

* Conclusions :

L'ajout d'oxyde de titane sur des systèmes monométalliques à base de cobalt a pour conséquence une diminution de la taille des cristallites de cobalt, une réduction du caractère bimodal des solides couplée à une baisse de la fraction de Co_3O_4 et une augmentation de la proportion de sites d'hydrogénation haute température (sites β_2). De plus, le titane semble se greffer préférentiellement sur les zones du support contenant du silicate de cobalt. Il est donc intéressant de regarder l'influence de ces modifications sur l'activité et les sélectivités observées en synthèse Fischer-Tropsch.

VI.3] Tests catalytiques :

VI.3.1] Test de disproportionation du monoxyde de carbone :

VI.3.1.1] Activité dissociante :

Des mesures d'activité en disproportionation du monoxyde de carbone ont été effectuées dans des conditions identiques à celles du chapitre V (voir partie V.2.1.1). L'histogramme de la figure 92 donne les valeurs de l'activité dissociante CO_2/H c'est à dire le nombre de molécules de monoxyde de carbone converties en CO_2 par sites catalytiques H (H est déterminé par thermodésorption d'hydrogène, cf partie V.2.3.1.1) pour les solides étudiés.

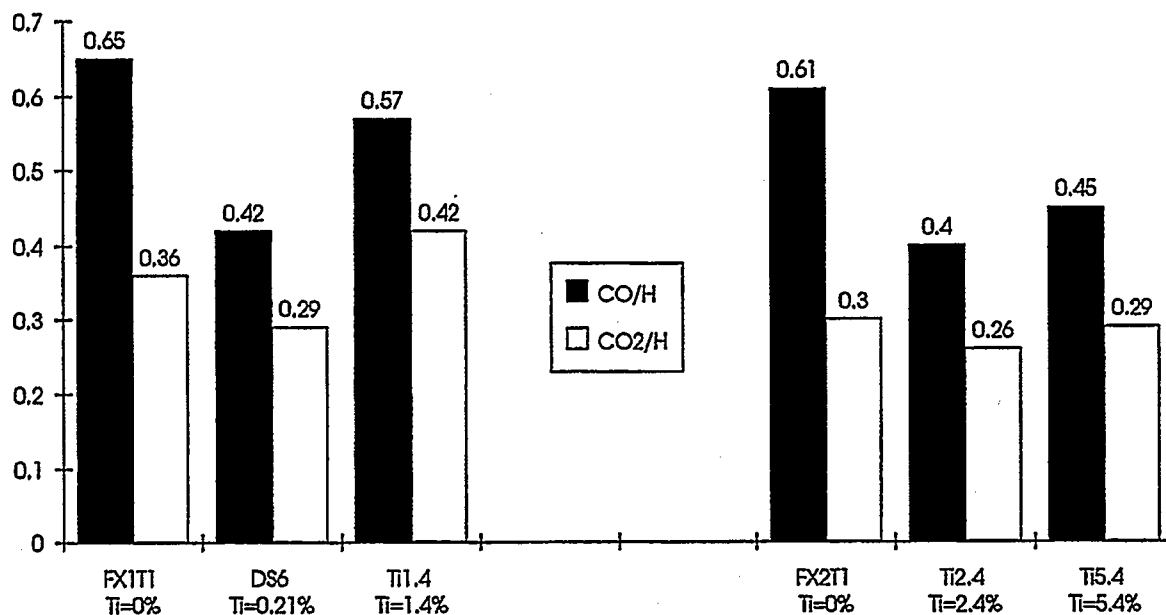


Figure 92 : Histogramme concernant l'activité en chimisorption et dissociation du CO rapportée au nombre de sites catalytiques H (H = cobalt métallique accessible) pour les solides de la série 1 et 2.

La chimisorption-dissociation du CO (rapport molaire CO/H) diminue pour les systèmes dopés au titane, alors que l'activité dissociante reste voisine. La diminution de la fraction de cobalt réductible (teneur en Co_3O_4) lors de l'ajout de titane peut expliquer ce phénomène. En effet, la diminution de la taille des cristallites de cobalt observée avec l'ajout de titane aurait dû favoriser la chimisorption

du monoxyde de carbone. Cependant, comme la quantité de cobalt réductible a diminuée avec l'ajout de titane, cela défavorise la chimisorption du CO.

VI.3.1.2] Désactivation :

Les taux de désactivation pour l'activité de chimisorption et de dissociation sont donnés à la figure 93. Il faut noter que pour une activité dissociante initiale voisine, les systèmes dopés au titane se désactivent plus fortement. Le titane semble donc jouer un rôle en disproportionation du CO en empêchant les sites catalytiques (cobalt métallique de surface) de redevenir disponible après une première dissociation d'une molécule de monoxyde de carbone, probablement par une stabilisation du carbone de surface. Néanmoins, il faut rester prudent sur ce constat car Ti5.4 se désactive beaucoup en disproportionation du CO mais s'active en synthèse Fischer-Tropsch (cf. partie VI.3.2.2).

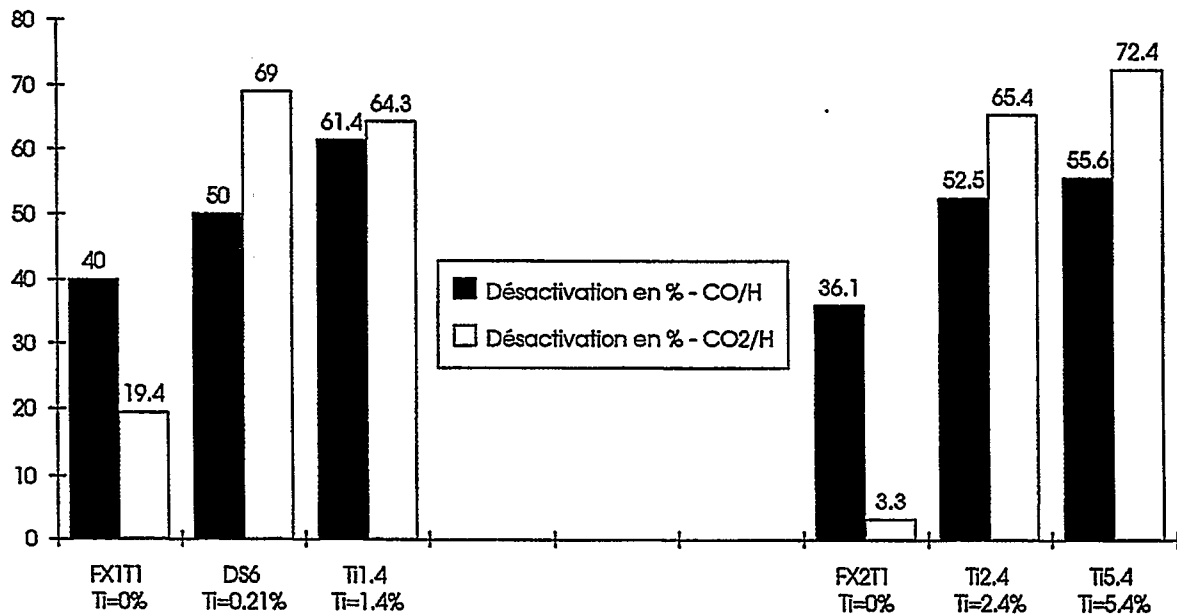


Figure 93 : Histogramme concernant la désactivation de l'activité en chimisorption et dissociation du CO pour les solides de la série 1 et 2.

VI.3.2] Synthèse Fischer-Tropsch :

VI.3.2.1] Activité :

Le tableau 56 résume les valeurs des nombres de rotation en fonction du pourcentage de titane introduit. Les données du tableau montrent que le nombre de rotation N.R. diminue très légèrement après ajout de titane. La conversion d'une molécule de monoxyde de carbone met en moyenne 107 secondes à 200°C. A noter que pour la série 1, l'ajout de titane par voie organométallique conduit à une baisse plus importante du nombre de rotation que par la voie classique d'imprégnation à sec.

Néanmoins, il semble donc là aussi que la réaction ne soit pas sensible à la teneur ni à la nature du dépôt de titane sur le plan de l'activité par site catalytique. Par contre, nous verrons dans le paragraphe suivant que les sélectivités sont très sensibles à la promotion par le titane. Les systèmes étudiés présentent des niveaux de conversion du CO voisins, compris entre 5.5% et 14.5%, il est donc possible de comparer les sélectivités entre elles.

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
% CO converti	14.52	5.48	9.60	14.07	9.16	7.59
N.R. 1000 * s ⁻¹	12.8	8.7	9.9	11.2	7.0	6.3

Tableau 56 : Valeur du nombre de rotation (mole de CO converti / site*s) en fonction du pourcentage de titane.

VI.3.2.2] Sélectivités :

* Sélectivité en hydrocarbures paraffiniques :

La figure 94 montre que les systèmes dopés au titane sont plus méthanants et moins sélectifs en C₅⁺ que les bases monométalliques utilisées pour les fabriquer. Les solides contenant du titane

possèdent une fonction hydrogénante méthane élevée et une activité polymérisante plus faible. Il est possible de relier ces résultats à la diminution de la taille des cristallites, conformément à ce qui a été déjà dit dans la partie V.2.1.2.3, les petits cristallites favorisant la formation de méthane [35,63,74,75].

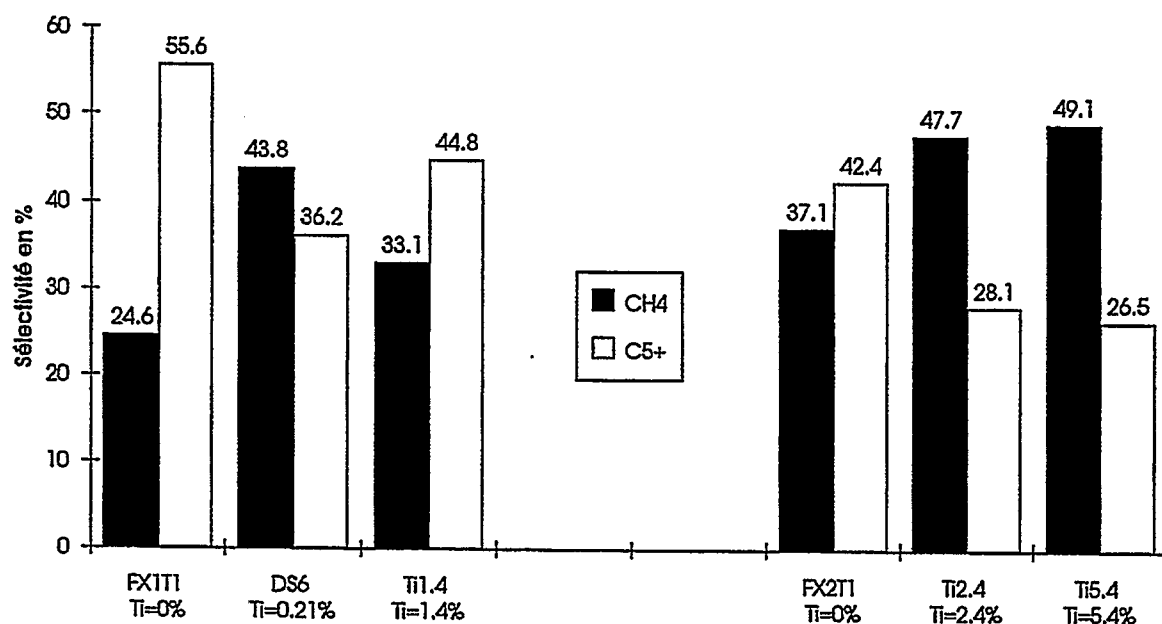


Figure 94 : Histogramme de variation des sélectivités en méthane et en hydrocarbures en fonction du pourcentage de titane.

Les figures 95 et 96 représentent les variations de sélectivités en méthane et en C_5^+ en fonction de CO_2/H . Celles-ci indiquent la présence d'un optimum pour la sélectivité en C_5^+ et la baisse de production de méthane. Cet optimum est situé pour une valeur de l'activité dissociante de 0.36 qui est une valeur voisine de l'optimum trouvé lors de l'étude de l'influence de la teneur en silicate de cobalt (voir partie V.2.2.2.2).

