



DE96779605

**NTIS**

One Source. One Search. One Solution.

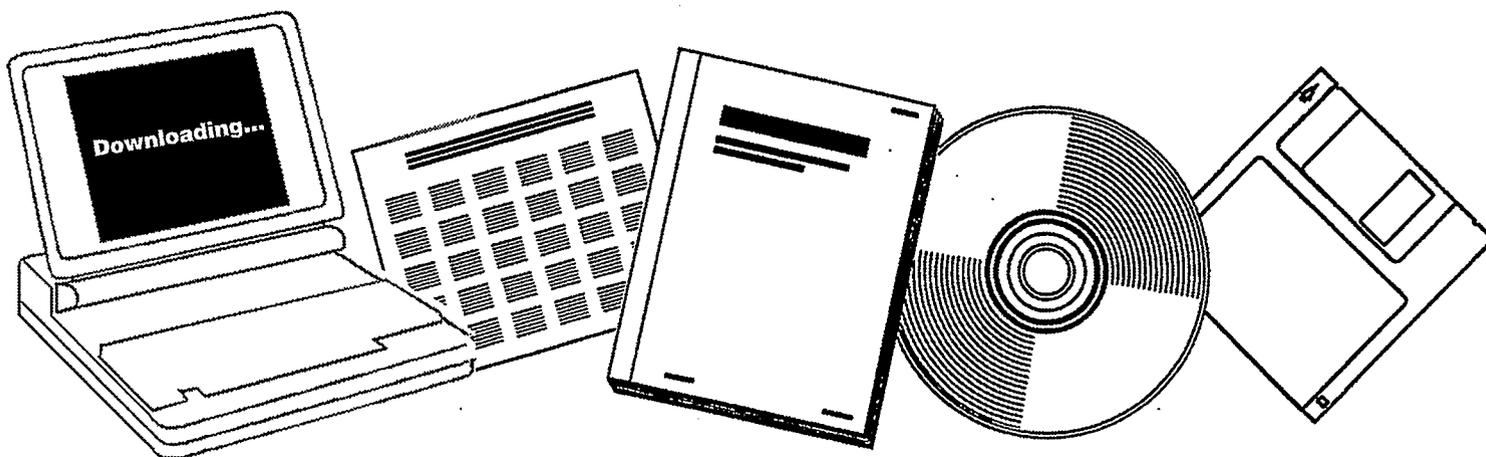
---

---

# COBALT FISCHER-TROPSCH CATALYSTS: INFLUENCE OF COBALT DISPERSION AND TITANIUM OXIDES PROMOTION

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE,  
RUEIL-MALMAISON

10 APR 1996

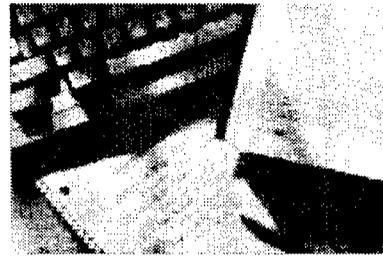


U.S. Department of Commerce  
**National Technical Information Service**

---

**One Source. One Search. One Solution.**

# NTIS



## **Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information**

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



### **Search the NTIS Database from 1990 forward**

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on [www.ntis.gov](http://www.ntis.gov). You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

### **Link to Full Text Documents at Government Web Sites**

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

### **Download Publications (1997 - Present)**

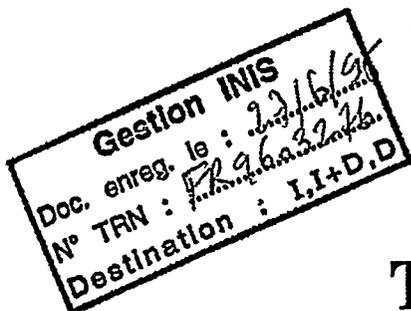
NTIS can now provide the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

**[www.ntis.gov](http://www.ntis.gov)**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
Technology Administration  
National Technical Information Service  
Springfield, VA 22161



RECEIVED  
SEP 25 1996  
OSTI

## THÈSE

présentée à l'Université Pierre et Marie Curie  
pour l'obtention du diplôme  
de DOCTORAT EN SCIENCES PÉTROLIÈRES  
de l'Université Pierre et Marie Curie  
Spécialité : CHIMIE  
délivré en association avec  
l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs  
par

**Hédi AZIB**

Ingénieur E.N.S.C.M.

*Sujet de la thèse :*

**CATALYSEURS FISCHER-TROPSCH  
À BASE DE COBALT :  
INFLUENCE DE LA DISPERSION DU COBALT  
ET PROMOTION PAR LE TITANE**

# MASTER

*Soutenue le 10 avril 1996 devant la commission d'examen composée de :*

*MM. G. MARIN, Professeur*

*J.-C. LAVALLEY, Directeur de recherche*

*G.-A. MARTIN, Directeur de recherche*

*M. CHE, Professeur*

*P. CHAUMETTE, Docteur-ingénieur*

*O. CLAUSE, Docteur-ingénieur*

*Président*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Examineur*

# THÈSE

présentée à l'Université Pierre et Marie Curie  
pour l'obtention du diplôme  
de DOCTORAT EN SCIENCES PÉTROLIÈRES  
de l'Université Pierre et Marie Curie  
Spécialité : CHIMIE  
délivré en association avec  
l'École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs  
par

**Hédi AZIB**

Ingénieur E.N.S.C.M.

*Sujet de la thèse :*

**CATALYSEURS FISCHER-TROPSCH  
À BASE DE COBALT :  
INFLUENCE DE LA DISPERSION DU COBALT  
ET PROMOTION PAR LE TITANE**

*Soutenue le 10 avril 1996 devant la commission d'examen composée de :*

<i>MM. G. MARIN, Professeur</i>	<i>Président</i>
<i>J.-C. LAVALLEY, Directeur de recherche</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>G.-A. MARTIN, Directeur de recherche</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. CHE, Professeur</i>	<i>Examineur</i>
<i>P. CHAUMETTE, Docteur-ingénieur</i>	<i>Examineur</i>
<i>O. CLAUSE, Docteur-ingénieur</i>	<i>Examineur</i>

Distributeur exclusif

Éditions Technip, 27 rue Ginoux, 75737 PARIS CEDEX 15

**DISCLAIMER**

**Portions of this document may be illegible  
in electronic image products. Images are  
produced from the best available original  
document.**

**A ma femme Jamal,  
A mon père et ma mère.**

...On vous a dit aussi que l'existence est obscure,  
Et dans votre lassitude vous vous faites l'écho de ce qui a été dit par les lassés.  
Et je dis que la vie est vraiment faite d'obscurité sauf lorsqu'il y a envie de faire,  
Et toute envie de faire est aveugle sans savoir faire,  
Et tout savoir faire est vain sans travail,  
Et tout travail est vide sans Amour...

***KHALIL GIBRAN***  
**(Ecrivain Libanais, source : Le prophète)**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie Monsieur Ph. Courty, Directeur de la division Cinétique et Catalyse de l'IFP et Monsieur Ch. Marcilly, adjoint au directeur, de m'avoir accueilli au sein de leur division pendant la durée de cette thèse.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs G.A. Martin et J.C. Lavalley, rapporteurs, pour s'être penchés sur cette thèse et pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée pendant la durée de ces travaux.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs P. Chaumette et O. Clause, responsables de ma thèse, tant pour leur disponibilité que pour les discussions scientifiques que j'ai eu le plaisir de partager avec eux.*

*Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel de la division Cinétique et Catalyse, et en particulier les techniciens et stagiaires du laboratoire, pour leur grande convivialité et l'aide technique qu'ils m'ont apportée.*

*Je n'oublierai pas dans mes remerciements les techniciens et ingénieurs de la division de recherche en Physico-Chimie Appliquée et Analyses de l'IFP, en particulier Mesdames E. Merlen, E. Leplat et B. Rebours ainsi que Messieurs P. Guérault et P. Becca.*

*Je tiens également à remercier Messieurs G. Conan et S. Musitelli du service de Mesures et Automatisation de l'IFP, pour leur assistance technique.*

*Enfin, je remercie ma femme Jamal pour l'attention et le soutien permanent qu'elle m'a prodigué pendant ces trois années de thèse et souhaite lui exprimer à travers ces quelques mots le témoignage de ma profonde estime.*

## PLAN GENERAL

I] INTRODUCTION GENERALE

II] BIBLIOGRAPHIE

III] ORIENTATIONS

IV] PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS DE CATALYSEURS PRESENTANT DES TAILLES DE CRISTALLITE DE COBALT CONTROLEES

V] RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS  $\text{Co/SiO}_2$  ET LES PERFORMANCES EN SYNTHESE FISCHER-TROPSCH

VI] PROMOTION DES CATALYSEURS A BASE DE COBALT PAR DE L'OXYDE DE TITANE

VII] CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

I] INTRODUCTION GENERALE	1
II] BIBLIOGRAPHIE	5
II.1] Valorisation du gaz naturel	7
II.1.1] Principales voies de valorisation	7
II.1.2] Obtention du gaz de synthèse	10
II.1.3] Aspects économiques de ces procédés	11
II.2] Généralités sur les réactions d'hydrogénation du CO	13
II.2.1] Principales applications	13
II.2.2] Comparaisons entre catalyse homogène et hétérogène en Synthèse F-T	14
II.3] La synthèse Fischer-Tropsch en catalyse hétérogène	15
II.3.1] Aspects thermodynamiques	15
II.3.2] Limitations diffusionnelles	18
II.3.3] Aspects cinétiques	20
II.3.4] Distribution des produits obtenus	22
II.3.5] Mécanismes réactionnels	26
II.3.5.1] Chimisorptions des réactifs	26
II.3.5.2] Mécanismes proposés	32
II.3.6] Facteurs modifiant l'activité et la sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch	37

II.3.6.1] Les différents type de technologie mis en oeuvre	37
II.3.6.2] Influence des conditions opératoires	40
II.3.6.2.1] Température	40
II.3.6.2.2] Pression	40
II.3.6.2.3] Stoechiométrie H <sub>2</sub> /CO	40
II.3.6.2.4] Vitesse spatiale	42
II.3.6.3] Nature du catalyseur	43
II.3.6.3.1] Rôle du métal	43
II.3.6.3.2] Rôle du support	45
II.3.6.3.2.1] Nature du support	45
II.3.6.3.2.2] Texture du support	46
II.3.6.3.3] Rôle des promoteurs	49
II.3.6.3.4] Rôle de la dispersion de la phase métallique	55
II.3.6.4] Principales causes de la désactivation des catalyseurs	57
II.3.6.4.1] Poisons	57
II.3.6.4.2] Dépôt de carbone et cokage	58
II.3.6.4.3] Frittage et oxydation	58

II.4] Préparations de catalyseurs à base de cobalt	59
II.4.1] Techniques de préparations	59
II.4.1.1] L'imprégnation	59
II.4.1.2] La coprécipitation	61
II.4.1.3] La technique Sol-Gel	62
II.4.1.3.1] Caractéristiques de la technique	62
II.4.1.3.2] Procédé PEM dans le cas d'alcoxydes	64
II.5] Phases oxydes à base de cobalt et de silicium	68
II.5.1] Structure des phases oxydes du cobalt supporté sur la silice	68
II.5.2] Réductibilité des phases oxydes	69
II.5.3] Les variétés allotropiques du cobalt	70
III] ORIENTATIONS	73
IV] PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS DE CATALYSEURS PRESENTANT DES TAILLES DE CRISTALLITE DE COBALT CONTROLEES	77
IV.1] Préparations des solides	80
IV.1.1] Hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle	80
IV.1.2] Imprégnation à sec	82
IV.2] Caractérisations des solides	83

IV.2.1] Systèmes préparés par hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle	83
IV.2.1.1] Temps de gélification et texture	83
IV.2.1.2] Nature des phases dans les solides	90
IV.2.1.2.1] Gels séchés	90
IV.2.1.2.2] Gels calcinés	91
IV.2.1.3] Taille et distribution des cristallites de cobalt oxydé et réduit	103
IV.2.1.4] Etude détaillée de la réductibilité des phases oxydes	112
IV.2.1.4.1] Réduction en température programmée (TPR)	112
IV.2.1.4.2] Réduction in situ suivie par diffraction des rayons X	113
IV.2.1.5] Phénomène d'encapsulation	116
IV.2.1.5.1] Thermodésorption d'hydrogène	116
IV.2.1.5.2] Spectrométrie de diffusion d'ions lents	118
IV.2.2] Comparaisons avec des solides imprégnés	121
IV.3] Vue d'ensemble	123
V] RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS Co/SiO <sub>2</sub> ET LES PERFORMANCES EN SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH	125
V.1] Etude préliminaire sur la diffusion extra-granulaire	127

V.2] Influence des propriétés physico-chimiques des solides sur les performances catalytiques	128
V.2.1] Influence de la taille des cristallites	128
V.2.1.1] Test de disproportionnation du monoxyde de carbone	128
V.2.1.1.1] Activité dissociante	132
V.2.1.1.2] Désactivation	134
V.2.1.2] Synthèse Fischer-Tropsch	135
V.2.1.2.1] Conditions opératoires	135
V.2.1.2.2] Activité	138
V.2.1.2.3] Sélectivités	139
V.2.1.2.4] Désactivation	148
V.2.1.3] Conclusions	152
V.2.2] Influence de la présence de $\text{Co}^{2+}$ non réductible	154
V.2.2.1] Tests de disproportionnation du monoxyde de carbone	154
V.2.2.1.1] Activité dissociante	154
V.2.2.1.2] Désactivation	156
V.2.2.2] Synthèse Fischer-Tropsch	158
V.2.2.2.1] Activité	158

V.2.2.2.2] Sélectivités	159
V.2.2.2.3] Désactivation	167
V.2.2.3] Conclusions	170
V.2.3] Nature des sites	172
V.2.3.1] Sites d'hydrogénation	172
V.2.3.1.1] Thermodésorption d'hydrogène	172
V.2.3.1.2] Magnétisme	177
V.2.3.2] Sites de dissociation	180
V.2.3.3] Conclusions	182
VI] PROMOTION DES CATALYSEURS A BASE DE COBALT PAR DE L'OXYDE DE TITANE	183
VI.1] Préparations des solides	185
VI.2] Caractérisations	187
VI.3] Tests catalytiques	193
VI.3.1] Test de disproportionation du monoxyde de carbone	193
VI.3.1.1] Activité dissociante	193
VI.3.1.2] Désactivation	194
VI.3.2] Synthèse Fischer-Tropsch	195

VI.3.2.1] Activité	195
VI.3.2.2] Sélectivités	195
VI.3.2.3] Désactivation	199
VI.4] Conclusions	202
VII] CONCLUSION GÉNÉRALE	203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	211
ANNEXE A : Structure spinelle de l'oxyde salin	223
ANNEXE B : Mode opératoire détaillé pour le catalyseur à base de cobalt F8T1 (Sol-Gel) Tableaux récapitulatifs des préparations	227
ANNEXE C : Description de la méthode BET	235
ANNEXE D : Description de la méthode BJH	239
ANNEXE E : Description de la technique de réduction en température programmée	243
ANNEXE F : Mode opératoire pour l'activation des catalyseurs Description du montage de chimisorption d'hydrogène	247
ANNEXE G : Description du dispositif pour la dissociation du CO	251
ANNEXE H : Description de l'unité pilote utilisée pour les tests en lit fixe	255
ANNEXE I : Exemple de bilan catalytique	259
ANNEXE J : Modes opératoires pour la préparation des catalyseurs à base de cobalt promu par TiO <sub>2</sub>	263

**CHAPITRE I**  
**INTRODUCTION GENERALE**

La crise pétrolière de 1973 et le besoin croissant d'indépendance sur le plan énergétique a eu pour conséquence la recherche d'autres sources d'approvisionnement en carbone utilisables dans les domaines de l'énergie et de la synthèse de produits de base pour l'industrie chimique.

Une grande source de carbone peu onéreuse est actuellement disponible sur le marché : le gaz naturel dont plus de 90% sert en tant que gaz combustible.

Une voie importante de valorisation du charbon et du gaz naturel est leur transformation en gaz de synthèse (mélange de monoxyde de carbone, d'hydrogène et de dioxyde de carbone) pour la production d'hydrocarbures et de composés oxygénés, par le biais de la Synthèse Fischer-Tropsch [1,2,3].

Les procédés utilisant le charbon tels que ceux construits en Afrique du Sud (SASOL-I en 1955, SASOL-II en 1980 et SASOL-III en 1982) pour produire des carburants synthétiques sont deux fois plus coûteux que ceux utilisant le gaz naturel [4].

Un débouché particulièrement intéressant serait la transformation du gaz naturel en carburants via le gaz de synthèse. Des investissements importants ont été ou sont actuellement réalisés dans cette voie de valorisation; par exemple, le procédé SMDS de SHELL dont l'unité industrielle fonctionne depuis 1992 à Sarawak, en Malaisie [4]; ainsi que celui d'EXXON qui a fait fonctionner une unité de démonstration à Bâton-Rouge, en Louisiane [5].

Les différents types d'hydrocarbures qu'il est possible d'obtenir peuvent être classés en quatre grandes familles : essence  $C_5-C_{11}$ , kérosène  $C_9-C_{20}$ , gazole  $C_{12}-C_{25}$ , cires  $C_{25}^+$ .

La valorisation des cires (en dehors de leur utilisation en tant que produits chimiques) peut être réalisée par hydrocraquage isomérisant (procédé HPC de SHELL) [4] dont l'objectif est de maximiser le rendement en distillats moyens (kérosène et gazole) d'excellentes qualités, car ils sont exempts d'impuretés azotées, soufrées ainsi que de composés aromatiques ou naphthéniques. De plus, ils possèdent de très bonnes propriétés de combustion avec des points de fumée élevés et des indices de cétane compris entre 65 et 75.

Par ailleurs, l'activité des catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch actuels, bien que plus élevée que celles des catalyseurs de première génération, reste insuffisante pour atteindre le seuil de rentabilité

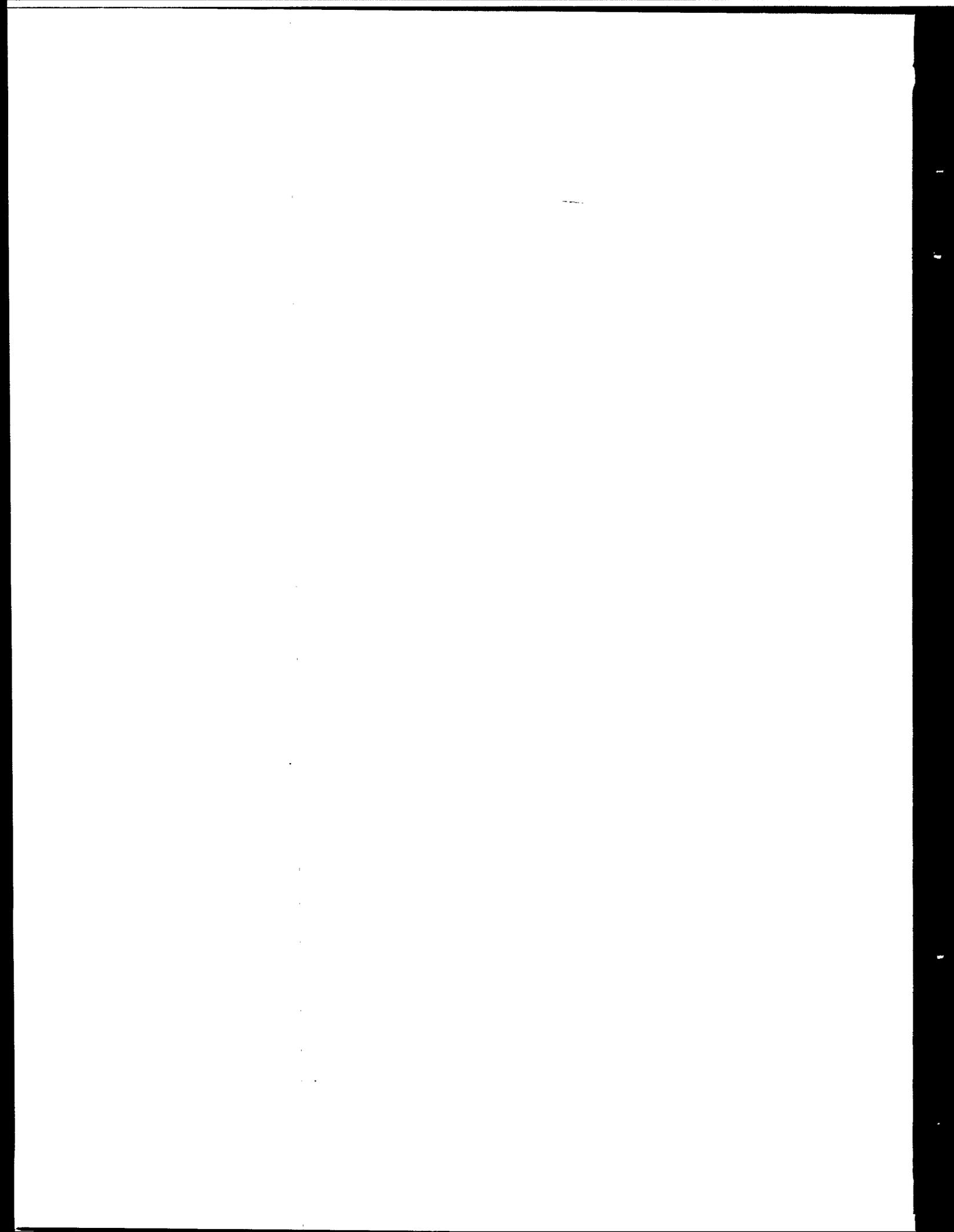
économique. Par conséquent, il paraît important de bien maîtriser certains aspects fondamentaux concernant les catalyseurs utilisés en Synthèse Fischer-Tropsch afin d'améliorer les rendements en cires avant l'étape d'hydrocraquage.

Historiquement, les formulations catalytiques les plus utilisées dans le passé étaient à base de fer (SASOL) [1,3,6] bien que des formulations à base de cobalt aient été utilisées pendant la seconde guerre mondiale [2]. Les procédés récents ou en cours de développement (SHELL, EXXON, STATOIL) utilisent des catalyseurs à base de cobalt [6,7,8,9,10,11,12].

Ce métal semble en effet plus prometteur que le fer compte tenu de son activité supérieure pour la production de cires (alcane saturés) et de sa meilleure résistance à la désactivation par cokage ou oxydation de la phase active [6], notamment lorsqu'il est associé à divers promoteurs métalliques tels que le ruthénium [7,8,13], le rhénium [9,10] ou le platine [11,12,105].

C'est pourquoi, des efforts importants sont actuellement réalisés à l'Institut Français du Pétrole, pour étudier des formulations à base de cobalt et tenter d'établir l'influence du support (selon sa nature et sa texture) et de divers promoteurs (effets électroniques et géométriques) sur l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs en Synthèse Fischer-Tropsch.

**CHAPITRE II**  
**BIBLIOGRAPHIE**



## **II.1] Valorisation du gaz naturel :**

La croissance de la demande mondiale en gaz naturel a été spectaculaire. Aux cours des deux dernières décennies, la part du gaz naturel est passée de 17% à 22% des besoins mondiaux en énergie primaire [100]. En termes absolus, cette croissance représente plus qu'un doublement des volumes consommés, qui atteignent aujourd'hui plus de  $2120 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ . Le gaz naturel est une matière première abondante dans le monde et bon marché. Les réserves sont disséminées dans plusieurs régions du globe et sa répartition est différente de celle des réserves de pétrole (Amérique du Nord, Amérique Latine, Afrique, Asie et Sibérie) [5]. Deux facteurs principaux vont permettre la poursuite de cette expansion. Le gaz est une énergie peu polluante, dont les qualités vis à vis de l'environnement sont reconnues et appréciées. Face aux contraintes grandissantes en matière d'environnement, le gaz naturel ne peut qu'être privilégié par rapport aux autres combustibles, plus polluants. D'autre part, il peut être transformé au moyen de technologies performantes, en particulier dans le domaine de la production d'électricité. Son utilisation dans des centrales à cycle combiné ou dans des systèmes à cogénération électricité/chaaleur présente de meilleurs rendements que d'autres sources d'énergies et permet une réduction des investissements et des coûts d'exploitation. Avec des hypothèses de croissance modérées, la consommation mondiale de gaz naturel pourrait s'accroître de  $2120 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  en 1991 à environ  $2565 \text{ à } 2725 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  en l'an 2000. En 2020, elle pourrait atteindre  $3100 \text{ à } 3500 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ .

Le constituant principal du gaz naturel est le méthane. C'est une molécule très stable et peu réactive [14]. Il peut aussi contenir des hydrocarbures légers ( $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ) et du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré. Contrairement aux résidus de distillation issus du pétrole brut, il est facilement purifiable par désulfuration sur des lits catalytiques à base de cobalt et de molybdène, et la teneur en soufre résiduel peut être abaissée en dessous de 10 ppm par des traitements de finition sur oxyde de zinc. D'autre part, le gaz naturel ne contient ni métaux lourds, ni composés aromatiques ou naphthéniques et ces deux derniers ne sont pas formés lors de la synthèse Fischer-Tropsch.

