

IV.2.1.2] Nature des phases dans les solides :

IV.2.1.2.1] Gels séchés :

L'objet de cette étude est de déterminer la coordination du cobalt dans des gels séchés précurseurs de catalyseurs possédant des teneurs variables en silicate de cobalt (voir partie IV.2.1.2.2).

F9T est le précurseur du catalyseur F9T1 qui contient 23.8% pds de cobalt dont 76.1% sous la forme spinelle Co_3O_4 (voir figure 27).

F5T est le précurseur de F5T1 qui contient 24.8% pds de cobalt dont 58.6% sous la forme Co_3O_4 .

G0T est le précurseur de G0T1 qui contient 4.8% pds de cobalt dont 5.0% sous la forme Co_3O_4 .

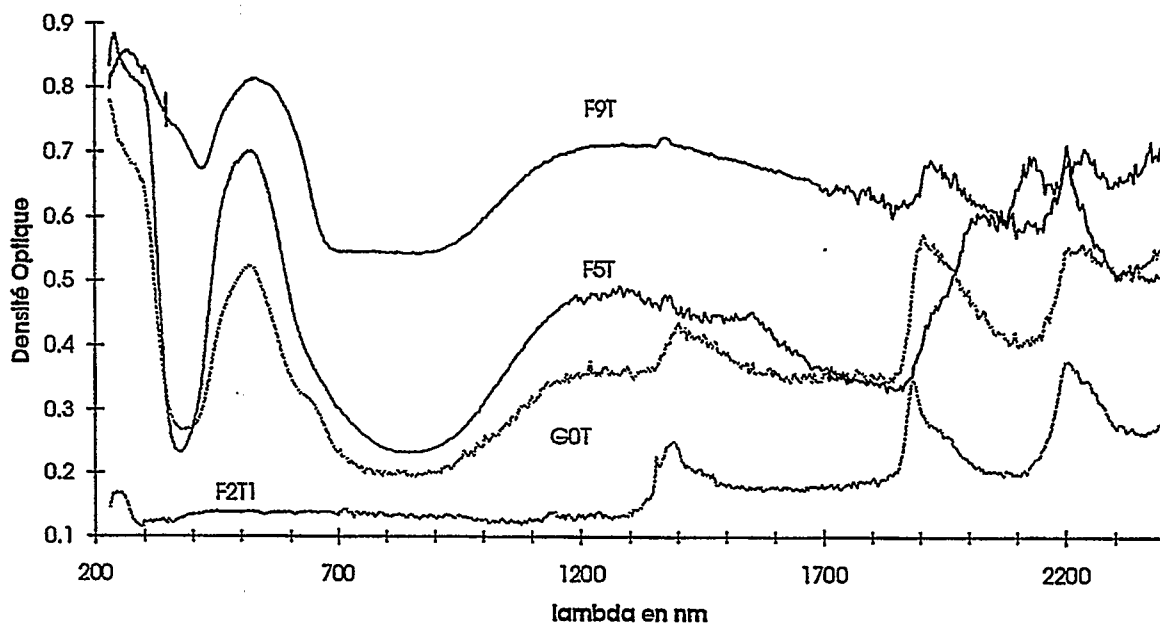


Figure 27 : Spectres UV visible et proche IR de divers catalyseurs.

F2T1 est une silice pure calcinée à 600°C pendant trois heures. Ce solide sert de référence dans cette étude. F2T1 présente trois bandes : 1401, 1896 et 2213 nm qui sont liées à de l'eau moléculaire absorbée par la silice. La bande à 1401 nm correspond aux harmoniques de vibration et la bande à 1896 nm aux vibrations d'élongation et de cisaillement.

La bande à 245 nm observable est liée au transfert de charge des OH⁻ vers le Co²⁺.

La bande à 300 nm est liée au transfert de charge des nitrates : n⁻ → π*.

Le Co²⁺ présente trois bandes caractéristiques identifiées dans la littérature [135,136,137] :

V1 : 1000 - 1800 nm (⁴T_{2g} ----> ⁴T_{1g})

V2 : 645 nm (⁴T_{1g}(P) ----> ⁴T_{1g}(F))

V3 : 515 nm (A_{2g} ----> ⁴T_{1g})