Le rapport CO_2/H quantifie les proportions relatives entre sites de dissociation et sites catalytiques (hydrogénation + dissociation). L'existence de l'optimum, comme dans le cas de l'influence du silicate de cobalt, correspond à un compromis entre sites dissociants et hydrogénants et conduit à une bonne sélectivité en C_5^+ , pour la gamme de taille de cristallites 7-11 nm.

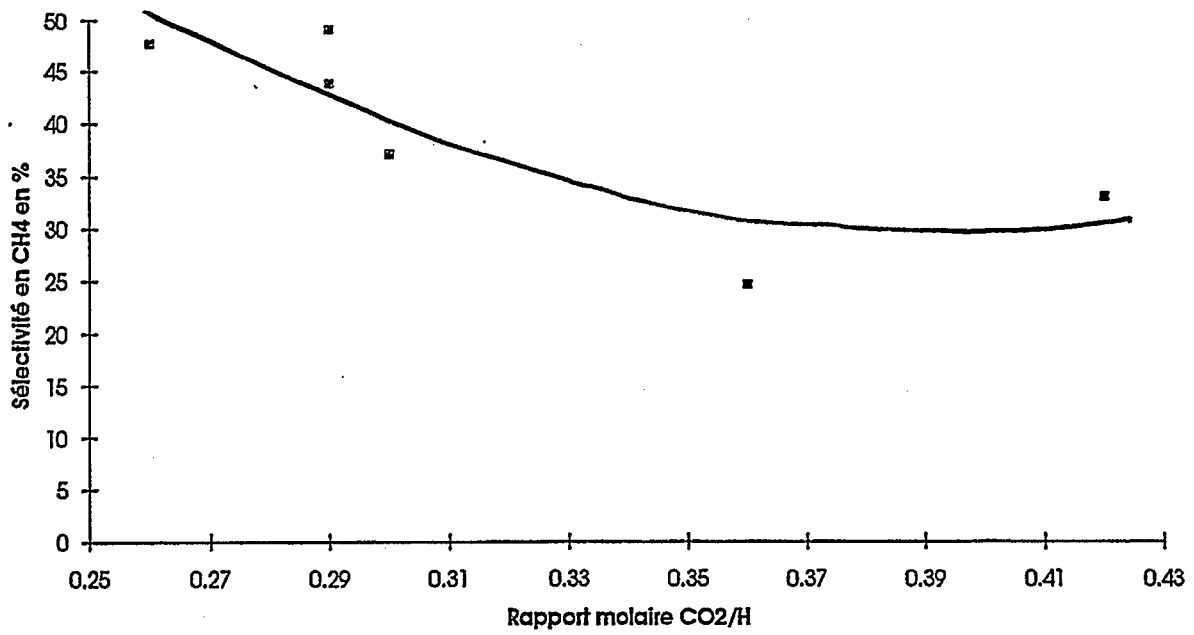


Figure 95 : Variation du méthane en fonction du rapport molaire CO₂/H.

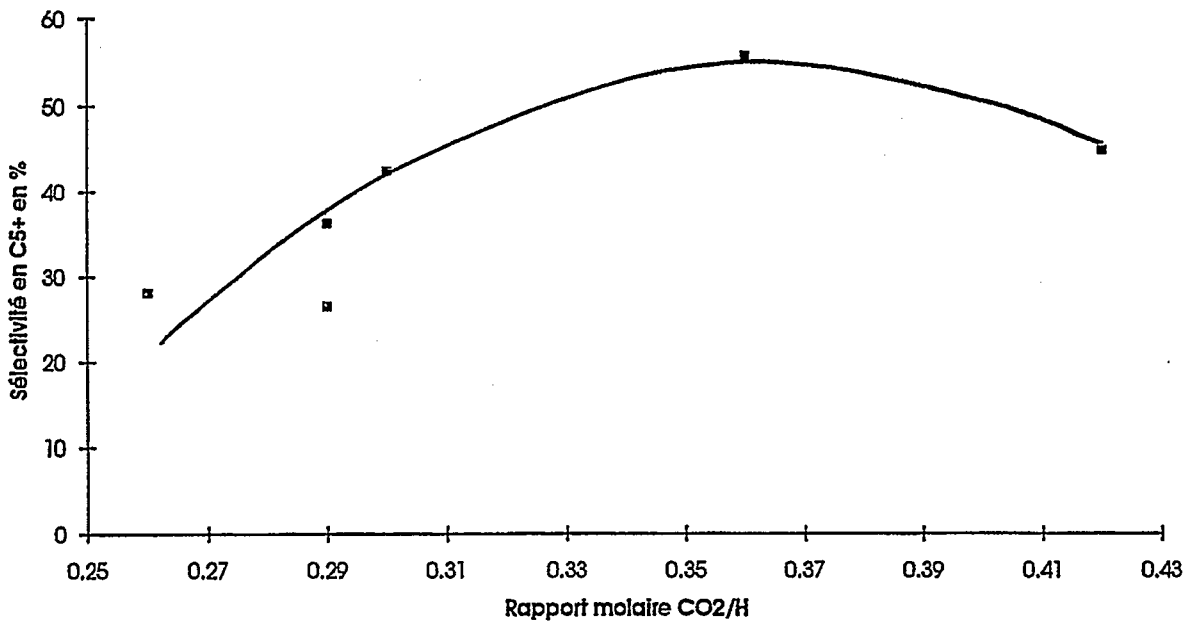


Figure 96 : Variation des C₅⁺ en fonction du rapport molaire CO₂/H.

Le tableau 57 donne les valeurs des probabilités de croissance de chaîne α , calculées pour les hydrocarbures appartenant à la gamme C₅-C₈₀, pour les différents solides étudiés. Une très légère diminution de α pour les systèmes dopés au titane est observée (sauf pour Ti5.4), ce qui traduit une baisse globale de la sélectivité en produit lourds pour ces systèmes.

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
α	0.76	0.73	-	0.75	0.72	0.75

Tableau 57 : Variation de α en fonction du pourcentage en titane.

* Sélectivité en propène :

Le tableau 58 montre que les catalyseurs contenant de l'oxyde de titane sont plus sélectifs en oléfines que les systèmes monométalliques. Leur fonction d'hydrogénation des chaînes carbéniques est donc plus faible. Le fait que les catalyseurs dopés au titane soit plus méthanants et plus sélectifs en oléfines à la fois confirme que tout ou une partie des sites de méthanation sont distincts des sites d'hydrogénation des entités polymérisées.

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
% C ³⁼	59.7	69.9	71.1	45.3	65.6	70.6

Tableau 58 : Sélectivité en propène en fonction du pourcentage de titane.

* Sélectivité en alcool :

Les sélectivités en alcools restent faibles dans tous les cas et inférieures à 3.3% (voir tableau 59).

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
% alcool	3.27	1.17	1.43	1.69	1.74	2.84

Tableau 59 : Sélectivité en alcool en fonction du pourcentage en titane.

* Sélectivité en CO₂ :

Les sélectivités en dioxyde de carbone sont également très faibles et inférieures à 0.9% (voir tableau 60).

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
% CO ₂	0.6	0.7	0.8	0.9	0.1	0

Tableau 60 : Sélectivité en dioxyde de carbone en fonction du pourcentage en titane.

VI.3.2.3] Désactivation :

* Modifications de l'activité :

Le tableau 61 montre qu'il y a un phénomène de désactivation important pour la majorité des solides sauf pour Ti5.4 qui est un catalyseur qui contient beaucoup d'oxyde de titane. Néanmoins, il faut noter ici le rôle bénéfique du titane sur la désactivation des catalyseurs. En effet, pour des taux d'encapsulation voisins, le fait d'augmenter le pourcentage de titane permet d'améliorer très nettement la stabilité des systèmes à base de cobalt. A partir de 5.4% pds de titane, le catalyseur

s'active même au cours du test. A noter également que la méthode de préparation n'est pas étrangère à ce phénomène puisque, toutes proportions gardées, il faut plus de titane par la technique d'imprégnation (Ti5.4 : % pds Ti = 5.4%) pour stabiliser les formules catalytiques à base de cobalt que par dépôt sélectif (DS6 : % pds Ti = 0.21%, désactivation nettement plus faible que pour FX1T1).

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
% Encapsulation	43.5	51.0	49.1	46.4	50.8	52.5
Désactivation % / h * 21	+52.0	+11.0	+20.8	+16.6	+23.0	-3.8

Tableau 61 : Désactivation des catalyseurs en fonction de la teneur en titane.

* Orientations des sélectivités :

Le tableau 62 montre que la production de produits lourds n'est pas sensiblement modifiée par ajout de titane. Une légère augmentation de la probabilité de croissance de chaîne α est toutefois enregistrée au cours du test pour les solides dopés au titane.

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
1 ^{er} Bilan α t = 24 heures	0.76	0.73	-	0.75	0.72	0.75
2 ^{ème} Bilan α t = 45 heures	0.73	0.71	-	-	0.77	0.79

Tableau 62 : Variation de α avec le temps et la teneur en titane.

Catalyseur	FX1T1	DS6	Ti1.4	FX2T1	Ti2.4	Ti5.4
% Ti	0	0.21	1.4	0	2.4	5.4
Variation CH ₄ %/h * 21	+7.6	-17.3	+1.6	+1.5	-20.8	-11.7
Variation C ₅ ⁺ %/h * 21	-5.6	+24.0	+1.4	+4.1	+44.0	31.7
Variation oléfines %/h * 21	+7.6	-15.5	-18.1	-20.1	-24.1	-7.3
Variation C ³⁼ %/h * 21	0	-1.3	-6.6	-8.6	-15.0	+0.1

Tableau 63 : Variation des produits Fischer-Tropsch en fonction de la teneur en titane.

Le tableau 63 montre que la production de méthane diminue pour les catalyseurs imprégnés au titane, à condition que le pourcentage en titane soit supérieure à 2.4% pds. Cette production diminue également avec une faible teneur en titane si le dépôt a été effectué de manière sélective (DS6). La présence de titane favorise donc une diminution du nombre de sites de méthanation, surtout si celui-ci est déposé de façon sélective, sur des systèmes à base de cobalt supporté sur silice. Parallèlement, une augmentation globale de la sélectivité en C₅⁺ est observée, qui provient de l'augmentation de la proportion relative de sites d'hydrogénation-polymérisation.

Les sélectivités en oléfines diminuent légèrement ce qui va dans le sens d'une augmentation de la fonction hydrogénante utile (formation de carbènes) des systèmes au cours des tests sous pression.

VI.4] Conclusions :

L'ajout de titane a modifié les propriétés physico-chimiques des systèmes monométalliques à base de cobalt en augmentant la fonction hydrogénante globale des systèmes et en diminuant la taille des cristallites de cobalt, ce qui défavorise, par effet électronique, la chimisorption-dissociation du monoxyde de carbone par site catalytique.

Le fait que les systèmes dopés au titane soient plus sélectifs en méthane que les systèmes monométalliques confirme que la taille des cristallites joue un rôle prépondérant en synthèse Fischer-Tropsch et que les petits cristallites favorisent la formation de méthane (cf. résultats des parties V.2.1.2.2 et V.2.2.2.1)

Le résultat le plus important de cette étude est sans aucun doute le rôle bénéfique du titane en tant qu'agent stabilisant de la phase active des catalyseurs à base de cobalt. En effet, l'ajout de titane par imprégnation à sec ou plus efficacement par dépôt par voie organométallique conduit à des systèmes plus stables. Plus le dépôt est sélectif (voie organométallique), plus l'effet du titane sur la stabilité des formules est prononcé, ce qui au plan pratique permet naturellement de diminuer la teneur en promoteur.

CHAPITRE VII

CONCLUSION GENERALE

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, promoteurs...).

Parmi tous les paramètres étudiés dans la littérature, l'étude de l'effet de la dispersion sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de cobalt s'est avérée insuffisante.

En effet, les avis sur la question sont peu nombreux et contradictoires. Les travaux de certains auteurs comme Bartholomew, Yang, Matsuzaki, à pression atmosphérique, montrent que la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone 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 (méthane), 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, Iglésia montre que sous une pression de 20 atm 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.

