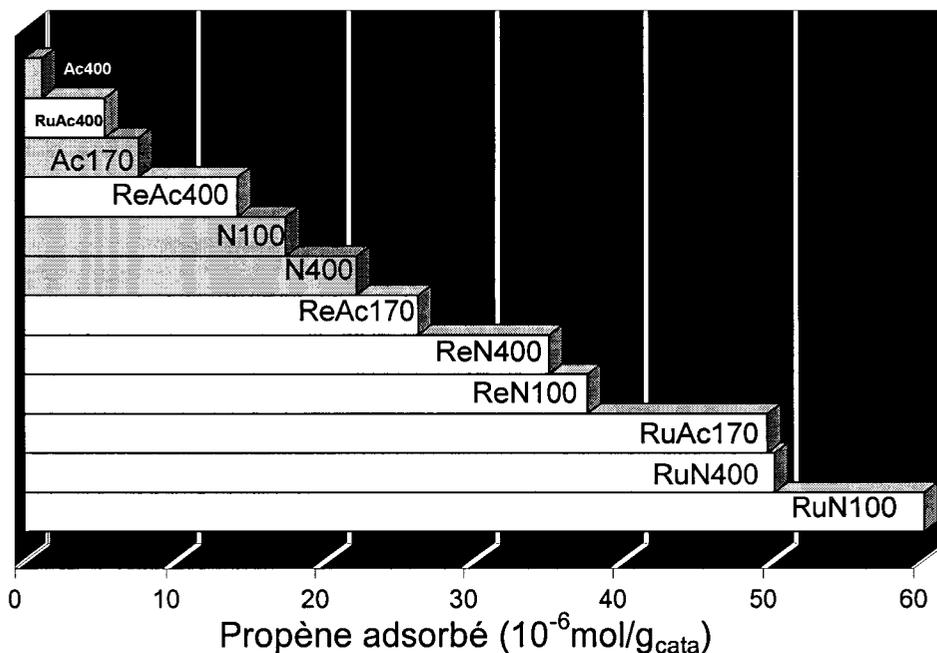
Les données concernant les tailles moyennes des particules métalliques sont réunies dans le tableau IV-5

*Tableau IV-5 : tailles moyennes calculées des particules métalliques des catalyseurs Bimétalliques ainsi que des monométalliques N400 et Ac170*

Catalyseurs	N400	ReN400	RuN400	ReN100	RuN100	Ac170	RuAc170	ReAc170
Tailles moyennes des particules métalliques (nm)	15	9,8	9,1	>7,1	>7,1	6	3,6	3,3

#### E4b- Dosage des sites actifs métalliques par chimisorption du propène

Le nombre de sites actifs des catalyseurs bimétalliques a été quantifié par chimisorption du propène [chapitre II]. Les résultats sont présentés sur la figure IV-24. Les résultats obtenus pour les catalyseurs monométalliques y ont été rajoutés pour suivre les évolutions engendrées par l'ajout des promoteurs.



*Figure IV-24 : Quantité relative des sites actifs métalliques représentée par la quantité de propène adsorbé après l'étape de réduction pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques*

D'après les quantités de propène adsorbées, les catalyseurs bimétalliques présentent, à deux exceptions près, plus de sites actifs métalliques que leurs homologues monométalliques. D'autre part il est remarquable que ce sont les catalyseurs à base de ruthénium qui présentent la plus grande concentration relative de site métallique.

En effet, le catalyseur RuAc400 présente légèrement plus de sites actifs que son homologue monométallique Ac400 mais légèrement moins que Ac170. Ceci s'explique par une forte température de calcination qui favorise la formation de silicate de cobalt [chapitre III] et permet une forte sublimation du promoteur de ruthénium [tableau IV-4]. Ayant le plus de phase de cobalt silicatée et une très faible promotion par Ru, il paraît normal que RuAc400 soit le catalyseur présentant le moins de sites actifs de tous les catalyseurs bimétalliques.

Le catalyseur ReAc400 bien que présentant une forte quantité de cobalt silicaté possède plus de sites actifs que RuAc400, sans doute du fait qu'une quantité de promoteur (Re) plus importante soit présente après calcination [tableau IV-4]. Néanmoins le nombre de sites révélés est inférieur à celui des catalyseurs monométalliques ex-nitrate (N100 et N400).

Le catalyseur ReAc170 développe davantage de sites que les monométalliques ex-nitrate de cobalt, il est décomposé sous calcination douce, favorisant la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aux dépens du silicate de cobalt et est dopé avec du rhénium qui persiste après calcination.

Les catalyseurs ReN100 et ReN400 présentent à peu près la même quantité de sites métalliques. L'effet de promotion par le rhénium fait augmenter la quantité de propène adsorbé (= nombre de sites) de  $17,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$  (N100) et  $22,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$  (N400) à  $37,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$  (ReN100) et  $35,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$  (ReN100).

Le cas du catalyseur RuAc170 est spectaculaire, l'effet de promotion couplé à la basse température de calcination fait grimper la quantité de propène adsorbée de  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$  pour le catalyseur Ac170 non promu à  $49,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$ . Cette quantité de propène adsorbé est voisine de celle du catalyseur RuN400 qui est de  $50,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$ .

Le catalyseur RuN100 reste néanmoins celui qui produit le plus de sites actifs. Ceci s'explique par une décomposition quasi totale après calcination à  $100^\circ\text{C}$  sans silicate de cobalt identifiable mais des particules résultantes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  assez dispersées et un promoteur Ru qui s'est peu sublimé. Au final ce catalyseur adsorbe une quantité de propène quatre fois plus importante ( $60 \cdot 10^{-6} \text{ mol.gr}^{-1}$ ) que son homologue monométallique N100.

L'augmentation du nombre de moles de propène adsorbé grâce au phénomène de promotion par Ru et Re couplée à une calcination douce est significative, mettant en avant une quantité d'atomes  $\text{Co}^\circ$  plus importante pour convertir le gaz de synthèse en

hydrocarbures. Dans la suite de ce chapitre, la réactivité des catalyseurs bimétalliques est mesurée à pression atmosphérique à 190°C dans un rapport CO/H<sub>2</sub>=1/2.

### **F- Performances des catalyseurs Ru/Re+Co/SiO<sub>2</sub> en catalyse Fischer-Tropsch :**

Les catalyseurs bimétalliques ont été testés dans le bâti de tests catalytiques à pression atmosphérique dans les mêmes conditions que les catalyseurs monométalliques. La vitesse de réaction et la sélectivité des produits de réaction sont données après 24h00 de réaction. Tout comme les catalyseurs monométalliques, l'état quasi-stationnaire est atteint après une dizaine d'heures. La conversion maximale enregistrée est de 14%, étant donnée cette valeur, l'estimation du coefficient de probabilité de croissance des hydrocarbures «  $\alpha$  » reste valable [chapitre I]. L'ensemble des données catalytiques est fourni dans le tableau IV-6.

*Tableau IV-6 : Performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques*

Catalyseur	Conversion (%)	Vitesse de réaction [CO <sub>cons</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )/Co(mol)]*10 <sup>-4</sup> soit (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5+</sub> (%)	$\alpha$
RuAc400	2	1,0	26	36	0,65
ReAc400	4	2,3	33	39	0,64
ReAc170	3	1,6	38	46	0,66
RuAc170	7	4,0	18	56	0,73
RuN100	14	8,6	15	62	0,75
ReN400	8	4,1	12	69	0,77
ReN100	12	6,8	11	71	0,80
RuN400	12	6,1	15	72	0,82

Les conversions entre les catalyseurs n'étant pas les mêmes, il n'est pas possible de comparer leurs sélectivité. Néanmoins les résultats du tableau IV-6 montrent que les catalyseurs bi-métalliques ex-nitrate de cobalt sont ceux qui convertissent le plus le CO et qui présentent une sélectivité en C<sub>5+</sub> la plus forte (62 à 72%). Pour les catalyseurs ex-acétate de cobalt qui convertissent moins bien le CO avec une faible sélectivité en C<sub>5+</sub> (36 à 46%), le cas du catalyseur RuAc170 est remarquable. En effet il convertit le CO moyennement (7%) avec une sélectivité en C<sub>5+</sub> intermédiaire (56%)

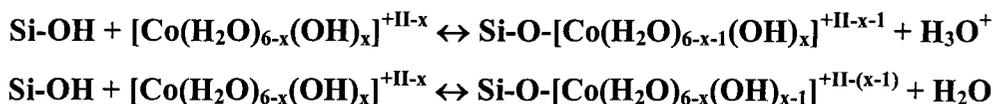
### **G- Discussion**

#### **G1- L'imprégnation et séchage des catalyseurs bimétalliques**

Le précurseur du métal (Co<sup>0</sup>) est un cation (Co<sup>II</sup>) hydraté et flanqué de contre-ions. Le précurseur de cobalt, lorsqu'il est en solution peut s'hydrolyser plus ou moins [41] selon la réaction :



Une fois hydrolysé, le complexe pourra s'adsorber à la surface de la silice hydroxylée selon deux voies théoriques [41, 42] :



D'après ces équations la dispersion du cobalt sur la silice devrait être parfaite : 1 atome de silice pour 1 atome de cobalt. Mais ce n'est pas le cas, il ne faut pas oublier que la solution forme des « gouttes » au niveau de la surface de la silice où les proportions de cations et d'anions ainsi que le pH varie rapidement avec la distance à la surface. Il est donc possible, sous influence du pH, que des réactions parasites de précipitations, entre deux complexes cationiques partiellement deshydratés, aient lieu simultanément avec l'adsorption du complexe de précurseur à la surface [41].

Il a été mis en évidence que l'addition de solutions commerciales contenant les promoteurs Ru ou Re dans la solution d'imprégnation diminuait de façon significative le pH de celle-ci [tableau IV-1] influençant ainsi la répartition du précurseur de cobalt en surface de la silice. En effet les mesures UV-Visibles [figures IV-1 et IV-2] ne montrent ni de variations significatives de la géométrie ni de changements de degré d'oxydation du cobalt lors de son passage de la solution d'imprégnation à la surface de la silice et ce quelque soit le précurseur de cobalt et le promoteur ajouté. Cette observation est confirmée par les analyses XPS [figure IV-3] qui caractérisent le cobalt séché à la surface de la silice sous un degré d'oxydation +II. Néanmoins la mesure du ratio  $I_{\text{Si}}/I_{\text{Co}}$  représentant un état de la dispersion du cobalt en surface du catalyseur, corrélée avec la mesure du pH de la solution d'imprégnation [figure IV-4] montre que plus celui-ci est basique, plus le ratio augmente signifiant que le précurseur de cobalt est plus dispersé à la surface de la silice. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres travaux [22, 43]. Il a été montré que le pH de la solution d'imprégnation influence l'interaction entre les ions cobalt et silice. Pour la silice le point de charge nulle est définie pour un pH compris entre 2 et 3,5. En dessous de cette valeur, la surface de la silice est chargée positivement, ce qui entraîne une répulsion électrostatique des ions cobalt chargés positivement. Le cas contraire se produit quand l'imprégnation se produit avec un pH supérieur au point de charge nulle. Par conséquent, en dessous du point de charge nulle, le support silicique ne favorise pas la dispersion du cobalt +II. Au dessus de ce point de charge nulle, les interactions électrostatiques cobalt-silice étant favorisées, le cobalt se trouve plus dispersé.

## G2- Les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt à l'état oxydé

Conformément aux résultats obtenus dans le chapitre III, les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt sont calcinés de façon « standard » à 400°C mais aussi à 100°C afin de minimiser le phénomène de frittage et d'obtenir des particules d'oxydes les plus petites possibles.

Les analyses élémentaires [tableau IV- 1, IV-2 et IV-4] indiquent une diminution, après l'étape de calcination, du taux de ruthénium présent dans le catalyseur. Plus la température de calcination est forte, plus le taux de ruthénium résiduel est faible. Ceci met en évidence l'effet de sublimation des sous-oxydes de ruthénium ( $\text{RuO}_x$ ) à basse température sous atmosphère oxydante. Gonzales et al. [5, 6] ont montré que pour des catalyseurs  $\text{Ru/SiO}_2$  le ruthénium sous forme de sous-oxyde pouvait se sublimer dès 150°C. Plus la température de calcination est élevée, plus la perte de ruthénium est importante [tableau IV-2 et IV-4]. Le taux de rhénium ne subit pas de variation très significative en fonction de la température de calcination.

L'étude par spectroscopie UV-Visible [figure IV-8] des catalyseurs bimétalliques oxydés ex-nitrate de cobalt permet de mettre en évidence qu'après calcination le cobalt issu du nitrate de cobalt s'est transformé en majorité en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [24].

Néanmoins les études de surfaces par XPS [figure IV-6] pour les catalyseurs RuN100 et ReN100 décomposés à 100°C pendant 100h00, permettent la détection de cobalt +II superficiels. Les analyses de ces mêmes catalyseurs par spectroscopie d'absorption des rayons X [figure IV-8] prouvent une décomposition incomplète de ces derniers. Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du catalyseur ReN100 met en évidence la présence d'une sphère de coordination du cobalt analogue à celle du précurseur, mais pas dans le cas de RuN100. Cette observation est confirmée par l'étude au seuil du cobalt [figure IV-8]. En effet les spectres XANES montrent une contribution du cobalt sous sa forme de précurseur. Cette contribution semble toutefois minoritaire dans le cas du catalyseur RuN100.

Contrairement au catalyseur monométallique N100, la décomposition des catalyseurs RuN100 et ReN100, bien que non totale est assez avancée. Ceci permet d'avoir une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en quantité suffisante pour permettre de calculer la taille des particules oxydes grâce aux mesures de diffraction des rayons X [figure IV-9, tableau IV-3]. La taille obtenue est inférieure à 10nm. De plus il est intéressant de noter que si l'emploi de promoteur permet d'avoir une décomposition plus grande après calcination « douce », il permet aussi la synthèse de plus petite particules d'oxyde après calcination à 400°C. Les tailles de particules obtenues

sont de 12-13Å pour les catalyseurs RuN400 et ReN400 contre 20Å pour le catalyseur monométallique N400. Soit un classement par taille décroissante :

**N400>ReN400, RuN400>RuN100, ReN100**

Il a déjà été mentionné dans la littérature [7, 44], que le rhénium, utilisé en temps que promoteur, augmenterait la dispersion du cobalt en évitant l'agglomération des particules d'oxyde de cobalt en formation durant l'étape de calcination.

Certains travaux [8, 45] réalisés sur des catalyseurs à base de cobalt promu en ruthénium montrent une forte augmentation du nombre de sites actifs sur les particules réduites, signifiant alors une meilleure dispersion du cobalt grâce à la présence de ruthénium. Néanmoins Iglesia et al. [8] se refusent à interpréter un tel rôle du ruthénium. Selon eux, l'ajout de ruthénium, favorisant juste la réduction des petites particules les plus dispersées, ne modifierait pas la dispersion du cobalt. Cette constatation de l'augmentation de la dispersion au niveau de la phase oxyde est assez importante. En effet elle semble confirmer que plus le ruthénium est en quantité dans le catalyseur plus la dispersion de l'oxyde de cobalt est importante.

Il peut être suggéré d'après les résultats de l'étude que les particules de ruthénium auraient un comportement analogue au rhénium sur la dispersion du cobalt oxydé et probablement serviraient de site de départ à la germination-croissance des particules oxydes de cobalt.

### **G3- Les catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt à l'état oxydé**

La température de calcination joue un rôle fondamental sur la décomposition du précurseur acétate de cobalt. A température de calcination de 400°C, les différentes techniques de caractérisations XPS, XANES-EXAFS et UV-Visible [figures IV-10, IV-11 et IV-13] mettent en évidence la présence de silicate de cobalt +II. Comme montrée dans le chapitre III, une calcination douce à 170°C minimise la formation de cobalt silicatée au profit de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , facilement réductible.

Néanmoins selon le promoteur utilisé (Re ou Ru), le taux de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  après calcination à 170°C est différent. En effet si les données UV-Visibles [figure IV-15] semblent toutes montrer un mélange d'espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans les catalyseurs ReAc170 et RuAc170, l'absorption des rayons X au seuil du cobalt indique une plus grande quantité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  formée dans le cas du catalyseur RuAc170 [XANES figure IV-11]. Cette différence entre les catalyseurs RuAc170 et ReAc170 semble provenir du promoteur utilisé. En effet l'étude

ATG-DSC [figure IV-14] de la décomposition du précurseur acétate de cobalt en contact des promoteurs indiquerait que le groupement acétate se décomposerait en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dès  $130^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$  dans le cas du catalyseur séché RuAc. A cette température le ruthénium sous sa forme oxyde peut se sublimer, néanmoins la perte de masse observée est supérieure à celle d'une perte totale du ruthénium, ce qui permet de poser l'hypothèse d'une décomposition de l'acétate de cobalt à plus faible température. En se décomposant à plus faible température de calcination, le précurseur de cobalt en interaction avec la surface de la silice aurait plus de prédisposition pour se transformer lentement en petites particules de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  au détriment d'une phase silicate de cobalt [22, Chapitre I].

Ceci permettrait donc d'expliquer pourquoi il se forme plus de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le cas du catalyseur RuAc170. L'action du promoteur Ru pendant la décomposition de l'acétate de cobalt couplée à la faible température de calcination favoriserait alors la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Une autre hypothèse peut être posée, il ne faut pas oublier que le promoteur nitrate de ruthénium nitrosyle « baigne » dans de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ . Dans leur travaux Coulter et Sault [46] ont étudié les effets du séchage et de la calcination sur les propriétés des catalyseurs à base de nitrate de cobalt. La nature du cobalt à la surface du support silicique serait déterminée par la concentration de gaz  $\text{NO}_x$  qui se dégagerait lors de la décomposition du nitrate de cobalt. Une concentration importante de  $\text{NO}_x$  oxyderait les espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  intermédiaires lors de la décomposition du précurseur pour former des particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Il peut alors être envisagé que dans le cas du catalyseur RuAc170, une faible température de calcination couplée à la présence d'ions  $\text{NO}_3^-$  de l'acide nitrique et du nitrate de ruthénium nitrosyle  $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$  avec  $x+y=3$  favoriseraient la décomposition du précurseur acétate de cobalt en phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  très dispersée puisque difficilement détectable en DRX [figure IV-12].