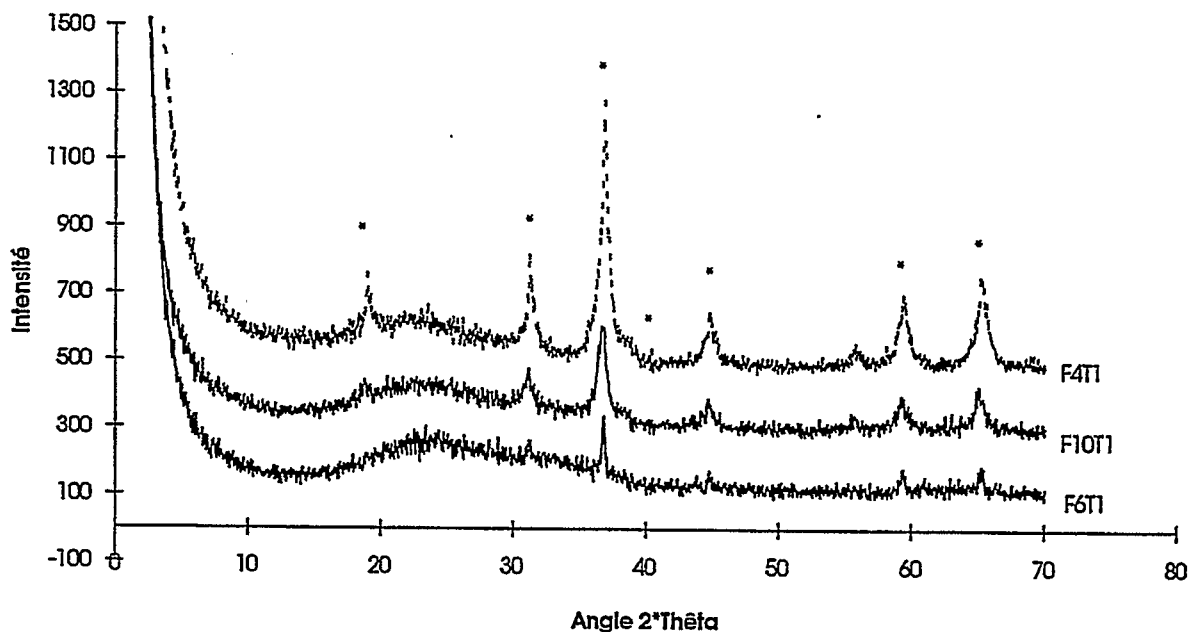
L'absence de V2 peut-être attribuée à une valeur supérieure du champ cristallin qui se manifeste en général par un effet hypsochrome sur V3 qui diminue.

La présence de Co³⁺ caractérisé par des bandes situées à 400 nm n'a pas été détectée à ce stade (gel séché) [135,136,137].

IV.2.1.2.2] Gels calcinés :

Cette étude a permis de démontrer qu'il existe deux phases oxydes de cobalt, après calcination à 600°C des gels séchés, dans les systèmes Co/SiO₂. La première est cristallisée et détectée par diffraction des rayons X, il s'agit du spinelle Co₃O₄ facilement réductible (300-320°C). La seconde est soit complètement amorphe, soit micro-cristallisée. Cette dernière est constituée de Co²⁺ en interaction forte avec le support et donc difficilement réductible (pic vers 700°C, cas de G0T1, cf partie IV.2.1.4.1), mais il ne s'agit pas d'un silicate bidimensionnel [139].

La caractérisation par diffraction des rayons X (figure 28) nous a permis de constater que les pics relatifs à la phase Co₃O₄ sont d'intensité variable même à isoteneur en cobalt (25% pds Co) ce qui reflète des quantités de phase Co₃O₄ variables.



* : Raies de Co_3O_4

$\phi_{\text{Co}_3\text{O}_4}$: F4T1=13.5 nm, F10T1=15 nm, F6T1 > 30nm

Figure 28 : Diffractogrammes de F4T1, F10T1 et F6T1.

Quantification de la phase Co_3O_4 par TPR

Principe de la TPR :

0.5g de catalyseur sont réduits sous flux d'hydrogène à 5% dilué dans de l'azote, puis une mesure catharométrique de la quantité d'hydrogène consommée pendant la montée en température de l'ambiante jusqu'à 970°C est effectuée, avec une rampe de 5°C/mn. L'intégration du premier pic donne la quantité de Co_3O_4 présente dans le catalyseur (voir figure 29).

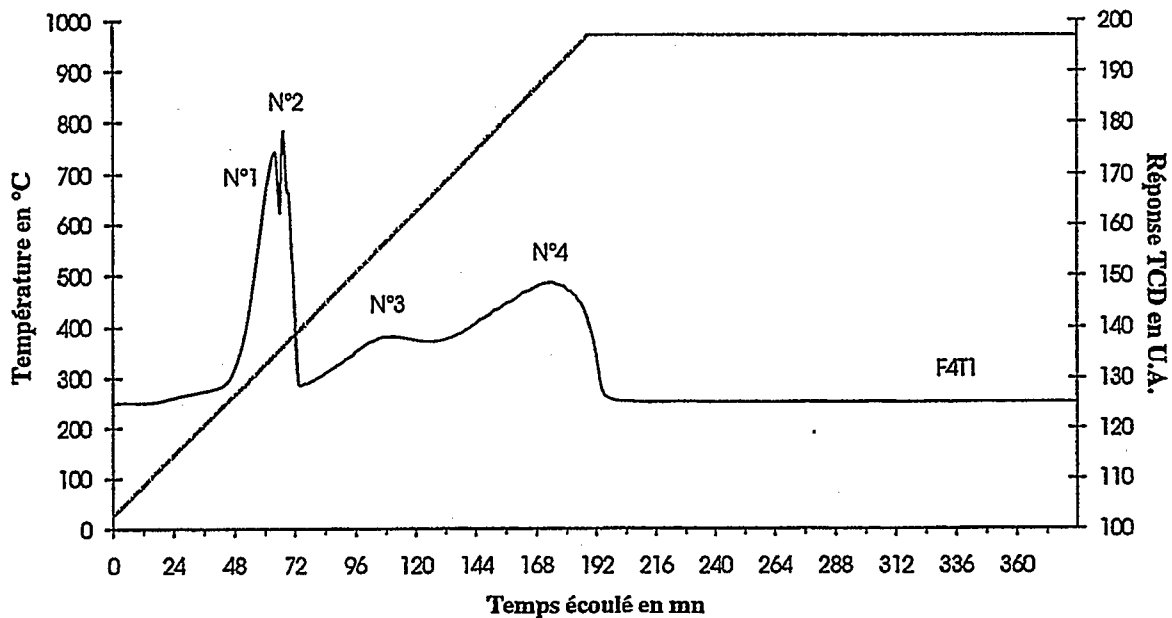


Figure 29 : Thermogramme de TPR de F4T1.