Pour mener cette étude et lever ainsi l'ambiguïté rencontrée lors de l'étude bibliographique, il a fallu 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.

Les promoteurs sont également apparus comme des éléments clés de la formulation de catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch. En effet, le ruthénium, par exemple, améliore la réductibilité des oxydes de cobalt. Le rôle du titane a également été étudié par Iglésia en tant que support de la phase active à base de cobalt. Bell a regardé l'effet de l'oxyde de titane en tant que promoteur de systèmes catalytiques Ru/SiO₂. Cet auteur a trouvé que lorsque le ruthénium se recouvre par du titane, le nombre de rotation passe par un maximum, alors que la production de méthane diminue de façon monotone.

Il nous est apparu intéressant de poursuivre la voie explorée par Bell avec une approche originale consistant à faire varier la technique de dépôt du titane sur des catalyseurs à base de cobalt. Dans ce contexte, nous avons utilisé deux techniques pour l'ajout du promoteur : l'imprégnation et le dépôt par voie organométallique.

La préparation par voie Sol-Gel des catalyseurs monométalliques à base de cobalt et leur caractérisation nous ont permis de distinguer plusieurs phénomènes et de proposer une structure globale type de ces solides.

En effet, la fraction de cobalt sous forme spinelle Co_3O_4 est variable dans ces solides et dépend des conditions opératoires de la synthèse Sol-Gel. Une partie du cobalt se retrouve sous la forme de Co^{2+} tricoordiné avec la silice et finement dispersé sur le support comme en témoigne l'étude UV visible et proche IR.

Ces systèmes présentent une répartition en taille de cristallite généralement bimodale avec une première population dont la taille est comprise entre 3 nm et 20 nm et une deuxième population dont la taille est supérieure à 30 nm.

La réductibilité de ces catalyseurs est différente selon la teneur en silicate de cobalt dans l'échantillon (phase difficilement réductible). L'influence de la nature de l'atmosphère réductrice est notable puisqu'il faut passer de l'hydrogène dilué à l'hydrogène pur pour achever la réduction en cobalt métallique, comme en témoigne l'étude in situ de diffraction des rayons X.

La présence de deux types d'encapsulation est à noter également. La thermodésorption d'hydrogène montre que d'une façon générale les petits cristallites de cobalt sont plus encapsulés que les grosses particules. De plus, la spectrométrie de diffusion d'ions lents nous a permis de montrer que les petits cristallites sont vraisemblablement fortement encapsulés dans le support (encapsulation massique) alors que les grosses particules ne présentent qu'une encapsulation de surface facilement décapable.

Enfin, les systèmes imprégnés présentent une distribution en taille de cristallites ayant un caractère bimodal atténué. De plus, ceux-ci sont plus réductibles et contiennent moins de silicate de cobalt que leurs homologues préparés par voie Sol-Gel.

Le chapitre concernant la caractérisation et les performances des catalyseurs monométalliques à base de cobalt en synthèse Fischer-Tropsch est articulé autour de deux axes principaux :

- 1) Etude de l'influence de la taille des cristallites de cobalt.
- 2) Etude de l'influence du silicate de cobalt.

Nous avons observé que les nombres de rotations ne sont pas liés à la taille moyenne des cristallites, ce qui indique que la réaction est insensible à la structure. Ceci veut également dire que les réactions s'effectuent sur un petit nombre de sites. Ceux-ci dissocient le monoxyde de carbone (marches) et chimisorbent fortement l'hydrogène (site β_2). Ces résultats confirment les travaux d'Iglésia à forte conversion et les étendent à un domaine plus large de taux de recouvrement de la surface. De plus, les conditions opératoires sont réalistes dans les deux cas puisque les tests catalytiques ont été effectués sous pression. Par contre, les travaux de Bartholomew se retrouvent infirmés. Cependant, il convient de noter que cet auteur a travaillé à faible conversion et sous pression atmosphérique.

Par contre, la taille des cristallites a une influence importante en synthèse Fischer-Tropsch sur la sélectivité des réactions.

Les gros cristallites améliorent la chimisorption-dissociation du monoxyde de carbone par site catalytique (effet électronique) et rendent ainsi l'hydrogène co-adsorbé sur les sites β_2 plus réactif, comme l'a montré Baker sur des systèmes à base de fer, par un affaiblissement de la force de la liaison M-H, ce qui a pour conséquence d'augmenter la fonction d'hydrogénation-polymérisation des catalyseurs et donc la production d'hydrocarbures lourds..

L'activité dissociante, mesurée lors des tests de disproportionation du CO, permet de décrire les sélectivités en hydrocarbures C_5^+ observées en synthèse Fischer-Tropsch, mais n'est pas suffisante. Il faut également tenir compte de la quantité d'hydrogène fortement adsorbé et qui doit être optimale, dans la gamme de taille de cristallites : 18-60 nm. Ceci implique que la liaison M-H doit être suffisamment faible pour être réactive mais pas trop afin d'éviter la formation préférentielle de méthane (essentiellement sur les petits cristallites).

Au cours des tests sous pression, il y a reconstruction de la surface avec désactivation préférentielle des petits cristallites (sites de méthanation) faiblement encapsulés. La diminution des oléfines et l'augmentation de la sélectivité en hydrocarbures C_5^+ permet là aussi d'affirmer qu'il y a

augmentation de la fonction hydrogénante utile (hydrogénation du carbone de surface en chaînes carbéniques) lors de la désactivation. La diminution de la sélectivité en alcools va dans le sens d'une augmentation du pouvoir dissociant des formulations catalytiques (sites méthanants $\downarrow \implies$ sites hydrogénants-dissociants \uparrow).

Il est également apparu que la nature des phases oxydes n'a pas une influence importante sur les nombres de rotation en synthèse Fischer-Tropsch. Ces derniers ne semblent donc pas liés à la teneur en cobalt réductible, probablement pour la raison exposée précédemment dans le cas de l'étude de l'influence de la taille des cristallites.

Par contre, les sélectivités varient de façon importante en fonction des échantillons. La dissociation du monoxyde de carbone (rapport CO_2/H) est inhibée par la présence de silicate de cobalt. La fonction hydrogénante (cf. rapport $\text{C}_3^-/\text{C}_3^+$) augmente avec l'apparition de très petits cristallites (caractère bimodal élevé). Les systèmes contenant beaucoup de silicate de cobalt sont très méthanants et peu sélectifs en C_5^+ . La raison principale est le caractère bimodal fort de ces solides qui contiennent en fait un grand nombre de très petits cristallites. Les sites de méthanation sont donc vraisemblablement situés sur les très petites particules, et les sites de dissociation-polymérisation sur les grosses, ce qui est en accord avec ce qui a été dit précédemment sur l'influence de la taille des cristallites en synthèse F-T.

Au cours des tests sous pression, une reconstruction de la surface active a lieu. Il y a désactivation des cristallites faiblement encapsulés dans le réseau (gros cristallites). Pour les systèmes fortement encapsulés et contenant très peu de silicate de cobalt et donc faiblement bimodaux, une inactivation sélective des petits cristallites (sites méthanants) est observée. La diminution de la sélectivité en oléfines et l'augmentation de la sélectivité en hydrocarbures C_5^+ montrent qu'il y a une amélioration de la fonction hydrogénante utile (hydrogénation ^o du carbone de surface en chaînes carbéniques).

Une étude plus poussée des sites catalytiques responsables de l'hydrogénation du monoxyde de carbone a également été entreprise afin de clarifier le rôle de l'hydrogène sur les performances des catalyseurs en synthèse Fischer-tropsch.

Trois types de sites d'hydrogénation sont caractérisés par la température de thermodésorption de l'hydrogène. La fonction hydrogénante utile est liée à la proportion relative de ces sites et à la taille des cristallites de cobalt. Afin d'avoir la formation de carbènes de surface, il est indispensable d'avoir une proportion importante de site β_2 , couplée à la présence de gros cristallites

(co-adsorption et dissociation de CO meilleures et donc labilisation de l'hydrogène). Quand aux systèmes particulièrement méthanants, l'effet de la taille des particules de cobalt devient prépondérant.

Parallèlement, et dans une proportion moindre, la formation de méthane est également liée à la quantité d'hydrogène de sub-surface dans les cristallites de cobalt sous l'effet de la pression (50 atm), ce qui constitue une quatrième catégorie de sites d'hydrogénation.

Plus ce type d'hydrogène est présent dans les solides et plus la production de méthane augmente. Néanmoins, il ne s'agit pas d'un paramètre clé de la synthèse.

L'étude de la promotion des systèmes à base de cobalt supporté sur silice par des composés du titane a conduit aux résultats suivants :

L'ajout de titane a modifié les propriétés physico-chimiques des systèmes monométalliques à base de cobalt en augmentant la fonction hydrogénante globale des systèmes et en diminuant la taille des cristallites de cobalt, ce qui défavorise, par effet électronique, la chimisorption-dissociation du monoxyde de carbone par site catalytique.

Le fait que les systèmes dopés au titane soit plus sélectif en méthane que les bases monométalliques conforte la thèse selon laquelle la taille des cristallites joue un rôle prépondérant en synthèse Fischer-Tropsch et les petits cristallites favorisent la formation de méthane.

Le résultat le plus important de cette étude est sans aucun doute le rôle bénéfique du titane en tant qu'agent stabilisant de la phase active des catalyseurs à base de cobalt. En effet, l'ajout de titane par imprégnation à sec ou plus efficacement par dépôt par voie organométallique conduit à des systèmes plus stables. Plus le dépôt est sélectif (voie organométallique), plus l'effet du titane sur la stabilité des formules est prononcé ce qui permet naturellement au plan pratique de diminuer la teneur en promoteur.

Par conséquent, et en guise de conclusion générale, cette thèse nous a permis d'avoir une représentation structurale assez fine des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt. De plus, il s'avère que l'activité par site catalytique en synthèse F-T ne dépend pas des paramètres structuraux des solides. Par contre, les sélectivités sont fortement influencées et la production de méthane peut être directement reliée à la présence de petits cristallites de cobalt ou de cobalt hyperdispersé.

Plusieurs sites d'hydrogénation existent et le rôle des sites β_2 sur la sélectivité en oléfines semble maintenant relativement clair. Il reste néanmoins à approfondir le rôle de l'hydrogène de subsurface sur la sélectivité en méthane. Quand au titane, bien qu'il n'ai pas un rôle positif sur la sélectivité en hydrocarbures C_5^+ , il parvient à stabiliser l'activité des systèmes monométalliques à base de cobalt. Le mécanisme et les raisons intimes de cette stabilisation restent toutefois à élucider.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.B. Anderson, *The Fischer Tropsch Synthesis*, Academic Press, New York, 1984
- [2] P.H. Emmett (ed.), *Catalysis, IV*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, N.J., 1956
- [3] M.E. Dry, *Catal. Letters*, 7 (1-4), 241-251, 1990
- [4] J. Eilers, S.A. Posthuma, S.T. Sie, *Catal. Letters*, 7 (1-4), 253-270, 1990
- [5] G.C. Lahn, R.F. Bauman, B. Eisenberg, J.M. Hochman, *Eurogas 92 - Session A1 : Syngas Production and Conversion*, 1992
- [6] M.E. Dry, *Catal. Today*, 6 (3), 183-206, 1990
- [7] H. Beuther, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell, *U.S. Patent 4 413 064* (Gulf Res. & Dev. Co.), nov. 1, 1983
- [8] T.P. Kobylinski, *U.S. Patent 4 088 671* (Gulf Res. & Dev. Co.), may 9, 1978
- [9] S. Eri, J.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis, *US Patent 4 801 573*, jan. 31, 1989
- [10] C.H. Mauldin, *US Patent 4 568 663* (Exxon Res. & Eng. Co.), feb. 4, 1986
- [11] S. Eri, J.G. Goodwin, G. Marcelin, T. Riis, *PCT WO 90/07377*, july 12, 1990
- [12] K.P. De Jong, J.H.E. Glezer, M.F.M. Post, *European Patent 0 221 598* (Shell Int. Res.), mai 13, 1987
- [13] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *U.S. Patent 4 738 948* (Exxon Res. & Eng. Co.), apr. 19, 1988
- [14] A. Solbakken, (A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe, Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 61, 447-455, 1991