### **II.1.1] Principales voies de valorisation :**

La transformation du gaz naturel en gaz de synthèse ( $CO/H_2$ ) offre des débouchés variés et économiquement intéressants (figure 1). Cette voie indirecte de valorisation suscite actuellement un

grand regain d'intérêt de la part de l'industrie pétrolière comme le montrent les investissements de SHELL et d'EXXON par exemple [4,5]. Parmi les voies de valorisation directes du gaz naturel (figure 1), la conversion du méthane par oxydation en méthanol est une voie qui a été largement explorée. Cependant les performances des procédés restent médiocres : si la conversion est élevée, la sélectivité est alors faible et inversement. De plus, le méthanol étant plus réactif que le méthane vis à vis de l'oxygène, les taux de conversion restent inférieurs à 5% [15].

Une autre voie directe de conversion du gaz naturel a été très étudiée depuis 1982. Il s'agit du couplage oxydant du méthane en éthane-éthylène. Dans ce cas, les taux de conversion peuvent atteindre 25% avec des sélectivités en éthane-éthylène qui atteignent 90% [15,16]. Néanmoins, ces performances sont encore insuffisantes pour que le risque d'une première mise en oeuvre industrielle puisse être pris, la plupart des technologies actuelles de conversion directe se heurtant au problème de l'inertie chimique du méthane et à la thermodynamique peu favorable de sa transformation [15]. La voie passant par le gaz de synthèse semble donc la seule voie viable à cours ou moyen terme.

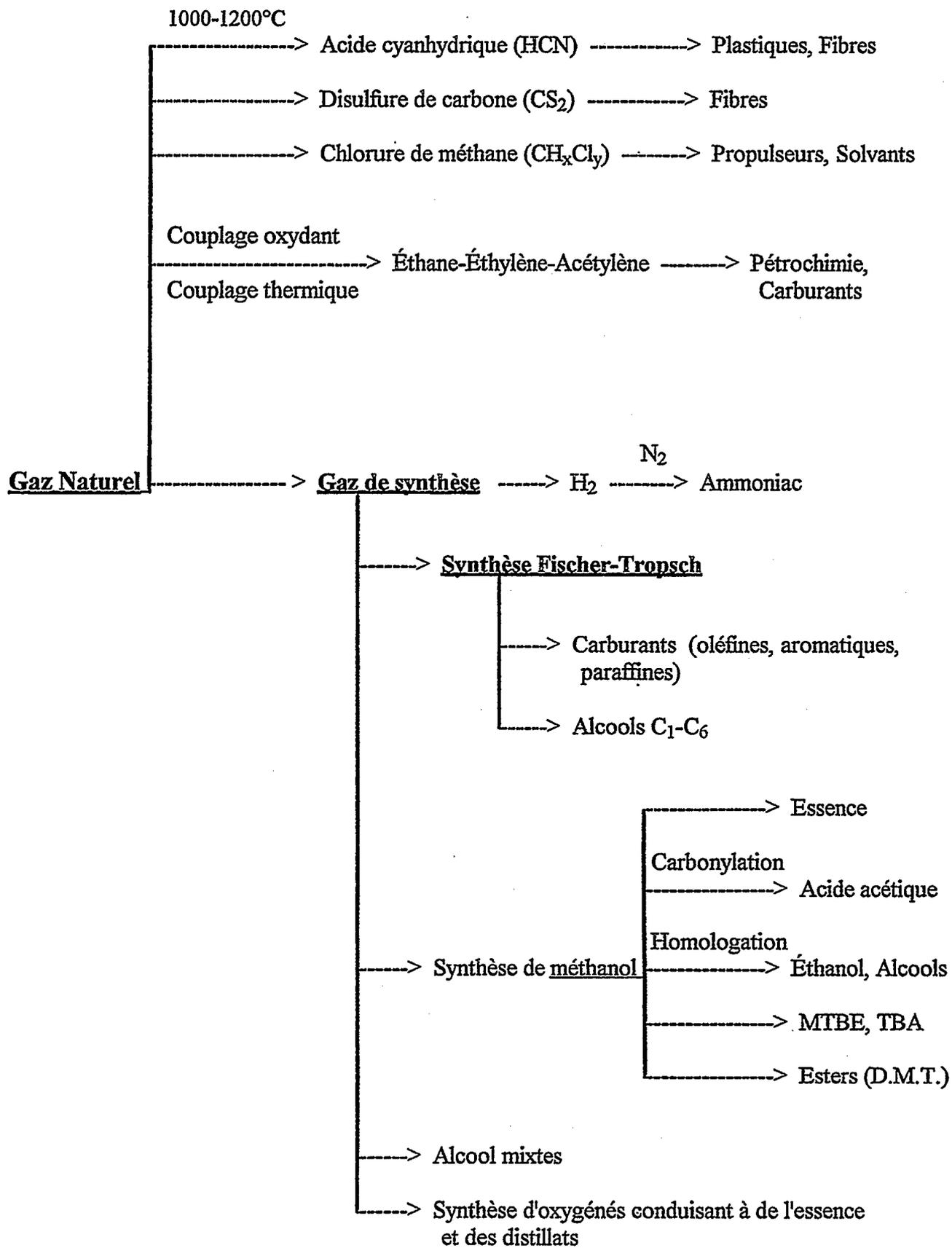
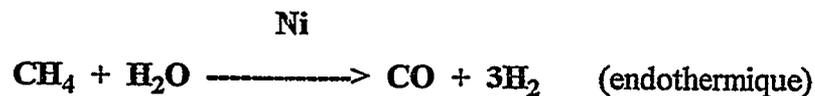


Figure 1 : Principales voies de valorisation du gaz naturel [14,15,102].

## II.1.2] Obtention du gaz de synthèse :

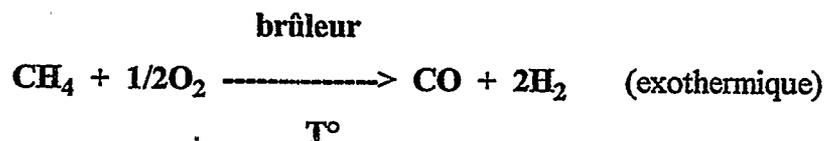
L'obtention du gaz de synthèse est réalisée à l'aide de deux réactions importantes qui sont [14] :

\* Le vaporeformage catalytique :



Cette réaction s'effectue en présence d'un catalyseur à base de nickel. La teneur en soufre de la charge doit être inférieure à 0,1 ppm au niveau du lit catalytique, ce qui nécessite des pré-traitements de désulfuration en fonction de la charge.

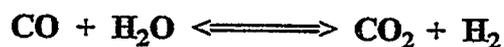
\* L'oxydation partielle :



Cette réaction est opérée à haute température (1000°C-1200°C) en l'absence de catalyseur. Des recherches portent actuellement sur la mise au point de catalyseurs permettant de travailler à plus basse température sans former trop de CO<sub>2</sub> et en ayant un profil de température plus isotherme [129].

La stoechiométrie H<sub>2</sub>/CO peut être modifiée par plusieurs méthodes [14] :

- Au moyen de la réaction équilibrée de conversion du CO :



La réaction de conversion du CO est exothermique, et un abaissement de la température favorisera un déplacement de l'équilibre vers la formation de CO<sub>2</sub> (et inversement).

- Par élimination de l'hydrogène ou du dioxyde de carbone [146].

Ce rapport  $H_2/CO$  sera ajusté en fonction de la voie de valorisation choisie (tableau 1). Dans le cas de la Synthèse Fischer-Tropsch, la stoechiométrie classique est voisine de 2 pour des catalyseurs au cobalt car ils présentent une faible activité en conversion du CO. Pour des formulations à base de fer, le rapport peut être diminué car le fer catalyse cette réaction [17,18].

Stoechiométrie $H_2/CO/N_2$ :	$H_2$	CO	$N_2$
Méthanol	2	1	0
Ammoniac	3	0	1
Synthèse Oxo	1	1	0
Synthèse Fischer-Tropsch	2	1	0

**Tableau 1 : Stoechiométrie  $H_2/CO$  requise pour différentes voies de valorisation [14].**

### **II.1.3] Aspects économiques de ces procédés :**

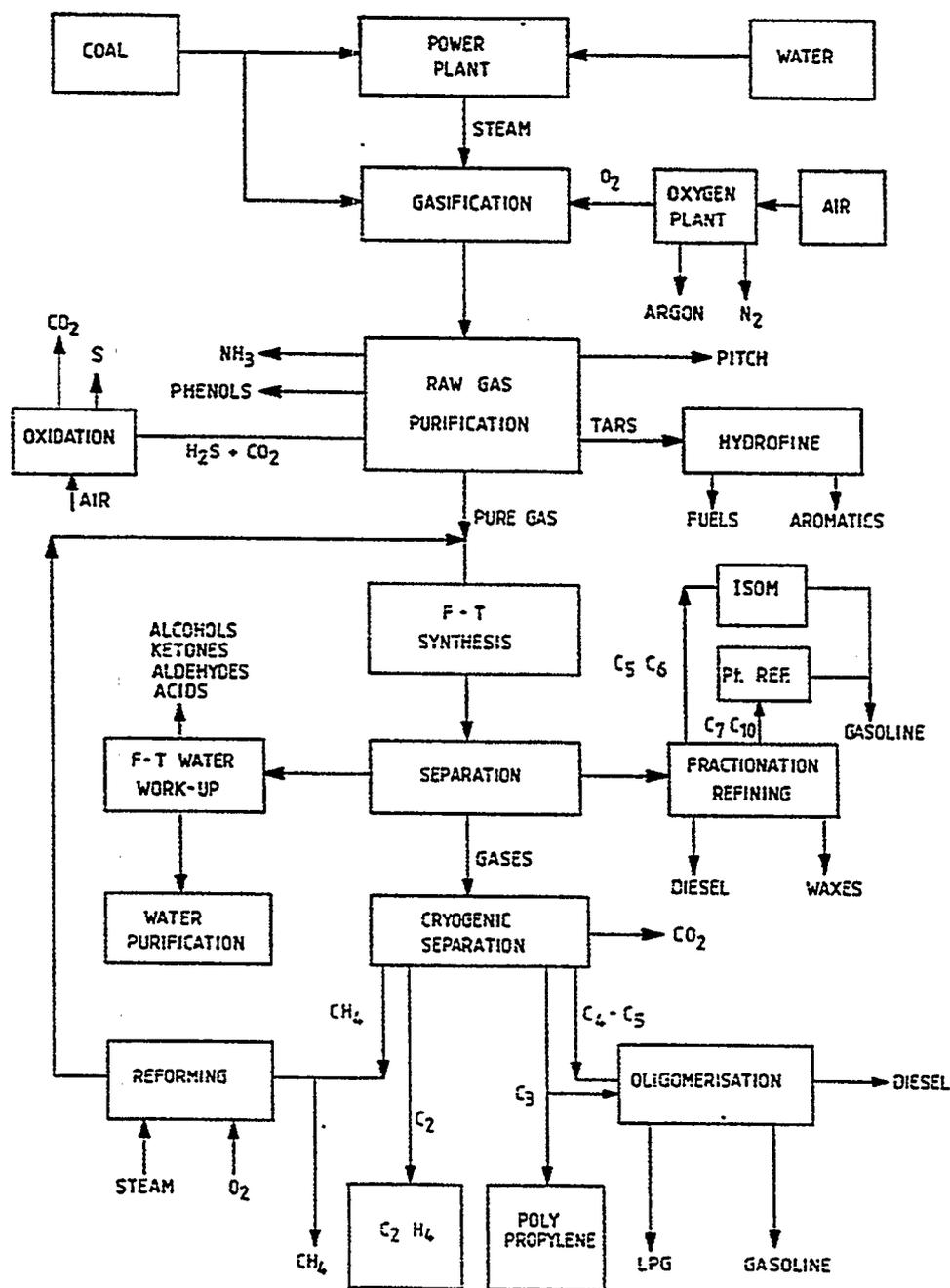
Le transport du gaz naturel est effectué soit par pipeline, dans le cas où le marché est suffisamment important; soit sous forme de gaz comprimé pour les autres marchés. Par contre, le transport via un océan nécessite la liquéfaction du gaz (LNG).

Selon J.M.Fox III [102], le prix des carburants synthétiques devraient être réduits de 40% pour avoir une meilleure compétitivité avec le pétrole brut en se basant sur un prix moyen de 20\$ le baril. Les unités produisant des carburants synthétiques nécessitent donc actuellement des investissements qui doivent être réduits très sensiblement.

Dans le cas plus spécifique de la synthèse Fischer-Tropsch, la valorisation suivante des produits formés a été proposée (figure 2) [6] :

- Fabrication d'essence via l'oligomérisation ou l'isomérisation de coupes C4, C5, C6 [6] ou le reformage catalytique du naphtha produit après hydrocraquage des cires [124].

- Production de distillats moyens ayant un bon indice de cétane, via un hydrocraquage isomérisant.



**Figure 2 : Unité Fischer-Tropsch de type SASOL, procédé à base de charbon [A3].**

Bien que cela ne soit pas indiqué sur le schéma, il est important de noter que chaque mole de CO convertie conduit à la formation d'une mole d'eau. Les quantités très importantes d'eau formées peuvent, après séparation des alcools légers, être utilisées pour produire de la vapeur ou du gaz de synthèse (vaporeformage catalytique).

Investment and Operating Cost Comparison: Gas-to-Liquid Technologies. 14,500-BPSD Capacity						
Cost category	Process technology					
	Oxidative coupling	Partial oxidation	Oxyhydrochlorination	Fixed-bed, MTG	Fluid-bed, MTG	Fischer-Tropsch
<i>Investment Costs. US \$ MM. Mid-1988</i>						
Direct field cost						
On-plot	273.2	346.9	218.4	261.1	220.5	240.0
Off-plot	208.2	273.5	204.1	208.3	203.6	216.9
Distributable field costs	77.0	82.7	58.0	89.2	81.4	78.3
Engineering, home office, fee	55.8	70.3	48.0	55.9	50.6	53.5
Catalyst and chemical	3.9	2.2	4.5	10.6	10.8	4.2
Owner costs	<u>65.4</u>	<u>68.4</u>	<u>63.3</u>	<u>57.6</u>	<u>54.6</u>	<u>53.9</u>
Total W/O contingency	683.5	844.0	596.1	682.6	621.4	646.8
Contingency	<u>136.7</u>	<u>168.8</u>	<u>119.2</u>	<u>0.0</u>	<u>31.1</u>	<u>64.7</u>
Total	820.2	1,012.8	715.4	682.6	652.5	711.5
% contingency	20	20	20	0	5	10.5
Total, \$/BPSD	56,566	59,849	49,336	47,075	45,002	49,068
<i>Operating Cost. Dollars/Barrel (excluding natural gas)</i>						
Fixed costs	7.3	8.0	7.8	5.0	4.8	5.2
Variable Costs	<u>3.3</u>	<u>1.7</u>	<u>92.9</u>	<u>1.9</u>	<u>1.9</u>	<u>0.9</u>
Total	10.6	9.7	10.7	6.9	6.7	6.1
Natural gas (GJ/barrel, LHV)	9.45	11.56	9.41	9.72	9.10	9.41

**Tableau 2 : Comparaisons entre investissements et coûts opérationnels pour divers procédés [102].**

## **II.2] Généralités sur les réactions d'hydrogénation du CO :**

### **II.2.1] Principales applications :**

Parmi les réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone qui conduisent à des produits de base (figure 1), il est possible de citer :

\* La synthèse du méthanol sur des catalyseurs qui contiennent du cuivre associé à l'oxyde de zinc et aux oxydes de métaux trivalents tels que  $Al_2O_3$  et/ou  $Cr_2O_3$  [19].

\* La méthanation opérée sur des catalyseurs à base de nickel ou de ruthénium [20]. Celle-ci est considérée comme une réaction parasite dans le cadre de la Synthèse Fischer-Tropsch à partir du gaz naturel puisque le méthane est le principal constituant de la matière première.

\* La synthèse d'alcools supérieurs (alcools ayant de 1 à 6 atomes de carbone), à partir de procédés Fischer-Tropsch modifiés, sur des catalyseurs contenant un support basique, du cuivre et des co-métaux assurant la croissance de chaîne (fer, cobalt) et/ou des promoteurs alcalins [21,22].

\* La synthèse Fischer-Tropsch [1,2,6,23] (Synthèse F-T) orientée vers les hydrocarbures oléfiniques ou paraffiniques, sur des catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII. Les principales caractéristiques des deux modes de catalyse (homogène et hétérogène) seront exposées brièvement dans le chapitre suivant.

## **II.2.2] Comparaisons entre catalyse homogène et hétérogène en Synthèse F-T :**

### **\* Catalyse homogène :**

L'un des principaux avantages de ce mode de catalyse est la possibilité de modéliser l'action de l'entité catalytique (en général un complexe métallique) qui est, souvent, facilement caractérisable contrairement à la surface active en catalyse hétérogène, ce qui permet d'accéder ainsi aux mécanismes de synthèse et de les relier éventuellement à des concepts fondamentaux. Un autre avantage est la possibilité de modifier l'activité et la sélectivité par utilisation de ligands adéquats.

D'après des travaux de Muetterties et coll. [24,25], il est possible de produire des alcanes légers ( $C_1$ - $C_4$ ) sur des clusters carbonyles à base d'iridium seul ou d'osmium et d'iridium, en présence d'un co-catalyseur de type acide de lewis ( $AlCl_3$ ) afin de cliver la liaison C-O et de permettre les réactions de polymérisation.

Néanmoins, il semble qu'à l'heure actuelle ce mode de catalyse soit plutôt orienté vers la production de composés oxygénés. Un exemple important est la synthèse indirecte d'éthanol par homologation du méthanol au moyen de catalyseurs homogènes à base de cobalt et de ruthénium en présence d'iode [26]. Un autre est la synthèse d'acide acétique par carbonylation du méthanol en présence d'un complexe du rhodium (procédé Monsanto) [99,125].

### \* Catalyse hétérogène :

La synthèse F-T, orientée vers les hydrocarbures, s'effectue habituellement sur des catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni et Ru) [1,6].

C'est une réaction de polymérisation nécessitant un catalyseur qui chimisorbe fortement le CO et qui soit actif en hydrogénolyse de la liaison C-O. De plus, il doit posséder une activité hydrogénante afin de former des entités hydrocarbonées de surface qui se condenseront ultérieurement en groupements alkyles [23]. C'est ce mode de catalyse qui sera envisagé par la suite.

## II.3] La synthèse Fischer-Tropsch en catalyse hétérogène :

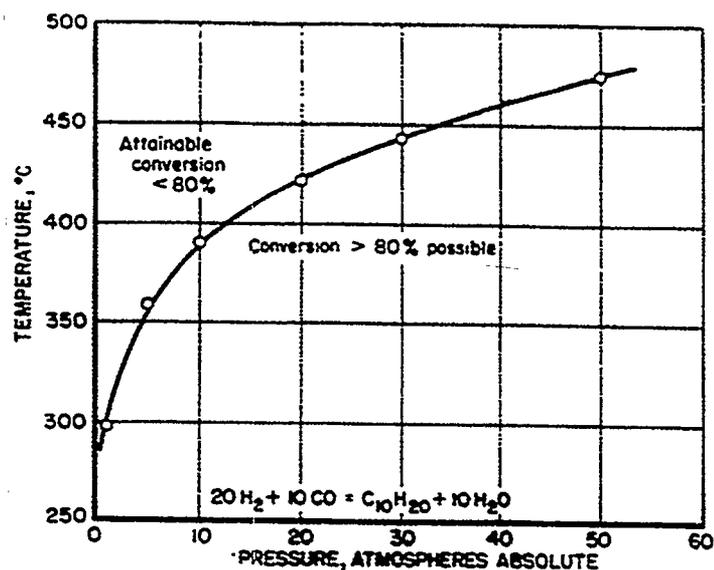
### II.3.1] Aspects thermodynamiques :

La synthèse d'une grande variété de produits est possible à partir du gaz de synthèse dans des domaines raisonnables de température (100°C-500°C) et de pression (1 atm-30 atm) [2]. L'équilibre de conversion est une fonction de la température et de la pression (figure 2). Pour augmenter la conversion, il faut diminuer la température et augmenter la pression [2].

Les produits principaux de synthèse sont les alcanes, les alcènes et les alcools. Le tableau 2 résume les réactions les plus importantes qui peuvent avoir lieu lors de la synthèse [2].

Ce tableau indique la possibilité de former deux co-produits différents ( $H_2O$  et  $CO_2$ ), associés aux hydrocarbures. Le passage des réactions de type A aux réactions de type B se fait par l'intermédiaire de la réaction de conversion du CO.

Cet équilibre, bien que très déplacé vers la formation de  $CO_2$  ( $\Delta G^\circ_{200^\circ C} = -20,9$  kJ/mole), n'a pratiquement pas lieu dans le cas des catalyseurs à base de cobalt. Probablement parce que ce métal ne chimisorbe pas bien l'eau [27]. A l'inverse, les catalyseurs à base de fer sont très actifs dans la réaction de conversion du CO [28].



**Figure 3 :** Équilibre de conversion de (CO+H<sub>2</sub>) en C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> en fonction de la pression et de la température [2]

A	Alcènes	$2nH_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nH_2O$
	Alcools	$2nH_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$
	Alcanes	$(2n+1)H_2 + nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nH_2O$
B	Alcènes	$nH_2 + 2nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n} + nCO_2$
	Alcools	$(n+1)H_2 + (2n-1)CO \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}OH + (n-1)CO_2$
	Alcanes	$(n+1)H_2 + 2nCO \rightleftharpoons C_nH_{2n+2} + nCO_2$
C	Conversion du CO	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$
D	Disproportionation du CO	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

A : Co-produit = H<sub>2</sub>O

B : Co-produit = CO<sub>2</sub>

**Tableau 3 :** Principales réactions en Synthèse Fischer-Tropsch

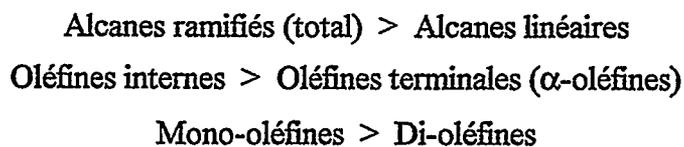
L'ordre de stabilité des différentes familles d'hydrocarbures est le suivant :



Le tableau ci-dessous donne les valeurs des enthalpies libres de réaction pour la formation des différents hydrocarbures en C2 [1] :

Température	$\Delta G^\circ$ (Kcal/mol)	
	227°C	427°C
éthane	-29.18	-5.88
éthylène	-11.09	5.9
éthanol	-6.18	16.41
acétylène	16.85	27.72

De même, les proportions thermodynamiques relatives sont :



Par conséquent, le méthane est le produit thermodynamiquement le plus favorisé. La production d'alcanes de poids moléculaires plus élevés est possible moyennant l'utilisation d'un catalyseur, dans les conditions habituelles de synthèse puisque le  $\Delta G^\circ_{\text{hydrocarbures}}$  est négatif.

En pratique, les produits classiquement observés sont les oléfines terminales, les paraffines linéaires et les alcools [2]. Il est donc évident que la synthèse ne se trouve pas sous contrôle thermodynamique.

L'hydrogénation des oléfines et la déshydratation des alcools sont des réactions thermodynamiquement possibles et favorisées par l'augmentation de température [2].

La réaction de synthèse de l'éthylène à partir de gaz de synthèse est thermodynamiquement possible pour une gamme importante de température ( $T < 350^\circ\text{C}$ ) [2].

### \* Exothermicité des réactions :

Les réactions mises en jeu sont très exothermiques [2] (surtout les réactions de type A et B, tableau 2). Il se produit donc un dégagement de chaleur très important, de l'ordre de 55-60 kJ par mole de monoxyde de carbone [29].

La chaleur de formation d'une n-paraffine peut-être calculée à 298 K au moyen de la relation suivante [97] :

$$\Delta H_f(n) = -4.89412 * n - 10.8527 \quad (\text{Kcal/mol})$$

De plus, à 298 K, la formation d'une mole de méthane produit plus de chaleur que l'incorporation d'un carbone dans une chaîne aliphatique ( $\Delta H^\circ_{\text{CH}_4} = - 17.89 \text{ kJ/mol/atome de carbone}$  et  $\Delta H^\circ_{\text{C}_{20}\text{H}_{42}} = - 5.44 \text{ mol/atome de carbone}$ ). Il est donc impératif de bien contrôler la mise en régime du catalyseur afin d'éviter une augmentation initiale de température trop importante qui favoriserait le départ en méthanation [chapitre II.3.6.2.1].

### II.3.2] Limitations diffusionnelles :

La synthèse Fischer-Tropch s'effectue sur des sites cobalt localisés dans la porosité du support. Au cours de la réaction, ceux-ci se remplissent d'hydrocarbures liquides avec établissement progressif d'un gradient de fugacité de ces produits au sein des grains.

Des limitations diffusionnelles peuvent avoir lieu si la réaction est effectuée à fort taux de conversion (conversion=40-63%,  $T^\circ=210\text{-}220^\circ\text{C}$ ,  $P=21 \text{ atm}$ ) [6,30].