Assignation de pics TPR [21.94.109]

Pic N°1 assigné à la réduction de Co_3O_4 en CoO .

Pic N°2,3 assignés à la réduction de CoO en cobalt métallique.

Pic N°4 assigné à la réduction de Co^{2+} (silicate de cobalt) en cobalt métallique.

Remarque : la température de calcination des catalyseurs est supérieure à 500-550°C, donc il ne reste plus d'anions nitrates dans les solides.

* Effet du taux d'hydrolyse :

Nous avons étudié l'influence du taux d'hydrolyse sur la fraction de cobalt sous forme Co_3O_4 , déterminée par réduction en température programmée (Pic N°1 en TPR).

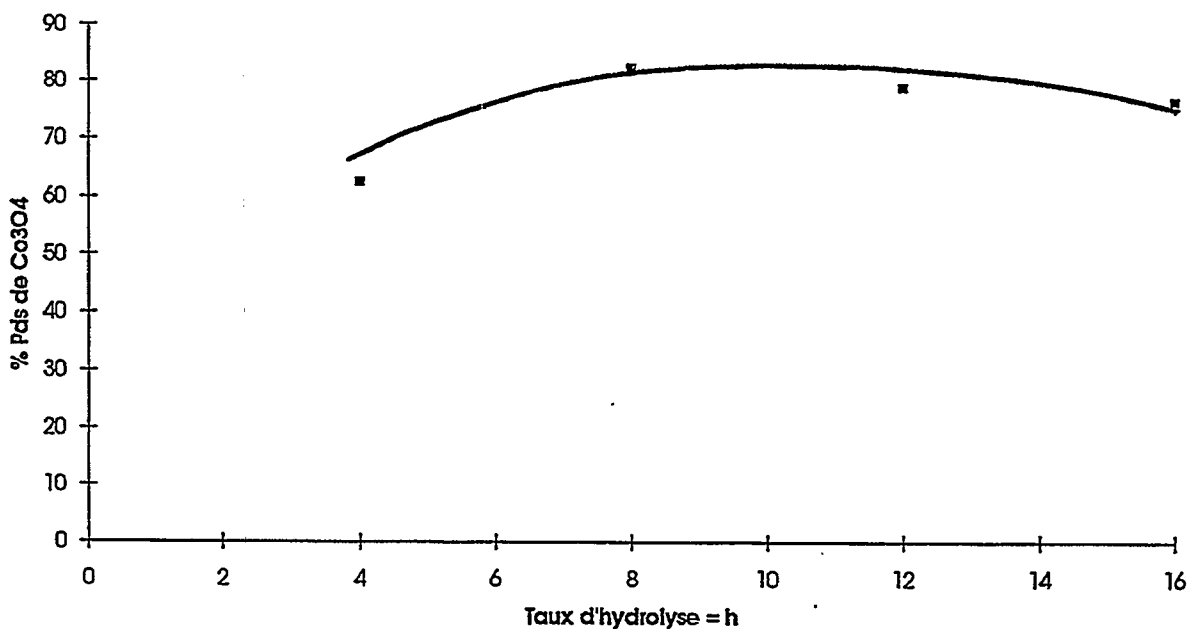


Figure 30 : Variation de la fraction de Co_3O_4 en fonction du taux d'hydrolyse.

La figure 30 montre que la teneur en Co_3O_4 ne dépend pas réellement du taux d'hydrolyse h . Il semble donc que le processus de formation de la phase spinelle ne soit pas lié de façon directe à la proportion de groupements silanols formés lors de la gélification.

* Effet de la teneur en cobalt :

Contrairement au cas précédent, il est clair que la proportion de Co_3O_4 formé dépend de la teneur initiale en nitrate de cobalt (voir tableau 21). Aux faibles teneurs, la quantité de Co_3O_4 formée est très faible et la majorité du cobalt se trouve sous la forme Co^{2+} , dont nous calculons la proportion à partir du pourcentage de Co_3O_4 déterminé par TPR :

$$\% \text{Co}^{2+} \text{ pds absolu} = \% \text{ pds de cobalt} * (100 - \% \text{ pds de } \text{Co}_3\text{O}_4) / 100$$

Catalyseur	G0T1	G01T1	G1T1	G2T1	G3T1	G4T1	G5T1	G6T1
% Co pds	4.8	9.7	14.14	19.65	24.4	29.36	34.0	41.3
% Co ₃ O ₄	5.0	17.6	53.2	71.6	82.4	85.6	94.9	85.7
% Co ²⁺ pds	4.6	8.0	6.6	5.6	4.3	4.2	1.7	5.9

Tableau 21 : Teneur en Co₃O₄ et fraction absolue de silicate de cobalt en fonction de la teneur massique en Co.