- [15] J. Saint-Just, J.M. Basset, J. Bousquet, G.A. Martin, *La Recherche*, **21**, 730-738, 1990
- [16] D.V. Quang, C.J. Cameron, (A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe, Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **61**, 469-487, 1991
- [17] J.A. Amelse, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *J. Catal.*, **72**, 95-110, 1981
- [18] M.E. Dry, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.*, **11**, 18-24, 1968
- [19] F. Le Peltier, *Thèse de doctorat E.N.S.P.M.*, 1989
- [20] G.A. Mills, F.W. Steffgen, (H. Heinemann, Ed.), *Catal. Rev.*, **8**, 159-209, 1973
- [21] P. Grandvallet, *Thèse de doctorat E.N.S.P.M.*, 1985
- [22] P. Chaumette, Ph. Courty, résultats IFP non publiés, 1992
- [23] H. Schulz, *Mol. Chem.*, **1**, 231-252, 1985
- [24] M.G. Thomas, B.F. Beier, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1296-1297, 1976
- [25] G.C. Demitras, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2796-2797, 1977
- [26] P. Chaumette, F. Hugues, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **40 (1)**, 1985
- [27] R.B. Moyes, M.W. Roberts, *J. Catal.*, **49**, 216-224, 1977
- [28] L. Guzzi (ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **64**, 1991
- [29] J.M. Fox, *Catal. Lett.*, **7 (1-4)**, 281-292, 1990
- [30] M.F.M. Post, A.C. Van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, *AIChE Journal*, **35 (7)**, 1107-1114, 1989
- [31] N.O. Egiebar, W.C. Cooper, *Appl. Catal.*, **17**, 47-56, 1985

- [32] H. Shulz, E. Erich, H. Goue, E. Van Steen, *Catal. Let.*, **7**(1-4), 157-168, 1990
- [33] C.K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.*, **81**, 447-474, 1981
- [34] B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30** (4), 629-702, 1988
- [35] Y. Yang, S. Pen, B. Zhong, *Catal. Let.*, **16**, 351-357, 1992
- [36] V. Stuchly, K. Klusacek, *J. Catal.*, **139**, 62-71, 1993
- [37] T. Ishihara, N. Horiuchi, T. Inoue, K. Eguchi, Y. Takita, H. Arai, *J. Catal.*, **136**, 232-241, 1992
- [38] P. Chaumette, A. Kiennemann, C. Verdon, S. Boujana, *Symposium on Octane and Cetane Enhancement Processes for Reduced-Emissions Motor Fuels, A.C.S., Division of Petroleum Chemistry, Inc., San-Francisco Meeting, 1992*
- [39] A.A.A. Adesina, R.R. Hudgins, P.L. Silveston, *Appl. Catal.*, **6**, 295-308, 1990
- [40] C.A. Mims, L.E. Mc Candlish, M.J. Melchior, *Catal. Let.*, **1**, 121-126, 1988
- [41] J.F. Le Page, (Technip, Ed.), *Catalyse de contact*, 1978
- [42] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.*, **137**, 212-224, 1992
- [43] C.H. Bartholomew, *Catal. Let.*, **7** (1-4), 303-315, 1990
- [44] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **68** (10), 2772-2778, 1964
- [45] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **85**, 63-77, 1984
- [46] M.J. Heal, E.C.L. Eisegang, R.G. Torrington, *J. Catal.*, **51**, 314-325, 1978
- [47] J. Ansoerge, H. Förster, *J. Catal.*, **68**, 182-185, 1981

- [48] T. Ishihara, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mol. Catal.*, **72**, 253-261, 1992
- [49] L. Fu, C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **92**, 376-387, 1985
- [50] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, *J. Catal.*, **65**, 390-401, 1980
- [51] G. Broden, T.N. Rhodin, C. Brucker, *Surf. Sci.*, **59**, 593-611, 1976
- [52] M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Bashoff, G.J. Oosthuizen, *J. Catal.*, **15**, 190-199, 1969
- [53] C.H. Bartholomew, *Catal. Let.*, **7** (1-4), 27-52, 1990
- [54] R.T.K. Baker, M.S. Kim, N.M. Rodriguez, *A. C. S., Division of Fuel Chemistry*, **38** (1), 1993
- [55] A.T. Bell, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **23** (1 & 2), 203-232, 1981
- [56] J.G. Ekerdt, A.T. Bell, *J. Catal.*, **62**, 19-25, 1980
- [57] M.E. Dry, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15** (4), 282-286, 1976
- [58] W.-D. Deckwer, *Oil & Gas Journal*, nov.10, 198-213, 1980
- [59] S. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, *Catal. Let.*, **7** (1-4), 271-280, 1990
- [60] J.J.C. Geerlings, M.C. Zonneville, C.P.M. de Groot, *Catal. Let.*, **5**, 309-314, 1990
- [61] L.J.E. Hofer, W.C. Peebles, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2497-2500, 1947
- [62] M.A. Vannice, *J. Catal.*, **50**, 228-236, 1977
- [63] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.*, **85**, 78-88, 1984
- [64] C.H. Bartholomew, R.B. Pannell, J.L. Buther, *J. Catal.*, **65**, 335-347, 1980

- [65] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.*, **55**, 29-35, 1978
- [66] S. Halvorsen, K. Vinje, S. Lofthers, I. Dahl, (A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe, Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **61**, 281-287, 1991
- [67] D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Mokambo, M. Blanchard, *Appl. Catal.*, **9**, 327-342, 1984
- [68] D.A. Wesner, G. Linden, H.P. Bonzel, *Appl. Surf. Sci.*, **26**, 335-356, 1986
- [69] G.D. Weatherbee, J.L. Rankin, C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, **11**, 73-84, 1984
- [70] B. Viswanathan, R. Gopalakrishnan, *J. Catal.*, **99**, 342-348, 1986
- [71] H. Beuther, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, R.B. Pannell, *U.S. Patent 4 399 234* (Gulf Res. & Dev. Co.), aug. 16, 1983
- [72] J. Barrault, A. Guilleminot, *Appl. Catal.*, **21**, 307-312, 1986
- [73] N. Takahashi, T. Mori, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **38**, 61-69, 1988
- [74] H.H. Nijs, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, **65**, 328-334, 1980
- [75] T. Matsuzaki, K. Takeuchi, H. Arakawa, T. Hanaoka, Y. Sugi, *Shokubai*, **32** (2), 71-74, 1990
- [76] A. Martin, B. Lücke, N.J. Jaeger, G. Shulz-Ekloff, D. Gutschick, H. Miessner, *Catal. Lett.*, **13**, 247-260, 1992
- [77] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. solid. St. Chem.*, **18**, 259-341, 1988
- [78] L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227-248, 1985
- [79] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R.A. Assink, *J. of Non-Cryst. Solids*, **142**, 197-207, 1992
- [80] P.J. Davis, C.J. Brinker, D.M. Smith, R.A. Assink, *J. of Non-Cryst. Solids*, **142**, 189-196, 1992

- [81] A.M. Buckley, M. Greenblatt, *J. of Non-Cryst. Solids*, **143**, 1-13, 1992
- [82] B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert, *Chem. Mater.*, **3**, 559-566, 1991
- [83] K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe, A. Veno, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 612-617, 1984
- [84] K. Tohji, Y. Udagawa, S. Tanabe, A. Veno, T. Ida, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5172-5178, 1984
- [85] E.J.A. Pope, J.D. MacKenzie, *J. of Non-Cryst. Solids*, **87**, 185-198, 1986
- [86] K.D. Keefer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 15-24, 1984
- [87] P. Pascal (Masson & C^{ie}, Ed.), *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, **XVII**, 1963
- [88] G.W. Scherer, *J. of Non-Cryst. Solids*, **87**, 199-225, 1986
- [89] T. Horiuchi, *J. of Non-Cryst. Solids*, **144**, 277-286, 1992
- [90] L.L. Hench, G. Orcel, J.L. Nogues, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 35-47, 1986
- [91] S. Wallace, L.L. Hench, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 47-49, 1984
- [92] W.-J. Wang Y.-W. Chen, *Appl. Catal.*, **77**, 223-233, 1991
- [93] R.L. Chin, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **86**, 360-367, 1982
- [94] D.G. Castner, P.R. Watson, (M.L. Deviney, J.L. Gland, Ed.), *Catalyst Characterization Science*, 144-152, 1985
- [95] P.H. Emmett, J.F. Shulz, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3249-3262, 1929
- [96] L.J.E. Hofer, W.C. Peebles, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 893-899, 1947
- [97] P. Chaumette, C. Verdon, P. Boucot, *Topics in Catalysis 2*, 301-311, 1995

- [98] E.Iglésia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Advances in Catalysis*, **39**, 221-302, 1993
- [99] R.A.Sheldon, *Chemicals From Synthesis Gas*, D.Reidel publishing company
- [100] M.Valais , S.Cornot-Gandolphe, *Conférence présentée à GASTECH* le 16/02/1993
- [101] A.L.Cabrera, W.H.Garrido, U.G.Volkman, *Catal. Let.*, **25**, 115-126,1994
- [102] J.M.Fox III, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **35** (2), 169-212, 1993
- [103] P.Chaumette, Ph.Courty, A.Kiennemann, B.Ernst, *Topics in Catalysis*, **2**, 117-126, 1995
- [104] J.A.Lapszewicz, H.JLoeh, J.R.Chipperfield, *Symposium on Chemistry and Characterization of supported Metal Catalysts, Presented before the Division of petroleum Chemistry, Inc. 206th National Meeting, American Chemical Society Chicago, IL, August 22-27,1993.*
- [105] A.Hoff, E.A.Blekkan, A.Holmen, D.Schanke, *New frontiers in Catalysis*, L.Guczi et al. (Editors), 1993
- [106] H.Chen, A.A.Adesina, *Applied Catalysis A : General*, **112**, 87-103, 1994
- [107] R.K.Iler, *The Chemistry of silica.*
- [108] D.A.Ward, E.I.Ko, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34**, 421-433, 1995
- [109] Y.Okamoto, K.Naagata, T.Adachi, T.Imanaka, K.Inamura, T.Takyu, *J.Phys.Chem.*, **95**, 310-319, 1991
- [110] D.G.Castner, P.R.Watson, I.Y.Chan, *J.Phys.Chem.*, **94**, 819-828, 1990
- [111] P.A.Chernavskii, V.V.Lunin, *Kinetics and Catalysis*, **34**, N°3, 470-477, 1993
- [112] D.G.Castner, P.R.Watson, I.Chan, *J.Phys.Chem.*, **93**, 3188-3194, 1989

- [113] I.Puskas, T.H.Fleisch, J.B.Hall, B.L.Meyers, R.T.Roginski, *Journal of Catalysis*, **134**, 615-628, 1992
- [114] R.B.Anderson, W.K.Hall, A.Krieg, B.Seligman, *J.Am.Chem.Soc.*, **71**, 1949
- [115] J.Lahtinen, T.Anraku, G.A.Somorjai, *Catalysis Letters*, **25**, 241-255, 1994
- [116] Y.Yang, S.Pen, B.Zhong, Q.Wang, *Catalysis Letters*, **19**, 93-97, 1993
- [117] I.Puskas, R.S.Hurlbut, R.E.Pauls, *J.Catal.*, Février 1993
- [118] V.Ponec, *Catalysis Today*, **12**, 227-254, 1992
- [119] G.R.Fredriksen, *Thèse de doctorat*, 1993, Université de Trondheim, Norvège
- [120] H.Ming, B.G.Baker, *Applied Catalysis A : General*, **123**, 23-36, 1995
- [121] F.Fischer, H.Koch, *Brennstoff-Chem.*, **13**, 61, 1932
- [122] J.S.Ledford, L.Petrakis, M.Houalla, A.Proctor, D.M.Hercules, *J.Phys.Chem.*, **93**, 6770-6777, 1989
- [123] M.E.Dry, *Catalysis-Science and Technology*, Editors J.R.Anderson and M.Boudart, vol.1, 1981
- [124] J.H.Gregor, *Catalysis Letters*, **7**, 317-332, 1990
- [125] J.Gauthier-Lafaye, R.Perron, *Méthanol et carbonylation*, Editions Technip
- [126] W.Lisowski, *Applied Surface Science*, **35**, 399-408, 1988-89
- [127] W.Lisowski, *Applied Surface Science*, **37**, 272-282, 1989
- [128] E.Iglesia, S.L.Soled, J.E.Baumgartner, S.C.Reyes, *J.Catal.*, **153**, 108-122, 1995