#### **G4- L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques à l'état réduit**

D'après la littérature [47, chapitre III], plus les particules d'oxyde de cobalt sont grosses, plus elles se réduisent facilement. C'est bien ce qui est observé par l'étude XPS [tableau IV-3 et figure IV-18] où une bonne corrélation entre la dispersion de la phase oxyde des catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt et le taux de réduction a été mise en évidence. L'ensemble des particules oxydes des catalyseurs bimétalliques sont de tailles inférieures [tableau IV-3] au catalyseur monométallique N400 et le taux de réduction calculé est effectivement inférieur.

L'ajout du promoteur Re ou Ru permet de diminuer la température d'apparition du  $\text{Co}^\circ$ , par rapport au catalyseur monométallique [figure IV-16]. Il est remarquable que c'est avec le ruthénium que la baisse de température est la plus significative. Le catalyseur RuN100 à une température d'apparition du  $\text{Co}^\circ$  inférieure de  $20^\circ\text{C}$  par rapport au catalyseur ReN100 qui avoisine le même degré de promotion [tableau IV-2]. Le cobalt métallique apparaît à  $250^\circ\text{C}$  pour le catalyseur ReN400 contre  $200^\circ\text{C}$  pour le RuN400 alors que son degré de promotion est deux fois inférieur [tableau IV-2].

Afin d'essayer de déterminer dans quelle étape de la réduction ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$  ou  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^\circ$ ) l'action du promoteur est la plus significative, trois catalyseurs RuN, RuAc et ReAc ont été étudiés par spectroscopie d'absorption atomique en condition « in situ » depuis leur état séché jusqu'à leur activation par réduction sous  $\text{H}_2$  pur [figures IV-19].

Dans le cas du catalyseur RuN, le nitrate de cobalt déposé se transforme en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puis est complètement réduit en  $\text{Co}^\circ$  quand la réduction s'arrête à  $400^\circ\text{C}$  [figure IV-20].

L'étude conjointe des catalyseurs RuAc et ReAc montre qu'après le même temps de réaction la phase de cobalt finale n'est pas la même : «  $\text{Co}^\circ + \text{silicate de cobalt}$  » pour RuAc et «  $\text{CoO} + \text{silicate de cobalt}$  » pour ReAc [figures IV-21 et IV-22]. Néanmoins les espèces  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et silicate de cobalt semblent être communes aux deux catalyseurs en début de réduction d'après les courbes (4) et (5). Il peut donc être envisagé que c'est au moment de la réduction qu'apparaissent les différences de comportement entre les catalyseurs RuAc et ReAc. En effet, l'étude des courbes (6), représentant le cobalt en réduction à  $200^\circ\text{C}$ , montre du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dans le cas de ReAc et du  $\text{CoO}$  pour RuAc, en plus du silicate de cobalt. L'apparition de la phase  $\text{CoO}$  semble intervenir à plus basse température dans le cas d'un promotion par le ruthénium. Le rhénium n'interviendrait qu'à température supérieure.

Ces conclusions semblent être en accord avec de très récents travaux. En effet Davis et al. [48, 49] ont montré par TPR que l'addition du ruthénium en tant que promoteur diminuerait la température de calcination de façon significative en agissant dès la réaction  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$ . Le rhénium favoriserait plutôt la réaction  $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^\circ$ . Selon ces auteurs, l'action du rhénium serait tardive par rapport au ruthénium car il se réduit à plus de  $350^\circ\text{C}$  et donc est inactif en dessous de cette température. Le rhénium ne pourrait aider le cobalt à se réduire par effet de spillover qu'au moment de la réduction où le cobalt est sous forme de  $\text{CoO}$ .

Le dosage des sites actifs met en évidence que le nombre de sites actifs révélés est supérieur dans la plupart des cas lorsque le promoteur est le ruthénium [figure IV-23].

La mise en relation du nombre relatif de site de cobalt métallique caractérisé par la chimisorption du propène avec les vitesses de réaction mesurées est assez concordante comme le montre la figure IV-24.

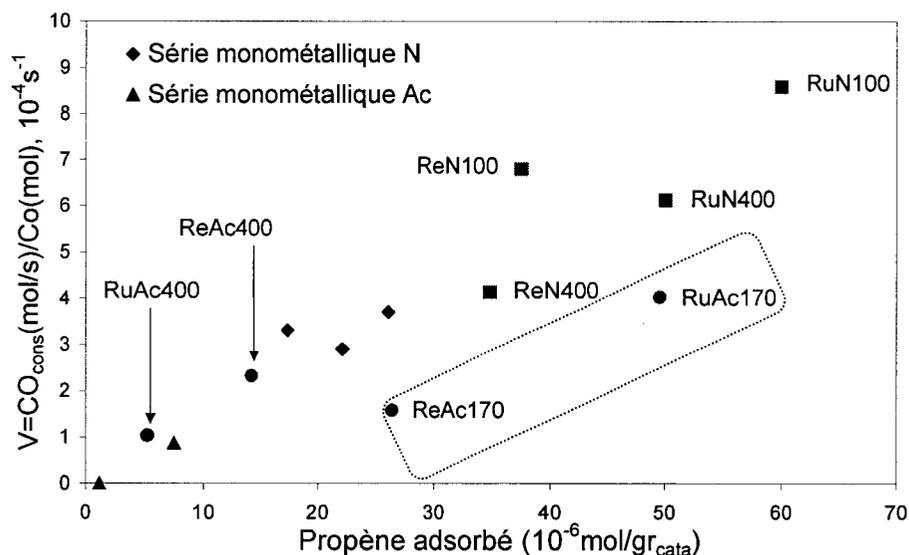


Figure IV-24 : Représentation de la vitesse de réaction FT en fonction de la quantité de propène chimisorbé pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques.

Cette relation entre vitesse de réaction et nombre de sites actifs semble linéaire et reste conforme avec les travaux d'Iglesia et al. [3, 7, 8]. Néanmoins le cas des catalyseurs ReAc170 et RuAc170 est remarquable. En effet la vitesse de réaction FT semble légèrement inférieure par rapport à la quantité de propène chimisorbé. Il est possible que les plus petites cristallites de  $\text{Co}^0$  s'oxydent immédiatement lors de la réaction FT avec le dégagement d'eau que produit la réaction [chapitre I, 50]. Ceci aurait donc pour effet de supprimer des sites actifs et donc de donner aux catalyseurs une activité moindre à l'état quasi-stationnaire.

## H- Conclusion

Dans le chapitre III précédent, il a été mis en évidence que la concentration de silicate de cobalt formé à la suite de la décomposition de l'acétate de cobalt pouvait être diminuée au profit de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par une calcination douce à  $170^\circ\text{C}$ . Par l'étude de catalyseurs monométalliques à base de nitrate de cobalt, il a été aussi montré qu'une calcination douce à  $100^\circ\text{C}$  engendrait la formation de petites particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus difficilement réductibles.

Dans ce chapitre, dans le but d'augmenter le taux de réduction du cobalt en interaction avec la silice et des petites particules oxydes plus difficilement réductibles, des promoteurs

sous forme de nitrate de ruthénium nitrosyle stabilisé dans l'acide nitrique et d'acide perrhenique ont été rajoutés à la solution d'imprégnation.

L'addition de ces solutions commerciales acides contenant les promoteurs a pour effet de minimiser la dispersion du cobalt à la surface de la silice après imprégnation et séchage.

Les études menées par ATG-DSC sur les catalyseurs bimétalliques ex-nitrate de cobalt ne montrent pas d'influence du promoteur (Ru ou Re) sur la décomposition du précurseur nitrate de cobalt. Les particules  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtenues après calcination sont très dispersées et de petites tailles 9,5-13,1nm. Le ruthénium se sublimant à basse température sous atmosphère oxydante, sa concentration dans le catalyseur diminue après calcination alors que celle du Re reste constante quelque soit la température de calcination.

Les résultats les plus significatifs sont observés pour les catalyseurs bimétalliques ex-acétate de cobalt.

En effet l'utilisation d'un promoteur tel que le rhénium en agissant principalement lors de l'étape de réduction augmente le nombre de sites actifs métalliques.

L'utilisation d'un promoteur comme le ruthénium stabilisé dans le l'acide nitrique influe sur le précurseur acétate de cobalt dès sa décomposition. En effet, il a été montré que le nitrate de ruthénium nitrosyle permettait au précurseur acétate de cobalt de décomposer des  $130^\circ\text{C}$ - $150^\circ\text{C}$ . Dans le cas d'une calcination douce à  $170^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  devient majoritaire au détriment de la phase silicate de cobalt et le ruthénium se sublime peu. Il s'en suit que la réduction promue par le Ru de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  provoque une « explosion » du nombre de sites actifs.

Il a été montré que le promoteur Ru diminuait la température d'apparition de l'espèce active  $\text{Co}^\circ$ .

Les mesures catalytiques effectuées à pression atmosphérique sur les catalyseurs bimétalliques montrent, dans leurs globalité, une amélioration des performances catalytiques par rapport aux catalyseurs monométalliques étudiés dans le chapitre précédent. Néanmoins la relation entre le nombre de sites actifs mesurés et l'activité catalytique calculée ne semble pas confirmée pour les catalyseurs présentant de très petites particules métalliques.

Il apparaît donc intéressant de comparer ces méthodes de préparations classiques, quoiqu'améliorées par l'étape de calcination douce, aux nouvelles méthodes de préparations des catalyseurs incluant l'utilisation de molécules organiques telles le sucre. De plus il s'avèrerait intéressant de savoir dans quelle limite l'obtention de particules métalliques extrêmement fines et bien dispersées est un gage de meilleure réactivité pour le catalyseur.

### Références bibliographiques du chapitre IV

- <sup>1</sup> M.A. Vannice (1975), *J. Catal.*, **35**, 449
- <sup>2</sup> R.C. Everson, E.T. Woodburn, A. Kirk (1978), *J. Catal.*, **53**, 186
- <sup>3</sup> E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, **137**, 212
- <sup>4</sup> M.E. Dry (2002), *Catal. Today*, **71**, 227-241
- <sup>5</sup> W.Zou, R.D. Gonzales (1992), *J. Catal.*, **133**, 202
- <sup>6</sup> T. Lopez, L. Herrera, R. Gomez, W. Zou, K. Robinson, R.D. Gonzales (1992), *J. Catal.*, **136**, 621
- <sup>7</sup> E. Iglésia (1997), *Appl. Catal. A*, **161**, 59
- <sup>8</sup> E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via (1993), *J. Catal.*, **143**, 345
- <sup>9</sup> C.H. Maulbin (1991), Eur. Patent: 453 674, *Exxon*
- <sup>10</sup> J.G. Goodwin (1989), US Patent: 4 801 573
- <sup>11</sup> A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt (1985), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 165
- <sup>12</sup> Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu (1995), *J. Phys. Chem.*, **95**, 310
- <sup>13</sup> M.G. Ferreira de Silva (1999), *Mater. Res. Bull.*, **34**, 2061
- <sup>14</sup> J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell (1968), *J. Am. Chem. Soc.*, **A**, 2821
- <sup>15</sup> Ressources internet : [webbook.nist.gov](http://webbook.nist.gov)
- <sup>16</sup> T.J. Chung, C.R. Bundle, D.W. Rice (1976), *Surf. Sci.*, **59**, 413
- <sup>17</sup> J.P. Bonnelle, J. Grimblot, A. D'huysser (1975), *J. Electron Spectrosc.*, **7**, 151
- <sup>18</sup> M. Oku, Y. Sato (1992), *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 37
- <sup>19</sup> J.-G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell (2000), *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 70
- <sup>20</sup> V. Jimenez, A. Fernandez, J. Espinos, A. Gonzales-Elipe (1995), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **71**, 61
- <sup>21</sup> D.G. Catsner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1989), *J. Phys. Chem.*, **94**, 3188
- <sup>22</sup> E. Van Steen, G.S. Sewel, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein (1995), *J. Catal.*, **162**, 220
- <sup>23</sup> P. Chaumette, C. Verdon, A. Kiennemann, S. Boujana (1992), *A.C.S. div. Petroleum chem.*, **37**, 833
- <sup>24</sup> T. Cseri, S. Bekassi, G. Kenessey, G. Liptay, F. Figueras (1996), *Thermochim Acta.*, **288**, 137
- <sup>25</sup> R.W.G. Wyckoff (1960) "*Crystal structures*", Edition Interscience
- <sup>26</sup> A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997) *J. Catal.*, **168**, 16
- <sup>27</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem B*, **105**, 9805
- <sup>28</sup> Fiches JCPDS n°43-1003 et n°42-1467
- <sup>29</sup> T. Narita, H. Miura, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez (1987) *J. Catal.*, **123**, 492
- <sup>30</sup> P. Blanchard (1995), *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1*
- <sup>31</sup> A. Khodakov, O. Ducreux, J. Lynch, P. Chaumette, (1999), *Revue de l'IFP*, **54**, 525
- <sup>32</sup> J. Lynch (2001), « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels », Ed. Technip
- <sup>33</sup> C.R. Bundle, T.J. Chuang, D.W. Rice (1976), *Surf. Sci.*, **60**, 286
- <sup>34</sup> A. Constant-Griboval, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, L. Leclercq (2004), *Appl. Catal. A: Gen.*, **35**, 260
- <sup>35</sup> P. Arnoldy and J.A. Moulijn (1985), *J. Catal.*, **99**, 342
- <sup>36</sup> B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann (1998), *Catal. Today*, **39**, 329
- <sup>37</sup> B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 145
- <sup>38</sup> « *Initiation à l'absorption des rayons X* » (2002), cours de Formation permanente CNRS
- <sup>39</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara and V. L. Zholobenko (2002), *J. Catal.*, **206**, 230
- <sup>40</sup> D. Shanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff and A. Holmen (1995), *J. Catal.*, **156**, 85
- <sup>41</sup> C. Marcilly et J.-P. Franck (1984), *Revue de l'IFP*, **39(3)**, 337
- <sup>42</sup> J.P. Jolivet « *De la solution à l'oxyde* », InterEditions/CNRS Editions
- <sup>43</sup> H. Ming, B.G. Baker (1995) *Appl. Catal.*, **123**, 23
- <sup>44</sup> S. Vada, A. Hoff, E. Adnanes, D. Schanke, A. Holmen (1995), *Top. Catal.*, **2**, 155
- <sup>45</sup> L.A. Bruce, M. Hoang, A.E. Hugues, T.W. Turney (1993), *Appl. Catal. A.*, **100**, 51
- <sup>46</sup> K. E. Coulter and A.G. Sault (1995), *J. Catal.*, **154**, 56
- <sup>47</sup> D.G. Gastner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1990), *J. Phys. Chem.*, **94**, 819
- <sup>48</sup> G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B. H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, **233**, 263
- <sup>49</sup> G. Jacobs, J.A. Chaney, P.M. Patterson, T.K. Das, B.H. Davis (2004), *Appl. Catal. A.*,
- <sup>50</sup> G. Jacobs, P.M. Patterson, Y. Zhang, T. Das, J. Li, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, **233**, 215



# Chapitre V

## Les Catalyseurs Sucrés

Les chapitres III et IV étaient consacrés aux méthodes « classiques » de préparation des catalyseurs mono- et bi-métalliques.

Peu notifiée par la communauté académique de la Catalyse et protégée par quelques brevets industriels, une approche alternative moléculaire pour synthétiser les catalyseurs est de plus en plus employée. L'essence de cette approche est d'imprégner le support avec des solutions aqueuses de complexes de métaux multidentates [1].

L'intérêt de l'utilisation de complexants organiques tel l'acide citrique fut montré dès la fin des années 1960 par Pechini [2] et Marcilly et al. [3] pour obtenir des oxydes mixtes homogènes de taille nanométriques. Appliquée principalement à la synthèse des catalyseurs d'hydrotraitement, l'utilisation de complexants [4] permet d'optimiser la formation de la phase active comme CoMoS [5, 6] et d'optimiser sa dispersion [7, 8]. Récemment sur des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Negrier et al. [9] ont montré que l'utilisation d'un ligand chelatant tel l'éthylènediamine évite que le nickel ne pénètre dans les pores de l'alumine et permet la réduction quantitative du nickel.

Dans le cadre des catalyseurs Fischer-Tropsch, certains auteurs [10, 11] préconisent l'utilisation de citrate d'ammonium de cobalt, de cobalt EDTA ou encore d'acétyl-acétonate de cobalt comme précurseurs de départ à la synthèse de catalyseurs. Il en résulte une phase cobalt métallique plus dispersée. De récents brevets, dédiés au procédé Fischer-Tropsch, protègent la fabrication de catalyseur à base de nitrate de cobalt et d'acide perchlorique avec l'ajout de molécules organiques telles l'acide glutamique, le sorbitol et le saccharose [12, 13, 14]. L'utilisation de ces molécules permettrait d'obtenir une meilleure dispersion du cobalt. Sans pour autant avoir une réelle interprétation, l'effet complexant semble aussi entrer en jeu.