Le tableau 21 donne la fraction absolue de silicate formé (Co²⁺) dans les différents catalyseurs. La teneur absolue en silicate dans les solides est comprise entre 2% et 8%, quelque soit la teneur initiale en nitrate de cobalt. Ceci correspond donc respectivement à la capacité minimale et maximale d'échange entre les groupements silanols d'une part et le nitrate de cobalt d'autre part, dans ces conditions de préparation.

* Effet de la nature de l'alcool :

Catalyseur	Alcool	% Co ₃ O ₄
F8T1	éthanol	85.1
F9T1	propanol-1	76.1
F30T1	isopropanol	76
F6T1	butanol-1	23.3
F31T1	tertiobutanol	73.9
F10T1	hexanol-1	41.7

Tableau 22 : Variation de la fraction de Co₃O₄ en fonction de l'alcool utilisé.

Les données du tableau 22 montrent que quelque soit l'alcool utilisé, il y a formation de solides où les deux phases principales de l'oxyde de cobalt existent : Co₃O₄ et Co²⁺.

La fraction de Co₃O₄ diminue avec la longueur de chaîne, surtout avec le butanol-1 et l'hexanol-1. Une explication possible est la formation de paires d'ions dans les solutions d'alcools à longue chaîne hydrocarbonnée [138]. Ces paires d'ions forment des petits ensembles solvatés par l'alcool et

qui sont déposés lors du séchage à la surface du gel, ce qui permet d'aboutir à du cobalt hyperdispersé précurseur important dans la formation de silicate de cobalt.

* Effet de la quantité de solvant :

Catalyseur	S = EtOH/TEOS	% Co ₃ O ₄
FX1T1	0	79.3
F11T1	3	85.8
FX2T1	6	84.3

Tableau 23 : Variation de la fraction de Co₃O₄ en fonction de la quantité de solvant.

La quantité de solvant ne semble pas intervenir de façon importante dans le processus de formation de la phase spinelle Co₃O₄ (voir tableau 23).

* Effet de la teneur en catalyseur acide :

Catalyseur	A = HNO ₃ /TEOS	% Co ₃ O ₄
GA1T1	0.3	78.1
GA2T1	0.4	88.8
G3T1	0.5	82.4
GA3T1	1	76.1
GA4T1	1.5	76.3

Tableau 24 : Variation de la fraction de Co₃O₄ en fonction de la teneur en catalyseur acide.

Le tableau 24 montre une légère diminution de la fraction de Co₃O₄ en fonction de la teneur en acide, sauf pour l'échantillon GA1T1. En augmentant la teneur en acide, il y a accélération du processus de gélification ce qui favorise simultanément la formation de liaisons Si-O-Co, donc de silicate de cobalt.

* Effet d'additifs :

Catalyseur	Additif	% Co_3O_4
F8T1	-	85.1
F5T1	formamide	58.6
F5T3	formamide	44.6
F4T1	urée	84.8

Tableau 25 : Variation de la fraction de Co_3O_4 en fonction de l'additif utilisé.

L'effet des additifs est complexe (voir tableau 25). En effet, l'ajout de formamide permet de former les deux phases oxyde du cobalt en proportions sensiblement équivalentes alors que l'urée conduit à un catalyseur qui contient une fraction de Co_3O_4 voisine d'un système sans additif. Le formamide joue donc un rôle chimique en plus de son caractère porogène (voir chapitre IV.2.1.1.). Ceci peut s'expliquer par la présence d'ammoniaque dans le milieu lors du processus de gélification. Cet ammoniaque provient de l'hydrolyse acide de l'amide et peut conduire à la formation de complexes ammoniacaux du cobalt. Or le travail en milieu ammoniacal favorise la formation de silicate [139].

Etude de spectroscopie infra-rouge sur des systèmes oxydes de cobalt sur silice

* Principe :

Les propriétés de surface de six échantillons Co/SiO_2 ont été analysées par spectroscopie infra-rouge, après évacuation à 350°C . Le réservoir de la cellule basse température est rempli d'azote liquide.

L'objectif de cette étude est de quantifier la fraction de cobalt sous forme Co_3O_4 .

* Résultats :

Deux bandes à 671 cm^{-1} et 584 cm^{-1} apparaissent après évacuation. D'après la littérature, ces bandes sont caractéristiques de la présence de Co_3O_4 [148]. Les résultats obtenus sont exposés à la figure 31.