- [129] J.R.Rostrup-Nielsen, T.S.Christensen, J-H.Bak Hansen, *EUROGAS 94*, Trondheim, March 21-23, 1994
- [130] G.P.Huffman, N.Shah, J.Zhao, F.E.Huggins, T.E.Hoost, S.Halvorsen, J.G.Goodwin Jr., *J.Catal.*, **151**, 17-25, 1995
- [131] T.Komaya, A.T.Bell, Z.Weng-Sieh, R.Gronsky, F.engelke, T.S.King, M.Pruski, *J.Catal.*, **149**, 142-148, 1994
- [132] T.Komaya, A.T.Bell, Z.Weng-Sieh, R.Gronsky, F.engelke, T.S.King, M.Pruski, *J.Catal.*, **150**, 400-406, 1994
- [133] E.Iglesia, S.L.Soled, R.A.Fiato, G.H.Via, *J.Catal.*, **143**, 345-368, 1993
- [134] A.M.Buckley, M.Greenblatt, *Journal of non-Crystalline Solids*, **143**, 1-13, 1992
- [135] A.B.P.Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, 1984
- [136] F.A.Cotton, G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 1989
- [137] O.I.Brotikovskii, V.A.Shvets, V.B.Kazanskii, *Kinetica i Kataliz*, **13**, 1342-1344, 1972
- [138] B.Gestblom, J.Sjöblom, *J.of Solution Chemistry*, **15**, 259-268, 1986
- [139] Travaux IFP non publiés.
- [140] O.Legendre, *Thèse de doctorat*, 1986, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
- [141] H.H.Brongersma, G.C.Van Leerdam, *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*, Edited by H.H.Brongersma and R.A.Van Santen, Plenum Press, New-York, 1991
- [142] H.H.Brongersma, H.J.Van Daal, *Analysis of Microelectronics Materials and Devices*, Edited by M.Grasserbauer and H.W.Werner, 1991

- [143] T.Koerts, J.H.M.C. Van Walput, A.M. de Jong, J.W.Niemantsverdriet, R.A.Van Santen, *Applied Catalysis, A : General* **115**, 315-326, 1994
- [144] E.Iglesia, M.Boudart, *J.Phys.Chem.*, **90**, 5272, 1986 et **95**, 7011, 1991
- [145] A.D.Johnson, S.P.Daley, A.L.Lutz, S.T.Ceyer, *Sciences*, tome **257**, 223, 1992
- [146] A.Rojey, *Le Gaz Naturel : Production - Traitement - Transport*, Editions Technip, publications IFP, 1994
- [147] B.Didillon, *Thèse de doctorat*, 1991, Université Claude Bernard - Lyon I
- [148] G.Busca, R.Guidetti, V.Lorenzelli, *J.Chem.Soc.Faraday Trans*, **86**, 989, 1990
- [149] N.Sheppard, T.T.NGuyen, *Adv Infrared and Raman Spectrosc.*, **5**, 67, 1978

ANNEXES

ANNEXE A : Structure spinelle de l'oxyde salin

ANNEXE B : Mode opératoire détaillé pour le catalyseur à base de cobalt F8T1 (Sol-Gel)
Tableaux récapitulatifs des préparations

ANNEXE C : Description de la méthode BET

ANNEXE D : Description de la méthode BJH

ANNEXE E : Description de la technique de réduction en température programmée

ANNEXE F : Mode opératoire pour l'activation des catalyseurs
Description du montage de chimisorption d'hydrogène

ANNEXE G : Description du dispositif pour la dissociation du CO

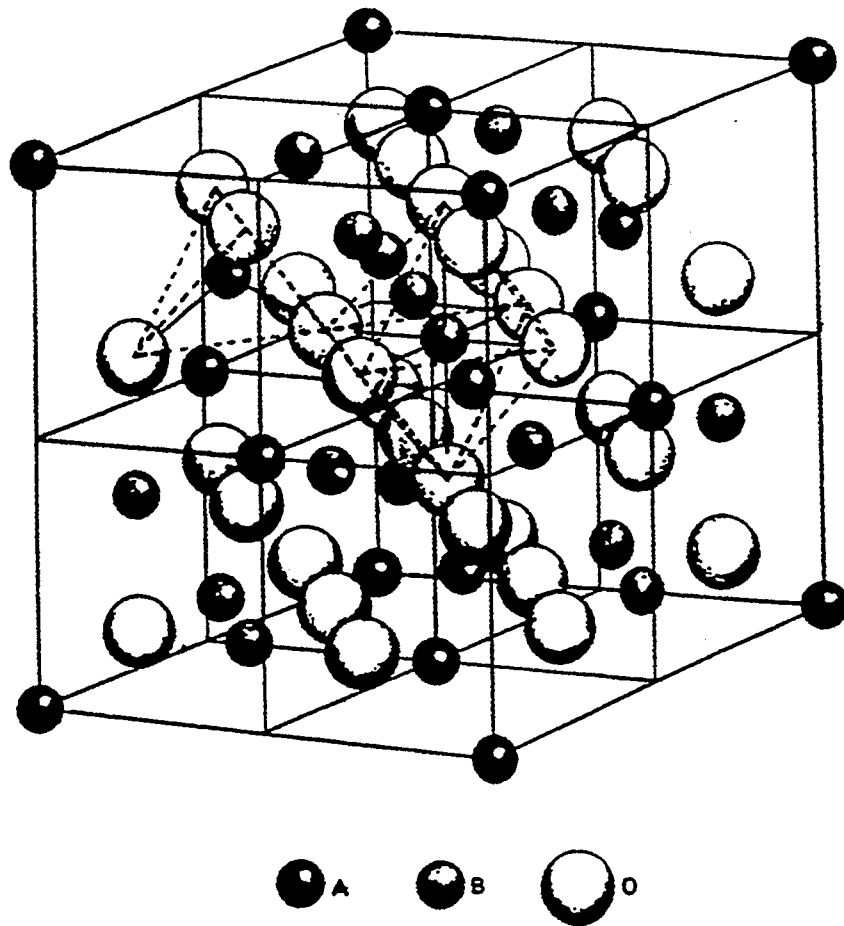
ANNEXE H : Description de l'unité pilote utilisée pour les tests en lit fixe

ANNEXE I : Exemple de bilan catalytique

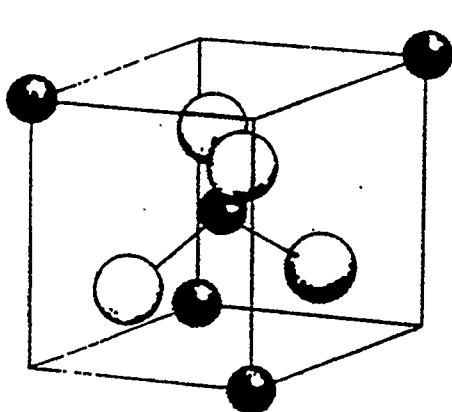
ANNEXE J : Modes opératoires pour la préparation des catalyseurs à base de cobalt
promu par TiO₂

ANNEXE A

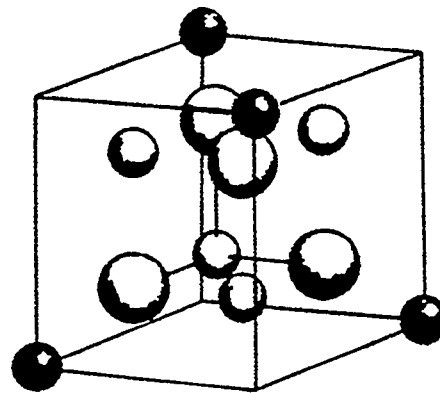
Structure spinelle de l'oxyde salin



Structure type spinelle : $A(B)_2O_4 = Co^{II}(Co^{III})_2O_4$



Type I octant containing A cations
in tetrahedral co-ordination



Type II octant containing B cations
in octahedral co-ordination (octahedra
extend beyond single octant)

Cas d'un spinelle direct :

A = Co^{II} occupe 1/8 des sites tétraédriques

B = Co^{III} occupe 1/2 des sites octaédriques

Figure 97 : Description de la structure de type spinelle de Co_3O_4

ANNEXE B

Mode opératoire détaillé pour le catalyseur à base de cobalt F8T1

Tableaux récapitulatifs des préparations

Mode opératoire détaillé pour le catalyseur à base de cobalt F8T1

Préparation de 136 grammes de solide F8T1.

Il faut peser pour 1.5 moles de TEOS :

Produits	Poids moléculaire	moles	masse à peser (g)
EtOH	46.1	4.5	216.0
TEOS	208.3	1.5	312.5
H ₂ O	18.0	15	177.7
HNO ₃ à 69%	63.0	0.75	68.5
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291.0	0.58	168.7

- 1) Mélange de TEOS + EtOH + Nitrate de cobalt dans le réacteur.
- 2) Mélange de H₂O et HNO₃ dans l'ampoule à brome.
- 3) Puis l'eau acide est rajoutée en une fois dans le réacteur avec un chauffage à 70°C.

La viscosité du milieu réactionnel augmente progressivement jusqu'à la prise en masse. Le gel obtenu est vieilli pendant 150 minutes, puis il est séché dans une étuve ventilée pendant 24 heures. Enfin, le gel séché est calciné pendant 3 heures à 600°C, avec une montée en température de 7°C/mn ($T_{\text{initiale}}=25^{\circ}\text{C}$ à $T_{\text{finale}}=600^{\circ}\text{C}$).

Un solide constitué de grains noirs est alors obtenu.

Modes opératoires

- P1 :** 1) Mélange de TEOS + EtOH + Nitrate de cobalt dans le réacteur.
2) Mélange de H₂O + HNO₃ dans l'ampoule à brome.
3) Introduction du contenu de l'ampoule à brome dans le réacteur et chauffage à 70°C.
- P2 :** 1) Mélange de H₂O + HNO₃ + Nitrate de cobalt + EtOH dans le réacteur.
2) Ajout du TEOS dans l'ampoule à brome.
3) Introduction du TEOS dans le réacteur à l'aide de l'ampoule à brome et chauffage à 70°C.
- P2* :** C'est le protocole P2 mais avec suppression du chauffage à 70°C (étape 3).

Cycles de séchage

S1 :

40°C $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{18\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{4\text{ h}}$ 100°C $\xrightarrow{20\text{ h}}$ 100°C

S2 :

40°C $\xrightarrow{3\text{ h}}$ 40°C $\xrightarrow{3\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{2\text{ h}}$ 100°C $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 100°C $\xrightarrow{2\text{ h}}$ 120°C $\xrightarrow{2\text{ h}}$ 120°C

S3 :

40°C $\xrightarrow{0.5\text{ h}}$ 60°C $\xrightarrow{6\text{ h}}$ 60°C $\xrightarrow{0.5\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{10\text{ h}}$ 80°C $\xrightarrow{0.5\text{ h}}$ 100°C $\xrightarrow{4\text{ h}}$ 100°C $\xrightarrow{0.5\text{ h}}$ 120°C $\xrightarrow{2\text{ h}}$ 120°C

Calcination

C1 : Calcination pendant 3 heures à 600°C (montée en température de 25°C à 600°C à 7°C/mn).

Catalyseur	GR4T1	G3T1	GR1T1	GR2T1
% massique théorique en Co :	25	25	25	25
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/4/1/0.5	1/8/1/0.5	1/12/1/0.5	1/16/1/0.5
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P2*	P2*	P2*	P2*
Temps de gélification (en mn) :	11	40	180	365
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S3	S3	S3	S3
Perte de masse (%) :	-68.4	-70.9	-73.7	-75.3
Calcination :	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-30.4	-36.3	-38.9	-42.9

Tableau 64 : Variation du taux d'hydrolyse.