Selon Post et coll. [30], la taille des pores ne semble pas jouer un rôle important puisque la valeur du coefficient apparent de diffusion D est en moyenne égale à  $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  pour des pores allant de 10-65 nm. Par contre, les pores du catalyseur étant remplis de paraffines liquides (produits de la réaction), la diffusion des réactifs ( $\text{H}_2$  et CO) vers les sites catalytiques est rendue plus difficile par la présence de ce film liquide. Le tableau 4 ci-dessous [30] donne les valeurs des modules de Thiele pour trois catalyseurs présentant la même formule, mais des tailles de grains différentes :

catalyseur	A	C	B
diamètre des pores (nm)	10	10	10
diamètre des grains (mm)	2,4	0,75	0,38
constante d'activité apparente (conversion en $m^3H_2/m^3cat/s$ )	64	92	92
module de Thiele	3,5	1,1	0,55

**Tableau 4 : Effet du diamètre des grains de catalyseur sur le module de Thiele [30]**

**Catalyseurs 25 Co / 0,9 Zr / 100 SiO<sub>2</sub> (% masse)**

Par conséquent, pour des grains dont le diamètre est supérieur à 0,75 mm environ, l'activité du catalyseur sera ralentie par l'existence de limitations diffusionnelles intra-granulaires (module de Thiele supérieur à un). Selon Iglésia et Coll. [98], les gros grains de catalyseurs favorisent la formation de méthane car la présence de limitations diffusionnelles diminuent la concentration du monoxyde de carbone à la surface des grains ce qui augmente le rapport H<sub>2</sub>/CO et donc favorise la formation de produits légers (tableau 5).

Pellet diameter (mm)	0.13	0.165	0.36	0.86	1.5
Charateristic diffusion distance (mm)	0.065	0.0825	0.18	0.425	0.75
Co site density (10 <sup>6</sup> g-atom surface Co m <sup>-2</sup> )	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
$\chi$ (10 <sup>-16</sup> m <sup>-1</sup> )b	70	122	536	2988	9800
Co-Time yield (h <sup>-1</sup> )	4.3	3.99	4.09	3.98	4.01
Site time yield (h <sup>-1</sup> )	110	102	105	102	93
CH <sub>4</sub> selectivity (%)	8.1	6.6	5.9	8.7	12.2
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> selectivity (%)	81	82.3	87.1	82	80.8
CO <sub>2</sub> selectivity (%)	0.2	0.22	0.45	0.80	1.2
1-Hexene/nHexane	1.25	1.1	1.03	0.2	0.06

**Tableau 5 : Effet du diamètre des grains sur la synthèse Fischer-Tropsch [98]**

Ces données ont été obtenues à 474 K, 2000 kPa, H<sub>2</sub>/CO=2.08, 60-65% conversion sur un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> (22.8% Co), de surface spécifique 350 m<sup>2</sup>/g et présentant une dispersion du cobalt de 3.9 %.

L'augmentation du diamètre des grains de catalyseurs a également pour conséquence une augmentation du temps de résidence des oléfines, une déplétion du CO en surface et une élévation du taux d'hydrogénation. Le CO<sub>2</sub> formé diminue avec la taille des grains car H<sub>2</sub>O a du mal à être éliminé par conversion du CO. Par contre, le nombre de rotation est peu influencé par ce paramètre dans la gamme de taille 0.13 - 1.5 mm. La diffusion limitée des produits entraîne des réactions secondaires comme la réadsorption, l'hydrogénation et le craquage d'oléfines.

Ceci explique, par exemple, l'intérêt des catalyseurs de type Eggshell [128] imprégné par du nitrate de cobalt, à chaud (348-363 K) pendant de courte durée (2.5 s) : la plupart des sites actifs sont proches de la surface externe du grain ce qui permet de mieux contrôler la sévérité de ces limitations diffusionnelles et donc les sélectivités des catalyseurs.

### **II.3.3] Aspects cinétiques :**

Des limitations diffusionnelles intra-granulaires enregistrées plus spécifiquement à fort taux de conversion [30, chapitre précédent], ainsi que l'exothermicité de la synthèse peuvent favoriser des réactions secondaires, au même titre que certaines formulations catalytiques.

Dès lors, il est possible de classer les produits de Synthèse F-T en deux groupes principaux selon qu'ils sont issus de réactions primaires ou de réactions secondaires [6,23].

#### **\* Les produits primaires :**

- L'eau et le dioxyde de carbone si le catalyseur active la réaction de conversion du CO, ce qui est généralement le cas, sont des produits primaires importants de la synthèse [2].

- Les oléfines terminales sont prépondérantes dans le milieu réactionnel. Selon Shulz, elles sont issues, en majorité, de réactions de désorptions dissociatives rapides et sont favorisées par les augmentations de température et les diminutions de pression [23,31].

- Les alcools sont aussi des produits primaires car les courbes de distribution correspondantes peuvent être décrites par un mécanisme de polymérisation conforme à la théorie d'Anderson-Shulz-Flory [6,32]. Il en est de même pour les aldéhydes [6,32].

- Selon Shulz [23], une fraction des alcanes peut être également considérée comme issue de réactions primaires de désorptions associatives lentes.

\* Produits secondaires :

- Les alcanes linéaires sont issus de l'hydrogénation d'une partie des  $\alpha$ -oléfines. La formation de ces dernières est favorisée par les augmentations de température et les diminutions de pression [23].

- Des cétones, des acides carboxyliques et des di-oléfines sont également formées.

- La production d'aromatiques est possible [6], surtout avec les catalyseurs à base de fer [2,31].

La formation d'oléfines ainsi que leur hydrogénation en alcanes sont favorisées par les augmentations de température et les diminutions de pression. Le rapport des sélectivités oléfines/alcanes dépend donc essentiellement de l'activité hydrogénante du système catalytique utilisé (nature du métal, support, promoteurs, dispersion) et des conditions opératoires.

Compte tenu du nombre d'intermédiaires réactionnels possibles postulés dans la littérature [1,23,33], la croissance de chaîne peut être assurée par une multitude de voies simultanées. Par conséquent, la nature de l'étape de croissance d'une chaîne n'est probablement pas un facteur intrinsèque limitatif du système. A l'opposé, la vitesse de désorption des espèces adsorbées apparaît comme un paramètre essentiel et dont la diminution peut favoriser la croissance de chaîne. Ceci s'explique d'après Shulz [23] par le fait que la production d'une molécule d'hexène (par exemple) nécessite 53 étapes élémentaires successives contre 1 seule étape de désorption. Le détail des étapes élémentaires pour l'obtention de la molécule d'hexène est le suivant [23] :

- 6 chimisorptions associatives de CO.
- 6 ruptures de liaisons C-O.
- 5 étapes de formation de liaison C-C.
- 12 chimisorptions dissociatives d'H<sub>2</sub>.
- 12 additions d'un hydrogène à un carbone.
- 12 additions d'un hydrogène à un oxygène.

### \* Équations de vitesse des réactions :

Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature en fonction du mécanisme supposé de la réaction [34].

Deux équations ont été proposées par Dry pour des catalyseurs à base de fer et de cobalt :

#### Fer [3,6]

$$V = m * P_{CO} * P_{H_2} / (P_{CO} + a * P_{H_2O})$$

La vapeur d'eau formée a un effet inhibiteur sur la réaction. La vitesse de réaction décline donc avec l'avancement de la réaction dans le lit catalytique.

#### Cobalt [3]

$$V = a * P_{CO} * P_{H_2}^{0,5} / (1 + b * P_{CO} + c * P_{H_2}^{0,5})$$

L'eau n'influence pas dans ce cas l'activité du catalyseur, probablement parce que le cobalt ne chimisorbe pas bien l'eau [27]. Ceci induit qu'à activité spécifique égale, un catalyseur à base de cobalt présentera des conversions plus élevées dans les réacteurs industriels que les formulations classiques à base de fer.

### II.3.4] Distribution des produits obtenus :

Les distributions d'hydrocarbures observées montrent que la répartition des produits peut être décrite en considérant qu'il s'agit d'une réaction de polymérisation avec une probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  [1,6,23].

Dans le cas idéal, la probabilité  $\alpha$  de croissance d'une chaîne alkyle de taille quelconque  $C_n$  est constante et le processus de polymérisation s'effectue par additions successives de monomères en  $C_1$ . C'est la théorie d'Anderson-Shulz-Flory (théorie ASF).

Soit  $W_n = \%$  massique en hydrocarbure à  $n$  atomes de carbone

D'après la théorie ASF, la concentration pondérale d'une fraction  $C_n$  est donnée par la relation :

$$W_n = n * \alpha^n * (1 - \alpha)^2 / a$$

Donc,

$$\text{Log}(W_n / n) = n * \text{Log}(\alpha) + \text{Log}((1-\alpha)^2 / \alpha)$$

La fonction  $\text{Log}(W_n / n) = F(n)$  est donc normalement représentée par une droite (courbe ASF).

Remarque :

Certains auteurs préfèrent définir un degré de polymérisation  $D$  (figure 5).

$$D = 1 / (1 - \alpha) = (V_p + V_t) / V_t$$

Avec,

$V_p$  = vitesse de polymérisation

$V_t$  = vitesse de terminaison

Dans la réalité, des déviations importantes sont observées par rapport au cas idéal, surtout avec le cobalt (figure 4) pour les raisons suivantes :

- La production en régime stationnaire d'un excès de méthane est probablement liée à l'existence de deux types de sites actifs. L'un favoriserait la méthanation (petits cristallites) [35], et l'autre servant au processus de polymérisation classique (gros cristallites) [35]. Une autre explication serait liée à la fonction hydrogénante plus importante du cobalt par rapport au fer [6]. Enfin l'existence de points chauds difficilement contrôlables en phase gazeuse au niveau du grain de catalyseur peut aussi favoriser la méthanation [139].

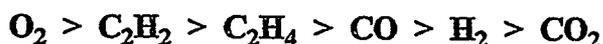
Le passage du régime initial au régime stationnaire s'accompagne en général d'une baisse de l'excès de méthane [23]. Une explication plausible a été donnée par Stuchly et coll. [36] pour un catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub>. Ce phénomène serait lié à l'existence de deux sites catalytiques différents en début de réaction. Lors de la synthèse, le site actif en méthanation se désactive progressivement du fait de la formation d'entités carbonées de surface.

Une explication plus simple serait l'inhibition de la chimisorption d'hydrogène par la saturation progressive des sites en CO (adsorption compétitive), compte tenu du fait que le coefficient d'adsorption de CO est plus fort que celui de H<sub>2</sub> [37,41]. Cette inhibition provoque une altération de l'activité hydrogénante du catalyseur.

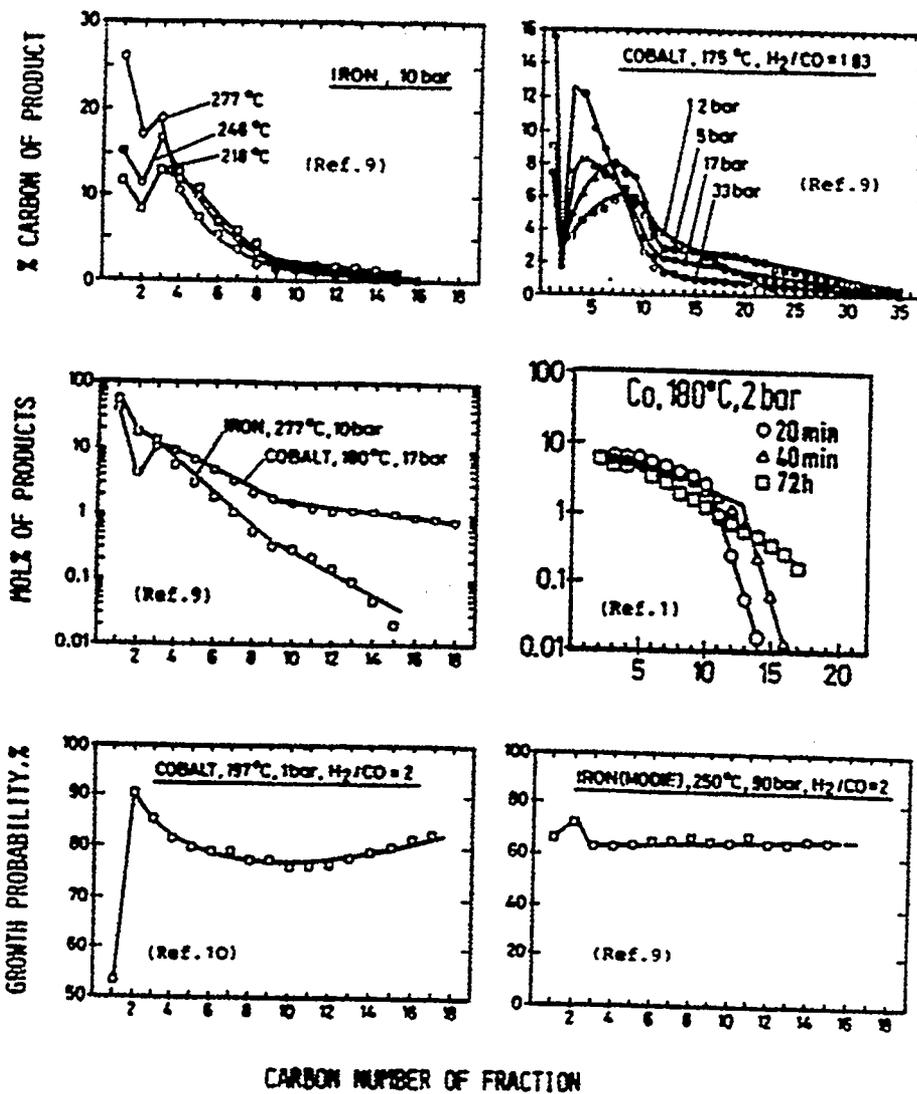
- Le minimum local en C<sub>2</sub> est lié à l'existence d'une deuxième voie parallèle à la voie classique de polymérisation et dont l'éthylène est l'initiateur [38,39,40].

D'après Shulz [23], la réactivité de l'oléfine en C<sub>2</sub> est la plus élevée de sa série homologue (cf figure 3c et 3f) à cause de la présence d'un encombrement stérique plus important pour les oléfines supérieures qui induit une baisse de réactivité.

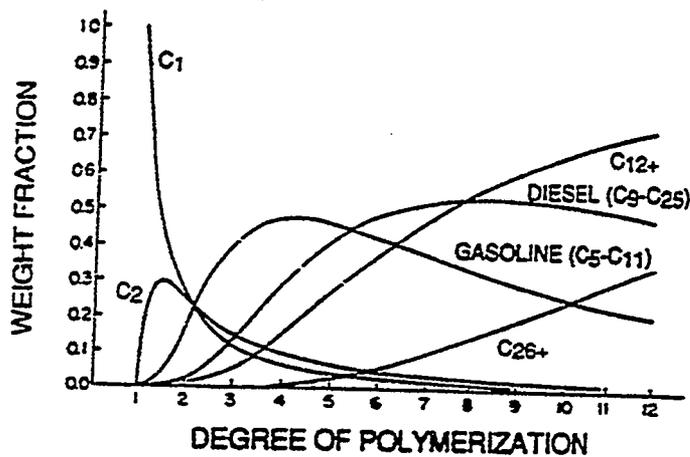
De plus l'éthylène est meilleur compétiteur que l'hydrogène pour la chimisorption sur les métaux de transition. En effet pour la plupart d'entre eux (excepté l'or), le même classement des forces de liaison de chimisorption est observé pour les gaz suivants [41] :



- Enfin, la probabilité  $\alpha$  de croissance de chaîne augmente pour les hydrocarbures ayant plus de 10 atomes de carbone (figure 3b et 3c). Ceci est probablement lié dans le cas du cobalt à la réadsorption des oléfines de poids moléculaire élevé qui diffusent mal vers l'extérieur des grains de catalyseur (existence de limitations diffusionnelles intra-granulaires) [23,42].



**Figure 4 :** Distribution des produits, courbes d'Anderson et probabilité de croissance  $\alpha$  en fonction du nombre d'atomes de carbone [23]



**Figure 5 :** Fraction massique des hydrocarbures en fonction du degré de polymérisation [43]

## **II.3.5] Mécanismes réactionnels :**

### **II.3.5.1] Chimisorptions des réactifs :**

#### **\* Chimisorption du monoxyde de carbone :**

La chimisorption du CO sur les métaux a été décrite par Blyholder [44] et consiste en un transfert d'électrons concerté de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute 5s (HOMO) de CO vers les orbitales inoccupées du métal (orbitales d essentiellement), et rétrodonation des orbitales d occupées vers l'orbitale 2p\* non occupée la plus basse (LUMO) de CO [28]. Plus la rétrodonation est forte et plus la liaison M-CO se renforce et la liaison C-O s'affaiblit ce qui favorise son clivage. En général, ceci s'accompagne d'un déplacement de la bande infrarouge caractéristique de la liaison C-O de 2143  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_{\text{gaz}}$ ) à 1700  $\text{cm}^{-1}$  environ ( $\text{CO}_{\text{chimisorbé}}$ ) selon la force de la liaison M-CO et le degré de coordination (simple : 2000-2130  $\text{cm}^{-1}$ , double : 1880-2000  $\text{cm}^{-1}$ , triple : 1700-1900  $\text{cm}^{-1}$ ) [28,45].

Dans le cas particulier du cobalt supporté sur de la silice, les études menées par Heal et coll. [46] ainsi que celles menées par Ansorge et coll. [47] confirment les domaines infrarouges ci-dessus (le passage d'un mode de coordination simple à un mode multipode s'accompagne d'une baisse du nombre d'onde). D'une façon générale, la chimisorption du monoxyde de carbone s'effectue selon trois manières [119] :

- 1) Chimisorption sur oxyde [ $\text{Co}^{2+}\text{-CO}$ ] : bande à 2100-2180  $\text{cm}^{-1}$
- 2) Chimisorption linéaire sur cobalt métallique [ $\text{Co}^0\text{-CO}$ ] : bande à 1990-2100  $\text{cm}^{-1}$
- 3) Chimisorption multipode sur cobalt métallique [ $(\text{Co}^0)_2\text{-CO}$ ] : bande à 1800-2040  $\text{cm}^{-1}$

Le diamètre des cristallites de métal joue probablement un rôle important puisque la densité électronique en dépend. Une augmentation de diamètre s'accompagne d'un enrichissement en électron de la particule. Selon Ishihara, cet enrichissement peut aussi être favorisé par des supports électro-donneurs [48]. Dans les deux cas, la rétrodonation vers le CO sera donc plus forte, favorisant ainsi le clivage de la liaison C-O [49] (renforcement de la liaison M-C par une augmentation de la coordination [45]), comme dans le cas du nickel supporté [20,50]. Par contre le CO chimisorbé sur les centres actifs est mobile [118].

La molécule de CO étant un  $\pi$ -accepteur d'électron, la rétrodonation sera plus forte avec les métaux de transition situés à gauche (plutôt électropositif) dans le tableau périodique. Le tableau 6 ci-

dessous récapitule les principaux modes de chimisorption du CO (associatif, dissociatif et cas intermédiaire pour lequel les deux modes sont observés) sur certains métaux [21] :

Associatif	Intermédiaire	Dissociatif	
Pas de clivage de C-O Pas de carbures formés		Clivage de C-O Formation de carbures	
Cu, Pt, Pd  Ir, Os	Rh	<u>Métastables</u>  Ru, Ni  Fe, Co	<u>Stables</u>  Ti, V, Mn  Cr, Mo
pas de polymérisation => C <sub>1</sub> (méthanol)		croissance de chaîne => F-T	

**Tableau 6 : Modes de chimisorption du CO sur certains métaux**

Le mode de chimisorption du CO sur ces métaux peut être modifié par la température de réaction. Le tableau 7 ci-dessous indique les frontières observées entre les modes associatifs et dissociatifs en fonction de la température [21,51] :

Groupe 6	Groupe 7	Groupe 8	Groupe 9	Groupe 10	Groupe 11
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Dissociatif	Associatif	Dissociatif	Associatif		
Température ambiante		Température usuelles : 200 - 300°C (Fischer-Tropsch)			

**Tableau 7 : Influence de la température sur le mode de chimisorption du CO sur certains métaux [21,51]**

Des études menées par Cabrera et coll. [101] sur la chimisorption du CO sur le cobalt ont montré qu'il existe deux pics de thermodésorption du monoxyde de carbone. Ces deux états correspondent à du CO chimisorbé de façon moléculaire (pic basse température à 388 K,  $E_a^\ddagger = 4.0$  Kcal/Mol) et l'autre de façon dissociative (pic haute température 621 K,  $E_a^\ddagger = 15$  Kcal/Mol). Il semblerait également que le CO se dissocie préférentiellement sur les plans [110] (face de type S).

Kinetic parameters for desorption from Co foils. Heating rate, 10 K/s

	Activation energy (kcal/mol)	Order $n$	Pre-exp. factor (1/s)	$T_m$ (K)
H <sub>2</sub> - $\beta_1$ state	4.4	1	65	369
H <sub>2</sub> - $\beta_2$ state	12.1	2	$9.8 \cdot 10^4$	475
CO-molecular state	4.0	1	$\sim 10^2$	388
CO-dissociat. state <sup>a</sup>	15.0	2	$\sim 10^4$	621
	8.0	1		582

CO-methanation apparent<sup>b</sup> activation energy 12.4 kcal/mol (ref. [3]), methane start at 393 K, 1 atm total pressure.

<sup>a</sup> The energy and order for this state depends on the coverage.

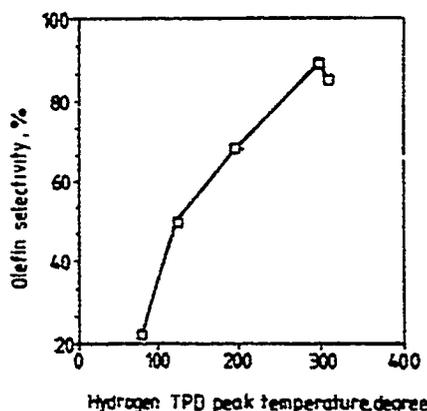
<sup>b</sup> Not measured in steady state conditions like in work reported in ref. [1].

**Tableau 8 : Paramètres cinétiques de désorption du CO sur des feuillets de cobalt [101]**

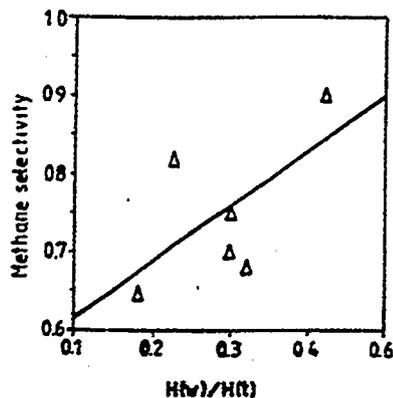
**\* Chimisorption de l'hydrogène :**

Le mode de chimisorption de l'hydrogène est en général dissociatif [23,50] et exothermique. L'hydrogène atomique adsorbé a tendance à être donneur d'électron vers le métal (si le taux de recouvrement n'est pas trop faible) [52], la force de la liaison M-H sera donc augmentée par une déplétion électronique de la couche d [28] ou par une diminution du nombre de voisins métalliques (force de la liaison  $M-H_{\text{petite particule}} > M-H_{\text{face d'un cristal}}$ ) [28].

Les figures 6 et 7 montrent des corrélations intéressantes entre la sélectivité en oléfines en synthèse CO/H<sub>2</sub> et les pics de thermodésorption d'hydrogène d'une part, et l'activité méthanante en fonction de la proportion d'hydrogène faiblement lié d'autre part [28] (sur des catalyseurs Pt-Ru/Alumine).



**Figure 6 : Sélectivité en oléfines en fonction des pics de thermodésorption d'hydrogène [28]**



**Figure 7 : Sélectivité en méthane en fonction de la proportion d'hydrogène faiblement lié  $H_w$  par rapport à la quantité totale d'hydrogène  $H_t$  [28]**

Dans le cas de catalyseurs à base de cobalt, nous verrons dans la partie expérimentale que la sélectivité en oléfines diminue lorsque la proportion d'hydrogène haute température augmente (cf partie V.2.3.1.1).