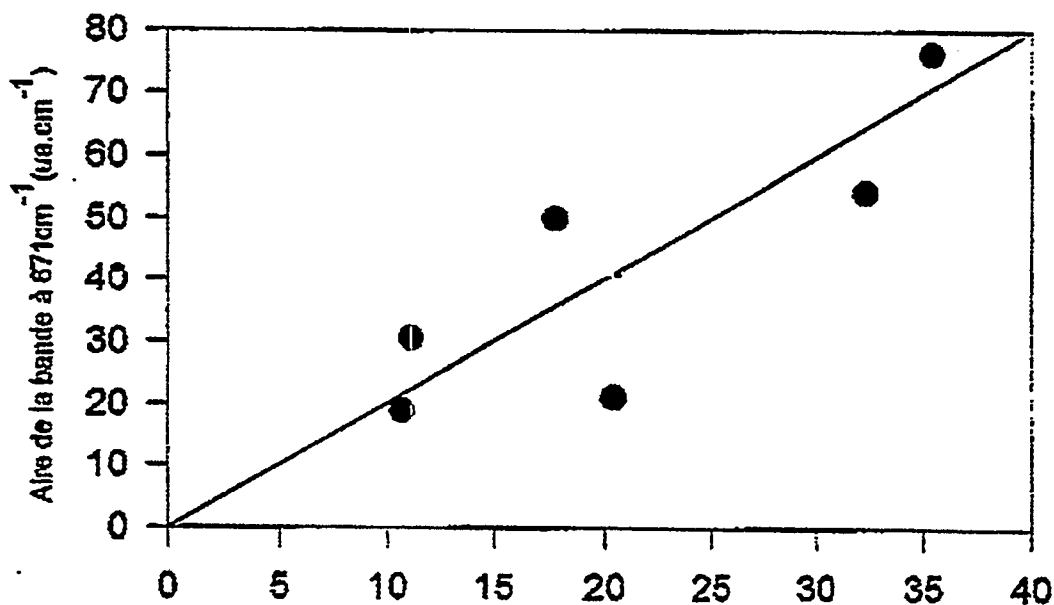


Figure 31 : Relation entre l'aire de la bande à 671 cm^{-1} et la fraction absolue de Co_3O_4 déterminée par TPR.

Il faut noter la proportionnalité entre la fraction absolue de Co_3O_4 déterminée par TPR (surface du 1^{er} pic) et l'aire de la bande de chimisorption du CO à 671 cm^{-1} . Ce type d'étude infra-rouge, relativement simple, permet donc de quantifier la fraction de cobalt sous forme spinelle Co_3O_4 dans les échantillons oxydes Co/SiO_2 . Nous verrons dans l'étude couplée qui va suivre qu'il est possible de quantifier la fraction de Co_3O_4 par TPR, magnétisme et XANES.

Etude couplée TPR - MAGNETISME - XANES

La quantification de la phase silicate a également été réalisée en effectuant des corrélations entre trois techniques : TPR - MAGNETISME - XANES.

L'objectif est de corréliser la fraction de Co_3O_4 calculée en XANES à celle obtenue en TPR en se basant sur la surface du 1^{er} pic. Ce pic correspond en effet à la réduction de Co_3O_4 en CoO .

Principe du Magnétisme :

Le catalyseur est réduit sous hydrogène pur avec une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$ et un palier de 10 heures à 500°C . Une mesure de l'aimantation du cobalt métallique à 25°C est alors effectuée. Puis, un dégazage jusqu'à 400°C est réalisé pendant une heure suivi à nouveau d'une mesure de l'aimantation du cobalt. L'objectif est de mesurer la quantité de cobalt à l'état métallique et de vérifier que celle-ci est bien proportionnelle à la fraction de Co_3O_4 initiale dans le catalyseur.

Réductibilité des systèmes

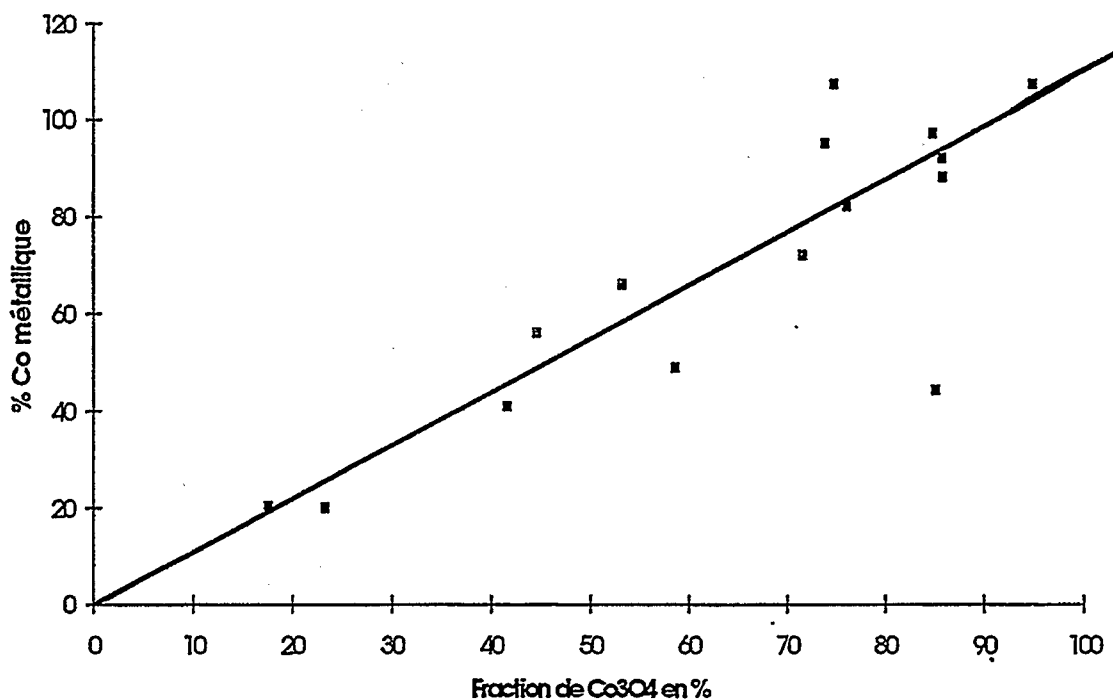


Figure 32 : Variation de la réductibilité avec la fraction de Co_3O_4 .