Catalyseur	G0T1	G01T1	G1T1	G2T1
% massique théorique en Co :	5	10	15	20
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P2*	P2*	P2*	P2*
Temps de gélification (en mn) :	80	70	58	43
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S3	S3	S3	S3
Perte de masse (%) :	-81.1	-80.6	-78.6	-75.4
Calcination :	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-20.9	-18.6	-24.6	-30.7

Tableau 65 : Variation de la teneur en cobalt.

Catalyseur	G4T1	G4T1S	G5T1	G6T1
% massique théorique en Co :	30	30	35	40
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5	1/8/1/0.5
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P2*	P2*	P2*	P2*
Temps de gélification (en mn) :	31	31	25	20
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S3	S3	S3	S3
Perte de masse (%) :	-67.1	-67.1	-58.0	-54.5
Calcination :	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-43.2	-41.9	-43.2	-51.5

Tableau 66 : Variation de la teneur en cobalt (suite).

Catalyseur	F8T1	F9T1	F30T1	F6T1
% massique théorique en Co :	25	25	25	25
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5
Nature de ROH :	EtOH	nPrOH	iPrOH	nBuOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P1	P1	P1	P1
Temps de gélification (en mn) :	56	44	39	45
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S2	S2	S2	S2
Perte de masse (%) :	-76.7	-80.3	-78.3	-81.1
Calcination :	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-34.6	-32.0	-32.2	-34.3

Tableau 67 : Variation de la nature de l'alcool.

Catalyseur	F14T1	F31T1	F10T1	F3T1	F2T1
% massique théorique en Co :	0	25	25	25	0
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5	1/10/3/0.5
Nature de ROH :	nBuOH	tBuOH	nHexOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P1	P1	P1	P1	P1
Temps de gélification (en mn) :	25	51	40	45	74
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S2	S2	S2	S2	S2
Perte de masse (%) :	-88.4	-79.7	-86.6	-78.1	-86.7
Calcination :	C1	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-19.6	-32.5	-20.1	-34.6	-

Tableau 68 : Variation de la nature de l'alcool (suite).

Catalyseur	FX1T1	F11T1	FX2T1
% massique théorique en Co :	25	25	25
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/10/0/0.5	1/10/3/0.5	1/10/6/0.5
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-
Protocole de préparation :	P2	P2	P2
Temps de gélification (en mn) :	10	54	210
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150
Cycle de séchage :	52	52	52
Perte de masse (%) :	-68.5	-76.4	-80.5
Calcination :	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-39.8	-35.0	-35.5

Tableau 69 : Variation de la quantité de solvant.

Catalyseur	GA1T1	GA2T1	GA3T1	GA4T1
% massique théorique en Co :	25	25	25	25
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ :	1/8/1/0.3	1/8/1/0.4	1/8/1/1	1/8/1/1.5
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	-	-	-	-
Protocole de préparation :	P2*	P2*	P2*	P2*
Temps de gélification (en mn) :	256	110	3	3 secondes
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150	150
Cycle de séchage :	S3	S3	S3	S3
Perte de masse (%) :	-71.5	-71.7	-73.9	-73.0
Calcination :	C1	C1	C1	C1
Perte de masse (%) :	-32.4	-33.6	-32.4	-36.7

Tableau 70 : Variation de la teneur en catalyseur acide.

Catalyseur	F5T1	F5T3	F4T1
% massique théorique en Co :	25	25	25
TEOS/H ₂ O/ROH/HNO ₃ /Additif :	1/10/3/0.5/3	1/10/3/0.5/3	1/10/3/0.5/0.25
Nature de ROH :	EtOH	EtOH	EtOH
Nature de l'additif :	Formamide	Formamide	Urée
Protocole de préparation :	P1	P1	P1
Temps de gélification (en mn) :	30	30	70
Temps de vieillissement (en mn) :	150	150	150
Cycle de séchage :	S1	S1	S1
Perte de masse (%) :	-72.0	-72.0	-76.2
Calcination :	C1	C1*	C1
Perte de masse (%) :	-	-	-33.6

Tableau 71 : Ajout d'additifs.

C1* : Montée de 25°C à 300°C avec une vitesse de 3°C/mn, puis palier d'1 heure à 300°C.

Montée de 300°C à 600°C avec une vitesse de 3°C/mn, puis palier de 3 heures à 600°C.

ANNEXE C

Description de la méthode BET

La méthode BET

La méthode BET considère la physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide sur le catalyseur. La quantité d'azote adsorbé en fonction du rapport P/P° est mesurée, P étant la pression à laquelle l'analyse est effectuée et P° la pression de vapeur saturante.

La condition de formation d'une monocouche de molécules adsorbées est que le rapport P/P° soit compris entre 0 et 0,35.

L'équation de la courbe Volume d'azote adsorbé en fonction de P/P° peut alors se mettre sous la forme :

$$P/(V*(P^\circ-P)) = 1/(V_m*C) + (C-1)*(P/P^\circ)/(V_m*C)$$

avec,

V_m = volume monomoléculaire

C = constante qui dépend de la température.

La détermination de V_m et de C peut s'effectuer sans problème puisque la courbe représentée par la fonction $P/(V*(P^\circ-P)) = F(P/P^\circ)$ est une droite dont la pente est égale à $(C-1)/(V_m*C)$ et l'ordonnée à l'origine égale à $1/(V_m*C)$.

Le calcul de l'aire spécifique est donné par la relation suivante :

$$S_{\text{spécifique}} = \sigma * (V_m/V_{\text{molaire}}) * N$$

avec,

σ = aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$)

N = nombre d'Avogadro

$V_{\text{molaire}} = 22,4 \text{ l/mole}$

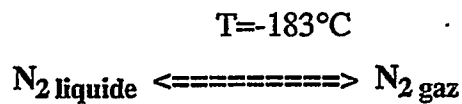
ANNEXE D

Description de la méthode BJH

La méthode BJH

La détermination de la distribution en micropores et mésopores est effectuée par la méthode BJH.

La méthode repose sur l'étude de l'équilibre :



Cet équilibre est régi par l'équation de Kelvin :

$$R \cdot T \cdot \text{Log}(P/P^{\circ}) = -2 \cdot V_{\text{molaire}} / R_{\text{pore}}$$

avec,

R_{pore} = rayon du pore considéré

V_{molaire} = volume molaire de l'azote

C'est la partie de l'isotherme d'adsorption correspondant à l'intervalle $0,2 < P/P^{\circ} < 1$ (condensation capillaire) qui est surtout examinée.

Pour une pression donnée P , le volume d'azote adsorbé par les pores est mesuré, sachant que les pores les plus petits se remplissent en premier. De la courbe $V = F(P/P^{\circ})$, la loi de Kelvin permet de déduire le volume adsorbé en fonction du rayon des pores, c'est à dire la distribution poreuse.

ANNEXE E

Description de la technique de réduction en température programmée

Description de la technique de réduction en température programmée

La méthode est basée sur la mesure catharométrique de la quantité d'hydrogène consommée au cours de la réduction du catalyseur. Le gaz utilisé est un mélange précis d'hydrogène et d'azote ($5\%H_2/N_2$). Le débit du mélange est de 30 ml/mn à pression atmosphérique.

L'eau produite au cours de la réaction est piégée à la sortie du réacteur à l'aide d'une cellule contenant un tamis moléculaire (type zéolithe). La température maximale de réduction est de $900^\circ C$. Le schéma du dispositif est donné à la figure 98.

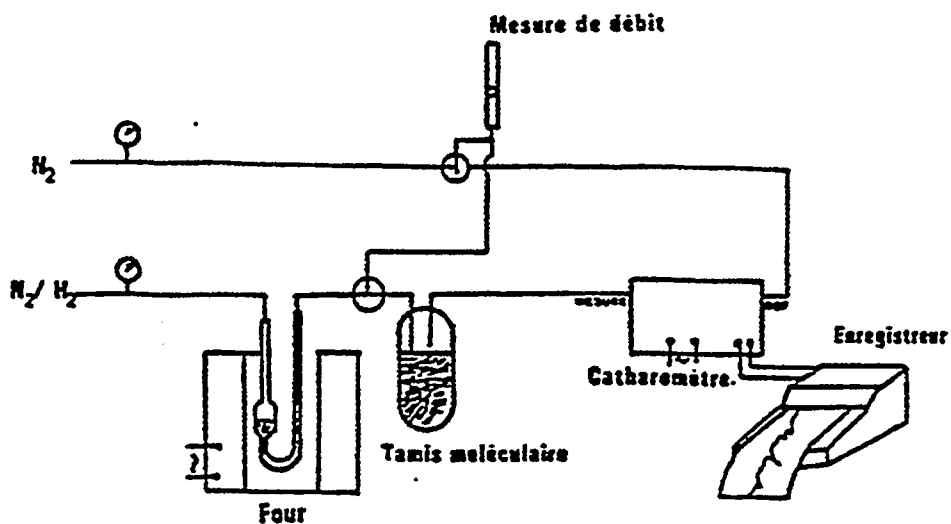


Figure 98 : Montage de réduction en température programmée

ANNEXE F

Mode opératoire pour l'activation des catalyseurs

Description du montage de chimisorption d'hydrogène
(χ -SORB[®])

Mode opératoire mis au point pour l'activation des catalyseurs :

Activation (TPR)

- Réduction du catalyseur sous atmosphère d'hydrogène dilué à 5% dans de l'argon de la température ambiante à 500°C, avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn et un palier de 12 heures à 500°C.
- Réduction du catalyseur sous hydrogène pur à 500°C, avec un palier de 8 heures à 500°C.

Chimisorption

- Descente libre en température sous atmosphère d'hydrogène pur de 500°C à 40°C environ.
- Puis refroidissement brutal sous la même atmosphère par un mélange carboglace-acétone. La température atteinte est voisine de -78°C.
- Enfin purge sous argon pur pendant 45 mn de l'atmosphère précédente, à température constante (-78°C).

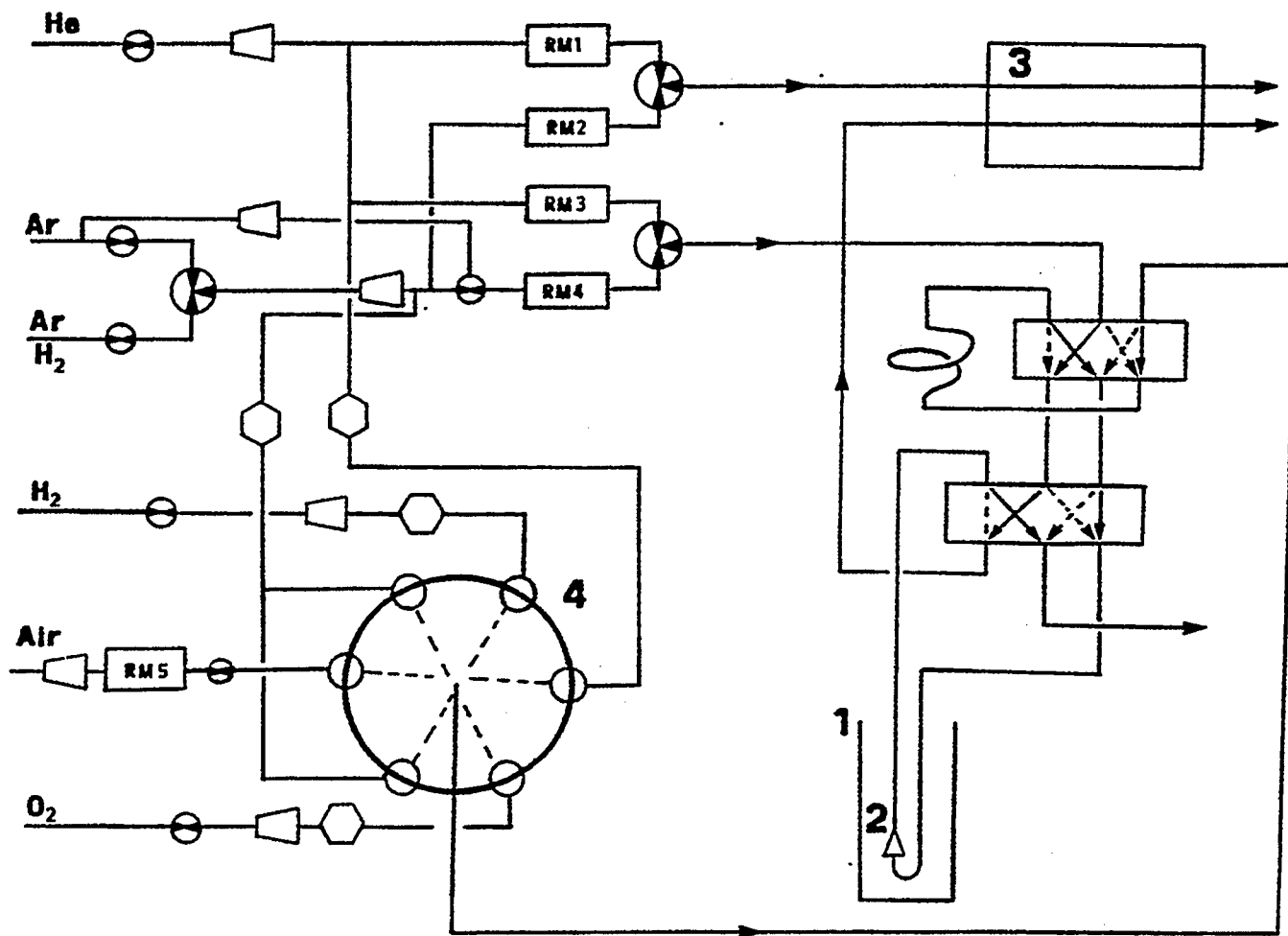
Thermodésorption (TPD)