D'après les travaux de Bartholomew et coll. [45,53], le processus de chimisorption sur le cobalt est fortement activé par la température et l'énergie d'activation pour l'adsorption d' $H_2$  augmente avec les interactions métal-support. Les valeurs de ces énergies d'activation en fonction du support sont indiquées dans le tableau 9 ci-dessous :

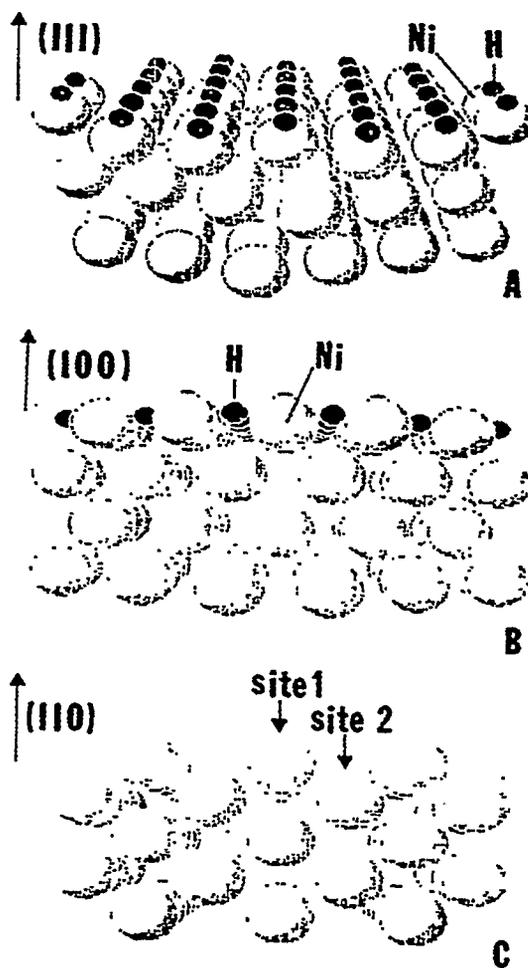
	Co non supporté	Co/SiO <sub>2</sub>	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$E_{\text{adsorption}}$ (kJ/mole)	5,8	18	39
$E_{\text{désorption}}$ (kJ/mole)	151	168	144
$\Delta H_{\text{adsorption}}$ (kJ/mole)	-145 ( $\pm 10$ )	-145 ( $\pm 7$ )	-105

**Tableau 9 : Effet du support sur la chimisorption d'hydrogène [45,53]**

La chimisorption de l'hydrogène devient d'autant plus irréversible (limitations cinétiques) que la température d'adsorption est basse (le processus de désorption est activé par la température). La réversibilité de l'adsorption à température ambiante (15-90%) est fonction de plusieurs paramètres qui sont résumés dans le tableau suivant [45,53] :

	Température	Dispersion	Teneur en Co	Réductibilité en $\text{Co}_3\text{O}_4$
Réversibilité ↑	↑	↓	↑	↓

Une étude de Cabrera et Coll. [101] sur des feuillets de cobalt ayant une structure hexagonale compacte et de nickel ayant une structure cubique face centrée a montré deux états de thermodésorption de l'hydrogène dissocié. Dans le cas du cobalt, il observe un état basse température à 369 K ( $\text{H}_2\text{-}\beta_1$ ,  $E_a^\ddagger = 4.4$  Kcal/Mol) et un état haute température à 475 K ( $\text{H}_2\text{-}\beta_2$ ,  $E_a^\ddagger = 12.1$  Kcal/Mol). L'étude théorique de la surface des feuillets de nickel a permis de définir plusieurs types de site où l'hydrogène peut se fixer de façon dissociative. Il s'agit des différentes faces  $[1,1,1]$ ,  $[1,0,0]$  et  $[1,1,0]$  d'un cristal plan : site 1 sur la face  $[1,1,1]$  - site 2 sur la face  $[1,0,0]$  - site 1 et 2 sur la face  $[1,1,0]$  (figure 8).



**Figure 8** : Surface idéalisée d'un monocristal de Ni avec des atomes d'hydrogène adsorbés sur les trois types de plans (111), (110) et (100) [101]

En fait, des travaux de Lisowski [126,127] montrent qu'il existe un état à très basse température pour les feuillets de cobalt qui n'est détectable que si la température d'adsorption de l'hydrogène en statique est suffisamment basse. Pour une température d'adsorption de 195 K, il existe deux maximums :  $T_{\max}(1) = 256$  K et  $T_{\max}(2) = 356$  K. En effectuant la même expérience à température ambiante, le pic basse température (256 K) est beaucoup plus faible. Ces travaux ont servi de base au protocole de chimisorption dynamique mis au point pendant la thèse :  $T_{\text{adsorption}}$  de 773 K à 195 K et  $T_{\text{désorption}}$  de 195 K à 753 K.

\* Co-adsorption (CO + H<sub>2</sub>) :

D'après Baker et coll. [54], dans le cas du fer, la présence d'une faible quantité de CO co-adsorbé avec H<sub>2</sub> affaiblit la liaison M-H, l'hydrogène atomique devient alors très réactif et la fonction hydrogénante du fer (initialement faible sans CO) augmente.

Par contre à fort taux de recouvrement, le CO inhibe la chimisorption d'H<sub>2</sub> (peu de sites vacants pour H<sub>2</sub>) ce qui altère la fonction hydrogénante du métal [37,48].

De plus, l'électronégativité du support peut intervenir et moduler cet effet. Plus le support sera électronégatif ( $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{MgO}$ ) et plus la rétrodonation du métal vers le CO est réduite (CO moins bien chimisorbé) ce qui augmente le nombre de sites d'adsorption pour H<sub>2</sub> et donc exalte l'activité hydrogénante du catalyseur [48].

### II.3.5.2] Mécanismes proposés :

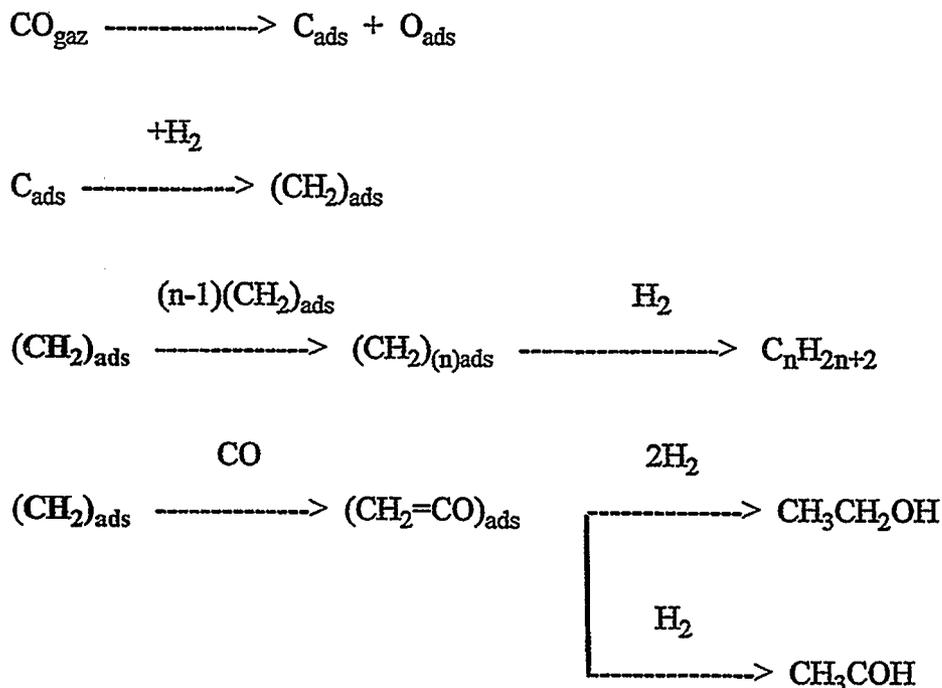
Les mécanismes proposés dans la littérature sur la Synthèse F-T sont nombreux et certains sont controversés [1,2,33,103]. Une revue de ces mécanismes a été réalisée par Anderson [1].

Néanmoins, il est possible de les classer en trois grandes catégories A, B et C [6] :

**Mécanisme A** : La croissance de chaîne s'effectue par polymérisation d'entités carbéniques ( $\text{CH}_2$  adsorbé) à la surface du catalyseur. Après l'adsorption dissociative du CO, il y a formation et hydrogénation d'un carbone de surface en unité carbénique. Puis ces unités polymérisent entre elles pour former des chaînes alkyles plus longues.

Ce mécanisme est analogue à celui proposé par Fischer (théorie du carbure superficiel) [2] et peut expliquer la formation des produits oxygénés ou non.

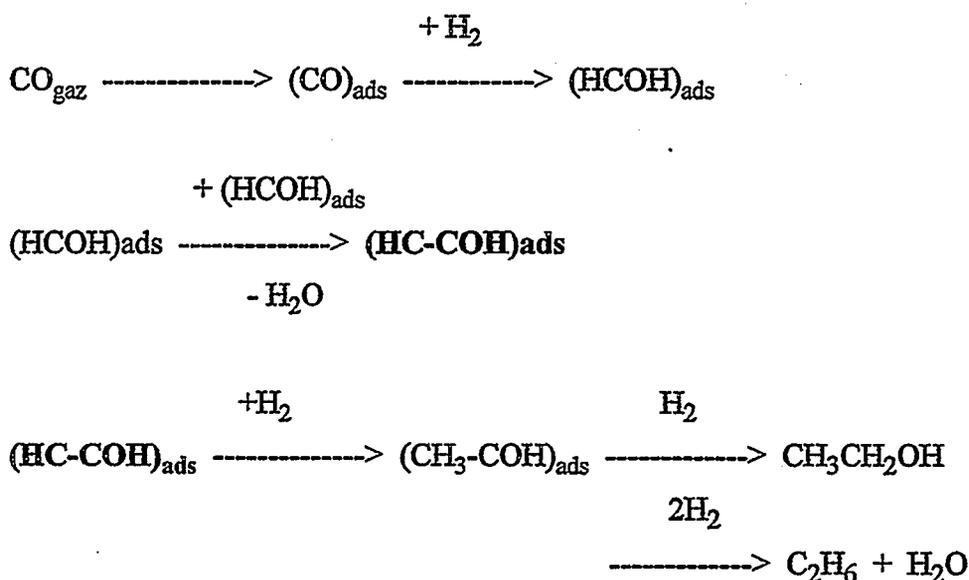
#### Réactions A



**Mécanisme B** : Anderson a proposé que la croissance de chaîne se fasse par polymérisation d'entités hydroxylées selon un mode de chimisorption associatif du CO. Ce mécanisme a pour but d'expliquer la formation des composés oxygénés.

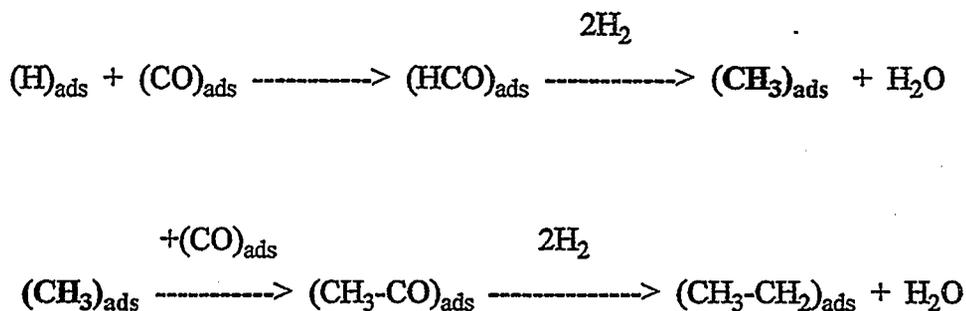
Le CO adsorbé est hydrogéné en espèces hydroxylées de surface qui se condensent par déshydratation pour former des unités alkyles plus longues.

### Réactions B

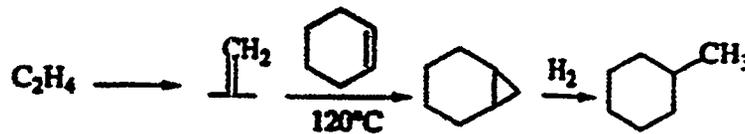


**Mécanisme C** : Pichler a proposé que le CO adsorbé de façon associative s'insère dans la liaison M-H, pour former des entités du type  $(\text{HCO})_{\text{adsorbé}}$  qui seront hydrogénées en groupements alkyles. C'est un processus cyclique qui s'inspire de la catalyse homogène.

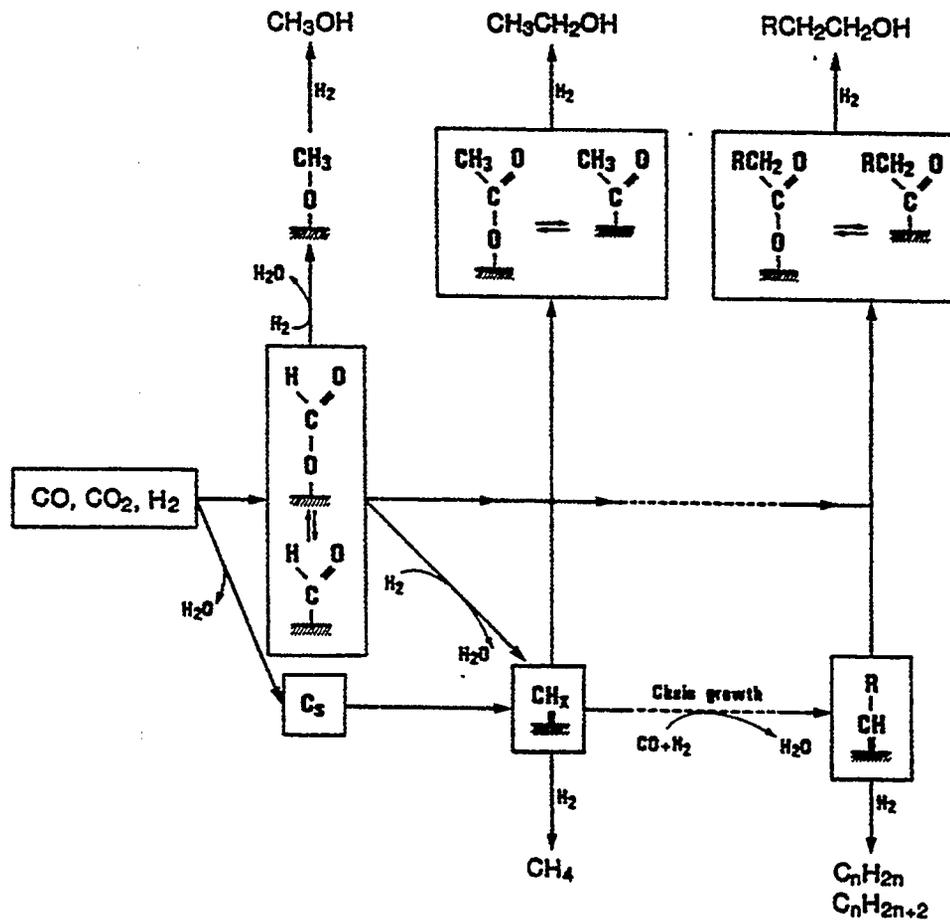
### Réactions C



Le mécanisme (A) semble le plus vraisemblable [6,118]. En effet, des travaux effectués par Bell et Ekerdt [55,56] sur un catalyseur à base de ruthénium (Ru/SiO<sub>2</sub>) ainsi que par Chaumette et Kiennemann [38] sur un catalyseur à base de cobalt (Co/SiO<sub>2</sub>) ont confirmé l'existence de carbènes pendant la réaction. La mise en évidence de ces carbènes a été réalisée par une technique de piégeage chimique à l'aide de cyclohexène, qui se transforme en partie en norcarane en présence de groupements méthyléniques :

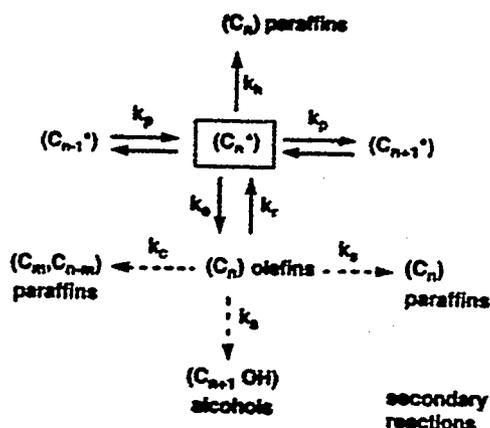


D'après P. Chaumette et Coll. [103], le mécanisme détaillé pour la formation des hydrocarbures et des alcools est donné par la figure 9 :



**Figure 9** : Mécanisme de formation d'alcools et d'hydrocarbures sur des catalyseurs Fischer-Tropsch, à base de cobalt sur silice et alumine.

Iglésia et coll. [98] proposent par ailleurs le mécanisme global suivant :



**Figure 10** : Différentes étapes possibles en synthèse Fischer-Tropsch à partir d'un groupement  $C_n$  adsorbé

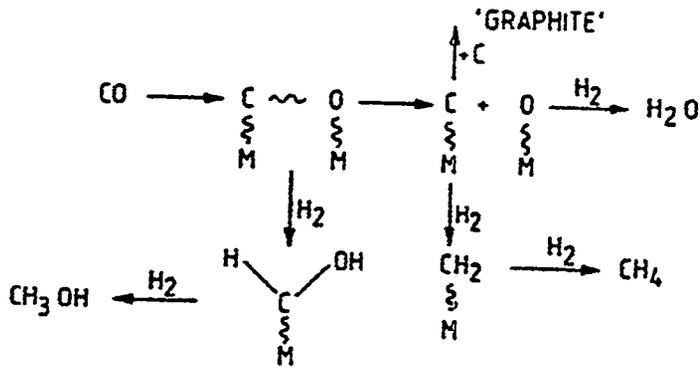
Un mécanisme basé sur une initiation par télomérisation des oléfines en  $C_2$ - $C_4$  a été proposé par Puskas et coll. [117] pour des catalyseurs à base de cobalt, qui concurrence le mécanisme classique de type ASF à partir d'entités en  $C_1$ .

La figure 11 présente un mécanisme de type A détaillé (initiation, propagation et terminaisons). Il a été montré que sur des catalyseurs à base de fer, la sélectivité en alcool et le rapport oléfines/paraffines sont directement proportionnels à la pression partielle d'hydrogène (confirmation des étapes de terminaison proposées) [6]. De plus, la sélectivité en acide carboxylique est bien corrélée avec la pression partielle du dioxyde de carbone [6].

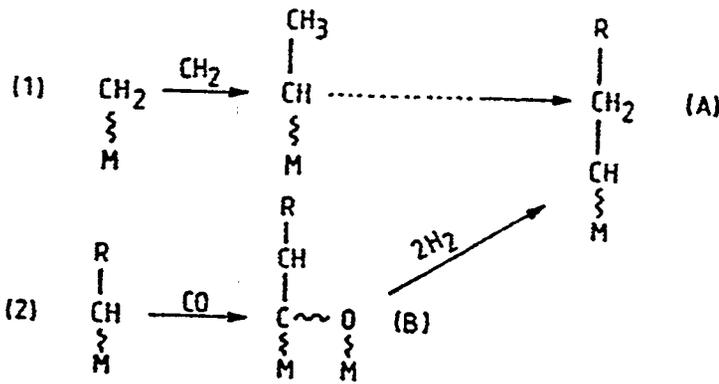
Par conséquent, la proportion alcanes/oxygénés va dépendre des concentrations en  $(CH_2)_{adsorbé}$  et  $(CO)_{adsorbé}$  non dissocié à la surface. Celles-ci seront liées à la nature du catalyseur lui-même (type de métal, support, promoteurs, conditions opératoires).

Une étude menée par Yang et coll. [116] sur des catalyseurs Fe/Zn a démontré que l'énergie d'activation pour une réaction de terminaison est plus élevée que celle de la croissance de chaîne; ce qui explique naturellement le phénomène de polymérisation observé.

INITIATION AND C<sub>1</sub> COMPOUNDS



CHAIN GROWTH



CHAIN TERMINATIONS

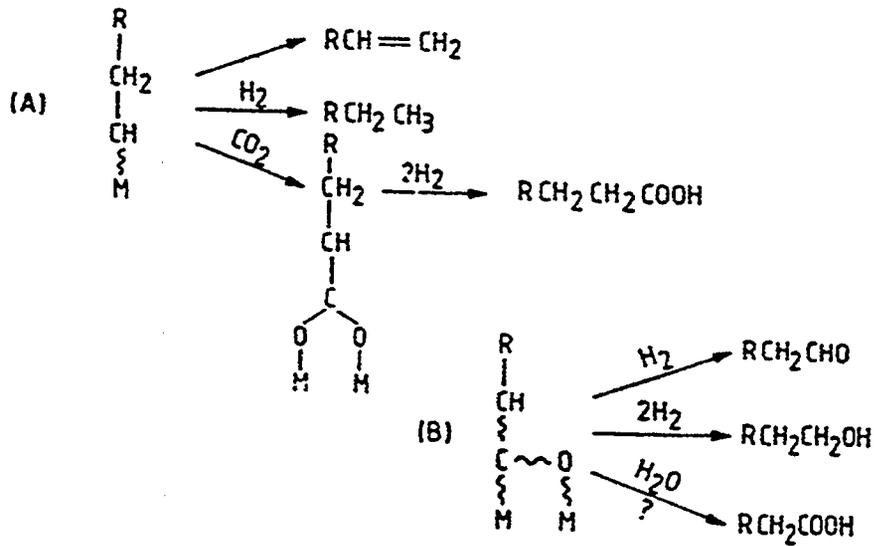


Figure 11 : Mécanisme de type A [6]

### **II.3.6] Facteurs modifiant l'activité et la sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch :**

Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans la modification de l'activité et la sélectivité des catalyseurs, en synthèse Fischer-Tropsch : type de technologie, conditions opératoires, nature du catalyseur et dispersion de la phase active. Parmi ces facteurs, l'étude de l'influence sur la réaction des promoteurs et du support entrant dans la composition du catalyseur présente une grande importance. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, il s'avère indispensable d'étudier au préalable la sensibilité de la réaction à la structure (influence de la dispersion du métal), afin de déterminer de façon indépendante les influences respectives des différents facteurs entrant en jeu. Nous passons ci-après en revue ces principaux facteurs.

#### **II.3.6.1] Les différents type de technologie mis en oeuvre :**

Comme le montre le tableau 9, le contrôle de la sélectivité en hydrocarbures (essence, kérosène, gazole, cires) peut être réalisée par utilisation de différents types de réacteur : lit fluidisé, lit fixe et slurry.

Les sélectivités observables sur des formulations à base de fer (données SASOL) pour les trois technologies sont indiquées au tableau 10.

##### **\* Lit fluidisé [6, 57, 58] :**

Le lit fluidisé est utilisé pour orienter la production vers les hydrocarbures légers tels que les oléfines légères et les essences (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>). C'est un procédé "haute température" (300-350°C) et il n'est pas possible de travailler à des températures plus basses car il y a alors production d'hydrocarbures plus lourds qui vont s'agglomérer à la surface du catalyseur et altérer la fluidisation du lit.

##### **\* Lit fixe [6, 57, 58] :**

Le réacteur en lit fixe est plutôt orienté vers la production d'hydrocarbures de poids moléculaires élevés. C'est un procédé "basse température" (200-250°C) dont la principale difficulté réside dans l'extraction de la chaleur de réaction (phase gazeuse).

Premium product	Catalysts	Reactors	Processes
C2-C4 Olefins	Fe/K, Fe/Mn, Fe/Mn/Ce Fe/K/S, Ru/TiO <sub>2</sub> , Fe/C Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , Mo/C	Slurry Fluid-bed	Synthol, Koelbel, Rheinpreussen- Koppers, Dow LPG
Gasoline	Fused Fe/K Co/ThO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /silicatite Fe/K/ZSM-5, Co/ZSM-5 Ru/ZSM-5 Fe/Cu/K, ZSM-5	Fluid-Bed Fixed-Bed Slurry/Fixed-Bed	Synthol Gulf-Badger Mobil One-Stage  Mobil Two-Stage
Diesel fuel	Fe/k, Ru/V/TiO <sub>2</sub> , Co/Zr Ti or Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Zr/TiO <sub>2</sub> Co-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixed-Bed (low T) Slurry-Bed (low T)	Sasol-Arge, Gulf-Badger Sasol Two-Stage Shell-Middle-Distillate Eisenlohr/Gaensslen
Waxes	Fe/K, Fe/Cu/K, Co/Zr Ti or Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co/Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Promoted Fe/Ru	Slurry-Bed (low T) Fixed-Bed (low T)	Mobil (First Stage) Sasol-Arge Shell-Middle-Distillate (First Stage)

**Tableau 9 : Résumé de quelques options technologiques en synthèse Fischer-Tropsch [28]**

Characteristics	Arge Fixed-Bed	Synthol Entrained Fluid-Bed	Rheinpreussen-Koppers Slurry-Bed
<u>Operating conditions</u>			
Pressure (atm)	23-25	20-23	21(24)
Temperature (K)	493-523	573-623	533-573
H <sub>2</sub> /CO ratio	1.25-2.0	2.4-2.8	0.67
Recycle feed ratio	2-2.5	2-2.4	0
CO+H <sub>2</sub> conversion	50	77-85	90
<u>Catalyst composition</u>	100 Fe/5 Cu/5K <sub>2</sub> O 25SiO <sub>2</sub>	Fused Fe/K	Fe/Cu/K
<u>Catalyst loading</u>			
Nm <sup>3</sup> (CO+H <sub>2</sub> )/m <sup>3</sup> cat*h	500-700	700	5000(10000)
<u>Performance</u>			
t C <sup>3+</sup> /t cat / day	1.35	1.85	5.3(10.6)
Catalyst life (month)	9-12	1.3 <sup>a</sup>	
<u>Reactor</u>			
<u>Production</u>			
t C <sup>3+</sup> /m <sup>3</sup> / day	1.25	2.1	0.93
<u>Product quality</u>			
CH <sub>4</sub>	2	10	3
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	10.8	3.3	31
Gasoline C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	18	40	54
Diesel C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	14	7	10
Heavy oil C <sub>19</sub> -C <sub>35</sub>	27	4	2
Wax	25	-	-
Oxygenates	3.2	6	-
% Olefins C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	53	76	82

a : le catalyseur est renouvelé de façon continue.