Afin d'améliorer la dispersion obtenue pour les catalyseurs bimétalliques [Chapitre IV], la molécule de saccharose a été choisie pour être ajoutée à la préparation du catalyseur. L'étude consistera aussi à comprendre plus en détails pourquoi le saccharose est préconisé dans un brevet [14]

Dans ce chapitre, seront donc caractérisés les catalyseurs fabriqués à l'aide de saccharose et qui dans la suite du manuscrit prendront le nom de catalyseurs « **sucrés** ». Le but est de comprendre, en suivant les évolutions du cobalt, les améliorations engendrées par l'utilisation du saccharose sur la dispersion et la réductibilité du promoteur ou du cobalt, sur l'interaction « cobalt-promoteur » ou « cobalt-silice ». Les résultats des caractérisations seront régulièrement comparés à ceux des catalyseurs préparés précédemment et notamment à ceux des catalyseurs bimétalliques.

## A- Imprégnation par des solutions sucrées :

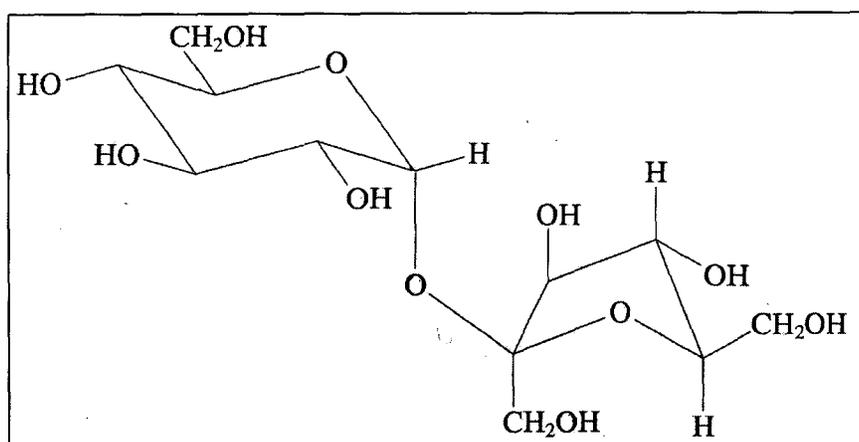
### A1-Préparation des solutions d'imprégnation et nomenclature

La première étape de la synthèse des catalyseurs est la mise en solution des réactifs. Tous les composés nécessaires à la fabrication [tableau V-1] sont solubles en solution aqueuse dont le volume total est délimité par le volume poreux de la silice ( $2\text{ml.g}^{-1}$ ). La concentration de saccharose est choisie pour avoir un rapport molaire  $n_{\text{Co}}/n_{\text{Saccharose}}=0,1$ . Les solutions d'imprégnation résultantes contenant le saccharose sont très légèrement visqueuses.

*Tableau V-1 : Nomenclature des catalyseurs et quantités à introduire pour fabriquer les solutions d'imprégnation et imprégner 20g de silice*

Solution	Quantité de précurseur	Quantité de promoteur	Quantité de saccharose	pH de la solution
ReNS	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 9,9 g (3,4.10 <sup>-2</sup> mol de Co)	HReO <sub>4</sub> 0,14 g	1,1 g (3,2.10 <sup>-3</sup> mol)	1,3
ReAcS	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O 8,5 g (3,4.10 <sup>-2</sup> mol de Co)	HReO <sub>4</sub> 0,13 g	1,1 g (3,2.10 <sup>-3</sup> mol)	6,2
RuNS	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O 9,9 g (3,4.10 <sup>-2</sup> mol de Co)	HN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ru 2,7 g	1,1 g (3,2.10 <sup>-3</sup> mol)	0,3
RuAcS	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O 8,5 g (3,4.10 <sup>-2</sup> mol de Co)	HN <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Ru 2,7 g	1,2 g (3,5.10 <sup>-3</sup> mol)	4,9

Le saccharose est plus connu sous le nom de sucre de table. Il s'agit d'une molécule organique composée de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). Sa formule chimique brute est C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, avec une masse molaire de 342,30 g.mol<sup>-1</sup>. Plus précisément, le saccharose est un disaccharide non réducteur [15] constitué de deux molécules, une de fructose et une de glucose [figure V-1].



*Figure V-1 : Le saccharose ou  $\alpha$ -D-glucopyrannosyl- $\beta$ -D-fructofurannose*

Afin d'alléger l'exposé des résultats, la nomenclature des catalyseurs « sucrés » utilisée sera pour les catalyseurs à base de nitrate de cobalt, dopés avec du ruthénium : « **RuNS $\mathcal{J}$**  » et dopés avec du rhénium : « **ReNS $\mathcal{J}$**  ». Les catalyseurs à base d'acétate de cobalt prendront les dénominations « **RuAcS $\mathcal{J}$**  » et « **ReAcS $\mathcal{J}$**  » quand ils sont respectivement promus en ruthénium et rhénium. Le terme «  $\mathcal{J}$  » prend la valeur de la température de calcination lors de la synthèse du catalyseur.

Comme dans les chapitres précédents, les catalyseurs sont étudiés à chaque étape de leur synthèse et sont testés sous mélange réactionnel « CO+H<sub>2</sub> ».

### A2- Caractérisation du cobalt à l'état séché

Les catalyseurs « sucrés » après séchage sont de couleurs bien distinctes suivant le précurseur de cobalt utilisé. En effet, les catalyseurs séchés à base de nitrate de cobalt sont de couleur rose alors que ceux issus de l'acétate de cobalt sont de couleur violette.

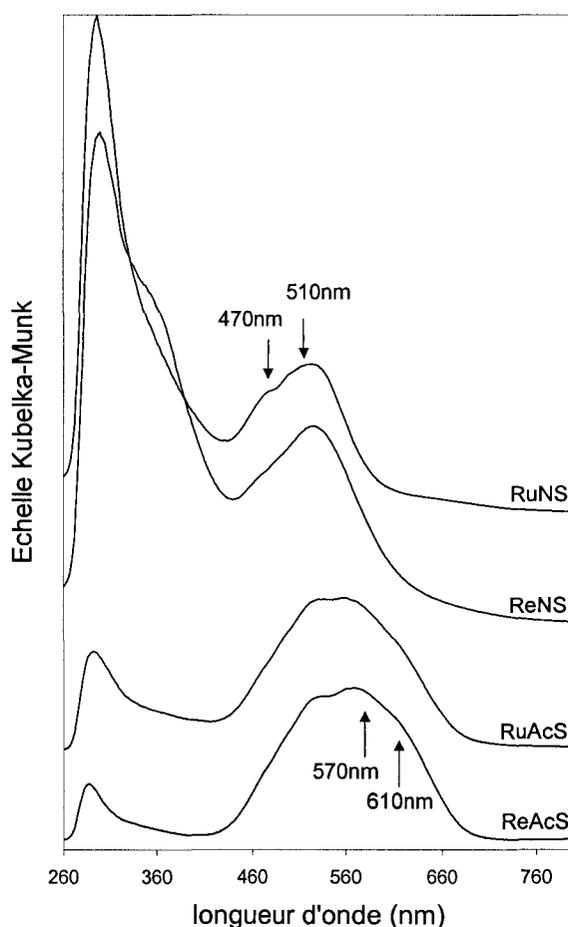


Figure V-2 : Spectres UV-visible des catalyseurs sucrés après imprégnation et séchage.

Cette remarque visuelle est confirmée par l'analyse UV-visible des catalyseurs après séchage qui présente deux types d'environnement légèrement différents pour les catalyseurs suivant s'ils sont à base de nitrate de cobalt ou d'acétate de cobalt. Les spectres relatifs à l'analyse UV-Visible sont présentés en figure V-2.

Les catalyseurs ReNS et RuNS présentent deux bandes d'absorption à 470nm et 510nm caractéristiques d'une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un environnement octaédrique [16, 17, 18]. Dans le cas des catalyseurs RuAcS et ReAcS, les bandes majoritaires sont à 510nm caractérisant l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  en géométrie octaédrique [17] et à 570nm et 610nm correspondant à une espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un environnement tétraédrique.

Il est intéressant de signaler que le catalyseur RuNS garde une couleur rose contrairement à ses homologues bi- et mono-métalliques (RuN et N) qui étaient roses ternes à cause d'un début de composition du nitrate de cobalt [Figures III-1b et IV-2]. Les bandes caractérisant l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans un environnement tétraédrique (RuAcS, ReAcS) étaient minoritaires dans le cas des catalyseurs bimétalliques [Figure IV-2].

L'analyse de la surface des catalyseurs est réalisée par XPS et les résultats sont présentés figure V-3.

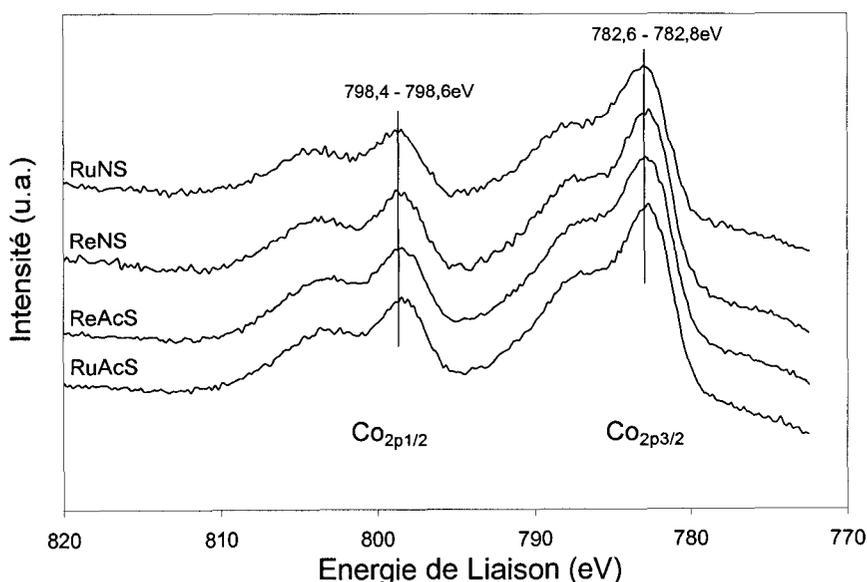


Figure V-3 : Spectres XPS des catalyseurs sucrés après étape de séchage

Tous les spectres sont semblables quelque soit le catalyseur séché. En effet ils présentent tous un premier photopic principal  $\text{Co}_{2p3/2}$  vers 782,6-782,8eV, ainsi qu'un second  $\text{Co}_{2p1/2}$  vers 798,4-798,6eV. Ces deux photopics principaux possèdent chacun une structure

satellite. En accord avec la littérature [19, 20, 21], cette structure spectrale est caractéristique d'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$ . A l'état séché, tous les catalyseurs sucrés possèdent des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  superficiels.

La mesure du ratio des intensités des photopics  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  peut renseigner sur l'état de dispersion du cobalt à la surface des catalyseurs séchés [22, 23, chapitre II]. La variation des ratios  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  des catalyseurs séchés en fonction des pH des solutions qui ont servi à les imprégner est représentée figure V-4.

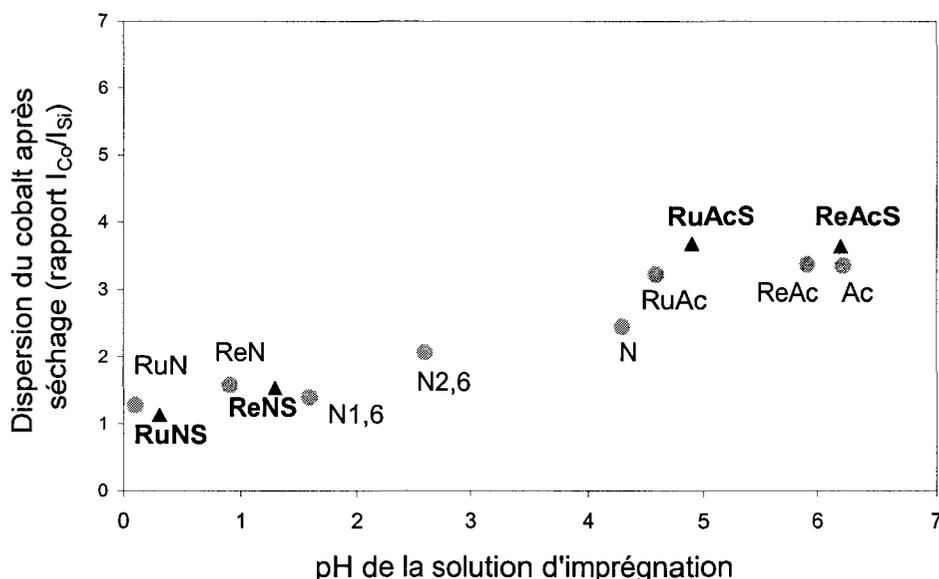


Figure V-4 : Dispersion du cobalt après imprégnation et séchage des catalyseurs mono-, bi-métalliques et sucrés (exprimé par le ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  déterminé en XPS) en fonction du pH de la solution d'imprégnation.

Il n'existe pas de différence significative entre la dispersion calculée pour les catalyseurs sucrés et bimétalliques après l'étape de séchage. Les solutions d'imprégnation sont légèrement moins acides probablement du fait de la présence du saccharose qui possède un pH de 6,9 en solution à iso-concentration. Néanmoins l'observation faite dès le chapitre IV, sur l'état de dispersion déterminé par le ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  du cobalt en fonction du pH de la solution d'imprégnation semble rester valable. Plus le pH de la solution d'imprégnation est petit, plus le ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  est faible, pouvant signifier une plus faible dispersion.

A l'issue de l'étape de séchage, le cobalt se trouve majoritairement sous forme  $\text{Co}^{\text{II}}$ , mais dans des environnements différents selon le type de précurseur de cobalt employé. La dispersion des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  à la surface du catalyseur semble toujours être en rapport avec le pH de la solution d'imprégnation.

## **B- Etude des catalyseurs sucrés à l'issue de l'étape de calcination :**

Les catalyseurs ont tous été calcinés selon des protocoles déjà définis dans les chapitres III et IV. Les catalyseurs à base de nitrate de cobalt sont calcinés à 100°C (100h00) et 400°C (50h00). Les catalyseurs à base d'acétate de cobalt sont calcinés à 170°C (70h00) et 400°C (5h00).

A l'issue de cette étape de calcination, les catalyseurs présentent différentes couleurs : rose, noire, bleue. Cette différence de couleurs signifie une grande diversité des espèces de cobalt dans les catalyseurs sucrés à l'issue de l'étape de calcination, résultant de différents processus physico-chimiques probablement dus à l'ajout du saccharose dans la solution d'imprégnation.

### **B1- La décomposition des précurseurs de cobalt**

Les catalyseurs séchés RuNS et ReNS ont été calcinés de façon douce à 100°C pendant 100h00 dans les mêmes conditions que leurs homologues mono- et bi-métalliques. Néanmoins à la fin de cette étape de calcination, les deux catalyseurs alors renommés RuNS100 et ReNS100 ont gardé une couleur rose vive. Cette couleur doit signifier qu'il n'y a pas eu de transformation du cobalt et que celui-ci reste toujours sous forme de précurseur de nitrate de cobalt.

La figure V-5 rassemble les profils de décomposition mesurés par ATG-DSC de tous les catalyseurs sucrés. Les pertes de poids total semblent être identiques autour de 15,3% - 16,4%. Il est remarquable que quelque soit le précurseur de cobalt, la perte de poids s'accompagne d'un flux de chaleur exothermique. Néanmoins ce flux de chaleur semble être plus énergétique pour les catalyseurs à base d'acétate (RuAcS, ReAcS). L'ensemble des données relatives aux pourcentages de masse perdue est donné dans le tableau V-2.

*Tableau V-2 : Perte de poids et domaines de température associés lors du suivi par ATG-DSC de la décomposition des catalyseurs sucrés séchés*

	<b>ReAcS</b>	<b>RuAcS</b>	<b>ReNS</b>	<b>RuNS</b>
25 - 140°C	3,1%	3,6%	4,4%	6,6%
140 - 220°C	5,8%	6,6%	-	-
140 - 195°C	-	-	5,9%	6,1%
195/220°C - 325°C	6,9%	5,2%	5,0%	3,7%
<b>Total: 25 - 325°C</b>	<b>15,8%</b>	<b>15,4%</b>	<b>15,3%</b>	<b>16,4%</b>

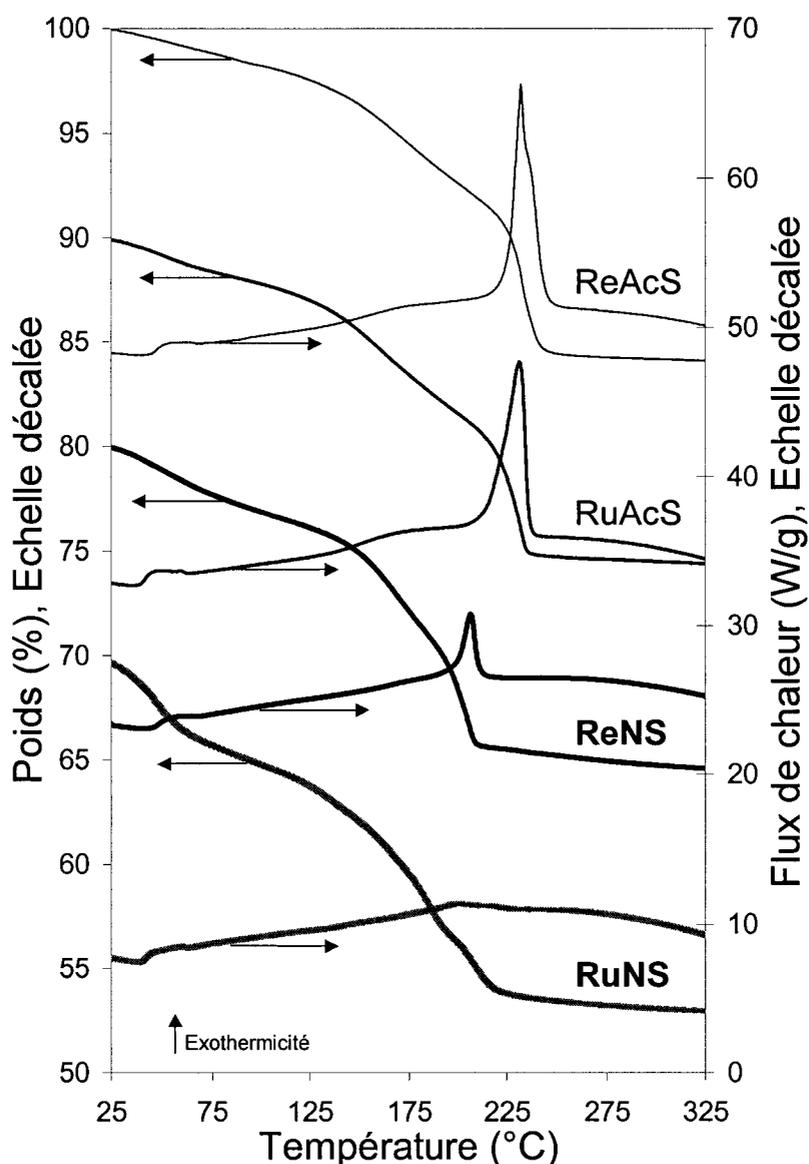


Figure V-5 : Courbes ATG-DSC des pertes de poids relatives couplée aux flux de chaleur associés des catalyseurs sucrés. Montée en température:  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Il est intéressant de noter que l'ensemble des températures de décompositions des catalyseurs sucrés se situe à des températures supérieures à celles des catalyseurs mono- et bi-métalliques. L'explication qui peut être avancée, est que le saccharose quelque soit sa forme et sa quantité joue un rôle dans la décomposition du cobalt sous sa forme de précurseur. De plus, il est remarquable que plus le rapport  $n_{\text{C}}/n_{\text{Co}}$  est élevé [tableau V-2], plus l'exothermicité de la réaction de décomposition est intense.