- Thermodésorption de l'hydrogène chimisorbé par augmentation progressive de la température afin de libérer l'hydrogène qui a été bloqué cinétiquement au cours de l'étape précédente. La montée en température s'effectue de -78°C à -20°C avec un gradient libre d'environ 20-30°C/mn, puis une montée programmée de 30°C/mn est imposée de -20°C à 480°C.

A ce niveau, le retour à la ligne de base du catharomètre est attendu.

Description du montage de chimisorption

L'appareil utilisé pour les mesures de chimisorption d'hydrogène sur le cobalt est le X-SORB® :

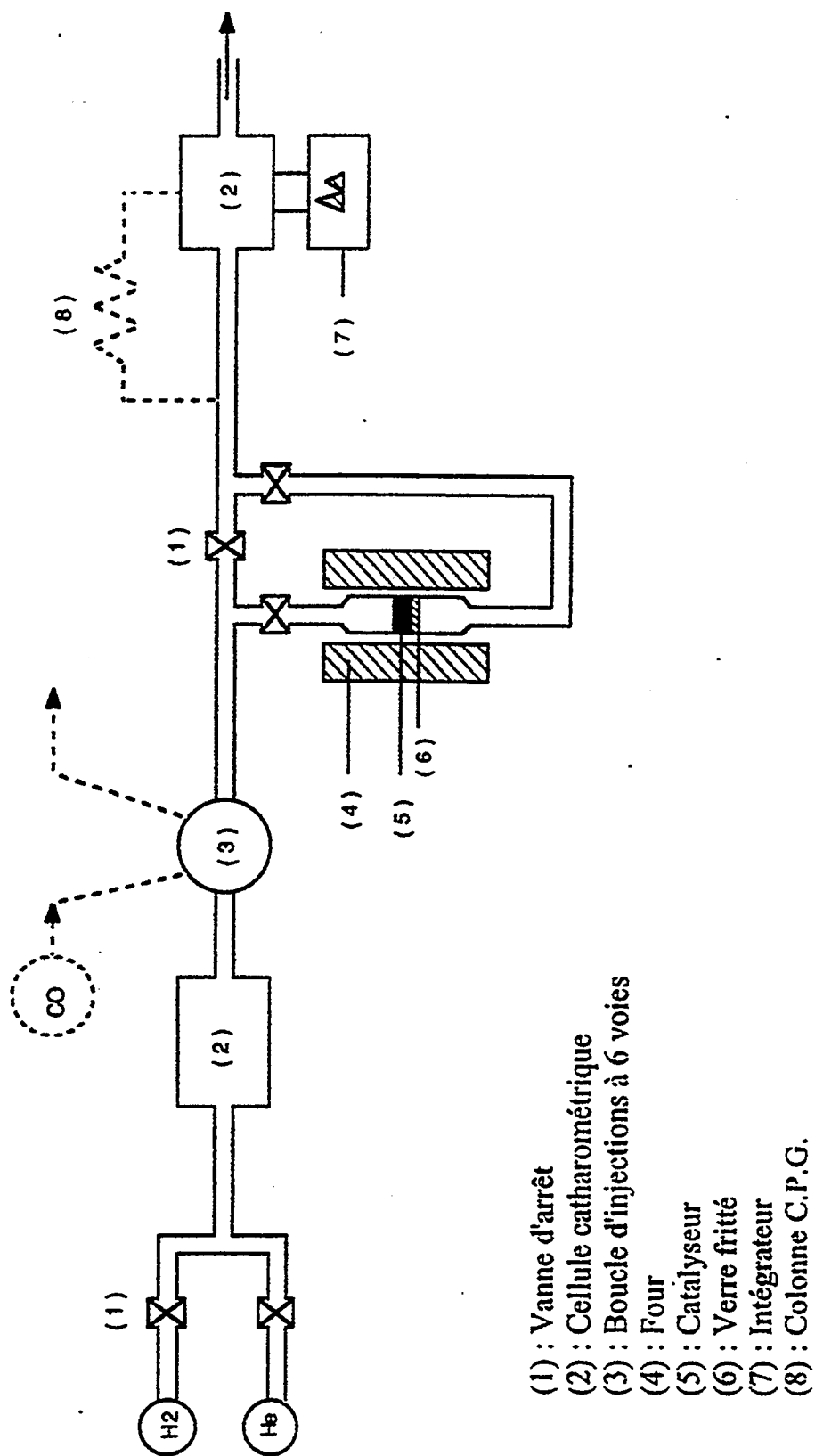


- 1 : Four
- 2 : Cellule en quartz
- 3 : Catharomètre
- 4 : Vanne de sélection des gaz

Figure 99 : Schéma de principe du X-SORB®.

ANNEXE G

Description du dispositif pour les tests de dissociation du CO



- (1) : Vanne d'arrêt
- (2) : Cellule catharométrique
- (3) : Boucle d'injections à 6 voies
- (4) : Four
- (5) : Catalyseur
- (6) : Verre fritté
- (7) : Intégrateur
- (8) : Colonne C.P.G.

Figure 100 : Dispositif utilisé pour les tests de dissociation du CO

ANNEXE H

Description de l'unité pilote utilisée pour les tests en lit fixe

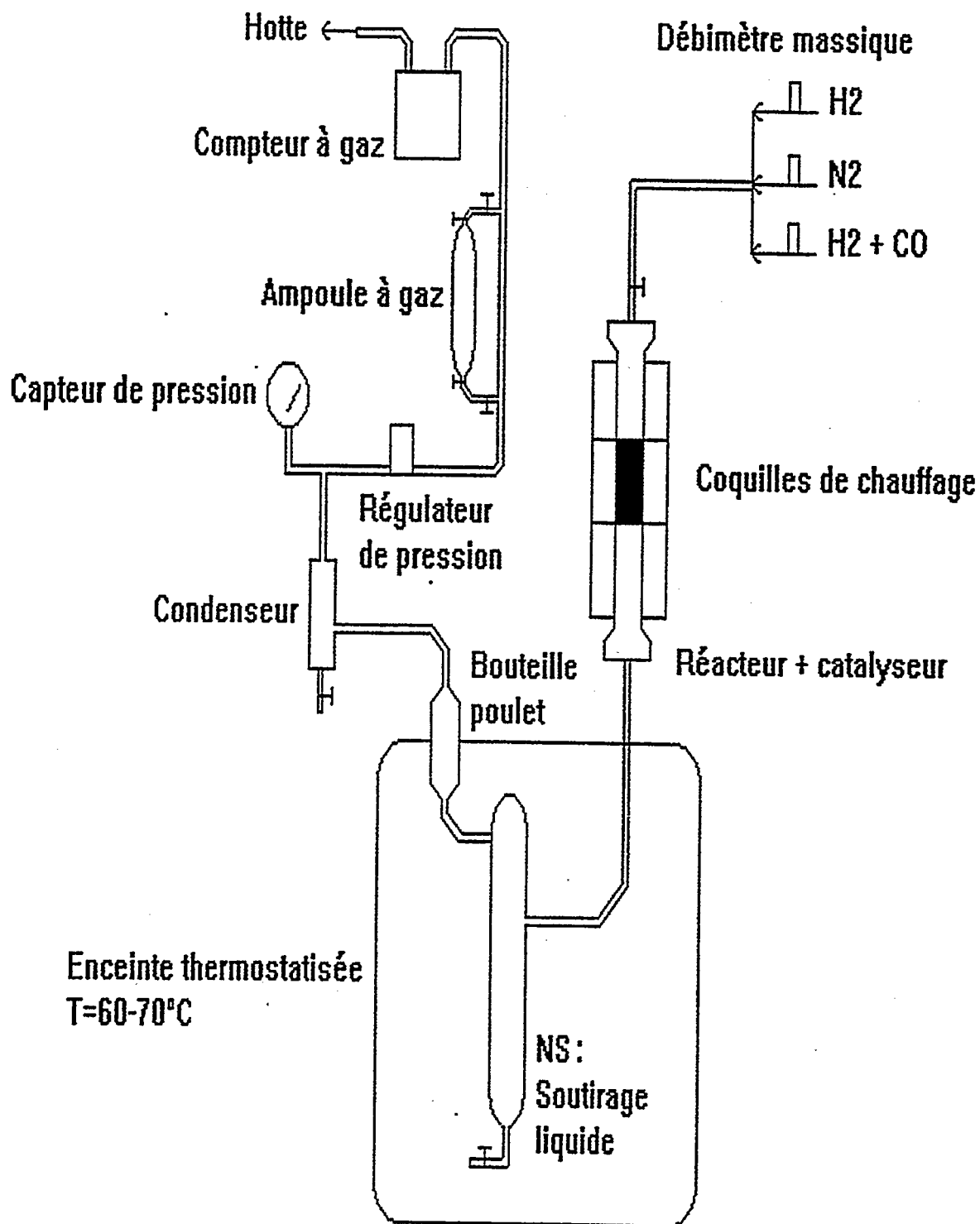


Figure 101 : Description de l'unité pilote utilisée pour les tests en lit fixe

ANNEXE I

Exemple de bilan catalytique

BILAN FISCHER-TROPSCH

TEST	U24T94S44	Date	09-Nov-94	1 ^{er} jour de test	
Cata	F11T1	Formule	Co25	% Cobalt	24.02
V Cat (cm ³)	10	M Cata (g)	8.987	DRT (g/cm ³)	0.899

Nombre de site en $\mu\text{mol/g}$:	193.0 $\mu\text{mol/g}$
Nombre total de sites en mol :	1.73E-03 moles

Conditions de test

Pression (bar)	20	H ₂ /CO entrée :	2.04
T (°C)	200	débit Mélange en (l/h)	42.00
V.V.H. (l/h)	4200	d CO (l/h)	13.83
		% CO dans l'analyse entrée	32.92

Bilan Sortie :

Durée du bilan (h)	24		
Volume de gaz sortie (l)	884.60	soit :	36.86 l/h
Poids total liq. (g)	39.28		
Poids liq. phase H ₂ O (g)	33.68	T ^{étal} .gaz :	41 °C
Poids liq. phase H.C.(g)	5.60		
H ₂ /CO sortie :	2.01	T ^{gaz} :	42.5 °C

BILAN MASSIQUE GLOBAL : 100.17 %

LES BILANS C-H-O :	C	H	O
	98.53	100.81	101.22

LES SELECTIVITES en %C :

Sélectivité HC totale	97.69
Sélectivité alcools	1.58
Sélectivité CO ₂	0.73
Sélectivité CH ₄	35.03
Sélectivité C ₅ +	44.76
Sélectivité oléfines	13.01
Sélectivité C ₂ _C ₄ (HC)	17.90