La figure 32 montre une corrélation nette entre la teneur en cobalt réductible déterminée par magnétisme et la fraction de Co_3O_4 présente dans le solide déterminée par TPR. Ceci est cohérent avec l'hypothèse que seul le cobalt sous la forme spinelle Co_3O_4 est réductible sous hydrogène pur à 500°C .

Principe du XANES :

Le XANES est la région qui contient le pré-seuil, le seuil et la plage énergétique comprise entre le seuil et le phénomène EXAFS (40 eV après le seuil). L'étude XANES peut donner des informations sur la configuration électronique et la symétrie du site dans lequel se trouve l'atome absorbteur. Le pré-pic est d'autant plus intense que le nombre de configuration électronique possible (couche 3d) est grand (cas de Ti^{IV} , $3d^0$). Il faut également que les transitions soient autorisées (cas des systèmes non centrosymétriques : coordination tétraédrique, par exemple).

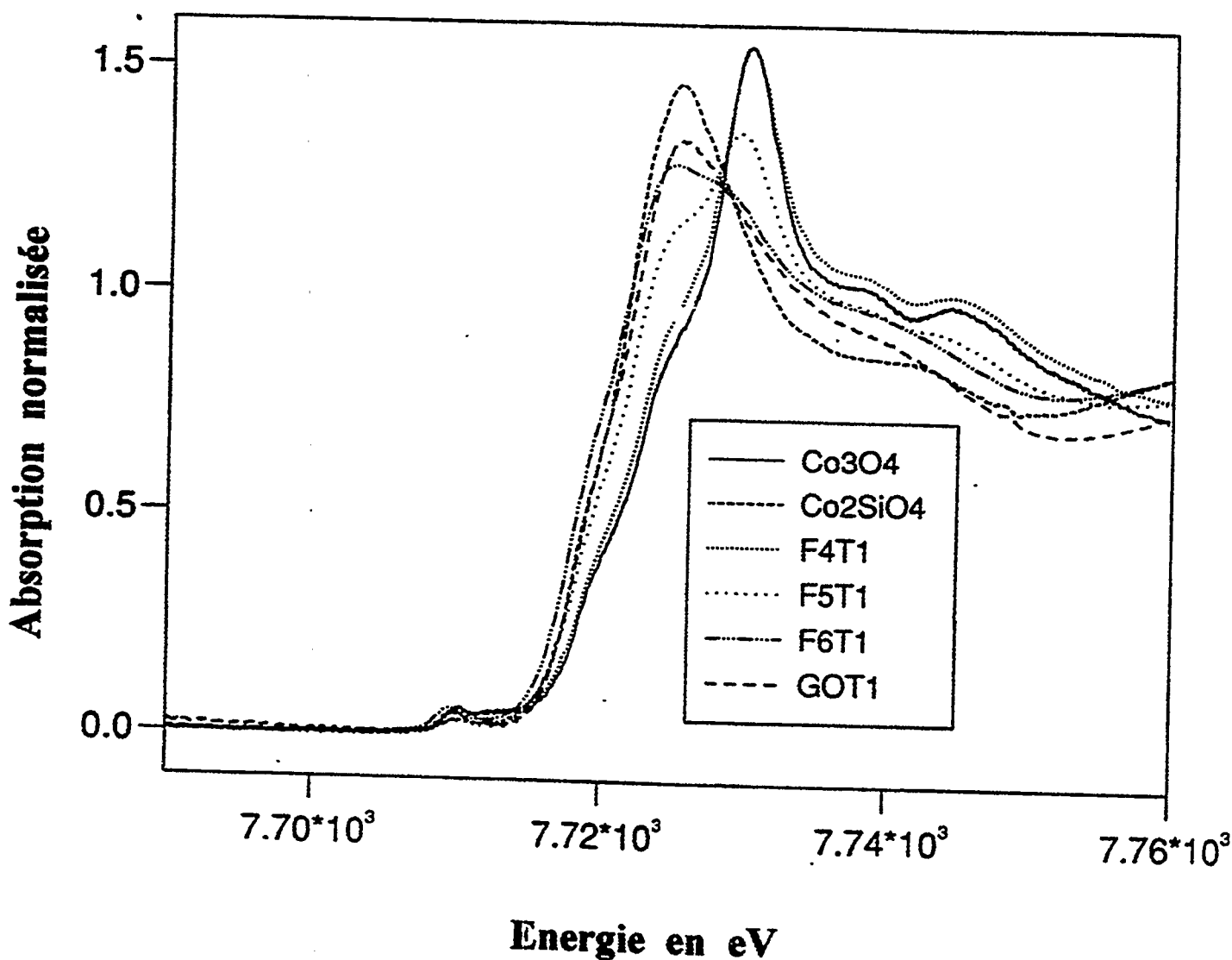


Figure 33 : Spectres XANES de différents systèmes à base de cobalt.