L'étude ATG-DSC [figure V-6] d'un échantillon fabriqué à partir d'une solution de saccharose pur imprégnée sur de la silice agglomérée Cab-O-sil M5, montre une perte de masse qui globalement commence à partir de 130-140°C et qui est maximale à 265°C. Cette perte de poids s'accompagne d'un flux exothermique.

La perte de poids totale de 7,4% peut être attribuée à la décomposition totale du saccharose comme toute molécule organique sous atmosphère oxydante suivant la réaction :

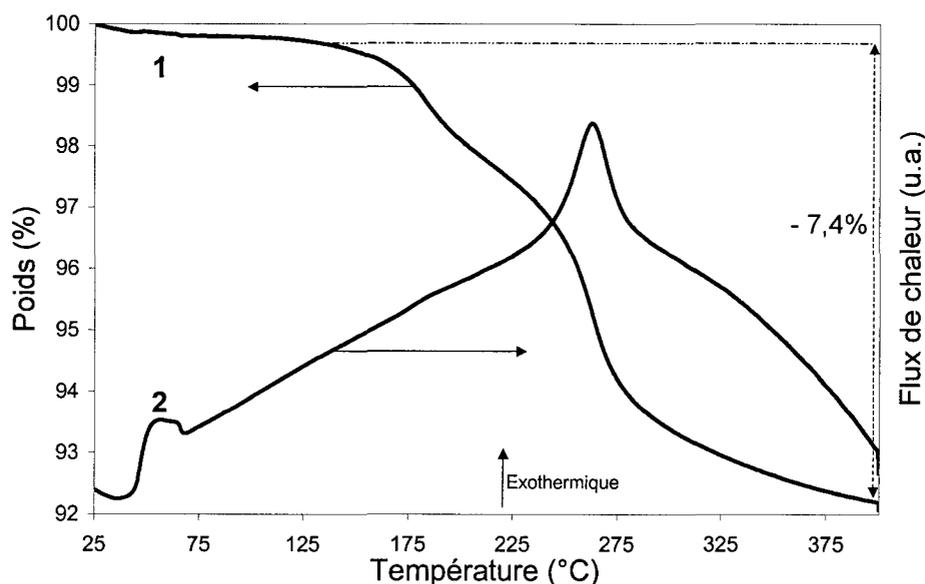


Figure V-6 : Perte de poids relative (1) couplée au flux de chaleur associé (2) du saccharose supporté sur silice. Montée en température de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Au vu des observations précédentes, il peut être suggéré que la présence du saccharose influence fortement la température de décomposition des précurseurs de cobalt. Et le fait que les catalyseurs RuNS100 et ReNS100 ne soient pas décomposés à  $100^{\circ}\text{C}$ , permet de poser l'hypothèse que si la température de saccharose n'est pas atteinte, alors le précurseur de cobalt ne peut se décomposer.

## B2- Influence du saccharose sur la décomposition des précurseurs et des promoteurs

L'étude représentée tableau V-3, donne les pourcentages massiques des différents éléments composants les catalyseurs étudiés dans ce chapitre, obtenus après analyse élémentaire. Afin de suivre la variation de la quantité de carbone et de promoteur en fonction de la température de calcination, le rapport molaire  $n_{\text{C}}/n_{\text{Co}}$  ainsi que le nombre d'atomes de Co théorique promus sont établis. La surface spécifique est mentionnée afin de voir son évolution en fonction de la température de calcination.

D'après les données, le taux de carbone, assimilable à la quantité de saccharose (et d'acétate dans le cas des catalyseurs de type ReAcS et RuAcS), diminue en fonction de la température de calcination. En effet, plus la température de calcination est élevée, plus le ratio

$n_C/n_{Co}$  diminue. Il est aussi observé que plus la température de calcination augmente plus la surface spécifique résultante augmente. Ces deux remarques vont de pair et il peut alors être envisagé qu'en quittant le support le saccharose et le précurseur de cobalt libèrent les pores qu'ils avaient obstrués permettant ainsi une augmentation de la surface. A 100°C (RuNS100 et ReNS100) le saccharose ne s'est pas décomposé il bloque la décomposition du précurseur de Co ainsi la surface reste similaire à celle du précurseur séché (RuNS et ReNS). Par contre à 170°C (ReAcS170 et RuAcS170) la teneur en saccharose a fortement diminué et la surface spécifique apparaît du même ordre que les catalyseurs obtenus après calcination à 400°C (ReAcS400 et RuAcS170).

*Tableau V-3 : Surfaces spécifiques et composition élémentaire et relative des différents constituants des catalyseurs sucrés*

	%masse Co	%masse Ru/Re	%masse C	$n_C/n_{Co}$	Nbre d'atomes de Co pour 1 atome de Ru ou Re	Surface Spécifique ( $m^2.gr^{-1}$ )
ReNS	5,5	0,23	2,0	1,8	76	113
ReNS100	-	-	-	-	-	130
ReNS400	7,7	0,34	<0,3	<0,2	72	175
RuNS	6,3	0,15	1,4	1,1	73	112
RuNS100	-	-	-	-	-	121
RuNS400	7,7	0,14	<0,3	<0,2	95	191
ReAcS	7,0	1,75	6,0	4,2	12	111
ReAcS170	7,7	1,84	0,66	0,4	36	159
ReAcS400	7,9	1,65	<0,3	<0,2	15	156
RuAcS	6,8	0,46	4,9	3,53	21	113
RuAcS170	7,6	0,73	0,42	0,3	18	168
RuAcS400	7,6	0,67	<0,3	<0,2	20	158

*Le rapport  $n_C/n_{Si}$  est similaire pour tous les catalyseurs et proche de 0,1*

Pour les catalyseurs bimétalliques, il avait été observé que le taux de ruthénium diminuait en fonction de l'élévation de la température de calcination [chapitre IV]. Pour les catalyseurs sucrés, le nombre théorique de cobalt promu reste du même ordre de grandeur quelque soit la température de calcination, signifiant alors un maintien du promoteur dans le catalyseur après l'étape de calcination.

En conclusion il peut alors être suggéré que le saccharose se décompose à l'issue de l'étape de calcination quand la température est suffisamment élevée permettant ainsi la décomposition des précurseurs de cobalt. Sa présence doit être à l'origine du maintien constant du taux de promoteurs dans les catalyseurs après l'étape de calcination quelque en soit la température.

Le paragraphe suivant présente la caractérisation des espèces de cobalt résultantes après calcination.

### B3- Caractérisation des espèces cobalts des catalyseurs sucrés après calcination

Après calcination, les catalyseurs RuNS100 et ReNS100 sont de couleur rose, les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 sont de couleur noire. Les catalyseurs RuAcS170 et ReAcS170 sont de couleur noire légèrement bleutée et les catalyseurs ReAcS400 et RuAcS400 sont totalement bleus.

Comme mentionné dans le paragraphe B1 précédent, la calcination ayant été inefficace pour les catalyseurs RuNS100 et ReNS100, leur étude est mise de côté.

Les spectres UV-Visibles sont donnés dans la figure V-7. Pour les catalyseurs sucrés ex-nitrate calcinés à 400 °C, ils sont similaires à celui de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  massique, en présentant deux bandes d'absorption : l'une à 410 nm et l'autre à 730 nm. Ces bandes d'absorption sont effectivement caractéristiques de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [24, 25]. L'espèce majoritaire dans les catalyseurs sucrés RuNS400 et ReNS400, calcinés à 400 °C, est donc l'oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

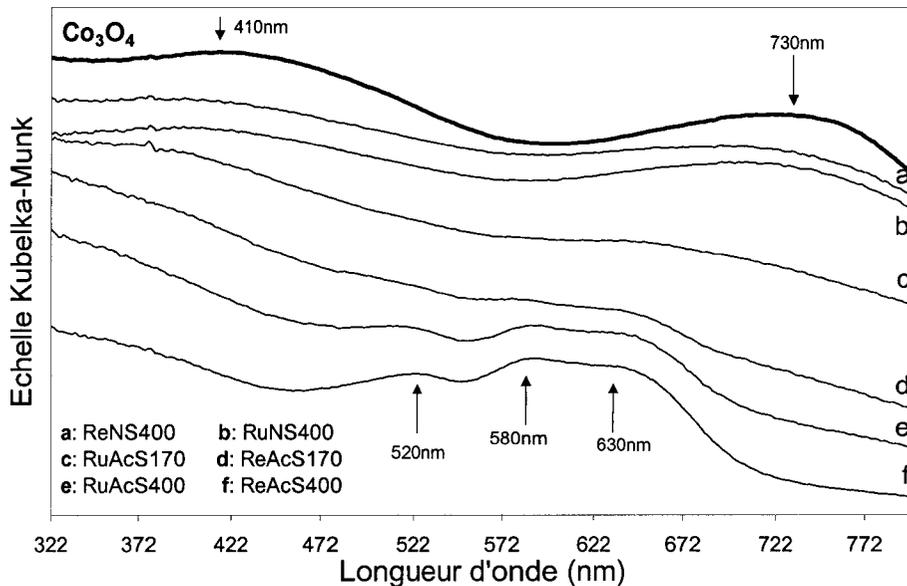


Figure V-7 : Spectres UV-Visible des catalyseurs sucrés obtenus après l'étape de calcination

Pour les catalyseurs ex-acétate calcinés à 400 °C, les spectres ne ressemblent pas à celui de référence de l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ils présentent trois bandes d'absorption situées à 520, 580 et 630 nm. Ces bandes sont caractéristiques de la présence de l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  [17]. Ces espèces peuvent être attribuées au cobalt pris en forte interaction avec le support.

Ces bandes d'absorption à 520, 580 et 630 nm restent encore visibles sur le spectre du catalyseur ReAcS170, caractérisant ainsi la présence de  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Dans le cas du catalyseur RuAcS170, aucune bande spectrale n'est bien définie, ce qui peut traduire comme vu

précédemment dans le chapitre IV et d'après les observations visuelles, la présence d'espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mais cette conclusion reste spéculative.

L'étude XPS, des catalyseurs sucrés après calcination, est présentée figure V-8 et tableau V-3. Les spectres XPS des catalyseurs sucrés à base d'acétate de cobalt sont tous similaires. Ils présentent un photopic principal vers 782,3-782,6eV qui peut être attribué [19, 20, 21] au niveau  $2p_{3/2}$  d'un  $\text{Co}^{\text{II}}$  ainsi qu'un second attribuable au niveau  $\text{Co}2p_{1/2}$  d'une énergie supérieure d'environ 15eV. Par conséquent les catalyseurs sucrés de type ex-acétate de cobalt présentent majoritairement en surface des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

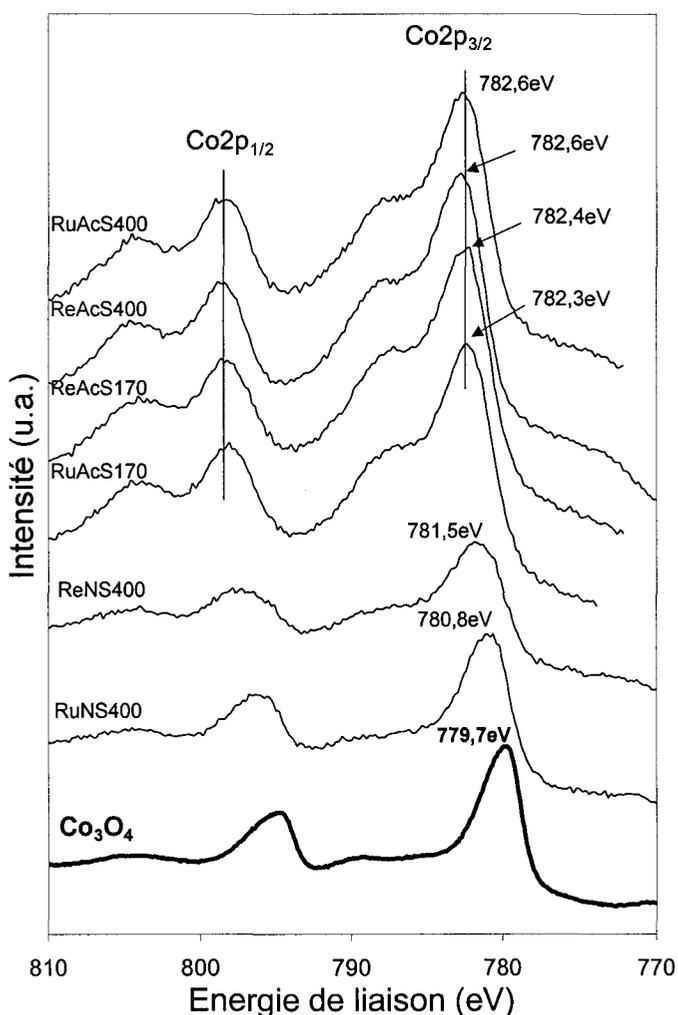


Figure V-8 : Spectres XPS des catalyseurs sucrés ayant été calcinés

Dans le cas du catalyseur RuNS400, le spectre XPS est similaire à celui de la référence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  avec un photopic principal situé à 780,8eV [26, 27, 28, 29]. Le catalyseur RuNS400 présente donc une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  superficielle majoritaire.

L'analyse du catalyseur ReNS400 est plus complexe, en effet l'enveloppe spectrale est proche de celle de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mais l'indexation en énergie du photopic  $\text{Co}2p_{3/2}$  se trouve décalée à 781.5eV. Ceci peut traduire le mélange d'espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de surface, voir de  $\text{CoO}$ . D'autres analyses semblent alors nécessaires.

La mesure du ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  sur les catalyseurs avant et après l'étape de calcination [chapitre II] permet de suivre l'évolution du cobalt à la surface du catalyseur. La figure V-9 présente les rapports  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  calculés avant puis après l'étape de calcination à 400°C ainsi que l'évolution de ce ratio en %.

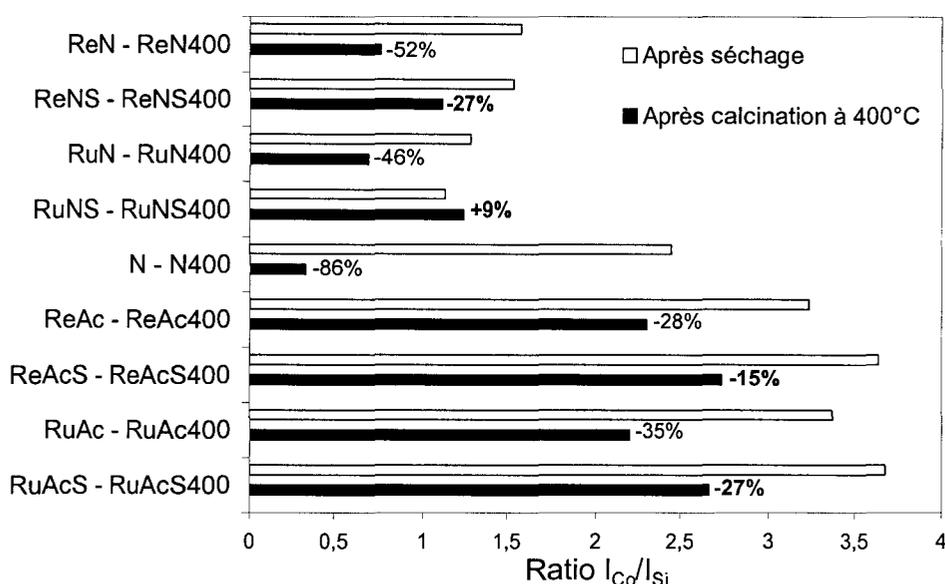


Figure V-9 : Mesure de l'évolution du rapport  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  des catalyseurs mono- et bimétalliques, et de celui des catalyseurs sucrés avant et après calcination à 400°C

L'étude des pourcentages de la variation des ratios  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  montre des valeurs significativement différentes selon le type de préparation du catalyseur. Il en ressort que c'est avec les catalyseurs sucrés que la variation est moindre entre l'état de dispersion du cobalt (caractérisé par le ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$ ) avant et après calcination. Cette remarque est la plus pertinente avec les catalyseurs ex-nitrate de cobalt. Ces observations semblent démontrer que le saccharose ajouté permet d'éviter une coalescence et/ou une pénétration dans le bulk des particules de cobalt oxyde formées au cours de la calcination. Le saccharose permettrait de garder une phase oxydée dispersée surtout dans le cas des catalyseurs sucrés à base de nitrate de cobalt.