**Tableau 10 : Comparaisons des sélectivités pour différents types de réacteur [28]**

\* **Slurry** [6, 57, 58] :

Le réacteur slurry est utilisé pour la production d'hydrocarbures lourds, à basse température (200-300°C). Le catalyseur est dispersé dans un solvant, le plus souvent constitué d'une coupe d'hydrocarbures liquides issue de la réaction. Ses principaux avantages sont de pouvoir opérer avec des rapports  $H_2/CO$  plus bas que dans les deux réacteurs précédents sans problème de cokage du catalyseur et de permettre un meilleur contrôle des transferts de chaleur.

**II.3.6.2] Influence des conditions opératoires :**

**II.3.6.2.1] Température** [2, 6, 23, 44] :

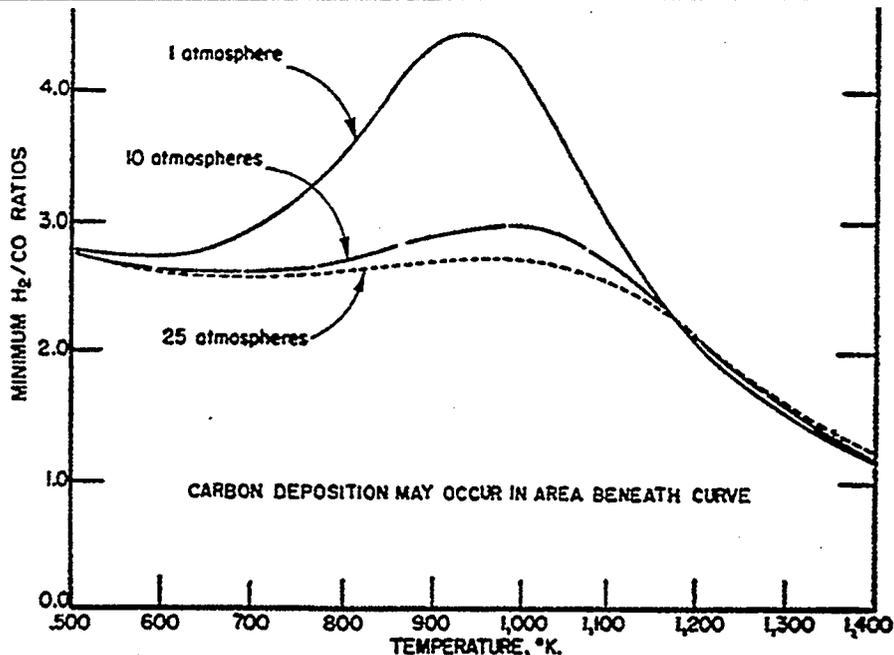
Plus la température de réaction augmente et plus la production s'oriente vers les hydrocarbures de faible poids moléculaire (méthane). La formation de méthane provient du fait que ce produit est thermodynamiquement favorisé à haute température. D'une façon générale, l'augmentation de température favorise aussi les oléfines.

**II.3.6.2.2] Pression** [2, 6, 43] :

Une augmentation de pression favorise la conversion et oriente la sélectivité vers les produits lourds (augmentation de la croissance de chaîne). De plus, la proportion d'oléfines diminue.

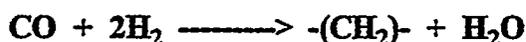
**II.3.6.2.3] Stoechiométrie  $H_2/CO$  :**

La figure 11 montre qu'en théorie, il faut opérer avec des rapports  $H_2/CO$  supérieurs à 2,5 selon la pression pour éviter la formation de coke ou de précurseurs de coke (surtout sur les formules catalytiques à base de fer) par agglomération du carbone de surface :



**Figure 11** : Stoechiométrie H<sub>2</sub>/CO minimale pour éviter le dépôt de carbone en fonction de la température de réaction et de la pression [2]

Dans les conditions usuelles de synthèse (T=200°C, P=20 atm), le rapport utilisé est voisin de deux pour les catalyseurs au cobalt et au ruthénium. Cette valeur représente la stoechiométrie de la réaction d'hydrogénation suivante [6] :



Pour le fer, il est possible de diminuer ce rapport (0,6-1) à cause de sa forte activité dans la réaction de conversion du CO en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et ceci, sans observer de désactivation significative [43]. De plus, la diminution de ce rapport favorise la croissance de chaîne et augmente la proportion de paraffines par rapport aux oléfines [2,43] (tableau 11).

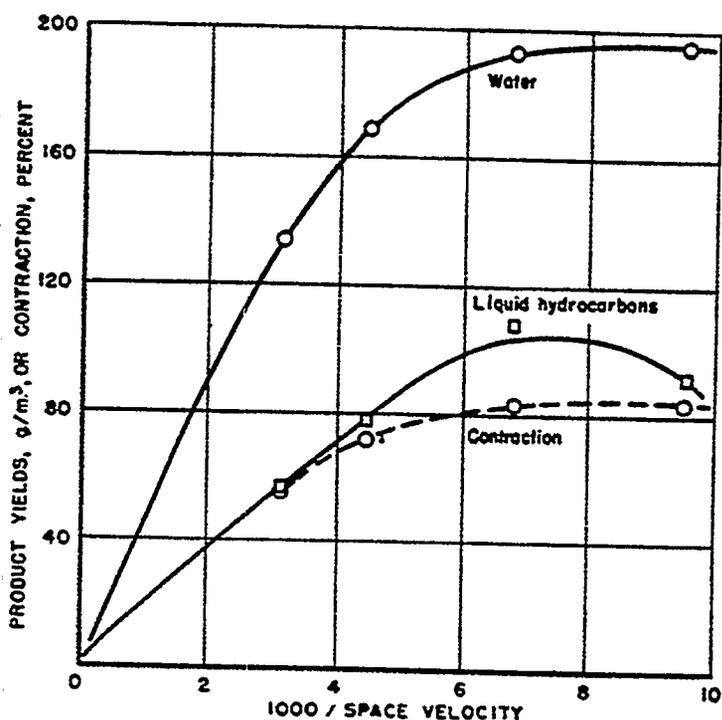
Synthesis gas	Condensed hydrocarbons				
	35 - 200°C		200 - 320°C		> 320°C
	Weight (%)	Bromine number	Weight (%)	Bromine number	Weight (%)
1.2 H <sub>2</sub> + 1 CO	30.4	72	22.6	33	47
2.5 H <sub>2</sub> + 1 CO	51.0	34	37.0	10	12

**Tableau 11** : Effet du rapport H<sub>2</sub>/CO sur des catalyseurs au cobalt [2]  
(T=190-192°C, P=1 atm, VVH=125 h<sup>-1</sup>)

#### II.3.6.2.4] Vitesse spatiale :

La diminution de la vitesse spatiale des réactifs augmente leur temps de contact avec le catalyseur, ce qui provoque une amélioration de la conversion et une baisse de l'oléfinicité par hydrogénation consécutive [2, 59, 60].

L'augmentation du temps de résidence des réactifs et des espèces alkyles adsorbées à la surface du catalyseur peut aussi favoriser la formation d'hydrocarbures à haut poids moléculaire puisque la probabilité de croissance de chaîne est augmentée (figure 12) [2].



**Figure 12** : Effet de la vitesse spatiale sur la production d'hydrocarbures liquides avec des catalyseurs à base de cobalt [2]  
( $P=1 \text{ atm}$ ,  $T=197^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ )

### **II.3.6.3] Nature du catalyseur :**

#### **II.3.6.3.1] Rôle du métal :**

#### **\* Stabilité des phases monométalliques et des carbures de métaux [1,2] :**

##### **Stabilité des phases métalliques**

L'ordre de résistance à l'oxydation des phases métalliques est le suivant :



Dans les conditions de synthèse, l'oxydation du ruthénium, du nickel et du cobalt est difficile car ces métaux forment des oxydes facilement réductibles. Contrairement au fer qui est présent sous forme de fer métallique et de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans les mêmes conditions.

##### **Formation des carbures**

Les carbures de fer (cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  et carbure de Hägg  $\text{Fe}_2\text{C}$ ), de cobalt ( $\text{Co}_2\text{C}$ ) et de nickel ( $\text{Ni}_3\text{C}$ ) sont moins stables que le métal plus le carbone graphitique [2].

Néanmoins, une carburation de la surface est observée dans le cas des catalyseurs au fer en début de synthèse F-T [17]. Dans le cas de formulations à base de cobalt, la formation de carbure est beaucoup moins importante [17]. Probablement parce que dans ce cas, l'hydrogénation du carbone de surface en carbène est plus rapide que la formation du carbure de cobalt [17,61].

#### **\* Activités :**

Les métaux supportés sur de la silice et présentant les activités spécifiques les plus élevées classés par ordre d'activité spécifique décroissantes sont les suivants [28] :



De plus, une corrélation intéressante a été trouvée par Vannice [62] entre la chaleur de chimisorption du CO et l'activité de certains métaux (Cu, Ni, Ru, Co, Fe, Rh, Pt, Ir, Pd) supportés

sur silice. En effet, cet auteur trouve un optimum de chimisorption du CO avec une chaleur de chimisorption de -125,4 kJ/mole pour un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub>, correspondant à un optimum d'activité méthanante.

\* **Sélectivités :**

Concernant les sélectivités, le nickel est le plus méthanant car sa fonction hydrogénante est plus importante que celle du cobalt ou du fer (Ni > Co > Fe) [6]. La production d'oléfines est évidemment liée à l'importance de la fonction hydrogénante. Le fer présente la plus forte sélectivité vers les oléfines [6]. D'une façon générale, l'aptitude des métaux de transition à hydrogéner les oléfines décroît dans le sens [41] :



De plus, la formation de carbures métastables (très réactifs) par un processus de chimisorption dissociatif est un élément important de la synthèse. Il faut un équilibre entre l'énergie de la liaison M-C et celle de la liaison C-C. Si l'énergie de la liaison M-C est trop faible (éléments situés à droite du tableau périodique) alors il y aura une compétition entre la formation de méthane et celle du graphite qui dépend du taux de recouvrement en hydrogène. Si par contre, elle est trop élevée (éléments situés à gauche du tableau périodique) alors la liaison C-C ne se forme plus (carbures stables) [28].

Comparé au fer, le cobalt semble donc plus intéressant pour augmenter le rendement en paraffines car :

- il possède une activité hydrogénante intermédiaire entre le nickel et le fer (le rapport paraffines/oléfines est donc plus élevé).
- il forme des carbures métastables, probablement plus réactifs, qui s'hydrogéneront plus vite en entités hydrocarbonées de surface (concentration en monomères plus importante).
- il conduit à une sélectivité en produits oxygénés plus faible [28].

### II.3.6.3.2] Rôle du support :

#### II.3.6.3.2.1] Nature du support :

Sur le plan des activités spécifiques, Bartholomew et coll. [63] ont montré que pour une teneur massique en cobalt de 10% (T=225°C, P=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=2), l'activité spécifique varie en fonction de la nature du support. Le classement, dans l'ordre décroissant d'activité, est le suivant :



Le nombre de rotation est plus élevé dans le cas du cobalt supporté sur TiO<sub>2</sub> comme dans le cas de Ni/TiO<sub>2</sub> [64]. Ceci est probablement lié à l'existence de fortes interactions métal-support dont l'existence a déjà été proposée par Tauster et Fung [65],

De plus, la sélectivité vers les produits lourds serait favorisée par un support comme l'oxyde de titane. Le même phénomène a été observé dans le cas de Ni/TiO<sub>2</sub>, comparé à Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/SiO<sub>2</sub> [64].

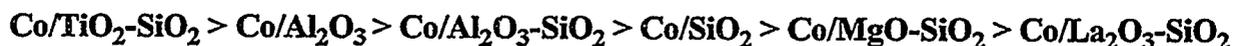
Vinje et coll. [66] ont obtenu des résultats comparables avec de la silice modifiée par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (tableau 12 ci-dessous).

Catalyseur	Conversion % CO	% C <sub>1</sub> massique	% C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> massique	% C <sub>6</sub> <sup>+</sup> massique	TOF <sup>NB</sup> *10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup>
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,6	26,2	44,3	29,5	8,00
Co/SiO <sub>2</sub>	5,2	26,9	49,0	24,1	4,35
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	11,8	32,8	49,2	17,9	5,42
Co/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,6	30,8	55,6	13,6	1,59
Co/MgO-SiO <sub>2</sub>	2,6	42,3	53,7	4,0	1,10
Co/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	19,9	27,6	43,5	28,9	8,51

NB : TOF = nombre de molécules de CO converties par atome de cobalt et par seconde.

**Tableau 12** : Conversion, activités spécifiques et sélectivités en hydrocarbures pour des catalyseurs à base de cobalt supporté [66] (T=215°C, P=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=2)

L'ordre décroissant d'activité spécifique est :



La promotion de la silice par l'oxyde de titane a donc un effet bénéfique sur l'activité spécifique et la sélectivité vers les hydrocarbures lourds.

L'oxyde de titane semble avoir des propriétés très particulières et très intéressantes pour les objectifs recherchés en synthèse F-T.

Il convient toutefois de nuancer ces résultats car Iglésia et coll. [42] trouvent qu'à fort taux de conversion (45-60%) l'influence du support ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sur l'activité spécifique et les sélectivités est négligeable.

Récemment, des travaux effectués par Bell et coll. [131,132] ont montré que la promotion de systèmes  $\text{Ru/SiO}_2$  par  $\text{TiO}_2$  ne modifiait pas la dispersion mais augmentait la conversion du CO qui passe par un maximum, ainsi que la probabilité de croissance de chaîne et le rapport oléfine/paraffine. En fait, il existe deux types de sites, le ruthénium recouvert par des  $\text{TiO}_x$  et du ruthénium seul. Le premier type de site favorise la dissociation du CO alors que le deuxième contrôle l'adsorption d'hydrogène et augmente le nombre de terminaisons, donc le rapport oléfines/paraffines.

#### **II.3.6.3.2.2] Texture du support :**

Pour des formulations du type  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (teneur massique en cobalt : 1-2%), il semblerait, selon Vanhove et coll. [67], que les structures macroporeuses favorisent les hydrocarbures à poids moléculaires élevés. Dans le cas d'une structure microporeuse, les hydrocarbures formés se condensent dans les pores et sont ensuite hydrogénolysés en produits plus légers (tableau 13).

Néanmoins, il est fort probable que cette hydrogénolyse, liée à l'augmentation du temps de contact, ait lieu en raison de l'acidité du support alumine. Dans le cas d'un support neutre ou basique, la présence de micropores devrait logiquement favoriser la croissance de chaîne puisque les temps de résidence des groupements alkyles de surface sont augmentés.

Des travaux effectués par Lapszewicz et coll. [104] montrent que d'une façon générale sur des catalyseurs monométalliques à base de cobalt supporté sur silice (teneur en métal environ 10%), l'augmentation du diamètre des pores de 4 nm à 20 nm, associée à une diminution de la dispersion et de la conversion diminuent très fortement la sélectivité en méthane puisque celle-ci passe de 19.5% à 2.9%, dans un réacteur de type slurry (tableau 14). Il est possible de considérer que les catalyseurs 1 - 2 d'une part et 3 - 4 d'autre part présentent des conversions voisines et donc en déduire l'effet sur la sélectivité en méthane. Mais cet effet est dû soit au changement de porosité, soit plus sûrement au changement de dispersion du cobalt (paramètre qui est étudié dans la partie expérimentale de la thèse) et de la surface BET.

En général, les catalyseurs très poreux ont tendance à produire des hydrocarbures légers. Cet effet a été interprété par Anderson et coll. [114] comme étant le résultat de la présence d'une limitation de transfert de matière dans les petits pores.

Support	Aluminas				Silica-alumina (ex. TBAH)
	SCS 9	SCS 59	SCS 250	SCS 350	
$\bar{d}_p$ nm	500	30	7.5	6.3	5.7
$S_{BET}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	8	90	275	325	650
weight Co	1.38	2.0	2.0	2.0	1.0
Activity ( $10^{-3}$ mole CO) h <sup>-1</sup> (g Co) <sup>-1</sup>	1.7	1.6	1.6	1.6	3
Experimental selectivity in a cut /%					
	<C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> >	<C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> >	<C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> >	<C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> >	<C <sub>3</sub> -C <sub>7</sub> >
	59.9	64.3	65.5	66.8	75.5
Theoretical maximum selectivity /%	22.3	25.3	42.1	49.9	43.1
$\alpha_{max}$	0.89	0.87	0.79	0.72	0.64
Mean number of carbon atoms / $\bar{n}$	17.1	14.7	7.6	5.2	5.0
Standard deviation on $\bar{n}$	2.3	2.2	2.6	2.3	1.7

**Tableau 13 : Effet de la texture du support sur la distribution en hydrocarbures [67]**  
Catalyseurs à base de cobalt ex. Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> supportés

Cat. No.	Cobalt loading (wt%)	CO conversion (%)	CH <sub>4</sub> selectivity (%)	Average pore diameter (nm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> uptake (μm/g)	CO uptake (μm/g)	H/CO* ratio	Cobalt dispersion (%)
1	10.9	19.2	19.5	4	530.6	88.68	41.09	4.35	9.6
2	10.4	14.5	11.9	6	375.9	67.07	43.32	3.12	7.6
3	10.2	9.4	5.8	10	260.1	52.85	42.17	2.50	6.1
4	12.6	8.6	2.9	20	121.9	33.63	42.68	1.59	3.1

a) Calculated from H<sub>2</sub> and CO uptakes as (No. of H atoms)/(No. of CO molecules).

**Tableau 14 : Effet de la porosité du support sur la sélectivité en méthane [104]**

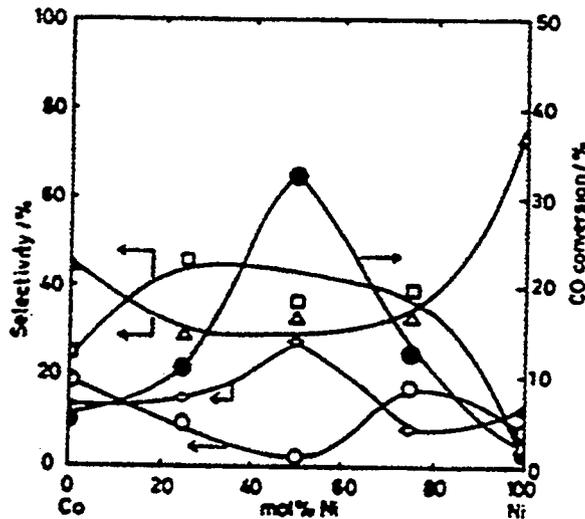
### II.3.6.3.3] Rôle des promoteurs :

#### \* Groupe VIII (Ni, Ru, Pt) :

#### Nickel

L'étude du système bimétallique Co-Ni/SiO<sub>2</sub> par Ishihara et coll. [37] montre que pour les teneurs en nickel les plus basses (optimum à 20% molaire en Ni), l'activité du cobalt est modifiée et celui-ci devient plus sélectif vers les hydrocarbures lourds, avec une baisse de la production de méthane et d'oléfines C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (figure 13).

Aux fortes teneurs en nickel, l'activité hydrogénante de ce dernier devient prépondérante sur l'effet précédent et la sélectivité s'oriente vers la formation de méthane et la diminution des produits lourds (figure 13).



(●) : conversion du CO

(▲) : CH<sub>4</sub>

(○) : C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> oléfines

(◇) : C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> paraffines

(□) : C<sub>5</sub><sup>+</sup>

**Figure 13 :** Activité et sélectivité des catalyseurs Co-Ni/SiO<sub>2</sub> en fonction du % de Ni [37]

(T=250°C, P= 10 atm, H<sub>2</sub>/CO=2)

## Ruthénium

Chaumette et coll. [38] ont montré que pour un catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> préparé par technique Sol-Gel, la promotion par le ruthénium améliore la réductibilité du cobalt.

Par ailleurs, Iglésia et coll. [13] ont préparé par une technique d'imprégnation un catalyseur au cobalt promu par le ruthénium et supporté sur TiO<sub>2</sub>. Le tableau 14 ci-dessous indique les sélectivités observées :

Conditions opératoires : T=200°C, P=20 atm, H<sub>2</sub>/CO=2

	Co/TiO <sub>2</sub>	Co-Ru/TiO <sub>2</sub>
VVH (h <sup>-1</sup> )	450	1200
Conversion (% CO)	49	61
CH <sub>4</sub> (% massique)	7	5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (% massique)	85	91,4

**Tableau 14** : Effet de la promotion d'un catalyseur Co/TiO<sub>2</sub> par du ruthénium [13]

Il faut remarquer que le catalyseur promu par le ruthénium présente une meilleure sélectivité en hydrocarbures lourds pour des niveaux de conversion voisins et ce bien que la VVH soit plus élevée (chapitre II.3.6.2.4).

Des travaux effectués par Somorjai et coll. [115] sur du cobalt montrent que la réduction de l'oxyde de cobalt qui se forme après la dissociation du CO est l'étape limitante du système; d'où l'intérêt de la promotion par le ruthénium afin d'améliorer la réductibilité globale du système pendant la synthèse, ce qui rejoint les conclusions d'Iglésia et Coll. [133].

## Platine

Une étude menée par Hoff et coll. [105] a montré que l'ajout de platine permettait d'augmenter la vitesse globale de la réaction par une meilleure dispersion. L'activité intrinsèque du cobalt augmente très légèrement et passe de 0.011 s<sup>-1</sup> à 0.013 s<sup>-1</sup>. De plus, la réductibilité du cobalt a augmenté. Le tableau 15 illustre les résultats obtenus :

Reaction rate at 473 K and 1 bar after 300 min on stream for Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted with 1.0 wt% Pt. Calcination temperature 573 K.

Catalyst	Reaction rate μmol CO/g Co s	Dispersion H:Co <sub>ox</sub> %	Specific activity <sup>a</sup> s <sup>-1</sup> * 10 <sup>3</sup>
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	5.9	11
CoPt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	8.4	13

<sup>a</sup>Based on H<sub>2</sub> chemisorption.

**Tableau 15** : Comparaison entre un monométallique Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un bimétallique CoPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [105]

\* **Autres métaux** (Mn, Mg, Cu, Zn, Al, Mo) :

Fischer et Koch [121] ont montré que sur un catalyseur Co/Kieselguhr (rapport massique 1/2) la promotion par Mn et Mg favorise la formation de produits lourds. A l'inverse, Zn et surtout Cu et Al diminuent cette sélectivité par rapport à la formule de base (tableau 16).

Promoters parts per 100 Co	T (°C)	Contraction (%)	Highest Yield C <sub>5</sub> <sup>+</sup> , cc/m <sup>3</sup>
None	210	44.5	47.5
20 Mn	215	54	68.5
20 Mg	215	48	50
20Cu	215	17	15
20 Zn	215	53	43
20 Al	215	13	9.5

**Tableau 16** : Effet des promoteurs Mn, Mg, Cu, Zn, Al sur un catalyseur Co/Kieselguhr (1/1 massique - P=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=2) [2]

Une étude menée par Adésina et coll. [106] sur un système Co-Mo-K/SiO<sub>2</sub> a montré que le molybdène favorise la formation d'oléfines et la croissance de chaîne, par rapport au système monométallique simple, à 1 atm et 553 K. Ceux-ci postulent que le molybdène permet la suppression de la réaction de formation du méthane.

\* **Alcalins** (Li, Na, K, Rb, Cs) :

D'une manière générale, la promotion par les alcalins favorise les hydrocarbures de poids moléculaires élevés et augmente la proportion d'oléfines (surtout dans le cas du fer) [2,6,18].

Les ions alcalins électropositifs facilitent la rupture de la liaison CO en accroissant la basicité des catalyseurs à base de fer [18,52] et de cobalt [68]. Il en résulte une augmentation de la concentration en intermédiaires hydrocarbonés à la surface [68] et une diminution de la chimisorption d'hydrogène. Ce dernier point est probablement une conséquence d'une liaison M-H plus forte et donc moins réactive comme l'indique l'accroissement de l'énergie d'activation pour l'adsorption de H<sub>2</sub> [69]. Ces deux actions des alcalins expliquent les sélectivités observées : diminution de la proportion de méthane et augmentation de la fraction oléfinique.

L'ordre d'efficacité de ces promoteurs pour l'exaltation de la croissance de chaîne est le suivant :



Bien que son effet soit moins marqué, le potassium est le plus utilisé car il est le moins cher.

Sa structure dans les catalyseurs reste incertaine : K<sub>2</sub>O ou KOH [52]

\* **Actinides** :

L'addition de thorine (ThO<sub>2</sub>) [2] à un catalyseur à base de cobalt dispersé sur kieselguhr augmente la sélectivité vers les hydrocarbures lourds (tableau 17). Il existe un optimum de concentration pour le cobalt (rapport massique 18ThO<sub>2</sub>:100Co:200kieselguhr). De plus, la présence de thorine augmente la réductibilité du cobalt [28,70] et le caractère ramifié des produits [28,71].

ThO <sub>2</sub> per 100 Co by Weight	T (°C)	Hours	Contraction (%)	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> cc/m <sup>3</sup>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (%)
0	210	138	44.5	47.5	-
12	185	64	55.5	102.5	67
18	185	64	58.5	115.5	72
24	185	64	16	17	-
48	185	64	0	0	-

**Tableau 17 : Effet de la thorine sur 100Co/200kieselguhr (rapport massique) [2]**

**\* Lanthanides :**

Barrault et coll. [72] ont montré qu'à pression atmosphérique, en lit fixe, le cobalt supporté sur du carbone et promu par La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CeO<sub>2</sub> devient moins méthanant et que les sélectivités en C<sub>5</sub><sup>+</sup> et en oléfines sont augmentées.