Plusieurs solides ayant des teneurs variables en Co_3O_4 ont été caractérisés par cette technique :

Les références : Co_3O_4 - Co_2SiO_4 (F6T1 calciné à 1400°C)

Les catalyseurs : F4T1, F9T1, F5T1, F6T1, G0T1

La figure 33 montre l'absorption normalisée en fonction de l'énergie. Le passage d'une phase Co_3O_4 pure (référence) à une phase de type silicate de cobalt pur (référence, Co^{2+} en coordination octaédrique : structure de type olivine en DRX) est très net. Les spectres des solides choisis sont compris entre les deux références.

Le seuil énergétique d'absorption pour le silicate de cobalt (Co^{2+}) est situé à 5 eV en dessous de celui de Co_3O_4 (rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 2$, en théorie pour un spinelle direct) car il est plus facile d'extraire un électron d'un atome faiblement ionisé. Les solides synthétisés contiennent donc une phase Co_3O_4 cristallisée (DRX) et une autre phase amorphe en DRX qui contient du Co^{2+} .

La quantification de ces deux phases par XANES est possible et donne de bons résultats. En considérant que l'absorption pour un solide donné est le résultat d'une combinaison linéaire des absorptions pour les deux références Co_3O_4 et Co_2SiO_4 , le tableau 26 ci-dessous résume les résultats obtenus :

	Co_3O_4	F4T1	F9T1	F5T1	F6T1	G0T1	Co_2SiO_4
% Co_3O_4 TPR	100	89	76	59	23	5	0
% Co_3O_4 XANES	référence	95	82	54	24	16	référence
% Co^0 Magnétisme	-	97	82	49	20	-	-

Tableau 26 : Corrélations entre TPR, XANES et magnétisme.

La comparaison des résultats de TPR et de Magnétisme permet d'observer une corrélation entre la fraction de Co_3O_4 et la quantité de cobalt métallique. Ceci implique, qu'aux erreurs expérimentales prêt, seule la fraction de cobalt sous la forme de Co_3O_4 est réductible à 500°C . La phase Co^{2+} hyperdispersée n'est pas réductible à cette température.

La quantification par spectroscopie XANES est cohérente avec les valeurs calculées en TPR et les expériences de magnétisme effectuées sur le cobalt réduit. La conclusion de cette étude est qu'il existe 2 phases dans les catalyseurs étudiés : Co_3O_4 et Co^{2+} en interaction forte avec le support.

La détermination de l'environnement du cobalt a été effectuée à l'aide d'une étude UV visible et proche IR sur G0T1 (solide contenant 95% de Co^{2+} sous la forme de petites particules de 3 nm visibles par TEM), F6T1 calciné à 1400°C (silicate cristallisé supporté sur silice) et un silicate cristallisé Co_2SiO_4 , préparé par réaction à l'état solide entre du nitrate de cobalt et de la silice, et dont la structure est isomorphe à l'olivine (Mg_2SiO_4). Les résultats sont présentés à la figure 34.

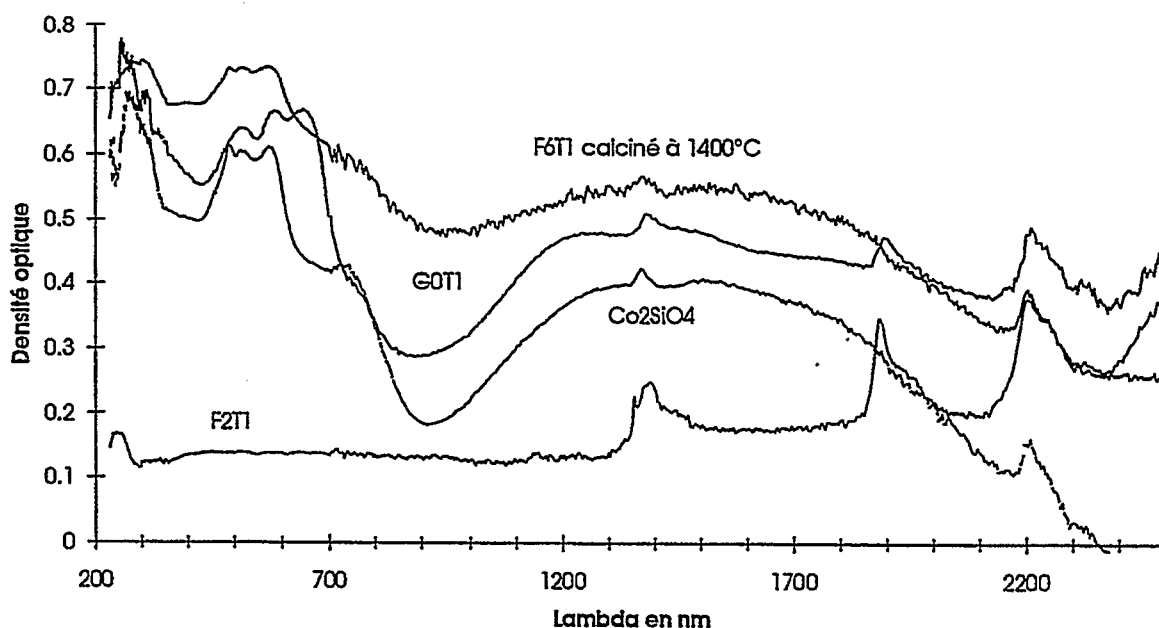
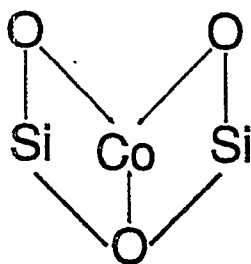


Figure 34 : Spectres UV visible et proche IR de divers catalyseurs.