L'étude des diffractogrammes X [figure V-10] montre que seuls les catalyseurs ReNS400 et RuNS400 ont une structure cristallisée. L'indexation des pics [30] indique la

présence de cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . De plus le calcul de la taille moyenne de ces cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  montre une baisse significative de leur taille par rapport aux catalyseurs bi-métalliques [tableau V-3]. Les tailles moyennes des cristallites pour les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 sont, respectivement dans la limite d'application de l'équation de Scherrer, inférieures à 5,9nm et 4,6nm.

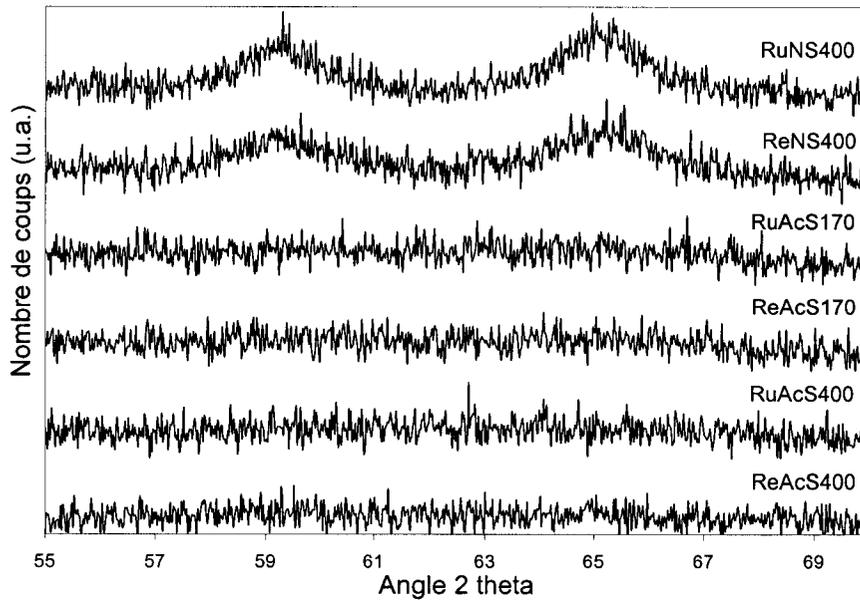


Figure V-10 : Diffractogrammes X des catalyseurs sucrés calcinés entre  $55^\circ$  et  $70^\circ$   
Le catalyseur RuN400 est rajouté pour comparaison

L'observation de cette minimisation de la taille moyenne des cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par la diffraction des rayons X est complétée par les ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  [tableau V-4] caractérisant la dispersion des espèces cobalt à la surface du catalyseur [22, 23, chapitre II].

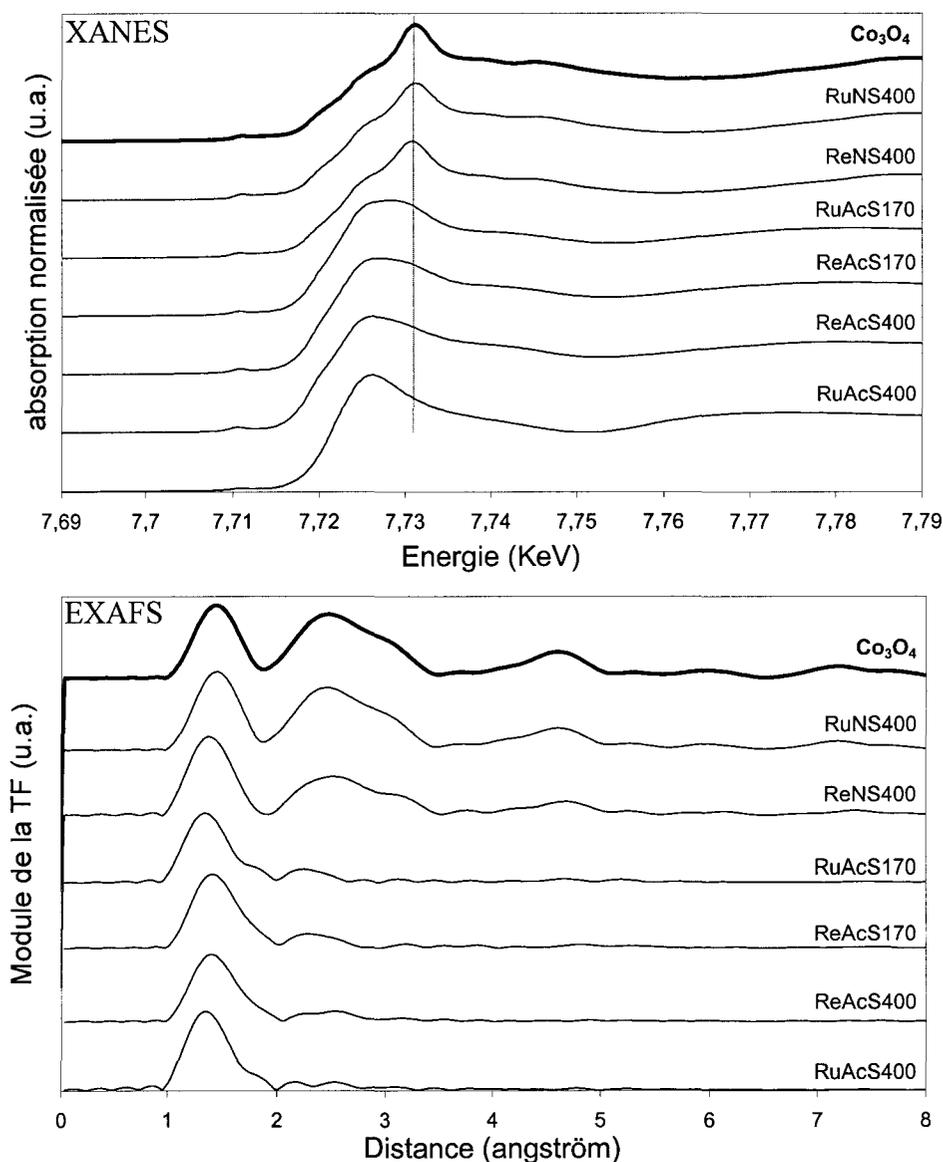
Tableau V-4 : Rapports  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  et taille des cristallites déterminé par DRX des catalyseurs sucrés après calcination comparés à leurs homologues bimétalliques.

Catalyseurs sucrés	$I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$	Tailles des cristallites (nm)	Catalyseurs bimétalliques	$I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$	Tailles des cristallites (nm)
ReNS400	1,11	<4,6	ReN400	0,76	13,4
RuNS400	1,24	<5,9	RuN400	0,69	12,3
ReAcS170	3,1	-	ReAc170	2,5	-
ReAcS400	2,74	-	ReAc400	2,30	-
RuAcS170	2,53	-	RuAc170	2,1	-
RuAcS400	2,67	-	RuAc400	2,2	-

Comparativement aux catalyseurs bimétalliques homologues, ce ratio est supérieur pour les catalyseurs sucrés. Cette observation laisse alors suggérer que le cobalt est plus dispersé dans le cas des catalyseurs sucrés, confirmant d'une part la baisse de taille moyenne

des cristallites déterminées par DRX et d'autre part la faible variation du rapport  $I_{Co}/I_{Si}$  observée figure V-9.

L'observation des spectres XANES [figure V-11] des catalyseurs RuNS400 et ReNS400 montre de grandes similitudes avec le spectre de référence  $Co_3O_4$ . Ce qui est confirmé par la grande similarité de leur module de la transformée de Fourier avec celle de la référence  $Co_3O_4$ .



*Figure V-11 : Spectres XANES et modules de la transformée de Fourier (EXAFS) des catalyseurs sucrés après calcination. En gras la référence  $Co_3O_4$ .*

Les caractérisations SAX confirment alors les observations DRX, les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 présentent majoritairement un cobalt oxydé sous forme  $Co_3O_4$  après l'étape de calcination.

Dans le cas des catalyseurs ReAcS400 et RuAcS400, le décalage du seuil d'absorption indiquerait un degré d'oxydation plus faible qui pourrait correspondre à du cobalt (II) en forte interaction avec la silice [31, 32]. Pour les catalyseurs ReAcS400 et RuAcS400, les spectres XANES sont plus complexes. Le seuil d'absorption semble avoir deux contributions constituées de celle de l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  et l'autre minoritaire de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Ces hypothèses ne peuvent être confirmées par les modules de la transformée de Fourier qui ne permet d'identifier qu'une seule sphère de coordination Co-O (pic large entre 1 et 2Å). L'explication la plus probable est que le cobalt, quelque soit son environnement, se trouve très dispersé, ce qui ne permet pas d'avoir une structure cristalline suffisante pour avoir une réponse EXAFS précise permettant de caractériser les atomes proches du cobalt.

#### **B4- Récapitulatif de l'étude des catalyseurs sucrés oxydés**

Les diverses caractérisations effectuées sur les catalyseurs sucrés après calcination indiquent que les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 sont constitués de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mieux dispersé que leurs homologues bi-métalliques. Les catalyseurs RuAcS400 et ReAcS400 doivent être majoritairement constitués de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en forte interaction avec la silice. Les catalyseurs ReAc170 et RuAcS170 présentent en plus des espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  en forte interaction avec la silice, l'espèce  $\text{Co}_3\text{O}_4$  probablement formée par le fait d'une calcination « douce » à 170°C.

De plus il a été remarqué que la présence de saccharose permettait un frittage et/ou une pénétration dans le bulk moins importante à l'issue de la calcination. Les tailles des particules oxydes détectées par DRX pour les catalyseurs RuNS400 et ReNS400 sont respectivement inférieures à 5,9nm et 4,6nm.

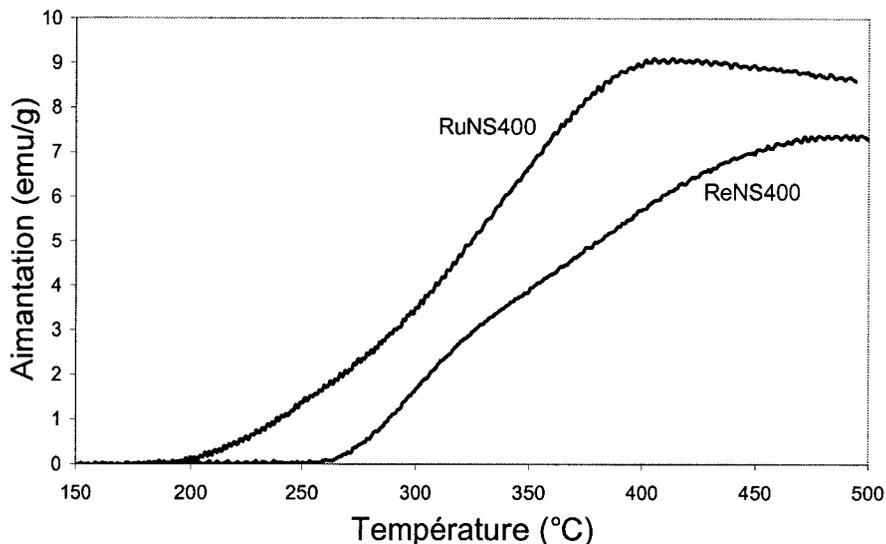
#### **C- Etudes des espèces cobalt après réduction**

Après calcination, le protocole de préparation des catalyseurs implique qu'ils soient réduits sous hydrogène à 400 °C pendant 5 heures avant d'être testés sous atmosphère réactionnelle. Afin de d'étudier le comportement du cobalt pendant et après réduction, l'apparition du cobalt métallique a été suivie de façon « in situ » sous  $\text{H}_2$  pur par mesures magnétiques, le taux de réduction a été déterminé de façon semi « in situ » par XPS et le nombre relatif de sites actifs métalliques  $\text{Co}^0$  de surface compté par chimisorption du propène réalisé en condition « in situ ».

La figure V-12 représente la mesure de l'aimantation correspondant à l'apparition de la phase de cobalt métallique en fonction de la température sous hydrogène pur.

L'aimantation semble apparaître vers 200°C dans le cas du catalyseur RuNS400 contre 260°C dans le cas du catalyseur ReNS400. Ces résultats suggèrent que le promoteur ruthénium permet une apparition de la phase métallique à plus basse température que le rhénium.

Ces observations semblent concorder avec les résultats précédents concernant le rôle des promoteurs lors de la réduction ainsi que les interprétations suggérées [chapitre IV].



*Figure V-12: Suivi de l'aimantation (=apparition de  $\text{Co}^0$ ) en fonction de la température. Montée en température de  $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$*

Les spectres XPS des catalyseurs sucrés après réduction sont présentés Figure V-9. Leur étude permet de déterminer un taux de réduction du cobalt oxydé en cobalt réduit. En effet, les spectres sont composés de photopics caractérisant le  $\text{Co}^0$  entre 778-779eV ( $\text{Co}2p_{3/2}$ ) et entre 793-794eV ( $\text{Co}2p_{1/2}$ ). Les autres photopics situés à 782eV et 797eV ainsi que leur structure satellite sont attribuables à l'espèce  $\text{Co}^{\text{II}}$  de la phase oxyde et/ou silicate de cobalt résiduelle [19, 20, 21].

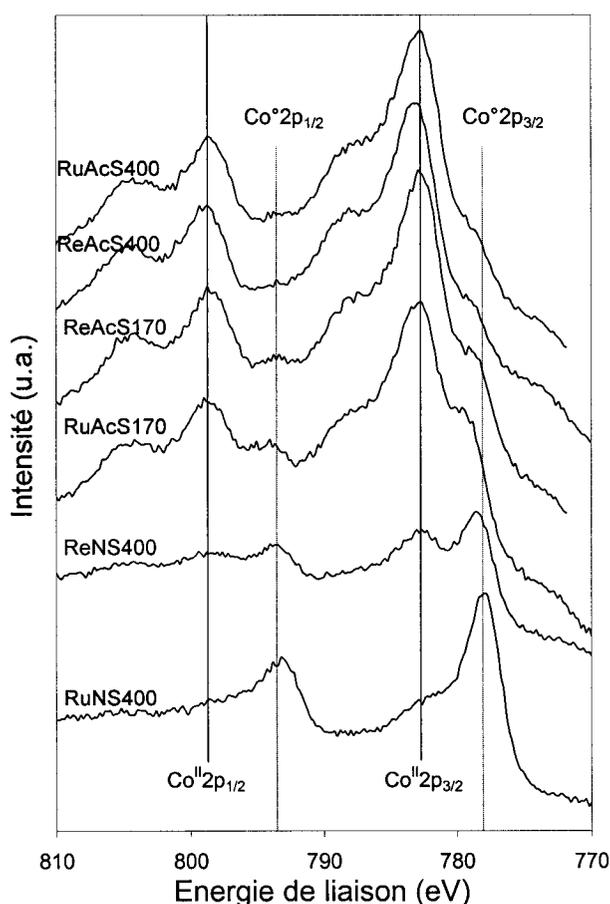
La décomposition mathématique [Chapitre II] des spectres XPS permet d'aboutir à un taux de réduction des catalyseurs. Les résultats obtenus après calcul pour les différents catalyseurs sucrés sont inscrits dans le tableau V-5.

De façon générale plus le cobalt se trouve très dispersé sous sa phase oxyde plus sa réduction est difficile [29, 33, 34]. Les catalyseurs sucrés à base de nitrate de cobalt (RuNS400 et ReNS400) sont les plus réduits. En effet, ils sont les catalyseurs qui présentent, à l'état oxydé, le plus de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [figures V-8 et V-11] avec les plus grosses particules [figure V-10], c'est donc normal qu'il présentent le plus haut taux de réduction (43-58%).

*Tableau V-5 : Taux de réduction calculé en XPS des catalyseurs sucrés comparé à la dispersion de la phase oxyde avant réduction (rapport  $I_{Co}/I_{Si}$ ) ainsi qu'au taux de réduction des catalyseurs bimétalliques*

Catalyseurs	Taux de réduction calculé en XPS (%)	Rapports $I_{Co}/I_{Si}$ des catalyseurs oxydés sucrés	Catalyseurs	Taux de réduction calculé en XPS (%)
RuNS400	58	1,24	<i>RuN400</i>	54
ReNS400	43	1,11	<i>ReN400</i>	45
RuAcS170	22	2,53	<i>RuAc170</i>	31
ReAcS170	17	3,10	<i>ReAc170</i>	20
ReAcS400	13	2,74	<i>ReAc400</i>	14
RuAcS400	11	2,67	<i>RuAc400</i>	17

Les catalyseurs ReAcS400 et RuAcS400 sont les catalyseurs qui présentent un cobalt très dispersé après calcination majoritairement sous forme de  $Co^{II}$  probablement en forte interaction avec la silice, donc très difficilement réductible. Ce sont effectivement les catalyseurs qui présentent le plus faible taux de réduction (11-13%) [tableau V-5].



*Figure V-13 : Spectres XPS des catalyseurs sucrés à l'issue de l'étape de réduction sous H2 pur à 400°C pendant 5h00*

Les catalyseurs RuAcS170 et ReAcS170, du fait d'une calcination douce à 170°C pendant 70h00, une phase  $Co_3O_4$  et une phase silicate de cobalt [figures V-8 et V-11] à l'état oxydé. Ceci permet d'expliquer pourquoi leur taux de réduction calculé est intermédiaire (17-22%) aux catalyseurs calcinés à 400°C.