Il constate pour les activités spécifiques l'ordre suivant :

$$\text{promoteur lanthane} > \text{promoteur cérine} > \text{sans promoteur}$$

$$d_{\text{particule}}=11,3-10,2 \quad d_{\text{particule}}=7,8-7,3 \quad d_{\text{particule}}=2,6-3,2$$

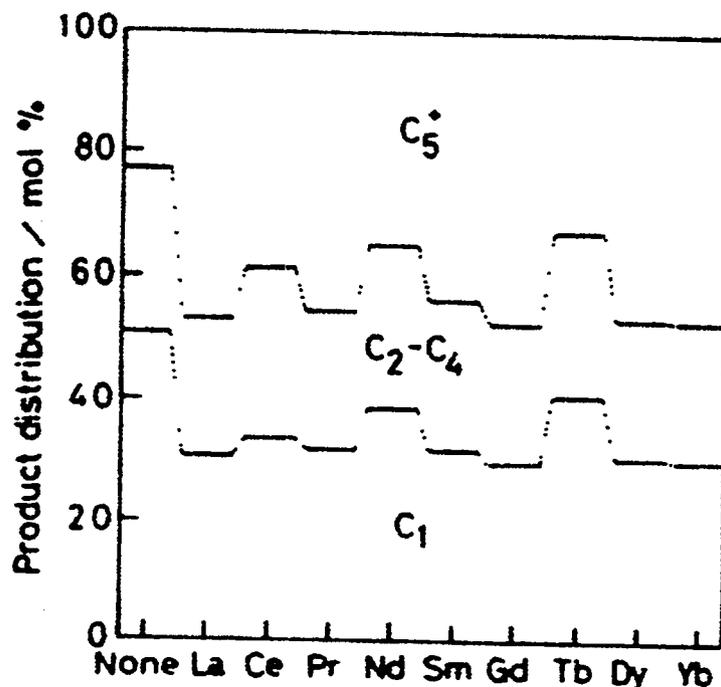
(d<sub>particule</sub> = diamètre des particules de cobalt en nanomètre)

Le problème des expériences ci-dessus, ainsi que des précédentes d'ailleurs, est qu'elles n'ont pas été effectuées à isodispersion or plusieurs articles de la littérature (chapitre II.3.6.3.4) montrent que la taille des particules a une influence sur les activités et les sélectivités.

De même, Takahashi et coll. [73] a étudié en lit fixe à moyenne pression (10 atm) la série complète des lanthanides comme promoteurs d'un catalyseur Ru/alumine (rapport massique : 0,5% Ru/alumine + imprégnation du catalyseur par des solutions de terres rares). Les catalyseurs promus sont en général plus actifs que la formulation de base, sauf avec La, Dy ou Yb.

Cette promotion diminue le pourcentage de méthane et augmente celui de la fraction  $C_5^+$  dans tous les cas (figure 14). Dans ce cas, la promotion par ces éléments augmente considérablement la constante de vitesse de dissociation ( $k_2$ ) de la liaison C-O et diminue (en majorité) la constante de vitesse d'hydrogénation ( $k_3$ ) des carbones de surface. En fait, plus le rapport  $k_2/k_3$  est grand et plus les hydrocarbures lourds sont favorisés car la concentration en  $[CH_x]_{\text{adsorbé}}$  sera importante et la polymérisation facilitée.

Ces oxydes étant basiques, il est probable que leur mode d'action est proche de celui des alcalins.



**Figure 14** : Distribution des produits pour des catalyseurs Ru/alumine promus par des terres rares [73]

Par ailleurs, la façon d'incorporer le promoteur (La) peut jouer sur l'activité et les sélectivités observées [122]. En effet, pour un catalyseur imprégné d'abord par du lanthane en quantité importante puis par du cobalt, l'activité diminue, alors que la sélectivité en hydrocarbures et en oléfines augmente.

#### **II.3.6.3.4] Rôle de la dispersion de la phase métallique :**

Compte tenu de ce qui précède, l'étude de l'effet de la dispersion de la phase métallique sur l'activité et la sélectivité du catalyseur s'avère être une étape indispensable et préalable à celle de l'influence du support et des promoteurs sur la réaction. En effet, il n'existe pas d'études antérieures permettant de distinguer les effets intrinsèques du support et des promoteurs à isodispersion.

Il est donc important de savoir si la réaction est sensible à la structure dans le cas de formulations Co/SiO<sub>2</sub>.

#### **Définition de l'activité spécifique :**

L'activité intrinsèque d'un catalyseur ou nombre de rotation peut être définie comme étant le nombre de molécules de réactif transformées par seconde et par site catalytique soit dans notre cas :

$$\text{Nombre de rotation} = \text{moles de CO transformées par seconde} / \text{nombre de sites actifs}$$

La dispersion de la phase métallique correspond au rapport entre le nombre d'atomes de métal (M) accessibles aux réactifs sur le nombre total d'atomes métalliques :

$$\text{Dispersion} = M_{\text{accessibles}} / M_{\text{total}}$$

Il existe donc a priori une relation (F) entre activité spécifique et dispersion :

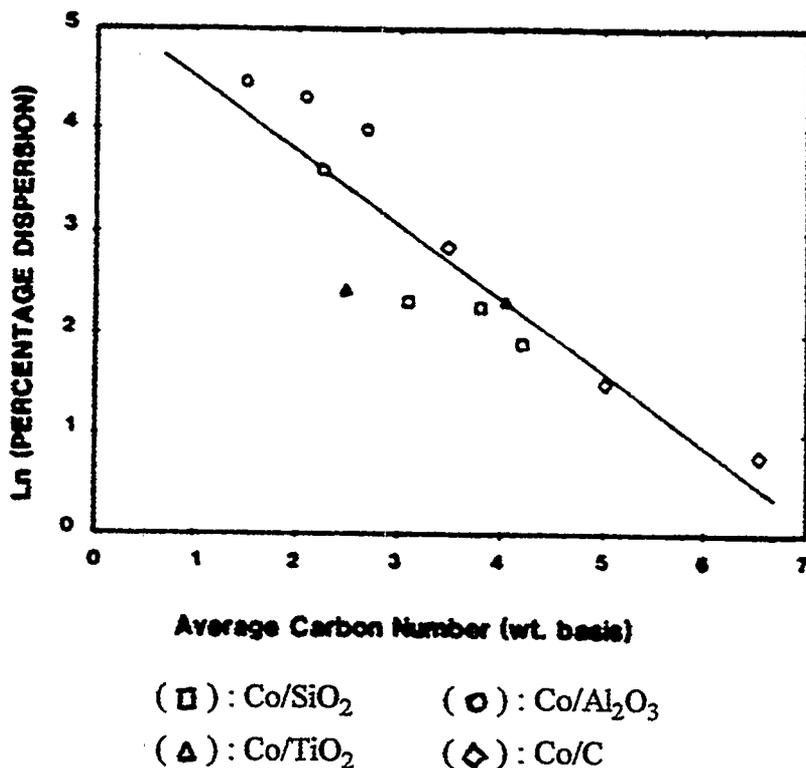
$$\text{Nombre de rotation} = F(\text{dispersion})$$

La fonction F traduit la sensibilité de la réaction à la structure de la phase active. En ce qui concerne les catalyseurs au cobalt, des articles récents semblent contradictoires à ce sujet, selon que la réaction a lieu à faible ou à forte pression (respectivement 1 atm ou 20 atm).

D'après Bartholomew et coll. [63], il semblerait qu'à faible taux de conversion (conversion=5-10%, T=225°C, P=1 atm, H<sub>2</sub>/CO=2) la réaction soit très sensible à la structure des catalyseurs à base de cobalt.

En effet, pour une gamme de dispersion allant de 0,26% à 86% (370-1 nm) l'activité spécifique varie très fortement de  $6,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  à  $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Le nombre de rotation augmente quand la dispersion diminue ce qui pourrait signifier que la réaction nécessite des sites chimisorbants fortement le CO (gros cristallites). De plus, la sélectivité s'oriente vers les produits légers pour les systèmes les plus dispersés (figure 15) :



**Figure 15** : Variation de nombre moyen de carbone avec la dispersion de la phase active [63]

Ce résultat est cohérent avec ceux de Yang et coll. [35] qui ont construit un modèle permettant d'expliquer la présence de distributions ne suivant pas le modèle classique de polymérisation ASF. L'hypothèse des auteurs est que la synthèse d'un hydrocarbure de taille donnée ne peut se faire que sur la fraction de cristallites dont la taille est supérieure à une certaine valeur minimale. D'autres travaux antérieurs ont été effectués par Nijs et coll. [74] sur le nickel et laissent à penser que cette hypothèse est plausible.

Matsuzaki et coll. [75] montrent aussi que des formulations Co/SiO<sub>2</sub> fortement dispersées favorisent les terminaisons de chaîne et les composés oxygénés ( $T^{\circ}=200-250^{\circ}\text{C}$ ,  $P=20 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2$ ,  $\text{VVH}=2000 \text{ h}^{-1}$ ).

Martin et coll. [76] montrent que des particules de rhodium finement dispersées sur faujasite (1-2 nm) produisent également plus d'oxygénés que des particules de 4 à 5 nm de diamètre ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $P=20\text{ atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2.33$ ,  $\text{GHSV}=2500\text{ h}^{-1}$ ).

Par contre, Iglésia et coll. [42] ont montré, sur des formulations à base de cobalt, que lorsqu'ils opèrent à fort taux de conversion du CO (45-60%) afin de maximiser le rendement en  $\text{C}_5^+$ , la réaction est alors insensible à la structure ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ,  $P=20\text{ atm}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}=2,1$ ). Ainsi, activité spécifique et sélectivité en méthane et  $\text{C}_5^+$  varient peu en fonction de la dispersion. La gamme de dispersion étudiée est comprise entre 0,45% et 9,5% (taille des cristallites : 210-10 nm) et les activités spécifiques varient entre  $0,0016\text{ s}^{-1}$  et  $0,00296\text{ s}^{-1}$ . Le pourcentage de méthane diminue et celui des hydrocarbures  $\text{C}_5^+$  augmente quand la dispersion augmente (variations très légères).

Ce résultat traduit probablement le fait que la croissance de chaîne se fait sur une petite fraction de sites restés libres (non saturés par le CO) et chimisorbants plus faiblement le monoxyde de carbone.

Mais cette gamme de dispersion reste trop petite pour affirmer que la réaction est totalement insensible à la structure et son élargissement paraît indispensable pour une meilleure compréhension du phénomène.

#### **II.3.6.4] Principales causes de la désactivation des catalyseurs :**

##### **II.3.6.4.1] Poisons :**

Les poisons responsables de la désactivation des catalyseurs Fischer-Tropsch sont en général des impuretés contenues dans le gaz de synthèse ou entrant dans la composition propre du catalyseur. Ces poisons possèdent un caractère électro-négatif marqué (S, Cl, Se, As, P, C, N) [6,28].

Ceux-ci agissent vraisemblablement en induisant des répulsions fortes entre l'impureté (accepteur d'électron) et le monoxyde de carbone ( $\pi^*$  accepteur d'électron) d'où un affaiblissement de la chimisorption du CO et donc une baisse de l'activité [28].

Le soufre (sous forme d' $\text{H}_2\text{S}$  dans la charge) se chimisorbe de façon dissociative sur les métaux Fe, Co, Ni et Ru et bloque de manière irréversible les sites actifs. La réduction de ces métaux sulfurés

dans des conditions qui ne détruisent pas le catalyseur est très difficile, voire impossible dans le cas du fer et du cobalt [1].

Les alcalins augmentent légèrement la résistance du catalyseur au soufre, mais d'une façon générale, il est préférable d'avoir des concentrations en soufre inférieure à 1 mg par m<sup>3</sup> de gaz de synthèse. La purification pouvant être effectuée avec des procédés de type RECTISOL [123].

#### **II.3.6.4.2] Dépôt de carbone et cokage :**

Le dépôt de carbone [6] à la surface du catalyseur induit une perte d'activité. L'importance du dépôt est liée à la vitesse de la réaction de disproportionation du CO ( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ ) et à l'activité hydrogénante du catalyseur.

En effet sur des formulations à base de fer, la vitesse de dépôt est proportionnelle à  $P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}^2$  dans le réacteur [6].

De plus, l'augmentation de la basicité du catalyseur peut aussi favoriser le dépôt de carbone et la formation ultérieure de coke (agglomération du carbone et aromatisation) [6].

#### **II.3.6.4.3] Frittage et oxydation :**

Le frittage de la phase active et du support peut avoir lieu du fait de la présence de vapeur d'eau (co-produit important de la synthèse) associée à l'exothermicité de la réaction [6]. Ceci induit une diminution du nombre de sites actifs et donc une perte d'activité du catalyseur. L'augmentation de taille des particules métalliques a été mise en évidence par des études en diffraction des rayons X.

Le phénomène d'oxydation par l'eau des atomes métalliques a lieu surtout dans le cas du fer car le cobalt ne chimisorbe pas bien l'eau [6].

## **II.4] Préparations de catalyseurs à base de cobalt :**

### **II.4.1] Techniques de préparations :**

L'un des principaux objectifs recherchés est la préparation de phases oxydes simples plus ou moins dispersées, afin d'étudier dans un premier temps l'influence de la structure sur la réaction d'hydrogénation du CO.

Ces phases oxydes simples contiennent du cobalt supporté sur de la silice avec une teneur massique moyenne en métal de 25%. Plusieurs techniques sont envisageables pour la genèse de ces catalyseurs : l'imprégnation, la coprécipitation et le procédé Sol-Gel.

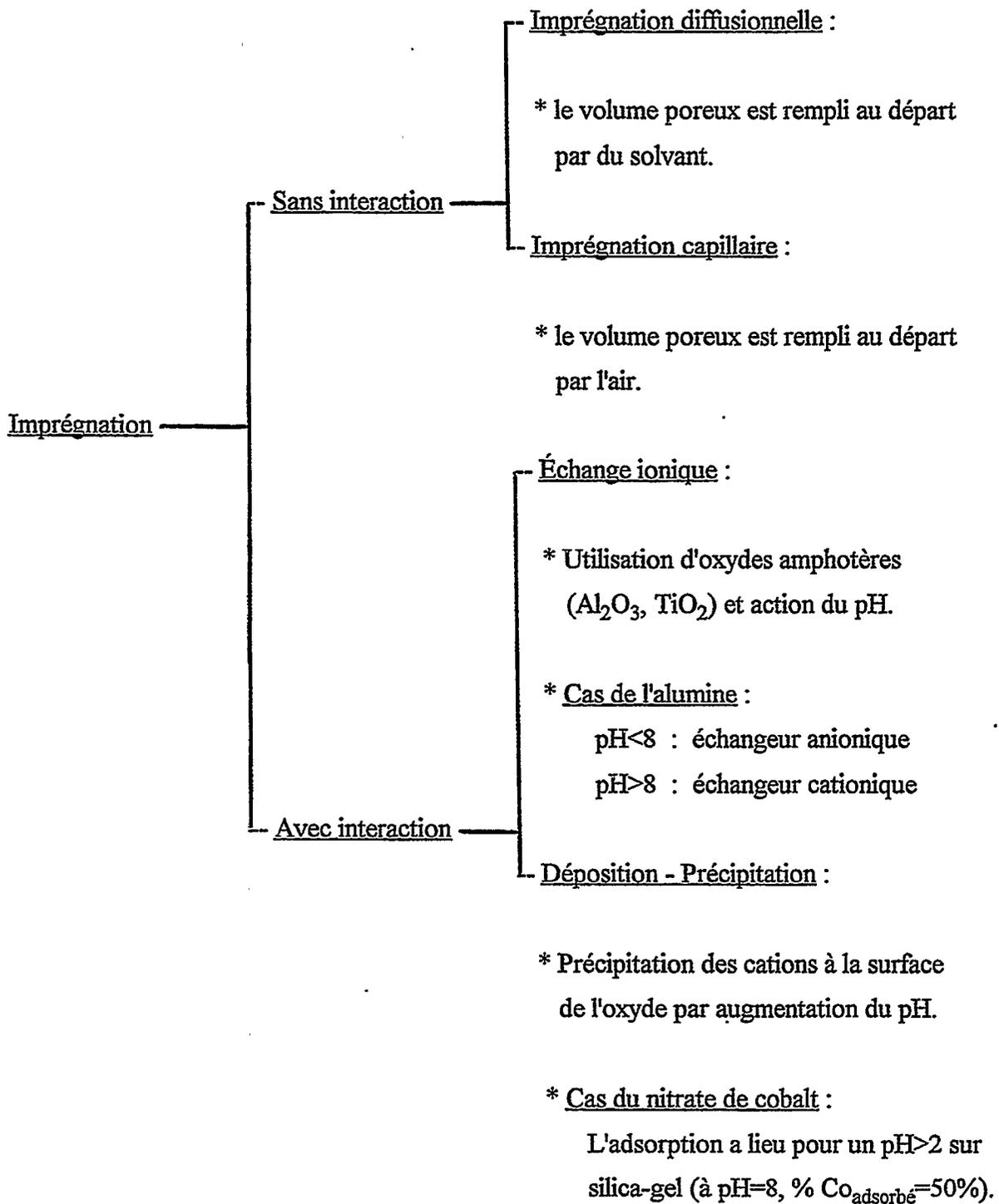
Cette dernière voie de préparation a été explorée récemment à l'IFP, et il serait intéressant d'approfondir l'influence de certains paramètres sur les phases oxydes (simples et/ou mixtes) qui en résultent.

Quelque soit la technique employée, des traitements thermiques ultérieurs seront indispensables pour l'activation du catalyseur. Le séchage sert à libérer la porosité et la calcination a pour but de décomposer les précurseurs résiduels, les contre-ions (nitrates en général) et de former les différentes phases oxydes.

#### **II.4.1.1] L'imprégnation :**

C'est une opération qui consiste à déposer un précurseur de l'agent actif (cobalt) sur un support pré-formé.

En fonction de la teneur en métal envisagée, il peut être nécessaire de faire plusieurs imprégnations successives en particulier dans le cas des catalyseurs Fischer-Tropsch à forte teneur en métaux. La figure 16 résume les principales voies offertes.



**Figure 16** : Différentes voies possibles avec la technique d'imprégnation

D'une façon générale, l'imprégnation avec interaction conduit à des composés plus homogènes que ceux synthétisés par imprégnation diffusionnelle ou capillaire. Il faut noter également que dans la méthode d'imprégnation avec interaction, l'échange ionique avec compétition donne de meilleurs résultats que l'échange ionique simple.

#### **II.4.1.2] La coprécipitation :**

La méthode de coprécipitation, plus complexe, est une opération au cours de laquelle il y a formation d'un solide au sein d'une phase liquide contenant les deux sels métalliques à précipiter. La genèse du solide est une fonction de la concentration en sels, du pH et de la température (paramètres principaux).

Ce processus est gouverné par les lois de germination et de croissance des particules élémentaires qui constituent le catalyseur. La dispersion, la structure et les plans cristallographiques exposés des cristallites de métal vont dépendre essentiellement de la sursaturation du milieu.

D'une manière générale, une faible sursaturation va engendrer des grosses particules ayant une proportion importante de faces à croissance lente (type F : plan 001). De plus, la coprécipitation est alors lente et sélective (les premiers cristaux n'auront pas la même composition que les derniers formés).

Par contre, une forte sursaturation va engendrer des petites particules (amorphes ou non) avec une forte proportion de faces à croissance rapide (type K : plan 111). dans ce cas, la coprécipitation est rapide et non sélective.

Comparée à l'imprégnation, cette technique permet un mélange plus intime des deux phases oxydes.

### II.4.1.3] La technique Sol-Gel :

#### II.4.1.3.1] Caractéristiques de la technique :

La technique Sol-Gel [77,78, 107, 108], bien qu'étant surtout employée pour la fabrication des verres et des céramiques, offre de nombreux avantages pour la synthèse de nouveaux catalyseurs.

Cette technique est un outil très intéressant pour la préparation de nouvelles formulations et permet une meilleure compréhension des matériaux ainsi synthétisés.

Le nombre important de paramètres permet également un contrôle exceptionnel sur les solides préparés, leurs structures et leurs propriétés chimiques. Il devient possible alors de mener des études paramétriques systématiques afin de connaître les effets de la composition, de l'homogénéité, de la présence de phases métastables et de la structure poreuse sur les performances catalytiques. Par contre, sur le plan économique, l'utilisation d'alkoxyde est coûteuse et viennent s'ajouter à cela des problèmes d'extrapolation lors de la préparation et du séchage de ces matériaux.

Ce procédé permet notamment d'obtenir des supports avec de grandes surfaces spécifiques et des porosités variables [79,80,81]. De plus, la synthèse du catalyseur peut s'effectuer en une seule étape par mélange initial de tous les précurseurs.

Les différentes étapes de la genèse du solide sont :

- Formation d'un Sol (solution monophasique des précurseurs).
- Passage de l'état Sol à l'état Gel (transition Sol-Gel).
- Traitements thermiques (séchage et calcination).

Deux grandes voies de synthèse sont possibles : la déstabilisation de solutions colloïdales **D.S.C.** (les précurseurs sont des sels métalliques) et la polymérisation d'entités moléculaires **P.E.M.** (les précurseurs sont des molécules organométalliques : alcoxydes  $M(OR)_n$ , formiates  $M(HCOO)_n$ , acétyl-acétonates  $M(C_2H_3O_2)_n$  et dérivés alkyles  $M(R)_n$ ).

Elles se différencient par la nature des précurseurs et le processus de gélification (figure 17).

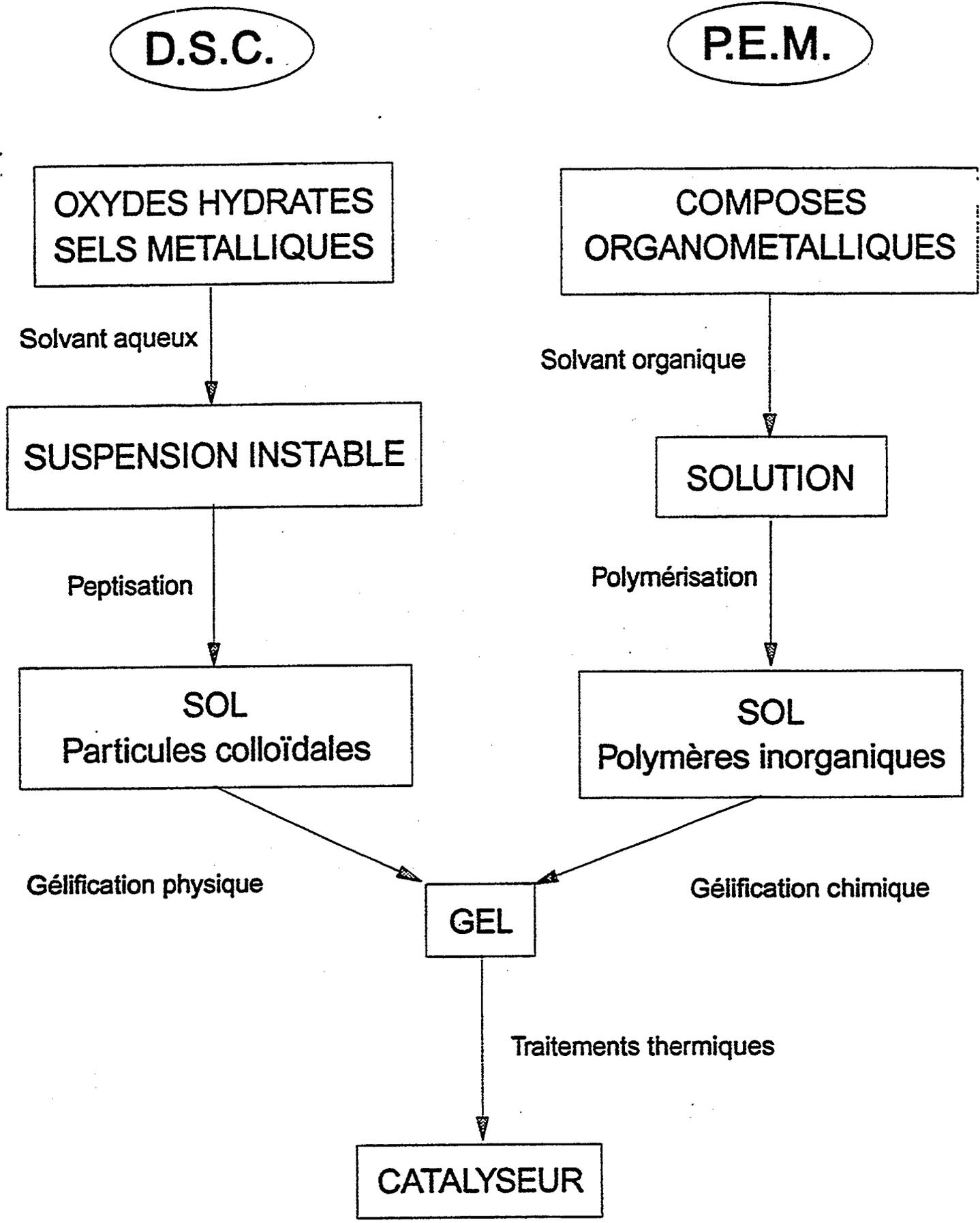


Figure 17 : Les deux voies de synthèse dans le procédé Sol-Gel

### **II.5.1.3.2] Procédé PEM dans le cas des alcoxydes :**

Les précurseurs de la silice utilisés ont pour formule chimique :  $\text{Si(OR)}_4$ .