% Oléfine dans C ₃ -C ₄ :	47.27	
Rapport fraction molaire C ₂ =/C ₃ = :	0.40	hydrogénation secondaire si \diamond 1
% C ₃ = dans coupe C ₃ :	52.49	Fonction hydrogénante

LES CONVERSIONS

Conv. du CO indicative (TCD) % : 13.68 %

Conv (%C) :	12.21 %
-------------	---------

ACTIVITE PAR SITE CATALYTIQUE :

T.O.F. (C) :	10.358 E-03 s ⁻¹
--------------	-----------------------------

LES PRODUCTIVITES hors alcools

Productivités HC hors Méthane

PROD. (g/gCata/h)	0.06
PROD. (g/gCo/h)	0.27
PROD. (g/lCata/h)	57.68

Productivités totales

PROD. (g/gCata/h)	0.11
PROD. (g/gCo/h)	0.45
PROD. (g/lCata/h)	96.27

REPARTITION DES PRODUITS hors alcools

Fractions	% poids		
C1_C4	56.34		
C5_C9	18.44		
C10_C13	7.43		
C14_C21	13.49		
C22_C24	2.06		
C25+	2.24		
C2_C4	17.75		
C5_C9	18.44		
C10_C13	7.43		
C14_C21	13.49		
C22_C24	2.06		
C25+	2.24		
C1_C2	41.68		
C3_C4	14.66	C2_C4	17.75
C5_C12	23.47		
C13_C19	13.63		
C20+	6.56		
% CH4	38.59		

ANNEXE I

Modes opératoires pour la préparation des catalyseurs à base de cobalt
promu par TiO_2

Première série (base : FX1T1) :

Dans cette série, un catalyseur Ti1.4 est préparé par imprégnation à sec, le précurseur utilisé est l'alcoxyde de titane $(iPrO)_4Ti$. L'autre catalyseur de la série est synthétisé par dépôt par voie organométallique de titane (DS6).

Ti1.4 (%pds Ti = 1.5%)

L'échantillon a été préparé avec 10g de FX1T1 imprégné goutte à goutte par une solution contenant 0.91g de précurseur et 8g de solvant $iPrOH$. Puis séchage du solide à $80^{\circ}C$ pendant 3 heures. Une première calcination sous azote pur (débit = 100 ml/mn) est effectuée en augmentant la température de $25^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$, avec une montée de $5^{\circ}C/mn$ et observation d'un palier d'une heure à $500^{\circ}C$. La deuxième calcination s'effectue sous air (montée de $25^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$ avec une vitesse de $10^{\circ}C/mn$, palier = 1 heure à $500^{\circ}C$) afin de régénérer la phase Co_3O_4 .

DS6

Le précurseur du titane utilisé est $(AcAc)_2Ti=O$ solubilisé dans l'acétyl-acétone, et le mode opératoire est le suivant (schéma du montage à la figure) :

- Calcination de 12.1g de FX1T1 dans le réacteur sous He avec une augmentation en température de $25^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$ ($10^{\circ}C/mn$) puis palier de 2 heures à $500^{\circ}C$. Ceci permet d'éliminer l'eau adsorbé sur le solide.
- Refroidissement jusqu'à $25^{\circ}C$, puis réduction du catalyseur sous débit d'hydrogène pur (30 ml/mn) en montant de $25^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$ avec une rampe de $5^{\circ}C/mn$. La durée du palier à $500^{\circ}C$ est de 6 heures.
- Refroidissement sous hydrogène pur jusqu'à $-78^{\circ}C$, afin de chimisorber le gaz.
- Puis transfert du catalyseur sous hydrogène pur dans un ballon contenant 250g d'une solution de précurseur de titane dans de l'acétyl-acétone déoxygené (15 mn sous bullage d'hélium).
- Au bout d'une heure sous agitation, le solide est filtré et mis à l'étuve pendant 24 heures à $120^{\circ}C$.

- Enfin, calcination sous air du catalyseur pendant 3 heures à 600°C, avec une montée en température de 25°C à 500°C à 10°C/mn.

Le schéma du montage utilisé pour le dépôt de titane par voie organométallique est décrit à la figure 102 ci-dessous :

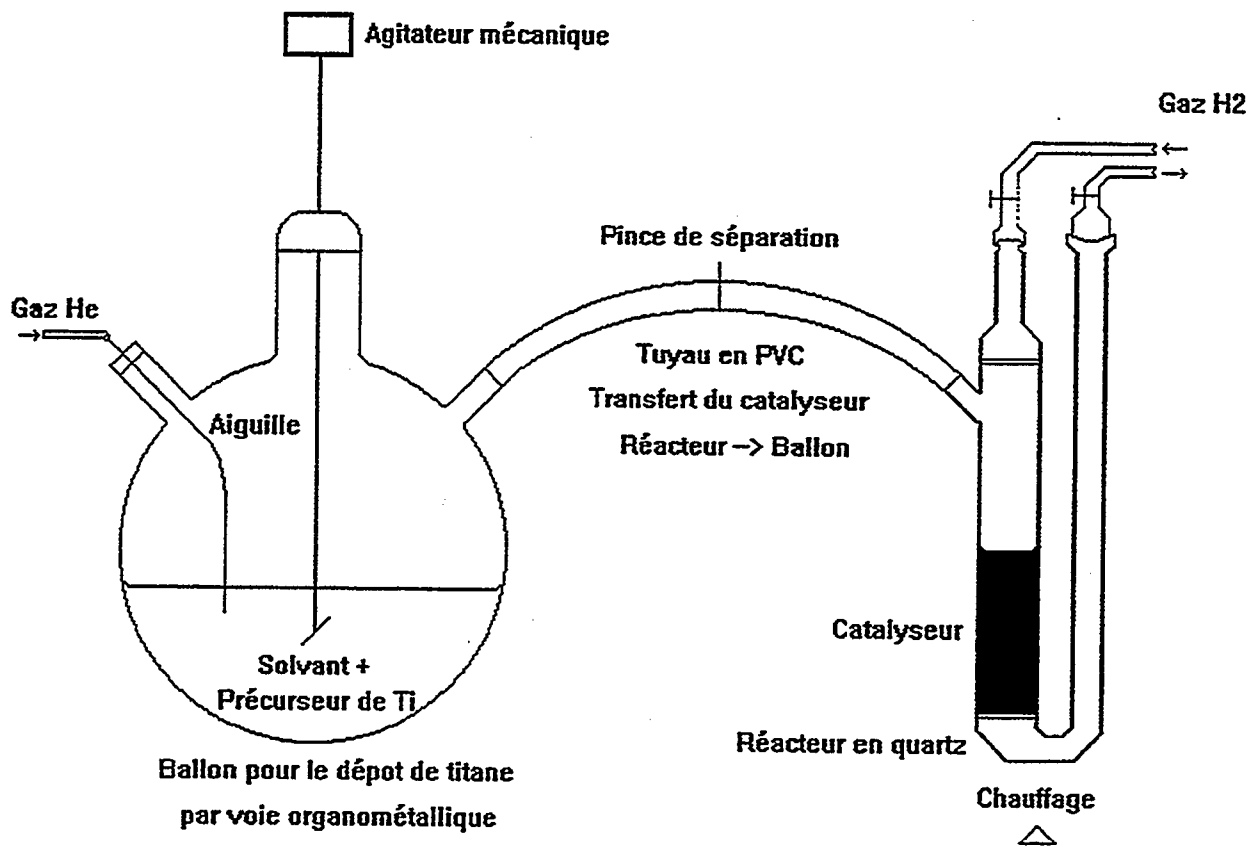


Figure 102 : Schéma du montage de dépôt de titane par voie organométallique.

Deuxième série (base : FX2T1) :

Deux catalyseurs Ti2.4 et Ti5.4 ont été préparés par imprégnation à sec comme Ti1.4.

Ti2.4 (%pds Ti = 3%)

Cet échantillon est préparé comme Ti1.4 avec une quantité de précurseur de 1.9g.

Ti5.4 (%pds Ti = 6%)

Cet échantillon est préparé comme Ti2.4 mais avec une quantité de précurseur de 4g.

Quelques caractéristiques physico-chimiques des systèmes étudiés

	% pds Co	% pds Ti	% Co ₃ O ₄	Taille Co ₃ O ₄ (nm)
F2T1	0	0	0	0
F3T1	26.9	0	68.7	11
F4T1	24.0	0	84.8	13.5
F5T1	24.8	0	58.6	6
F5T3	24.8	0	44.6	9.
F6T1	23.5	0	23.3	70
F8T1	24.1	0	85.1	14
F9T1	23.8	0	76.1	10
F10T1	25.7	0	41.7	15
F11T1	24	0	85.8	16
F14T1	0	0	0	0
F30T1	24.2	0	76	12
F31T1	24.1	0	73.9	10.5
FX1T1	25.4	0	79.3	11
FX2T1	24	0	84.3	10
G0T1	4.8	0	5	3
G01T1	9.7	0	17.6	14
G1T1	14.1	0	53.2	16.5
G2T1	19.7	0	71.6	11.5
G3T1	24.4	0	82.4	11
G4T1	29.4	0	85.6	27.4
G4T1S	29.4	0	78.3	19
G5T1	34	0	94.9	26
G6T1	41.3	0	85.7	55.8
GA1T1	24.3	0	78.1	11.5
GA2T1	24.5	0	88.8	11
GA3T1	24.2	0	76.1	10.5
GA4T1	23.5	0	76.3	12.5
GR1T1	24.9	0	78.9	13
GR2T1	24.7	0	76.6	25
GR4T1	24.3	0	62.5	10
DS6	23.5	0.21	64.1	9.5
Ti1.4	22.8	1.4	74	9
Ti2.4	22.2	2.4	75.3	7
Ti5.4	21.4	5.4	76.8	7

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier le rôle des paramètres de préparation Sol-Gel qui interviennent dans la synthèse de catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice. Une caractérisation physico-chimique à l'aide de plusieurs techniques (TEM, XANES, TPR, IR, UV-visible, Magnétisme, TPD d'H₂) a permis de démontrer la possibilité de contrôler la dispersion du cobalt et la nature des phases oxydes générées dans les solides grâce aux paramètres de préparation Sol-Gel. Les tests catalytiques en synthèse Fischer-Tropsch sur une unité pilote sous pression (20 atm) ont montré que le nombre de rotation du cobalt ne dépend pas de la dispersion du métal, de la nature des phases présentes dans les solides (Co⁰, silicate de cobalt) et de la promotion par l'oxyde de titane. Par contre, la sélectivité en hydrocarbures C₃⁺ augmente avec la taille des cristallites de cobalt. Inversement, la production de méthane est favorisée par les très petits cristallites, par la présence de silicate de cobalt et par l'ajout de titane. Ce dernier, utilisé en tant que promoteur du cobalt, a cependant un rôle très bénéfique sur la stabilité de la phase active pendant la synthèse.

Abstract :

The aim of this work is to study the effect of Sol-Gel preparation parameters which occur in silica supported cobalt catalysts synthesis. The solids have been characterized by several techniques (TEM, XANES, TPR, IR, UV, Magnetism, TPD of H₂). The results indicate that the control of the cobalt dispersion and oxide phases nature is possible by modifying Sol-Gel parameters. The catalytic tests in Fischer-Tropsch synthesis were conducted on a pilot unit under pressure (20 atm) and suggested that turnover rates were independent of Co crystallite size, Co phases in the solids (Co⁰, cobalt silicate) and titania oxide promotion. On the other hand, the C₃⁺ hydrocarbon selectivity is increased with increasing crystallite size. Inversely, the methane production is favoured by very small cristallites, cobalt silicate increase and titania addition. However, the latter, used as a cobalt promoter, has a benefic effect on the active phase stability during the synthesis.

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

BP 311

92506 Rueil Malmaison Cedex – France

Tél. : national (1) 47 52 60 00

international 33 (1) 47 52 60 00

Télex : IFP 634202 F

Télécopieur : 33 (1) 47 52 70 00

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▲ **E-mail: info@ntis.gov**

▲ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