Les taux de réduction calculé par XPS sont proches de ceux calculés pour les catalyseurs bimétalliques [Tableau V-5]. Néanmoins la dispersion du cobalt oxyde exprimée par le rapport  $I_{Co}/I_{Si}$  est plus importante dans le cas des catalyseurs sucrés [tableau V-4]. Par conséquent si le taux de réduction est semblable entre les catalyseurs bimétalliques et les catalyseurs sucrés, mais que la dispersion est plus élevée dans le cas des catalyseurs sucrés, alors le nombre de sites métalliques  $Co^0$  de surface des catalyseurs sucrés doit être important. Cette supposition semble être en accord avec les résultats du dosage relatif des sites de surface métalliques  $Co^0$  des catalyseurs sucrés [figure V-14].

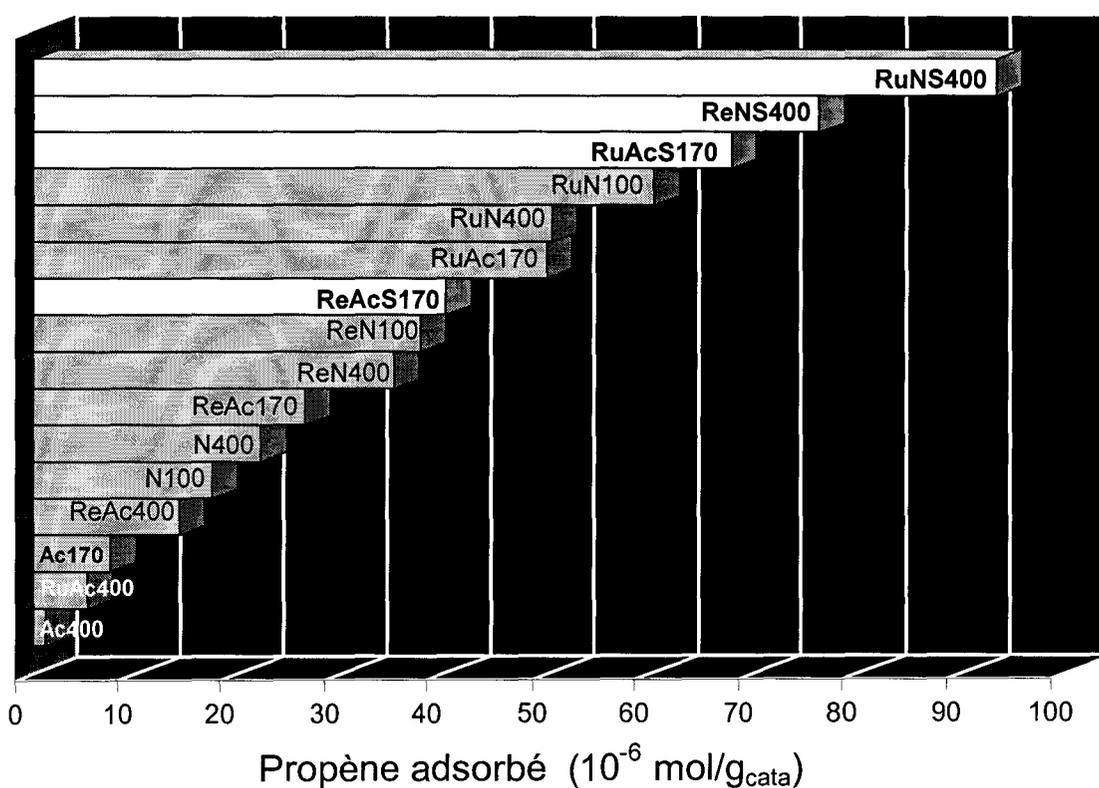
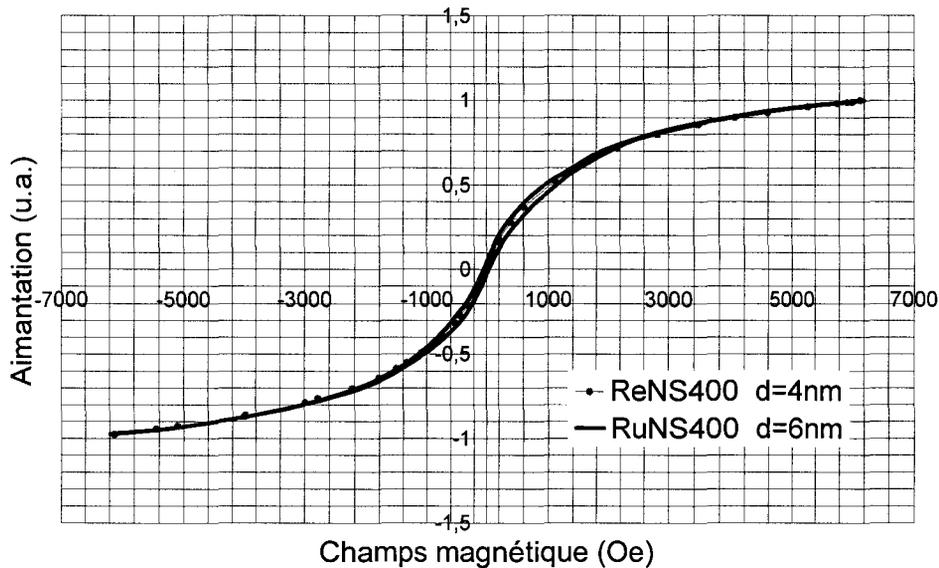


Figure V-14 : Quantité relative des sites actifs métalliques représenté par la quantité de mole de propène pour les catalyseurs sucrés, mono- et bi-métalliques, après l'étape de réduction

A l'exception du ReAcS170, les catalyseurs sucrés RuAcS170, ReNs400 ainsi que RuNS400 présentent une concentration de propène chimisorbé supérieure à  $60 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$  et développent donc plus que de sites métalliques de surface que les catalyseurs mono- et bi-métalliques. Cette forte augmentation du nombre de sites actifs peut être reliée à deux facteurs probablement dus à l'addition de saccharose dans la préparation : d'abord une amélioration significative de la dispersion du cobalt et ensuite au maintien du promoteur à l'étape de l'issue de calcination dans le cas du ruthénium [tableau V-3].

Les observations précédentes semblent être corrélées par la mesure magnétique [Chapitre II] de la taille des particules métalliques des catalyseurs RuNS400 et ReNS400 [figure V-15].



*Figure V-15 : Suivre de l'aimantation des particules de cobalt métallique superparamagnétiques pour les catalyseurs RuNS400 et ReNS400*

En effet, les particules  $\text{Co}^{\circ}$  obtenues dans les catalyseurs sont de taille suffisamment petites pour avoir un comportement superparamagnétique [figure V-15, chapitre II]. Il devient alors possible de déterminer la taille des particules réduites de cobalt. Les tailles obtenues sont de 4 et 6nm pour les particules des catalyseurs ReNS400 et RuNS400.

L'étude de l'étape de réduction indique donc que les catalyseurs sucrés présentent un nombre relatif de sites actifs métalliques  $\text{Co}^{\circ}$  de surface très supérieure et une taille de particule très inférieure aux catalyseurs précédemment synthétisés dans l'étude [chapitres III et IV]. La mesure de leur réactivité face au gaz de synthèse à pression atmosphérique permettra alors de savoir si les évolutions structurales des catalyseurs s'accompagnent d'améliorations catalytiques. Enfin quelques tests catalytiques effectués à haute pression (20bars) permettront d'analyser le comportement de ces catalyseurs dans des conditions se rapprochant de celles industrielles.

## D- Test catalytique des catalyseurs sucrés

### D1- Test à pression atmosphérique

Certains catalyseurs sucrés sont testés dans les mêmes conditions que leurs homologues mono- et bimétalliques. La température de réaction est de 190°C, le gaz de synthèse est dans un rapport CO/H<sub>2</sub>=1/2. L'ensemble des données catalytiques mesurées au bout de 24h00 relatives aux catalyseurs sucrés est donné tableau V-6

*Tableau IV-6 : Performances catalytiques à pression atmosphérique de certains catalyseurs sucrés et bimétalliques*

Catalyseur	Conversion (%)	Vitesse de réaction [CO <sub>cons</sub> (mol.s <sup>-1</sup> )/Co(mol)]*10 <sup>-4</sup> soit (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )	Sélectivité CH <sub>4</sub> (%)	Sélectivité C <sub>5</sub> + (%)	α (C <sub>4</sub> ,C <sub>18</sub> )
ReAcS170	6	3,1	19	51	0,70
RuAcS170	5	2,5	25	53	0,72
ReNS400	17	9,9	13	67	(0,74)
RuNS400	18	10,1	12	67	(0,76)
ReN400	8	4,1	12	69	0,77
RuN400	12	6,1	15	72	0,82

La conversion de CO mesurée est très supérieure dans le cas des catalyseurs sucrés ex-nitrate cobalt (17-18%) par rapport aux ex-acétate de cobalt (5-6%). Il est difficile alors de comparer leur sélectivité. Néanmoins il est remarquable que la sélectivité en CH<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>+ est similaire pour chaque catalyseur issu du même précurseur. La valeur du coefficient de propagation de chaîne « α » est mise entre parenthèse pour les catalyseurs ReNS400 et RuNS400, car la conversion étant voisine de 20%, le domaine de validité de l'utilisation du modèle de distribution ASF peut être dépassé. En effet, la conversion étant de 20%, il peut être émis l'hypothèse que les concentrations de produits et réactifs ne sont pas homogènes dans la continuité du lit catalytique [chapitre I].

Les catalyseurs sucrés RuNS400 et ReNS400 convertissent davantage le CO que leurs homologues bimétalliques ReN400 et RuN400.

### D2- Test à haute pression

Afin d'avoir un aspect du comportement des catalyseurs dans des conditions de réaction se rapprochant de celles industrielles, les catalyseurs sucrés RuNS400 et ReNS400 ont été testés catalytiquement sous flux réactionnel CO/H<sub>2</sub>=1/2 à 200°C sous une pression de 20bars. La mesure de leur conversion de CO en fonction du temps de réaction est présentée figure V-16.

Le catalyseur RuNS400 se désactive de façon extrêmement rapide et de façon totale au bout de 43h00. Les hydrocarbures récoltés dans le condenseur froid sont en trop faibles quantités pour pouvoir être analysés. Le condenseur chaud, à la fin du test, ne contenait pas de produits.

Il est remarquable que l'activité du catalyseurs ReNS400 chute dans les vingt premières heures du test. En effet, 73% du CO est converti au bout de 2h00 de test contre 9% à la seizième heure. Le catalyseur continue de convertir le CO à 7-9% durant toute la durée du test (130h). A la fin du test, une certaine quantité d'hydrocarbures et d'eau est récupérée dans les condenseurs chaud et froid [Chapitre II].

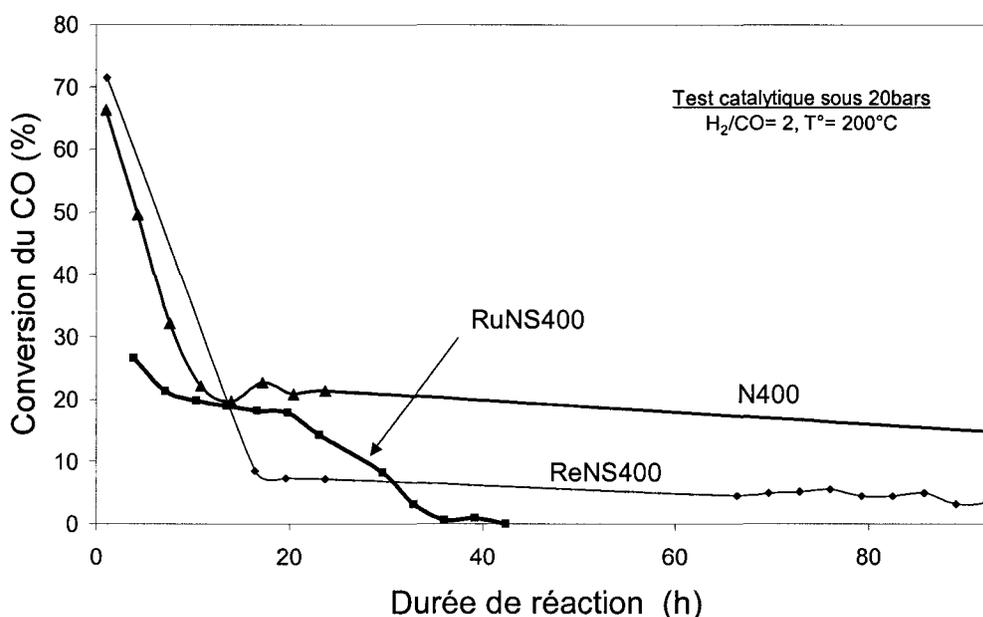


Figure V-16 : Variation de l'activité du catalyseur monométallique N400 et des catalyseurs sucrés ReNS400 et RuNS400 déterminée par la conversion de CO en fonction de la durée du test catalytique

Le catalyseur monométallique N400, subit lui aussi une baisse de conversion de CO. En 15h00 de réaction, elle passe de 66% à 20% de CO converti.

A l'issu du test, étant donné la chute très rapide de l'activité des catalyseurs RuNS400 et ReNS400 ainsi que la faible conversion observée, très peu de produits liquides se trouvent dans les condenseurs. La mesure de leurs quantités étant trop imprécise, la sélectivité des produits n'a pu être calculée.

En conclusion, il est observé une amélioration significative de la réactivité sous pression atmosphérique. Dans le cas des tests à 20bars, l'activité des catalyseurs chute brutalement et devient nulle pour le catalyseur RuNS400.

## **E- Discussion**

L'ensemble des caractérisations tend à montrer que l'utilisation du saccharose permet d'obtenir une phase oxyde plus dispersée à l'issue de l'étape de calcination. Cette augmentation de la phase oxyde se répercute sur la phase métallique qui présente plus de sites actifs. Néanmoins le « gain structural » du catalyseur ne semble toujours pas s'accompagner d'un « gain d'activité catalytique » équivalent.

### **E1- Imprégnation et séchage des catalyseurs sucrés**

Les études sur les catalyseurs mono- et bi-métalliques ont montré [chapitre III et IV] que le cobalt ne modifiait pas de façon significative sa coordinence octaédrique en étant déposé sur le support. Pour les catalyseurs sucrés, les analyses XPS et UV-Visible [figures V-2 et V-3] montrent que dans le cas du nitrate de cobalt, celui-ci garde son degré d'oxydation +II et sa géométrie octaédrique. Dans le cas des catalyseurs sucrés à base d'acétate de cobalt, les bandes d'absorption UV-Visible à 570 et 610nm, caractérisent un cobalt en coordinence tétraédrique. Néanmoins ce léger changement de coordination du cobalt à la surface de la silice après l'étape de séchage ne modifie pas sa dispersion à la surface de la silice. La dispersion du cobalt après l'étape de séchage (exprimé par le rapport  $I_{Co}/I_{Si}$ ) est toujours plus faible dans le cas d'une l'imprégnation par une solution sucrée de nitrate de cobalt (pH de 0,3-1,3) par rapport à une imprégnation par une solution sucrée d'acétate de cobalt (pH de 4,9-6,2). Il semble alors que la dispersion du précurseur de cobalt à la surface de la silice soit toujours fonction du pH de la solution d'imprégnation et par conséquent de la charge de surface de la silice [chapitre IV, 35, 36]

### **E2- Influence du saccharose sur la formation des nanoparticules**

C'est à partir des résultats obtenus après calcination [tableau V-3] que les effets les plus significatifs de l'emploi du saccharose sont caractérisés. En effet, son rôle pendant la calcination est très important. Si la température de calcination est trop faible, il ne se décompose pas et ne permet pas au précurseur de cobalt d'être décomposé. C'est le cas des catalyseurs RuNS100 et ReNS100, qui après calcination à 100°C pendant 100h00, ne sont pas décomposés en oxyde  $Co_3O_4$  comme attendu d'après les résultats d'études précédentes développées dans les chapitres III et IV.

Ces résultats montrent la bonne stabilité des espèces  $Co^{II}$  à l'issue de l'étape de séchage l'explication la plus probable doit être que le saccharose complexe les  $Co^{II}$ .

L'utilisation du saccharose comme agent complexant est assez récente et concerne principalement l'obtention de fines poudres céramiques [37, 38].

Dans le cas de l'utilisation du saccharose comme agent complexant, l'addition d'acide nitrique diminuant le pH de la solution d'imprégnation aide à hydrolyser la molécule de saccharose en fructose et glucose puis en acide saccharique [figure V-18]. Dans le cas des solutions d'imprégnation RuNS et ReNS [tableau V-1], le pH est respectivement de 0,3 et 1,3. Le milieu doit être suffisamment acide pour provoquer l'hydrolyse du saccharose en solution en acide saccharique.