L'agent catalytique est introduit sous la forme d'un sel métallique avec un solvant (alcool) et de l'eau (nécessaire pour l'hydrolyse de l'alcoxyde). Les dispersions obtenues sont variables et dépendent du mode de préparation et de la nature des précurseurs [82,83,84].

#### **\* Rôle du pH :**

Les réactions d'hydrolyse et de condensation qui interviennent dans la genèse du réseau peuvent être scindées en deux groupes selon le mode de catalyse (acide ou basique) choisi [85]. L'utilisation du catalyseur est indispensable pour diminuer les temps de gélification ( $t_g$ ) [85] et peut engendrer une modification de la structure du gel obtenu [86].

En milieu acide la première étape est la protonation rapide et équilibrée du groupement partant. La catalyse basique fournit un meilleur nucléophile  $\text{OH}^-$  (ou  $\text{SiO}^-$ ) que  $\text{H}_2\text{O}$  (ou  $\text{SiOH}$ ). Les mécanismes des réactions sont résumés à la page suivante.

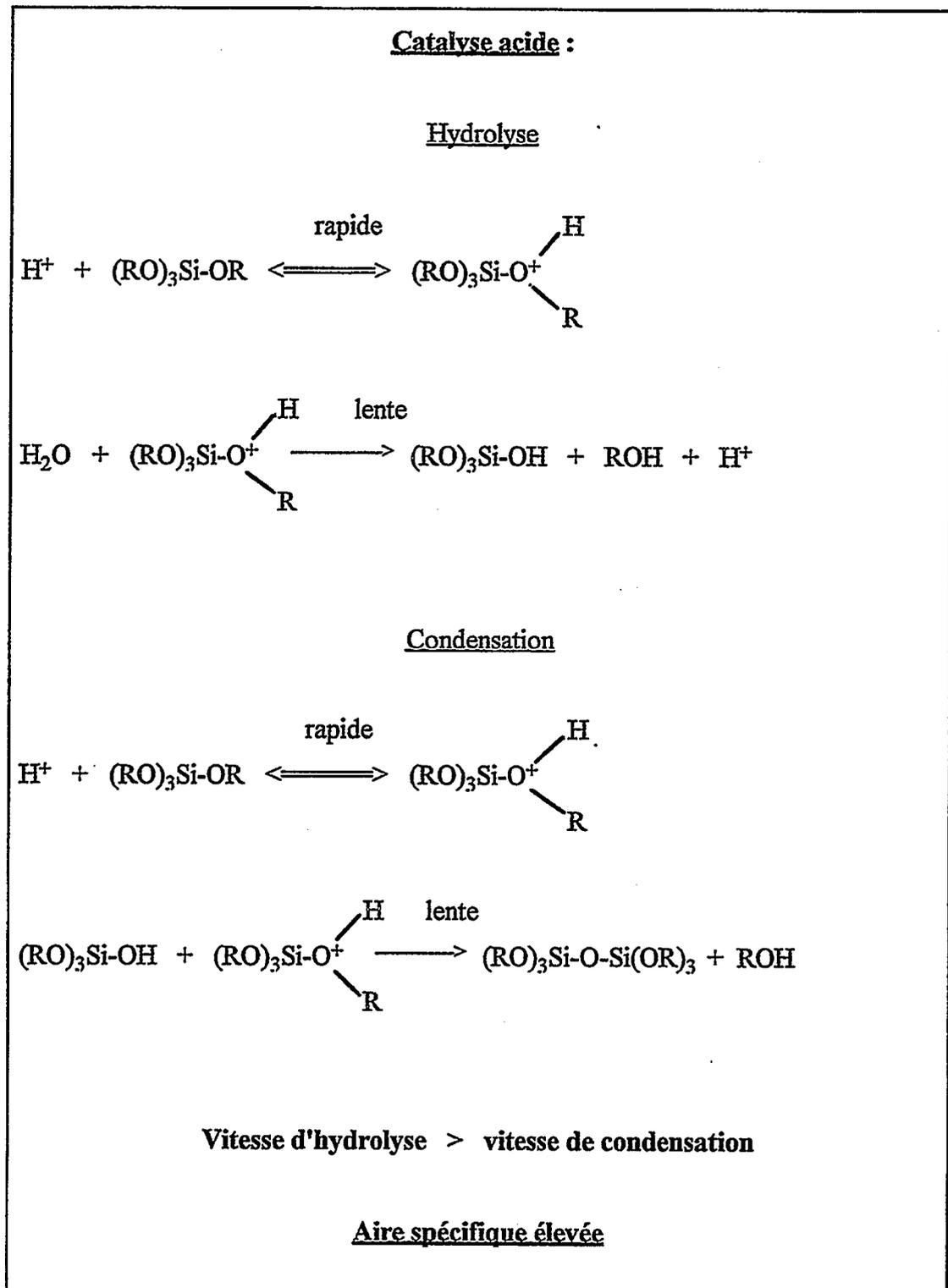
Il est préférable d'utiliser un catalyseur acide afin de diminuer le temps de gélification ( $t_g$ ) et surtout afin d'obtenir des surfaces spécifiques élevées. De plus, un milieu trop basique peut provoquer la précipitation des sels de cobalt avant le processus de gélification (la frontière pour les sels de cobalt divalent est situé à  $\text{pH}=6,81$ ) [87].

A pH modéré ou acide et en présence d'un excès d'eau, le gel sera formé de clusters très branchés [86,88]. Par contre, en présence d'une faible quantité d'eau, le gel sera constitué de polymères plus ou moins linéaires [86,88].

Le pH peut aussi être modifié soit par l'ajout d'un acide ou d'une base, soit par la présence d'un additif tel que les amides qui ont la propriété de s'hydrolyser en milieu acide en libérant des ions ammonium [89,90,91].

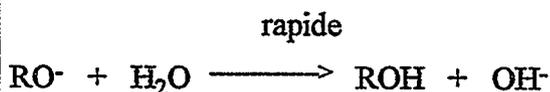
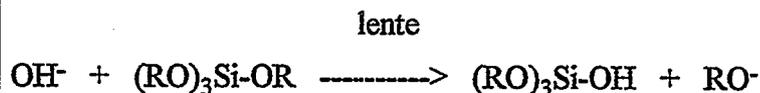
Des travaux effectués par Baker et coll. [120] ont montré sur des systèmes imprégnés que pour un  $\text{pH}<2$ , le gel est chargé positivement et le cobalt reste faiblement dispersé. Pour un pH compris entre 2 et 5, la surface est chargée négativement et l'adsorption du cobalt est favorisée ce qui augmente la

dispersion . Pour un  $\text{pH} > 5$ , le cobalt régit avec la surface pour donner des hydrosilicates difficilement réductibles.

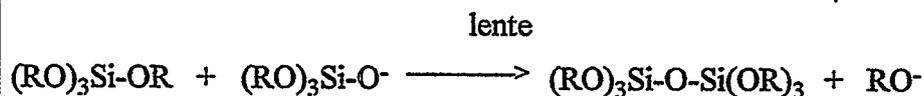
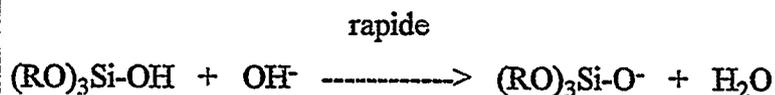


Catalyse basique :

Hydrolyse



Condensation



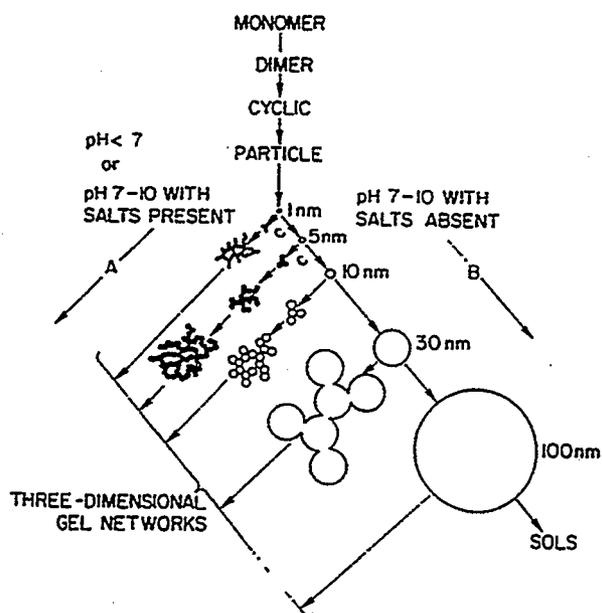
**Vitesse de condensation > vitesse d'hydrolyse**

Aire spécifique faible

\* Rôle des précurseurs :

D'après une étude menée par Buckley et Greenblatt [81], il est possible d'obtenir des xérogels de silice (gels séchés puis calcinés) présentant des textures variables (microporeuses et mésoporeuses) en modifiant la nature et les quantités relatives des précurseurs. Les surfaces spécifiques de ces oxydes sont comprises entre 350 et 1000 m<sup>2</sup>/g. Selon les mêmes auteurs, la microporosité serait favorisée par des excès d'alcools à petites chaînes alkyles; alors que la mésoporosité serait plutôt favorisée par la présence d'alcools à longues chaînes avec un excès d'eau.

La figure 18 suivante résume les différentes structures possibles de la silice en fonction du pH et de la présence de sels minéraux :



**Figure 18** : Polymérisation de la silice en fonction du pH [107]

## **II.5] Phases oxydes à base de cobalt et de silicium :**

Les phases oxydes simples du cobalt et du silicium peuvent être obtenues par le procédé PEM. L'intérêt est de pouvoir introduire la teneur désirée en cobalt dans le réseau oxyde de la silice en une seule étape, par la formation d'un gel massique tridimensionnel dont les pores sont remplis de solvant et de précurseurs du cobalt.

Quelque soit la technique employée, une activation thermique est nécessaire pour aboutir aux phases oxydes finales.

### **II.5.1] Structure des phases oxydes du cobalt supporté sur la silice :**

La phase oxyde observée en général après calcination sous air est l'oxyde salin  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (couleur noire, paramagnétique) [42,45,87]. Sa structure est du type spinelle isomorphe à la magnétite [87]. Une description de la maille est donnée en annexe A.

La teneur en cobalt, la nature du support et du promoteur ainsi que l'étape de calcination interviennent dans la formation de la phase oxyde [45,63,92,93,112,130].

Des travaux de Huffman et coll.[130] montrent que le potassium interagit avec la silice et le cobalt en diminuant la réductibilité de ce dernier. Ce résultat serait attribué à la seconde imprégnation par l'alcalin et au séchage des systèmes réduits puis passivés. Le traitement thermique favoriserait la formation de silicate. Le catalyseur non promu, en présence de  $\text{CO}/\text{H}_2$  et de vapeur d'eau s'oxyde plus facilement que le système au potassium.

En effet, d'après Castner et coll., la calcination cause une aggrégation du cobalt sous la forme spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et une migration vers la surface externe des grains de silice [112].

D'après Bartholomew et coll. [45,63], il se forme aux faibles teneurs en Co des oxydes qui se trouvent en forte interaction avec le support  $\text{SiO}_2$  (probablement des silicates de cobalt).

Ceci n'est pas surprenant puisque la réaction ci-dessous commence dès  $350^\circ\text{C}$  [87] :



Ce silicate de cobalt a une structure tridimensionnelle de type olivine. Une étude menée par Puskas et coll. [113] a montré que la réduction d'un silicate commence dès 700°C. Mais la formation de cobalt métallique vers 300-400°C catalyse la réduction du silicate de cobalt et abaisse cette température aux environ de 400°C.

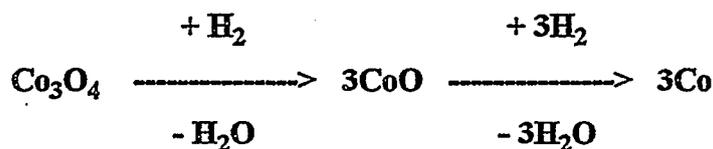
La formation d'aluminates de cobalt ( $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) a été observée soit en diminuant la teneur en métal soit en augmentant la température de calcination (diffusion du cobalt dans le support) [92,93].

Une étude menée par Chernavskii et coll. [111] sur des systèmes à base de cobalt a montré l'existence d'interaction entre le cobalt et la silice, avec l'existence de  $\text{Co}^{2+}$  octaédrique et tétraédrique.

### **II.5.2] Réductibilité des phases oxydes :**

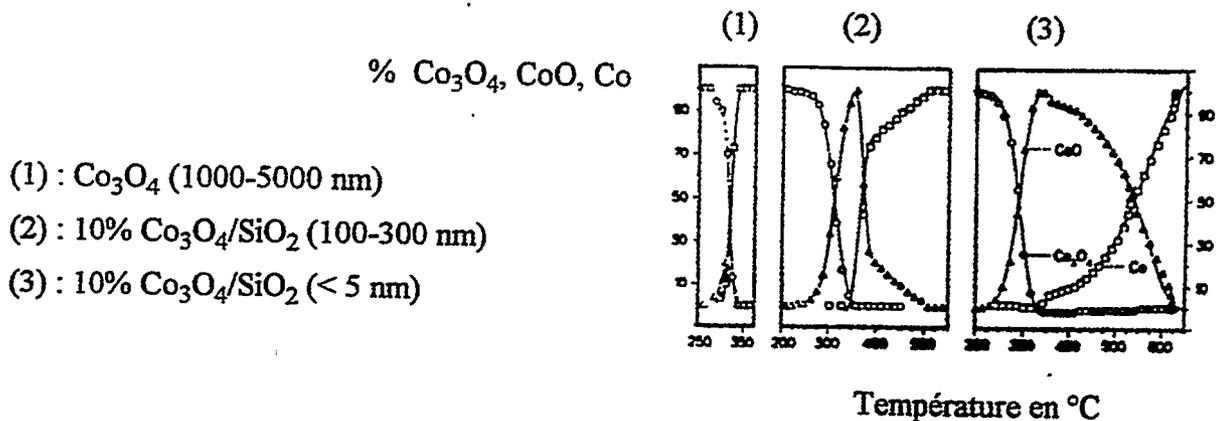
La réductibilité de la phase oxyde dépend de plusieurs paramètres (teneur en Co, dispersion du métal, nature du support).

Il est clairement établi que la réduction de l'oxyde salin en cobalt métallique se fait en deux étapes :



L'étude XANES (figure 19) menée par Castner et Watson [94] montre que la présence d'un support ( $\text{SiO}_2$ ), ou une dispersion de la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  trop élevée rend la réduction de l'oxyde salin plus difficile.

D'après ces auteurs, la première étape de réduction ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ ) est presque indépendante de la taille des particules d'oxydes; contrairement à la deuxième étape ( $\text{CoO}$  en  $\text{Co}$ ) qui devient plus difficile pour les petites particules.



**Figure 19 : Influence du support et de la dispersion sur la réductibilité de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [94]**

Bartholomew et coll. [45,49,63] trouvent également que la réduction de l'oxyde salin devient plus difficile si la teneur en métal diminue, ou si les particules sont plus petites.

La présence de différentes espèces du cobalt ( $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ ) a été également étudiée par Okamoto et coll. [109] en fonction du précurseurs du cobalt (nitrate de Co ou acétate de Co). L'acétate de cobalt permet d'avoir des échantillons plus homogènes et mieux dispersés contrairement au nitrate de cobalt. Par contre, le solide ex-acétate contient du cobalt en plus forte interaction avec le support donc plus difficilement réductible.

Cependant, la réductibilité de l'oxyde de cobalt peut être activée par des promoteurs comme la thorine [28,70], ou par la présence d'un co-métal plus facilement réductible comme le ruthénium [13,38], le cuivre [21] ou le platine [105].

### **II.5.3] Les variétés allotropiques du cobalt :**

Il existe deux variétés allotropiques pour le cobalt métallique [87] :

- Une forme hexagonale compacte  $\alpha$  stable à température ambiante et jusqu'à 417-430°C.
- Une forme cubique faces centrées  $\beta$  stable au delà de 417-430°C.

D'après Shulz et Emmet [95], la transition hc ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  cfc ( $\beta$ ) s'effectue vers 340-360°C. Néanmoins, dans le cas de petites particules supportées, la forme cubique devient métastable à température ambiante [45,61,87].

Hofer et Peebles [61] ont obtenu ce résultat sur un catalyseur Co/ThO<sub>2</sub>/Kieselguhr (100:6:12:200). La réduction du catalyseur à 400°C donne du cobalt métallique sous la forme métastable  $\beta$  (particules de 20 nanomètres). De plus, la carburation du catalyseur par du monoxyde de carbone pur à 208°C forme une phase Co<sub>2</sub>C [61, 96] et l'hydrogénation successive à la même température de ce carbure conduit à la formation de méthane et surtout à une transition de la phase  $\beta$  (métastable) vers la phase  $\alpha$  (stable). C'est un résultat intéressant compte tenu du fait que les deux phases n'ont pas la même densité atomique (cfc : 14,6 atomes/nm<sup>2</sup> et hc : 11,2 atomes/nm<sup>2</sup>) [45].

**CHAPITRE III**

**ORIENTATIONS**

La synthèse Fischer-Tropsch est une réaction dont les rendements et les sélectivités en hydrocarbures dépendent d'un grand nombre de paramètres (conditions opératoires, nature du catalyseur et mode de préparation, dispersion de la phase active...).

En ce qui concerne la nature du support, le cobalt supporté sur oxyde de titane présente des propriétés particulières en synthèse Fischer-Tropsch, en raison de l'existence d'une interaction métal-support, puisqu'il conduit à des activités spécifiques élevées et à une meilleure sélectivité vers les hydrocarbures à haut poids moléculaire.

Sur le plan de la texture, dans le cas d'un support neutre (ou basique), la microporosité devrait logiquement favoriser la production d'hydrocarbures lourds par augmentation du temps de résidence des espèces alkyles de surface et donc augmentation de la probabilité de croissance  $\alpha$ . Par contre dans le cas d'un support acide, la présence simultanée d'une fonction acide et d'une microporosité engendrant une augmentation du temps de résidence, favorise dans ce cas le craquage et donc l'apparition d'hydrocarbures légers.

Le rôle des promoteurs (métaux de transition, alcalins, actinides, lanthanides...) est plus complexe. Selon la nature du promoteur et sa teneur relative dans le catalyseur (exemple de l'optimum trouvé en Ni pour les systèmes Ni-Co), la sélectivité du cobalt peut être orientée vers la formation d'alcanes lourds, ce qui est le but recherché.

L'activité en dissociation du CO peut être améliorée en rajoutant des oxydes basiques comme les alcalins ("K<sub>2</sub>O ou KOH") ou la thoria (ThO<sub>2</sub>).

Les lanthanides, dans le cas du ruthénium, semblent intervenir sur les deux étapes de fonctionnement des catalyseurs : ils augmentent la vitesse de dissociation du CO et diminuent celle d'hydrogénation, ce qui oriente la sélectivité vers les hydrocarbures lourds.

La réductibilité de la phase oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) peut être améliorée en rajoutant un métal comme le ruthénium, le cuivre étant plus adapté pour les formulations orientées vers la production d'oxygénés.

En fait, il est nécessaire de trouver un compromis entre l'activité dissociante et hydrogénante pour la synthèse d'alcanes à haut poids moléculaire.

Parmi tous les paramètres présentés dans la partie bibliographique, l'étude de l'effet de la dispersion sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de cobalt est une étape importante et préalable à celle sur l'influence du support et des promoteurs sur la réaction pour une meilleure compréhension des phénomènes qui se passent en surface. D'autant plus qu'il n'existe pas d'études antérieures menées à isodispersion et qui permettraient de distinguer correctement les effets intrinsèques du support et/ou des promoteurs. Il faut donc déterminer dans un premier temps la sensibilité de la réaction à la structure.

Les avis sur la question sont peu nombreux et contradictoires. Les travaux de certains auteurs comme Bartholomew, Yang, Matsuzaki et coll. montrent que la réaction d'hydrogénation du CO sur le cobalt supporté est sensible à la structure au plan des activités spécifiques et des sélectivités. D'une manière générale, plus la phase active est dispersée, moins le catalyseur est actif et plus la production s'oriente vers les hydrocarbures légers, voire même les composés oxygénés. Ceci signifie qu'il existe une taille de cristallites optimale nécessaire pour établir un compromis raisonnable entre activité et sélectivité vers les alcanes à longue chaîne.

Par contre, d'autres auteurs comme Iglésia et coll. montrent que la réaction est insensible à la structure pour une gamme de taille de cristallites comprise entre 10 nm et 210 nm. Ce résultat implique qu'il n'y a pas d'optimum de dispersion dans cet intervalle de taille particulier et qu'il est donc préférable de disperser la phase active car il y a alors augmentation du nombre de sites catalytiques pour une teneur en cobalt fixée.

D'autre part, en considérant le modèle développé par Yang et coll. et en le rapprochant des travaux effectués par Bartholomew et coll., il semble que les très petits cristallites favorisent plutôt la formation d'hydrocarbures légers (méthane).

Pour mener cette étude, il faut donc dans un premier temps modifier certains paramètres de la préparation pour synthétiser des catalyseurs ayant des dispersions variables afin d'obtenir une gamme de taille de cristallites suffisante pour confirmer ou non la sensibilité de la réaction à la structure.

Conjointement, il est apparu intéressant de développer une technique de chimisorption d'hydrogène sur le cobalt afin d'avoir à disposition une technique rapide de détermination de l'accessibilité du cobalt métallique parallèlement à d'autres techniques plus lourdes (DRX, Microscopie électronique). Dans un deuxième temps, connaissant l'influence de la dispersion du cobalt sur les performances en synthèse Fischer-Tropsch, nous avons abordé l'étude du support (texture) et de quelques promoteurs.

## **CHAPITRE IV**

### **PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS DE CATALYSEURS PRESENTANT DES TAILLES DE CRISTALLITE DE COBALT CONTROLEES**

L'objectif de la thèse est d'étudier l'influence du support et des promoteurs en synthèse Fischer-Tropsch favorisant la production d'hydrocarbures lourds (cires), sur des catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice.

Dans ce but, des catalyseurs ont été préparés dans un premier temps par hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle (variante du procédé Sol-Gel), et par imprégnation à sec dans un but comparatif.

Dans un second temps, l'effet de l'ajout de titane au cobalt a été étudié, ce promoteur étant incorporé de deux façons différentes :

- Imprégnation à sec
- Dépôt du titane par voie organométallique

Enfin les solides préparés ont été testés en disproportionation du CO à pression atmosphérique, et sur une unité opérant en lit fixe et en phase gazeuse sous pression (20 atm), afin de déterminer le nombre de rotation (N.R.) en hydrogénation du monoxyde de carbone, et la sélectivité en hydrocarbures  $C_5^+$ .

Ces études ont permis de préciser certaines propriétés intrinsèques des catalyseurs et de les relier aux activités et aux sélectivités observées en Synthèse F-T.

Les travaux effectués ont mis en évidence les paramètres suivants :

1 : L'influence des conditions de préparation sur la taille des cristallites de cobalt, la réductibilité des systèmes à base de cobalt, la nature des phases oxydes, leur encapsulation dans le réseau microporeux de la silice et le caractère bimodal de la distribution en taille de cristallite à l'état oxydé et réduit.

2 : Les fonctions d'hydrogénation et de dissociation du monoxyde de carbone sur des systèmes monométalliques  $Co/SiO_2$ , qui varient avec la taille des cristallites de métal et la teneur en silicate de cobalt.

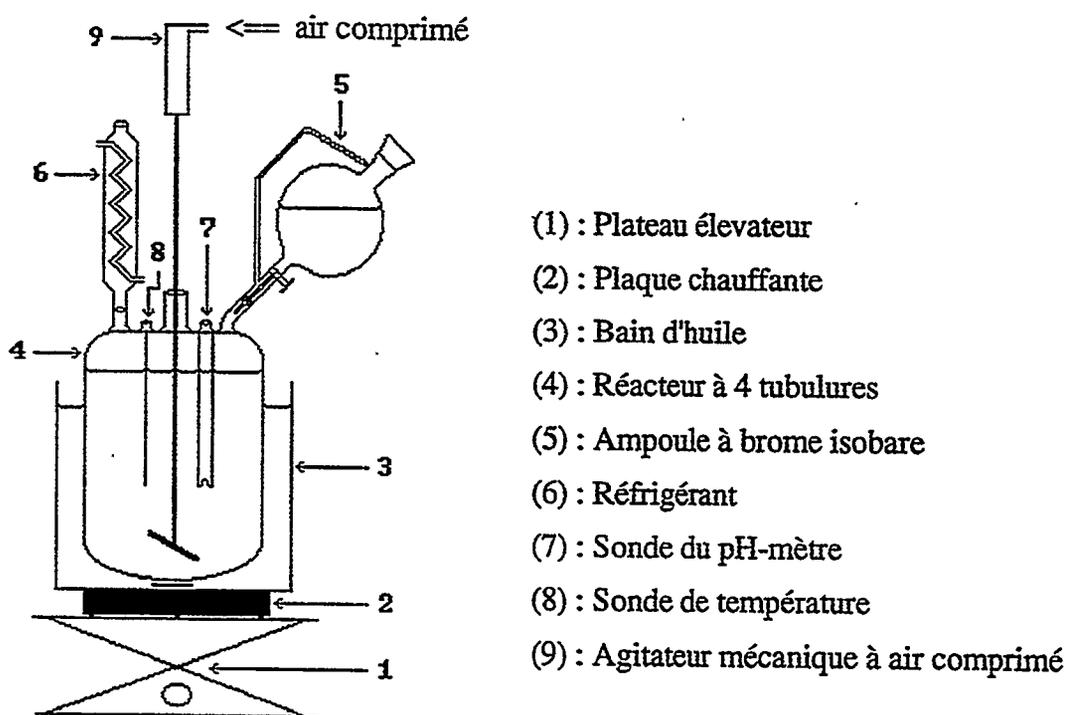
3 : L'influence de l'addition et de la localisation du titane en tant que promoteur des systèmes monométalliques  $Co/SiO_2$  sur la synthèse.