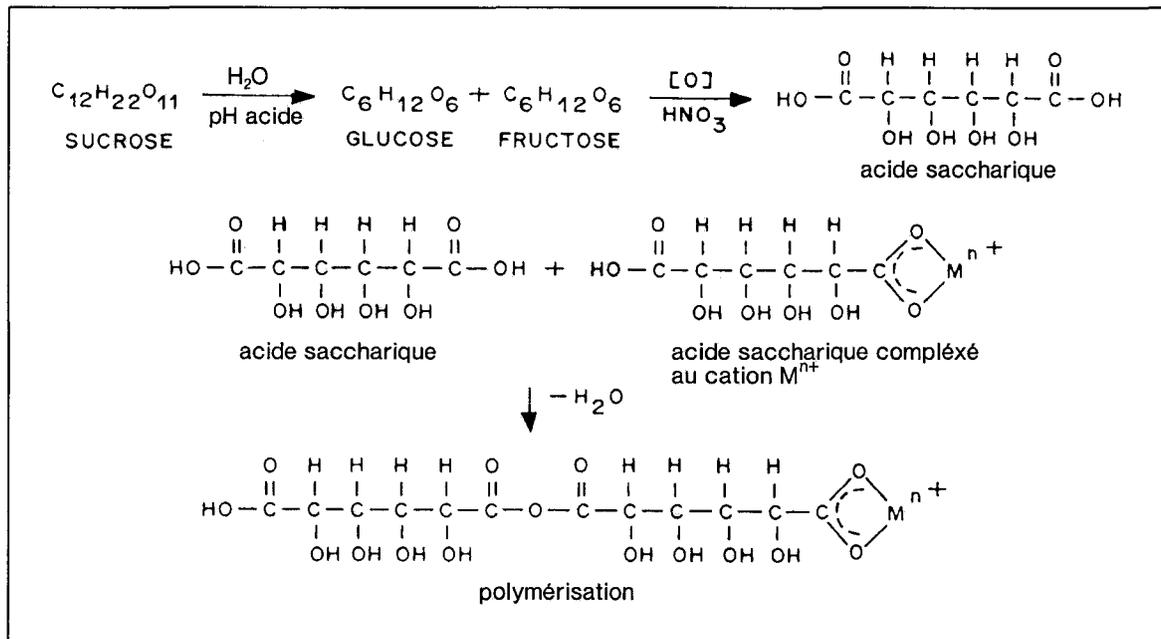


Figure V-18 : Chimie du processus de complexation du saccharose pour la synthèse de nano-poudres de céramiques d'après [38, 39]

Par ces terminaisons de type « -OH » et « -COOH », l'acide saccharique peut alors complexer les ions  $Co^{II}$  et polymériser avec une ou plusieurs autres molécules d'acide saccharique. La formation de chaînes polymérisées assure une grande dispersion du cation complexé ainsi qu'un possible bouchage des pores de la silice.

Ensuite le réseau complexant et dispersant les ions  $Co^{II}$  se détruit durant l'étape de calcination en libérant du dioxyde de carbone et de l'eau.

Selon certains auteurs, le rôle des gaz résiduels ( $CO_2+H_2O$ ) est assez important. Il est établi [39] que lors de la fabrication des céramiques le degré de porosité est une conséquence directe de la quantité de gaz échappé durant la combustion. Le dégagement gazeux pendant l'étape de calcination éviterait les phénomènes d'agglomération en évacuant la chaleur.

Cet effet a aussi été mis en évidence lors de la synthèse de catalyseurs Fischer-Tropsch. En effet, Kraum et Baerns [11] émettent certaines hypothèses concernant l'influence du dégagement gazeux ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ) sur la phase oxyde résultante lors du traitement thermique d'un catalyseur synthétisé à partir d'un précurseur Co-EDTA.

Dans l'étude, dans tous les cas où il y a décomposition du précurseur de cobalt, l'ensemble des mesures XPS, DRX, SAX et de spectroscopie UV-Visible [figures V-7, V-8, V-10 et V-11] tend à montrer que le précurseur de cobalt se décompose soit pour donner la phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (cas des catalyseurs RenS400 et RuNS400) soit une phase de cobalt en forte interaction avec la silice (cas de RuAcS400 et ReAcS400), soit un mélange. La mesure de la taille des cristallites en DRX ainsi que la mesure du ratio  $I_{\text{Co}}/I_{\text{Si}}$  (=dispersion) du cobalt après calcination [tableau V-5], montrent que le cobalt est plus dispersé à la surface de la silice par rapport aux catalyseurs bimétalliques du chapitre précédent [chapitre IV]. Par contre bien que l'action du saccharose ou de ses dérivés ne soit que passagère puisque le carbone le constituant n'est plus qu'à l'état de trace après calcination [tableau V-3], il permettrait de maintenir les promoteurs (Ru) à la surface de la silice à l'issue de l'étape de calcination.

Gonzales et al [40, 41] ont montré que les sous oxydes de ruthénium étaient très volatiles sous atmosphère oxydante. Il peut alors ici être avancé soit que le saccharose ou ses dérivés provoquent le passage direct du précurseur de ruthénium à sa forme oxyde, sans passer par des forme sous-oxyde  $\text{RuO}_x$ , soit que la forme sous-oxyde de ruthénium est complexée et stabilisée par le saccharose ou ses dérivés et par conséquent est maintenue sur le support silicique lors de la calcination.

L'ajout de saccharose augmente donc la dispersion de la phase oxyde et permet de garder le ruthénium à la surface du catalyseur. Ces conditions semblent alors enclines à favoriser la formation d'une phase active métallique aussi très dispersée.

### **E3- Réduction et activité catalytique des catalyseurs sucrés**

A l'issue de la calcination, l'utilisation de la molécule de saccharose dans la solution d'imprégnation procure au catalyseur une phase oxyde plus dispersée mais avec un taux de promoteur assez élevé.

La mesure du taux de réduction de surface par XPS « in situ » est identique au catalyseurs bimétalliques alors que la phase oxyde de cobalt dans ceux ci étaient moins dispersée [figure V-13 et tableau V-5]. Il en résulte un gain important de sites actifs à la surface du catalyseur. En effet, quasiment tous les catalyseurs sucrés ex-nitrate et ex-acétate

de cobalt adsorbent le propène en plus grande quantité que les catalyseurs bimétalliques [Figure V-14].

Au final, les particules métalliques sont superparamagnétiques [figure V-15] et leur diamètre est estimé à 4nm dans le cas des catalyseurs ReNS400 et RuNS400. Néanmoins un point délicat semble se poser, à savoir s'il faut à tout prix chercher à avoir une dispersion maximum comme le préconisent certains auteurs [42, 43].

En effet la corrélation entre le nombre de sites actifs révélés par chimisorption du propène et vitesse de réaction à pression atmosphérique n'est pas aussi linéaire pour les catalyseurs sucrés que pour la plupart des catalyseurs mono- et bi-métalliques [figure V-19]

Dans leurs travaux, Iglesia et al. [42, 43] observent une augmentation linéaire de la vitesse de réaction en fonction de l'augmentation de la dispersion de la phase active. Néanmoins ces auteurs ont porté leur étude sur des catalyseurs ayant une phase active faiblement dispersée avec des tailles de particules supérieures à 10nm.

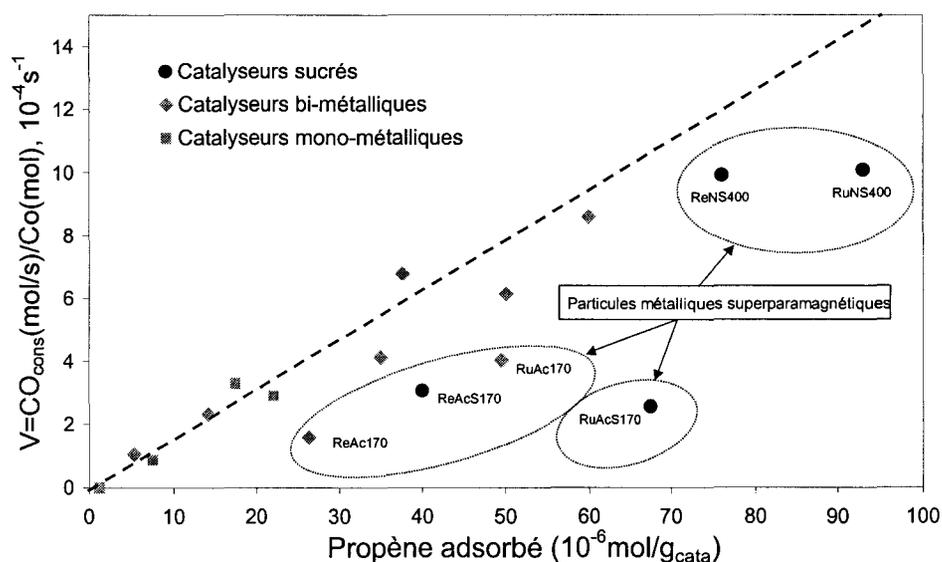


Figure V-19 : Représentation de la vitesse de réaction FT à pression atmosphérique en fonction de la quantité de propène chimisorbé pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques.

Or la plupart des catalyseurs sucrés semblent présenter des tailles de particules bien inférieures. Il est possible de suggérer que leur très petite taille leur confère des propriétés physico-chimiques différentes des plus grosses particules.

Il n'est donc pas à exclure que les sites actifs révélés par chimisorption du propène, dans une atmosphère inerte (He) à 50°C, ne soient pas tous actifs en conditions réactionnelles face au gaz de synthèse. Une autre possibilité est que les particules métalliques, étant de très petites tailles subissent des variations texturales et morphologiques lors du test catalytique.

Bian et al. [44] ont étudié les changements structuraux de catalyseurs de type Co/SiO<sub>2</sub> sous atmosphère réactionnelle (200°C, H<sub>2</sub>/CO=1,9, 1MPa). Ces catalyseurs divergent par leur taille de cristallites de cobalt métalliques. Et selon les observations de ces auteurs, les particules métalliques les plus petites seraient les plus disposées à s'agglomérer durant le test catalytique favorisant une diminution significative de la dispersion de la phase active. Leur analyses durant le test catalytique ne mettent pas en évidence la présence d'une phase de cobalt oxydé.

Cette hypothèse d'une diminution de la dispersion de la phase métallique, et par conséquent du nombre de sites actifs, pourrait expliquer pourquoi le catalyseur voit son activité diminuer de 73% à 9% puis se stabiliser [figure V-16]. Mais elle n'explique pas pourquoi le catalyseur RuNS400 se désactive complètement aussi rapidement.

En se basant sur de précédents travaux signifiant le rôle de l'eau formée durant la synthèse sur [43, 45], Davis et al [46] ont montré, en plus du frittage probable des cristallites métalliques durant la réaction, que les particules métalliques les plus petites pouvaient se désactiver. Ces travaux sont en accord avec ceux des équipes d'ExxonMobil Research [47]. Selon ces auteurs, les conditions hydrothermales créées par une forte activité de conversion du CO à haute pression faciliteraient les réactions entre le support oxyde et le cobalt métallique. Ils ont observé [47] lors de l'étude d'un catalyseur à base de cobalt supporté sur de la silice fumée, la formation d'une phase mixte cobalt-silice. Ils imputent [46] ce mécanisme uniquement aux particules les plus petites. En effet l'oxydation du cobalt par l'eau n'est pas permise par la thermodynamique dans les conditions de synthèse Fischer-Tropsch [46]. Par conséquent, seules les particules les plus petites en interaction avec le support, ayant un comportement quasi-similaire au bulk peuvent se réoxyder en présence de l'eau formée durant la réaction. De plus, ils observent [46] que ce taux de désactivation est supérieur lorsque le cobalt est promu avec du ruthénium.

Ces hypothèses semblent pouvoir convenir pour expliquer le comportement du catalyseur RuNS400 qui se désactive complètement après 43h00 de réaction.

L'ensemble des résultats et interprétations possible semble démontrer qu'un équilibre existe entre l'obtention d'une phase métallique très dispersée et sa stabilité pendant la réaction catalytique.

Barbier et al. [48] ont étudié la sensibilité de la réaction d'hydrogénation du CO (P=1bar, H<sub>2</sub>/CO=2, T°=170° à 200°C, faible conversion) en fonction de la taille des particules

nanométriques caractérisées par microscopie électronique en transmission ainsi que par mesures magnétiques. D'après leurs données il existe un diamètre critique des particules métalliques estimé à 6nm. Si les particules ont un diamètre inférieur à 6nm, une faible probabilité de croissance  $\alpha$  est observée ainsi qu'un fort taux de désactivation du catalyseur.

Ces observations semblent être en accord avec celles de l'étude en cours, en effet les catalyseurs RuNS400, ReNS400, RuAc170, ReAc170 (et probablement RuAcS170, ReAcS170) présentent à l'issue de l'étape de réduction des tailles de particules métalliques inférieures ou égales à 6nm et sont ceux qui ne présentent pas une réelle corrélations entre nombre de sites révélés et vitesse de réaction [figure V-19] à pression atmosphérique.

### **F- Conclusion :**

Dans le chapitre IV précédent, il a été mis en évidence que l'addition de promoteurs Re ou Ru permettait d'avoir une augmentation de la dispersion du cobalt et une meilleure réduction et au final un plus grand nombre de sites actifs que les catalyseurs monométalliques.

Dans ce chapitre, il a été proposé de suivre la fabrication de catalyseurs en ajoutant une molécule organique : le saccharose. L'utilisation d'une telle molécule s'inscrit dans le cadre des nouvelles méthodes de préparation des catalyseurs en ayant une approche plus moléculaire de la genèse des nanoparticules de cobalt métallique.

L'influence de l'addition de la molécule de saccharose est surtout visible à l'issue l'étape de calcination. Lorsque la température de calcination est suffisante, le nitrate de cobalt se décompose majoritairement en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puis lors de la réduction, l'oxyde se transforme majoritairement en cobalt métallique.

L'utilisation du précurseur acétate de cobalt conduit, à l'issue de l'étape de calcination, à la formation de cobalt majoritairement en forte interaction avec la silice dans un degré d'oxydation +II. Néanmoins par une calcination « douce » à 170°C, le taux de cobalt silicatée peut être minimisé.

Il a été montré que la décomposition du précurseur de cobalt est intimement lié à l'addition de saccharose dans la solution d'imprégnation. 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. C'est d'ailleurs pour cela qu'une calcination « douce » à 100°C est inefficace (cas des catalyseurs RuNS100 et ReNS100).

L'effet du saccharose n'est pas observé sur la nature des espèces formées mais plutôt sur leur structure. En effet, l'ajout de saccharose a permis de maintenir une bonne dispersion de la phase de cobalt oxydé en minimisant le phénomène de frittage. Les tailles de particules

oxydes résultantes ont un diamètre inférieur à 6nm (catalyseurs RuNS400 et ReNS400). De plus, il a été montré que l'addition de saccharose lors de la préparation du catalyseur a permis de minimiser le phénomène de sublimation du ruthénium (cas des catalyseurs RuNS400, RuAcS170 et RuAcS400).

Le dénombrement du nombre de sites actifs après réduction augmente de façon très significative. Les particules métalliques, caractérisées par mesures magnétiques ont un diamètre moyen de 4 à 6nm (ReNS400 et RuNS400)

Les mesures catalytiques effectuées à pression atmosphérique sur les catalyseurs sucrés montrent, dans leur globalité, une amélioration des performances catalytiques par rapport aux catalyseurs mono- et bi-métalliques étudiés dans les chapitres précédents. Néanmoins la relation entre le nombre de sites actifs mesurés et l'activité catalytique calculée ne semble pas linéaire pour les catalyseurs présentant de très petites particules métalliques ayant un caractère superparamagnétique.

Lors des tests effectués à haute pression, les catalyseurs sucrés (RuNS400 et ReNS400) se désactivent de façon très rapide suggérant une faible stabilité des nanoparticules formées grâce à l'addition de saccharose dans la préparation du catalyseur.

## Références bibliographiques du chapitre V

- <sup>1</sup> A. Jos Van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus and K.P. De Jong (2003), *J. Catal.*,
- <sup>2</sup> M.P. Pechini (1967), US Patent: 3,330,697
- <sup>3</sup> C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon (1970), *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 36
- <sup>4</sup> K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda, Y. Akai (1997), *Appl. Surf. Sci.*, **121/122**, 468
- <sup>5</sup> L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet (2000), *Top. Catal.*, **13**, 99
- <sup>6</sup> R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins (1991), *J. Catal.*, **185**, 199
- <sup>7</sup> P. Blanchard, E. Payen, J. Grimblot, O. poulet, R. Loutaty (1997), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 211
- <sup>8</sup> P. Blanchard, C. Mauchaussee, E. Payen, J. Grimblot, O. Poulet, N. Boisdron, R. Loutaty, (1995), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**, 1037
- <sup>9</sup> F. Negrier, E. Marceau, M. Che, D. de Caro (2003), *C.R. Chimie*, **6**, 231
- <sup>10</sup> J. v.d. Loosdrecht, M. v.d. Haar, A.M. v.d. Kraan, A.J. v. Diller, J.W. Geus (1997), *Appl. Catal. A*, **150**, 365
- <sup>11</sup> M. Kraum, M. Baerns (1999), *Appl. Catal. A*, **186**, 189
- <sup>12</sup> Bhermann et al. (Exxon research), US patent: 05545674, (2001)
- <sup>13</sup> Chao et al. (Conoco Inc), US patent: 6,333,294 B1 (2001)
- <sup>14</sup> Claude C. Culross (Exxon research), US patent: 5,928,983 (1999)
- <sup>15</sup> K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, « *Traité de Chimie Organique, 3<sup>ième</sup> édition* », ISBN : 2-0841-3153-X
- <sup>16</sup> A.A. Verberckckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt (1985), *Micropor. Mesopor. Mater.*, **22**, 165
- <sup>17</sup> Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu (1995), *J. Phys. Chem.*, **95**, 310
- <sup>18</sup> M.G. Ferreira de Silva (1999), *Mater. Res. Bull.*, **34**, 2061
- <sup>19</sup> T.J. Chaung, C.R. Bundle, D.W. Rice (1976), *Surf. Sci.*, **59**, 413
- <sup>20</sup> J. Haber, J. Stoch, L. Ungier (1976), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **9**, 459
- <sup>21</sup> S.W. Ho, M. Horiailla, D.M. Hercules (1991), *J. Phys. Chem.*, **94**, 6396
- <sup>22</sup> F.P.J. Kerkhof, J.A. Moulijn (1979), *J. Phys. Chem.*, **83**, 1612
- <sup>23</sup> V. Léon (1995), *Surf. Sci.*, **339**, 931
- <sup>24</sup> J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell (1968), *J. Am. Chem. Soc.*, **A**, 2821
- <sup>25</sup> Y. Okamoto, K. Nagata, T. Adachi, T. Imanaka, K. Inamura, T. Takyu (1995), *J. Phys. Chem.*, **95**, 310
- <sup>26</sup> J.P. Bonnelle, J. Grimblot, A. D'huysser (1975), *J. Electron Spectrosc.*, **7**, 151
- <sup>27</sup> M. Oku, Y. Sato (1992), *Appl. Surf. Sci.*, **55**, 37
- <sup>28</sup> J.-G. Kim, D.L. Pugmire, D. Battaglia, M.A. Langell (2000), *Appl. Surf. Sci.*, **165**, 70
- <sup>29</sup> D.G. Catsner, P.R. Watson, I.Y. Chan (1989), *J. Phys. Chem.*, **94**, 3188
- <sup>30</sup> Fiches JCPDS n°43-1003 et n°42-1467
- <sup>31</sup> A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette (1997) *J. Catal.*, **168**, 16
- <sup>32</sup> A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain (2001), *J. Phys. Chem B*, **105**, 9805
- <sup>33</sup> B. Ernst, A. Bensaddik, L. Hilaire, P. Chaumette, A. Kiennemann (1998), *Catal. Today*, **39**, 329
- <sup>34</sup> R. Bechara, D. Balloy, J.-Y. Dauphin, J. Grimblot, (1999), *Chem. Mater.*, **11**, 1703
- <sup>35</sup> H. Ming, B.G. Baker (1995) *Appl. Catal.*, **123**, 23
- <sup>36</sup> E. Van Steen, G.S. Sewel, R.A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein (1995), *J. Catal.*, **162**, 220
- <sup>37</sup> Y. Wu, A. Bandyopadhyay, S. Bose (2004), *Mat. Sci. Eng. A*, **380**, 349
- <sup>38</sup> R.N. Das (2001), *Materials Letters*, **47**, 344
- <sup>39</sup> R.N. Das, A. Bandyopadhyay, S. Bose (2001), *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2421
- <sup>40</sup> W. Zou, R.D. Gonzales (1992), *J. Catal.*, **133**, 202
- <sup>41</sup> T. Lopez, L. Herrera, R. Gomez, W. Zou, K. Robinson, R.D. Gonzales (1992), *J. Catal.*, **136**, 621
- <sup>42</sup> E. Iglesia, S.L. Soled and R.A. Fiato (1992), *J. Catal.*, **137**, 212
- <sup>43</sup> E. Iglesia (1997), *Appl. Catal. A*, **161**, 59
- <sup>44</sup> G.Z. Bian, N. Fujishita, T. Mochizuki, W.S. Ning, M. Yamada (2003), *Appl. Catal. A*, **252**, 251
- <sup>45</sup> C.J. Bertole, C.A. Mims, G. Kiss (2002), *J. Catal.*, **210**, 84
- <sup>46</sup> G. Jacobs, P.M. Patterson, Y. Zhang, T. Das, J. Li, B.H. Davis (2002), *Appl. Catal. A*, **233**, 215
- <sup>47</sup> G. Kiss, C.E. Kliewer, G.J. DeMartin, C.C. Culcross and J.E. Baumgartner (2003), *J. Catal.*, **217**, 127
- <sup>48</sup> A. Barbier, A. Tuel, I. Arcon, A. Kodre and G. Antonin Martin (2001), *J. Catal.*, **200**, 106

# Conclusion Générale

Les objectifs de ce travail étaient d'essayer de comprendre à l'aide de diverses techniques de caractérisation les processus physico-chimiques engendrés par l'emploi de différents précurseurs de cobalt et par le rôle du prétraitement oxydant sur la genèse des particules métalliques de cobalt. Le but final étant d'avoir un catalyseur ayant une phase métallique la plus dispersée possible comme le préconise la littérature et une meilleure activité catalytique.

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation à sec, puis séchés à l'étuve pour évaporer l'eau d'imprégnation. Ils sont ensuite calcinés sous air à différentes températures, soit de façon « standard » à 400°C soit de façon « douce » à 100°C pendant 100h ou 170°C pendant 70h00. Le but d'une telle variation de la température de calcination étant le contrôle de la nature et la structure de la phase oxyde de cobalt formée. Enfin ils sont réduits sous hydrogène pur pour activer la phase de cobalt oxyde avant d'être testés face au gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> ». Le taux de cobalt est d'environ 10% en masse de catalyseur.

Ainsi trois familles de catalyseurs ont été synthétisées : des catalyseurs monométalliques de type Co/SiO<sub>2</sub>, des catalyseurs promus par Re ou Ru dit « bimétalliques » de types (Co+Ru)/SiO<sub>2</sub> et (Co+Re)/SiO<sub>2</sub> et enfin des catalyseurs « sucrés » dans lesquels du saccharose a été ajouté durant la préparation, ils sont de types (Co+saccharose+Ru)/SiO<sub>2</sub> et (Co+saccharose+Re)/SiO<sub>2</sub>.

#### *Imprégnation et séchage des catalyseurs :*

Les catalyseurs sont préparés à partir de deux précurseurs de cobalt différents (acétate et nitrate) différenciables par leur taux de dispersion à la surface de la silice. Dans ces deux précurseurs, le cobalt a un degré d'oxydation +II (Co<sup>II</sup>). Ce degré d'oxydation est conservé lors du passage en solution.

Il a été observé, par mesure du ratio  $I_{Co}/I_{Si}$  caractérisant le taux de dispersion des espèces Co<sup>II</sup> à la surface de la silice que, quelque soit le catalyseur séché (mono-, bi-métallique ou sucré), le cobalt est plus dispersé s'il est issu du précurseur l'acétate de cobalt.

Le rapport du pH de la solution d'imprégnation et de l'état de dispersion suit une variation apparemment linéaire : plus le pH est acide, plus la dispersion du cobalt est faible. L'explication proposée est que le pH de la solution d'imprégnation polarise la surface de la silice. En effet, la plupart des solutions d'imprégnation contenant le nitrate de cobalt ont un pH acide inférieur au pH isoélectrique de la silice. Par conséquent, la silice présente une surface chargée positivement et ainsi repousse électrostatiquement le cobalt (sous forme Co<sup>II</sup>)

qui sera alors peu dispersé. A contrario, le pH des solutions d'imprégnation contenant de l'acétate de cobalt est supérieur au pH isoélectrique de la silice, sa surface est donc chargée négativement. Les espèces  $\text{Co}^{\text{II}}$  s'y adsorberont fortement et seront très dispersées.

Les mesures UV-Visible ont permis de mettre en évidence que le cobalt déposé sur la silice, quelque soit son précurseur, gardait majoritairement un degré d'oxydation +II dans un environnement octaédrique.

### *Prétraitement oxydant ou calcination : influence de la température*

Dans cette étude, l'intérêt s'est porté sur l'étape du prétraitement oxydant ou étape de calcination. Au vue de l'ensemble des résultats indiqués dans le manuscrit, il apparaît que cette étape permet de conditionner le développement des particules de cobalt oxydes et permet de paramétrer alors la taille des particules métalliques.

Le chapitre III, consacré aux catalyseurs monométalliques, met en évidence la dépendance entre de la nature du précurseur employé et celle de la phase cobalt à l'issue du prétraitement oxydant.

En effet, après calcination « standard » à 400°C de tous les catalyseurs séchés à base de nitrate de cobalt, la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est majoritairement formée. Sous cette forme oxyde, le cobalt peut se réduire facilement et former du cobalt métallique actif lors de la synthèse Fischer-Tropsch.

Dans le cas d'un catalyseur à base d'acétate de cobalt, la calcination à 400°C génère une phase de cobalt silicaté dont la structure semble se rapprocher de celle du silicate de cobalt  $\alpha$ . Cette phase, dans lequel le cobalt est en très forte interaction avec la silice, est peu ou pas réductible et nécessite de fortes températures de réduction pour être activée.

La décomposition de l'acétate de cobalt, durant l'étape de calcination, se fait de façon très exothermique. Il a été émis l'hypothèse que ce phénomène exothermique favoriserait la formation de la phase silicate de cobalt. En effet une forte température de calcination couplée à la formation de points chauds locaux, permettrait au cobalt de pénétrer dans la silice.

Ce phénomène ne pourrait avoir lieu avec le précurseur de nitrate qui se décompose de façon endothermique.

L'approche a donc consisté à varier la température de calcination en l'ajustant à la température minimum nécessaire pour décomposer le précurseur acétate de cobalt (170°C). Il s'agit alors d'une calcination « douce ». Les résultats de l'étude ont montré que grâce à cette calcination « douce », la quantité de silicate formée lors de l'utilisation de l'acétate de cobalt pouvait être diminuée de façon significative au profit de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

La même approche appliquée aux catalyseurs issus du nitrate de cobalt a été réalisée. La température de calcination a été ajustée à la température minimum nécessaire pour décomposer le précurseur nitrate de cobalt (100°C). Il a été montré que les catalyseurs à base de nitrate de cobalt subissant une calcination « douce » présentaient une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus dispersée à la surface de la silice que ceux subissant une calcination standard à 400°C. Les particules oxydes produites par une calcination « douce » sont plus petites comparativement à celles issues d'une calcination « standard » à 400°C.

Les observations et les hypothèses émises lors de l'étude des catalyseurs monométalliques [chapitre III] restent valides pour les catalyseurs bimétalliques [chapitre IV]. Les promoteurs (Ru ou Re) ajoutés ont pour principal rôle de favoriser la formation de cobalt métallique à l'issue de l'étape de réduction.

Néanmoins dès l'étape de calcination, il a été observé que dans le cas des catalyseurs bimétalliques à base de nitrate de cobalt, la phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  résultante est plus dispersée par rapport à celle des catalyseurs monométalliques. Les catalyseurs bimétalliques possèdent dans leur ensemble une phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  plus dispersée que les catalyseurs monométalliques.

De plus dans le cas des catalyseurs bimétalliques à base d'acétate de cobalt, l'ajout du promoteur Ru sous forme de nitrate de ruthénium nitrosyle stabilisé dans l'acide nitrique a une influence dès l'étape de calcination sur la nature des espèces oxydes résultantes. En effet, dans le cadre d'une calcination « douce » d'un catalyseur bimétallique à base d'acétate de cobalt promu par Ru, la phase oxyde majoritaire observée est le  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La raison évoquée ne serait pas la présence de ruthénium, dont la teneur diminue après calcination, mais plutôt la présence des espèces  $\text{NO}_3^-$  issues de l'acide nitrique.

En effet il a été mis en évidence que le ruthénium se sublimait à basse température sous atmosphère oxydante. Ainsi, tous les catalyseurs bimétalliques préparés à base de nitrate ou d'acétate de cobalt, voient leur taux de promotion par le Ru diminuer de façon drastique avec l'augmentation de la température de calcination.

#### *Prétraitement oxydant ou calcination : influence de l'ajout de saccharose*

Les nouvelles approches plus « moléculaires » de la préparation des catalyseurs, apparues dans de récents brevets, recommandent l'utilisation de molécules organiques. Les catalyseurs ainsi préparés doivent présenter une phase active très dispersée et une meilleure activité. La molécule de saccharose a été choisie et utilisée en tant qu'agent organique entrant dans la préparation des catalyseurs « sucrés ».

Une étude comparative entre catalyseurs « sucrés » et bimétalliques a permis de mettre en évidence les modifications structurales de la phase de cobalt, apportées par l'utilisation du saccharose. En effet, les précurseurs de cobalt ne se décomposent pas tant que la température de calcination est inférieure à celle de décomposition du saccharose. Quand il se décompose, le saccharose permet de maintenir le cobalt très dispersé tout en évitant les phénomènes de frittage fréquents à haute température de calcination.

L'autre avantage de l'utilisation de la molécule de saccharose est la stabilisation du promoteur ruthénium en évitant sa sublimation pendant l'étape de calcination. En effet, le nombre d'atomes de cobalt promu par atome de ruthénium reste constant pour les catalyseurs « sucrés », alors qu'il augmente pour les catalyseurs bimétalliques, signifiant une moins bonne promotion pour l'étape de réduction.

Au final, les catalyseurs « sucrés », préparés par ajout de la molécule de saccharose peuvent présenter une phase oxyde  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sous forme de particules de 5-6nm de diamètre et un taux de promoteur ruthénium et rhénium identique à celui voulu dans la formulation initiale de la préparation.

Il a été démontré au cours de ce travail que la nature des précurseurs de cobalt, l'exothermicité de leur décomposition, la température du prétraitement oxydant ainsi que l'ajout de promoteurs ruthénium ou rhénium et de sucrose conditionnaient la formation de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et influençaient la quantité et la taille des particules oxydes.

#### *Prétraitement réducteur ou réduction :*

La réduction de la phase oxyde en phase réduite a toujours été réalisée dans les mêmes conditions, à  $400^\circ\text{C}$  sous hydrogène pur pendant 5h00.

L'ajout de promoteurs ruthénium (Ru) ou rhénium (Re) a pour but de faciliter la réduction du cobalt. Il a été démontré par des mesures « in situ » de spectroscopie d'absorption des rayons X, grâce à la fabrication d'une cellule d'analyse « in situ » réalisée au cours de ce travail, que les promoteurs Ru et Re n'agissaient pas aux mêmes températures. En effet le ruthénium promeut à plus basse température les étapes de réduction du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$  puis en  $\text{Co}^\circ$ . Le rhénium lui agit à plus haute température de réduction.

Dans le cas des catalyseurs à base d'acétate de cobalt, le taux de réduction dépend principalement de la présence de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à l'issue de l'étape de calcination. Plus la phase

$\text{Co}_3\text{O}_4$  est favorisée au dépend de la phase silicate de cobalt, plus la réduction sera importante et donc plus le taux de cobalt métallique sera élevé.

Il a été démontré par ailleurs que les tailles de particules oxydes générées à l'issue du prétraitement oxydant influençaient le taux de cobalt réduit. La majorité des catalyseurs étudiés à base de nitrate de cobalt, possédant une grande taille de particules oxydées  $\text{Co}_3\text{O}_4$  accompagnée d'une faible dispersion, présentent le plus fort taux de réduction. En effet, il est supposé que plus les particules oxydes sont de petites tailles plus elles entrent en interaction avec le support et plus elles sont difficiles à réduire.

L'ajout de promoteurs tel Ru ou Re dans les catalyseurs bimétalliques s'accompagne d'une diminution de la taille des particules oxydes caractérisée par une augmentation de la dispersion, mais d'un taux réduction constant. De cette dualité, il en ressort une quantité de sites actifs très supérieure dénombrée par chimisorption du propène.

Dans le cas de l'utilisation de la molécule de saccharose, les promoteurs étant maintenus à la surface du catalyseur et la dispersion du cobalt étant élevée, il en résulte une « explosion » du nombre de sites actifs métalliques. Les particules les plus petites caractérisées par magnétisme ont un diamètre estimé à 4nm.

#### *Tests catalytiques :*

Des résultats de tests à pression atmosphérique, il résulte que la vitesse de réaction est, pour la plupart des catalyseurs, corrélée linéairement avec le nombre de sites actifs métalliques. Néanmoins, lorsque les particules métalliques deviennent superparamagnétiques, c'est-à-dire d'un diamètre de quelques nanomètres, cette relation linéaire n'est plus valable : le gain d'activité est inférieur à l'augmentation du nombre de sites actifs. Les catalyseurs « sucrés » présentent un très grand nombre de sites actifs mais une activité catalytique légèrement supérieure à celle des bimétalliques.

Les tests à haute pression ont permis de mettre en évidence l'instabilité des catalyseurs présentant les plus petites particules face au mélange réactionnel «  $\text{CO} + \text{H}_2$  ». En effet une chute de la conversion du CO est observée dans les premières heures du test catalytique pour les catalyseurs « sucrés » présentant des particules de 4-6nm.

En conclusion, grâce à la caractérisation des phénomènes physico-chimiques lors de la préparation de catalyseurs et au choix de la nature du précurseur de cobalt et de la température du prétraitement oxydant, une meilleure compréhension des différentes étapes de la genèse des particules de cobalt a été possible.

Cette étude a donc permis la fabrication et la caractérisation par de multiples techniques notamment « in situ », de catalyseurs possédant des particules métalliques dans un domaine de taille allant de 15 à 4nm. L'activité de ces catalyseurs a été mesurée face au gaz de synthèse « CO+H<sub>2</sub> » dans le cadre du procédé Fischer-Tropsch.

Des tailles de particules métalliques aussi minimales ont été obtenues grâce à de nouvelles méthodes de préparation en introduisant du saccharose au niveau de la fabrication de la solution d'imprégnation. L'intérêt de cet ajout est double, non seulement il permet une bonne dispersion de la phase active mais également la conservation des promoteurs indispensables à la réduction de particules aussi petites.

Les résultats catalytiques ont montré qu'il pouvait y avoir un lien entre dispersion du cobalt métallique et activité. Plus la phase métallique est dispersée, plus elle présente de sites actifs et plus la vitesse de réaction est élevée. Cependant cette relation ne semble plus être valable lorsque les particules atteignent des tailles trop petites. Dans ce cas précis, les tests à haute pression montrent une désactivation rapide et quasi totale du catalyseur.

Les travaux exposés dans ce manuscrit peuvent être complétés par davantage de tests catalytiques à des conversions plus élevées pour essayer de corréler sélectivité et structure de la phase métallique. Des quantités de produits obtenues plus élevées permettront de quantifier la sélectivité du catalyseur.

Grâce à sa mise en œuvre simple et rapide et son efficacité sur dispersion du cobalt et le maintien des promoteurs à l'issue de la calcination, les travaux à venir devraient consister d'une part à mieux comprendre comment la molécule de saccharose agit au niveau du catalyseur et, d'autre part, à tester son action sur d'autres types de catalyseurs nécessitant la formation de nanoparticules très dispersées. Néanmoins cette recherche doit s'accompagner d'efforts pour la maîtrise de la stabilité des petites particules métalliques au cours de la réaction. Suivant ce principe d'autres molécules organiques pourront être employées telles que l'acide glutamique ou le sorbitol.