## IV.1] Préparations des solides :

### IV.1.1] Hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle :

Le montage utilisé pour la préparation des catalyseurs est décrit figure 20. L'intérêt du réfrigérant est de pouvoir travailler avec un reflux total afin de conserver la concentration initiale en solvant (alcool) tout au long de la synthèse. La sonde de température permet de suivre l'exothermicité de la réaction. Le pH-mètre sert à suivre le pH de la phase aqueuse.

Le bain d'huile est utilisé pour chauffer le réacteur afin d'accélérer le processus de gélification par augmentation des vitesses d'hydrolyse et de condensation des précurseurs de la silice.



**Figure 20** : Montage de préparation Sol-Gel.

La préparation des catalyseurs au moyen de la technique Sol-Gel nécessite plusieurs étapes. Le mode opératoire est le suivant :

- Mélange des précurseurs et obtention du gel :

Précurseur de la silice :  $\text{Si}(\text{OEt})_4$

Alcool (solvant) : éthanol, propanol...

Agent d'hydrolyse :  $\text{H}_2\text{O}$

Catalyseur de transition sol-gel :  $\text{HNO}_3$

Précurseur du cobalt :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Après mélange des précurseurs, la viscosité du milieu réactionnel augmente progressivement jusqu'à la formation d'un gel au bout d'un temps  $t_g$  (temps de gélification). Cette durée varie de 20 mn à 365 mn environ, selon la nature et la concentration en catalyseur.

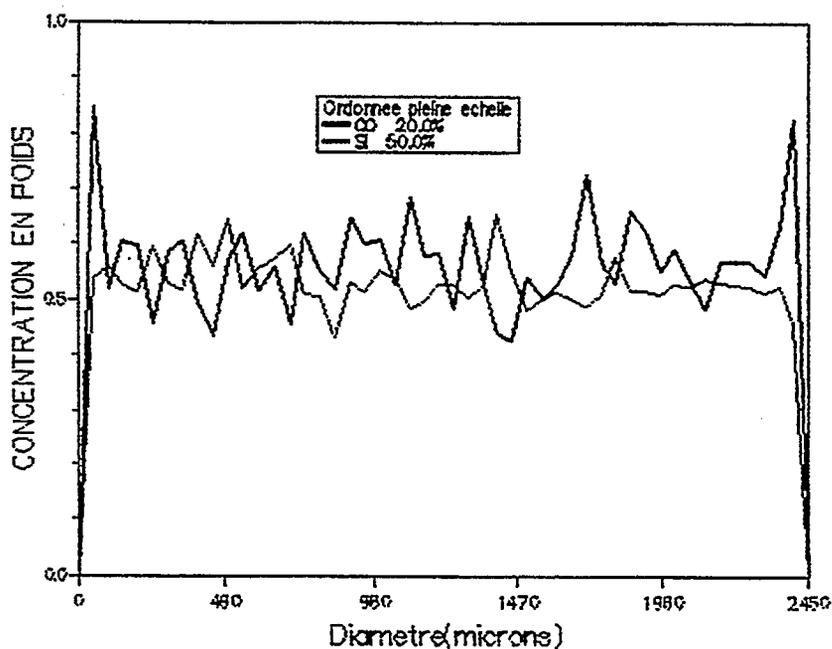
Le temps de mûrissement ( $t_v$ ) du gel a été fixé à 150 mn afin de laisser à tous les précurseurs le temps de réagir. Au bout de ce temps  $t_v$ , le gel qui continue de durcir a une couleur rouge foncé (couleur du  $\text{Co}^{2+}$  octaédrique en solution aqueuse).

Le séchage s'effectue en 24h (ou 48h) en étuve ventilée à 100-120°C afin d'éliminer une partie de l'eau et de l'alcool. Cette étape permet de libérer lentement la porosité du gel sans la détruire et en minimisant les tensions de surface. Des gels de couleur bordeaux sont ainsi formés et le spectre UV visible et proche IR des catalyseurs séchés montre la présence de  $\text{Co}^{2+}$  octaédrique (voir partie IV.2.1.2.1).

Le gel séché est ensuite calciné pendant trois heures à 600°C, avec une montée en température de 7°C/mn. Cette dernière étape a pour but d'éliminer les matières volatiles résiduelles (ions nitrates essentiellement, eau et alcool) et de générer des oxydes de cobalt. Un protocole détaillé est présenté en annexe B.

#### IV.1.2] Imprégnation à sec :

Deux solides ont été préparé selon cette technique : IMP1 (10.33% pds Co) et IMP2 (17.37% pds Co). La silice utilisée est sous forme de billes et présente une surface spécifique de 300 m<sup>2</sup>/g et une porosité de 0.9 cm<sup>3</sup>/g. Une solution de nitrate de cobalt à 1.7 moles de cobalt par litre a été préparée. L'ajout de la solution d'imprégnation au support silice est effectuée goutte à goutte. La première imprégnation (IMP1) a nécessité 90cc pour 100g de silice, la seconde (IMP2) 35cc de solution pour 50g de IMP1. Pour la préparation de IMP1 et IMP2, un séchage de 24 heures en étuve à 110°C puis une calcination de 3 heures à 600°C ont été nécessaires afin de libérer la porosité et de générer la phase oxyde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Le profil de la microsonde de castaing montre la répartition du cobalt pour IMP2 au sein des billes de silice (figure 21).



**Figure 21 :** Profil de l'analyse par microsonde de Castaing pour le catalyseur IMP2.

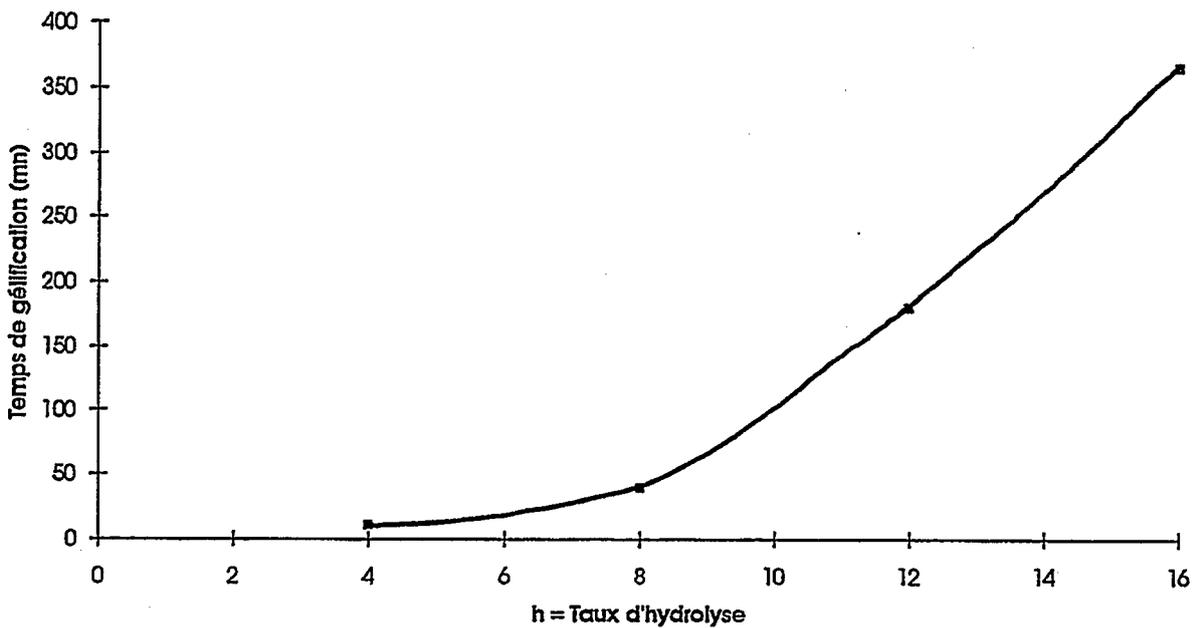
## IV.2] Caractérisations des solides :

### IV.2.1] Systèmes préparés par hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle :

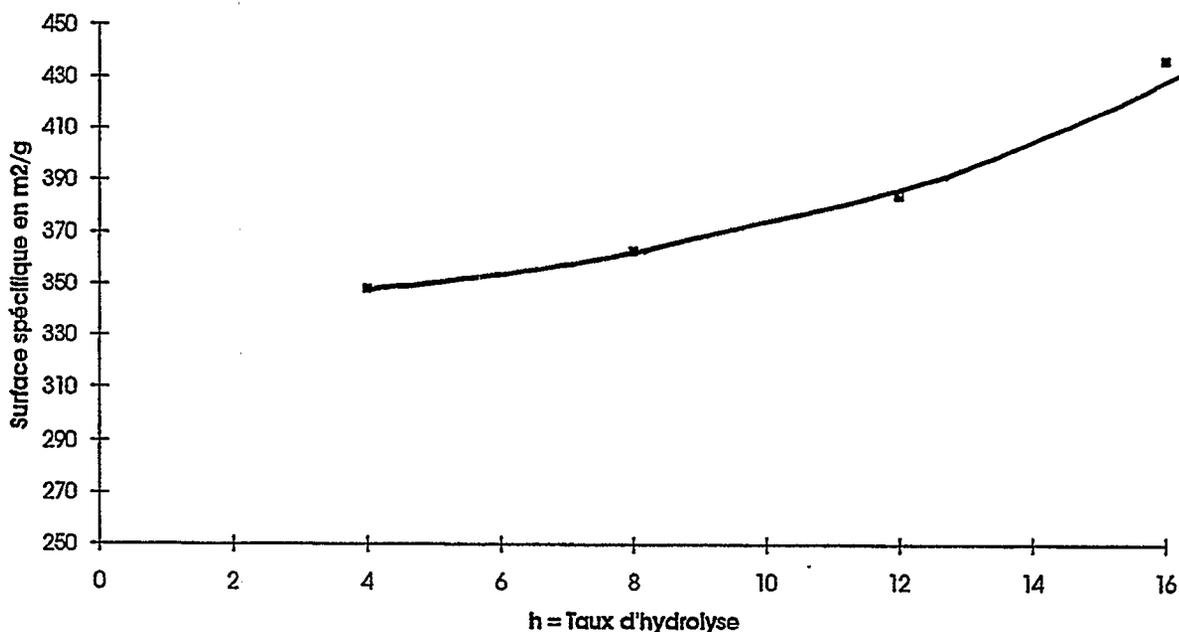
#### IV.2.1.1] Temps de gélification et texture :

\* Effet du taux d'hydrolyse :

Les figures 22 et 23 résument l'influence du taux d'hydrolyse  $h = H_2O/TEOS$  sur la texture et le temps de gélification des catalyseurs  $Co/SiO_2$  :



**Figure 22 : Temps de gélification en fonction du taux d'hydrolyse.**

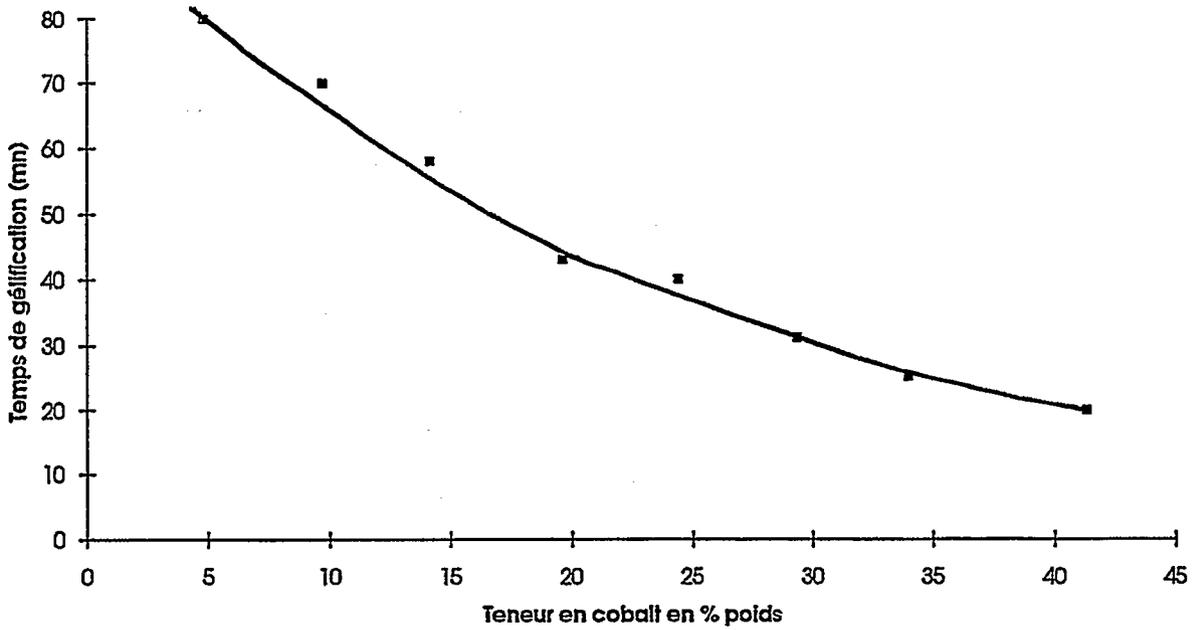


**Figure 23 : Surface spécifique en fonction du taux d'hydrolyse.**

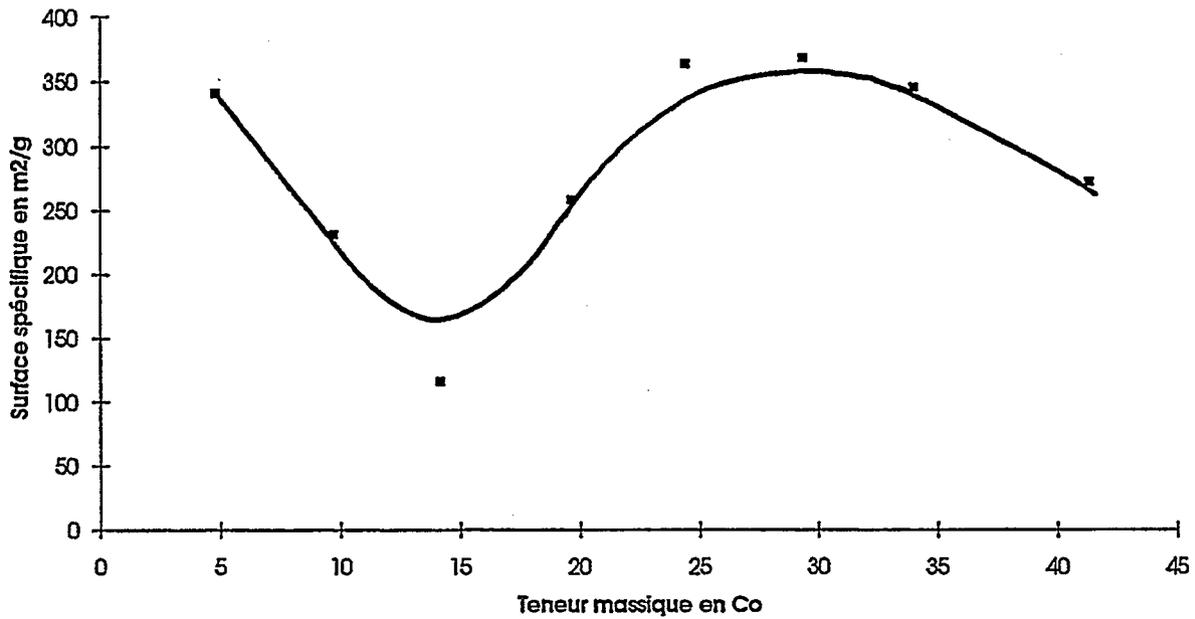
L'augmentation du taux d'hydrolyse ralentie la formation du gel et augmente la surface spécifique des solides. Les résultats observés peuvent s'interpréter de la façon suivante : en présence d'un excès d'eau (agent d'hydrolyse), la vitesse d'hydrolyse du TEOS augmente (cinétique) alors que la vitesse des réactions de condensation diminue par effet de dilution.

**\* Effet de la teneur en cobalt :**

L'influence de la teneur en nitrate de cobalt a été étudiée dans la gamme 5% à 40% pds (voir figures 24 et 25). Plus la teneur en nitrate de cobalt augmente dans le milieu réactionnel, plus le temps de gélification diminue (tg = 80 mn à tg = 25 mn). Le nitrate de cobalt agit comme un catalyseur acide. Par contre, l'effet sur la surface spécifique est plus complexe. Aux faibles teneurs en cobalt, la silice a une surface de l'ordre de 350 m²/g. Une explication probable est que l'ajout progressif de nitrate de cobalt fait chuter cette surface par remplissage de la porosité puis à partir de 25% pds Co, le même ordre de grandeur est retrouvé. L'action catalytique du nitrate de cobalt (acide) prend donc ensuite le dessus favorisant ainsi l'hydrolyse par rapport à la condensation.



**Figure 24 :** Temps de gélification en fonction de la teneur en cobalt.



**Figure 25 :** Variation de la surface spécifique en fonction de la teneur en cobalt.

\* Effet de la nature de l'alcool :

L'utilisation d'un solvant de type alcool a pour objectif de préserver la structure du gel pendant l'étape de séchage, en réduisant la pression capillaire. Cette pression est donnée par la relation qui existe entre l'interface liquide-vapeur et un pore.

Son expression est :  $P = 2 \sigma \cos(\theta) / r$

$\sigma$  : tension de surface

$\theta$  : angle de contact entre le liquide et le solide.

Plusieurs alcools ont été testés à isoteneur en cobalt (25% massique). Le tableau 18 résume les résultats obtenus :

Catalyseur	Alcool	tg en mn	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g
F8T1	éthanol	56	331
F9T1	propanol-1	44	283
F30T1*	isopropanol*	39*	303*
F6T1	butanol-1	45	360
F31T1*	tertiobutanol*	51*	397*
F10T1	hexanol-1	40	245

**Tableau 18** : Variation de tg et de la surface spécifique en fonction de l'alcool utilisé.

Les alcools branchés (isopropanol et tertio-butanol) provoquent une augmentation de la surface spécifique et donc du volume microporeux par rapport à leur homologue linéaire. Les temps de gélification restent sensiblement constants (39 à 56 mn). En ne tenant compte que des alcools linéaires, le temps de gélification diminue avec la longueur de chaîne de l'alcool. Il y a donc une augmentation des phénomènes de condensation par rapport à l'hydrolyse.

Buckley et coll. [134] ont montré que l'augmentation de la taille de la chaîne hydrocarbonnée d'un alcool linéaire permet d'augmenter la surface spécifique de la silice obtenue. Nous ne retrouvons pas ici cet effet, la surface spécifique ayant plutôt tendance à diminuer avec l'allongement de la

chaîne, hormis avec le butanol-1 qui génère un solide F6T1 très particulier puisque celui-ci contient plus de silicate de cobalt (phase oxyde hyperdispersée) que les autres catalyseurs.

\* Effet de la quantité de solvant :

Catalyseur	S=EtOH/TEOS	tg en mn	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g
FX1T1	0	10	402
F11T1	3	54	279
FX2T1	6	210	382

**Tableau 19** : Variations de tg et de la surface spécifique en fonction de la quantité de solvant.

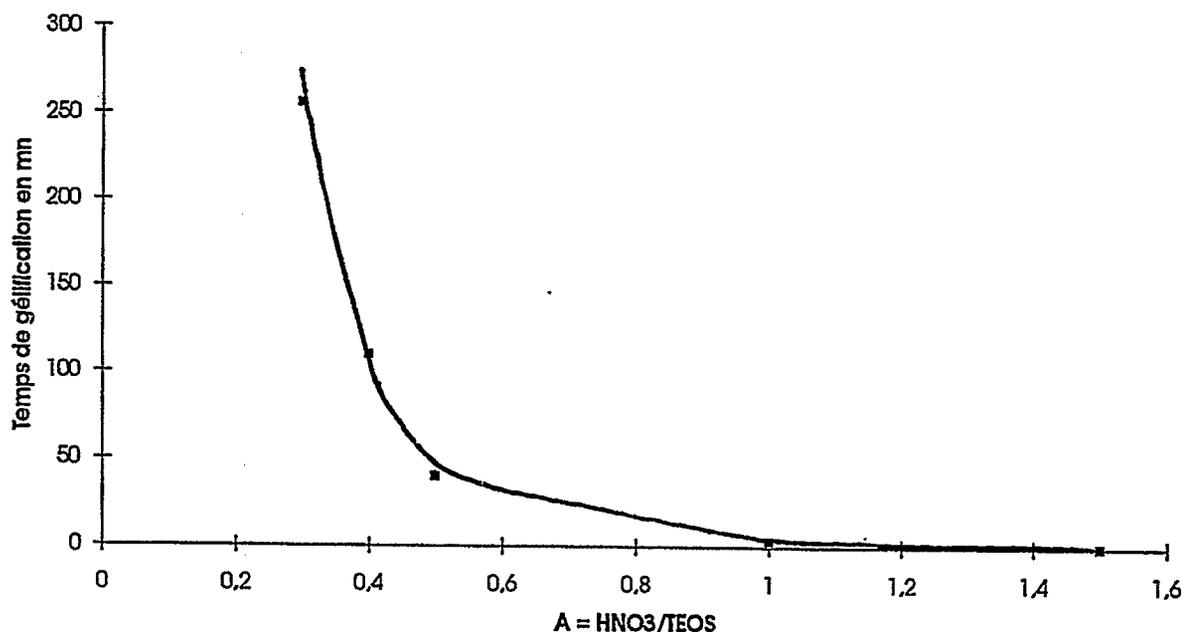
Le temps de gélification s'accroît fortement avec l'augmentation de la quantité de solvant (voir tableau 19). Ceci est due à un effet de dilution qui diminue la probabilité de polymérisation de l'alcoxyde partiellement hydrolysé.

\* Effet de la teneur en catalyseur acide :

Plusieurs rapport A = HNO<sub>3</sub>/TEOS ont été essayés et les résultats sont résumés dans le tableau 20 :

Catalyseur	A = HNO <sub>3</sub> /TEOS	tg en mn	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g
GA1T1	0.3	256	332
GA2T1	0.4	110	317
G3T1	0.5	40	365
GA3T1	1	3	325
GA4T1	1.5	0.1	384

**Tableau 20** : Effet de la teneur en catalyseur acide sur tg et la surface spécifique.



**Figure 26 : Effet de la teneur en catalyseur acide sur le temps de gélification.**

L'acide nitrique agit comme un catalyseur de la réaction (voir figure 26). Plus la quantité d'acide augmente et plus le temps de gélification diminue. Par contre, le fait que la surface spécifique varie très peu (317-384 m<sup>2</sup>/g) est étonnant et tend à prouver qu'un palier a été atteint pour le rapport vitesse d'hydrolyse / vitesse de condensation, dans la gamme étudiée (A = 0,3 - 1,5). Il y a donc un phénomène d'écrasement cinétique pour les deux réactions consécutives.

\* Effet d'additifs :

La teneur en cobalt est fixé à 25% massique.

**Solide F5T1 : additif formamidé**

Le formamide a été choisi car il possède la propriété de s'hydrolyser en milieu acide (mécanisme général d'hydrolyse des amides) et de libérer ainsi de l'ammoniaque qui réagit immédiatement avec HNO<sub>3</sub> pour donner du nitrate d'ammonium. Le résultat observé est une augmentation de pH initial (pH=1.5) et final (pH=3) du milieu réactionnel et un abaissement du temps de gélification

(tg = 56 mn sans formamide, tg = 30 mn avec formamide). La surface spécifique de l'échantillon obtenu est de 513 m<sup>2</sup>/g.

#### Solide F4T1 : additif urée

L'urée possède également des propriétés de décomposition en milieu acide, à chaud. Par contre, nous n'avons pas observé d'élévation de pH et le temps de gélification a augmenté de 56 mn à 70 mn. La surface spécifique du solide est également élevée (552 m<sup>2</sup>/g).

L'intérêt majeur de l'utilisation de ces additifs est leur action en tant qu'agent porogène puisque les surfaces obtenues sont supérieures à 500 m<sup>2</sup>/g.