Le spectre du Co^{2+} présent dans G0T1 présente un triplet (516 - 588 - 645 nm) que Legendre [140] a assigné à du cobalt tricoordiné avec la silice et que nous pouvons représenter sous la forme :



III.2.1.3] Taille et distribution des cristallites de cobalt oxydé et réduit :

* Effet du taux d'hydrolyse :

L'influence du taux d'hydrolyse sur la taille des cristallites de Co_3O_4 déterminée par DRX, et le pourcentage de gros cristallites de Co_3O_4 déterminé par TPR (étude corrélative TPR-DRX-TEM, partie III.2.1.3), a été étudiée. Les figures 35 et 36 présentent les tendances obtenues.

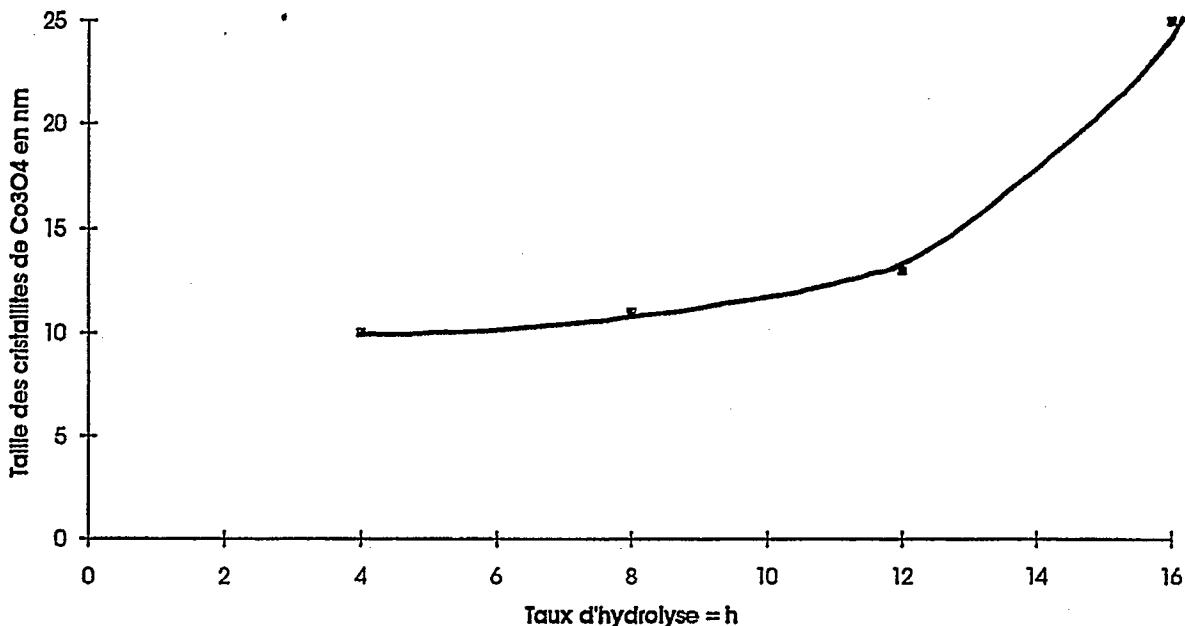


Figure 35 : Variation de la taille des cristallites en fonction du taux d'hydrolyse.

Le pic N°1 issu des TPR correspondant à la réduction de Co_3O_4 en CoO et le pic N°2 étant attribué à la réduction des grosses particules de CoO en cobalt métallique (taille > 30 nm), il est possible d'accéder à la fraction de gros cristallites de CoO dans l'échantillon. Il faut noter que la quantité de gros cristallites de CoO reflète directement le caractère bimodal de la répartition en taille des cristallites de Co_3O_4 car CoO est une phase transitoire qui apparaît lors de la réduction de Co_3O_4 par l'hydrogène en TPR. La relation entre les deux phases est la suivante :

$$\% \text{ pds } \text{Co}_3\text{O}_4 (\phi > 30 \text{ nm}) \text{ dans l'échantillon calciné} \approx \% \text{ pds } \text{CoO} (\phi > 30 \text{ nm}) \text{ observé par TPR}$$

La TPR permet alors de déterminer la proportion de cristallites de diamètre ϕ supérieur à 30 nm :

$$\% \text{ Co}_3\text{O}_4 (\phi > 30 \text{ nm}) = 100 * \text{surface pic N}^\circ 2 / (3 * \text{surface pic N}^\circ 1)$$

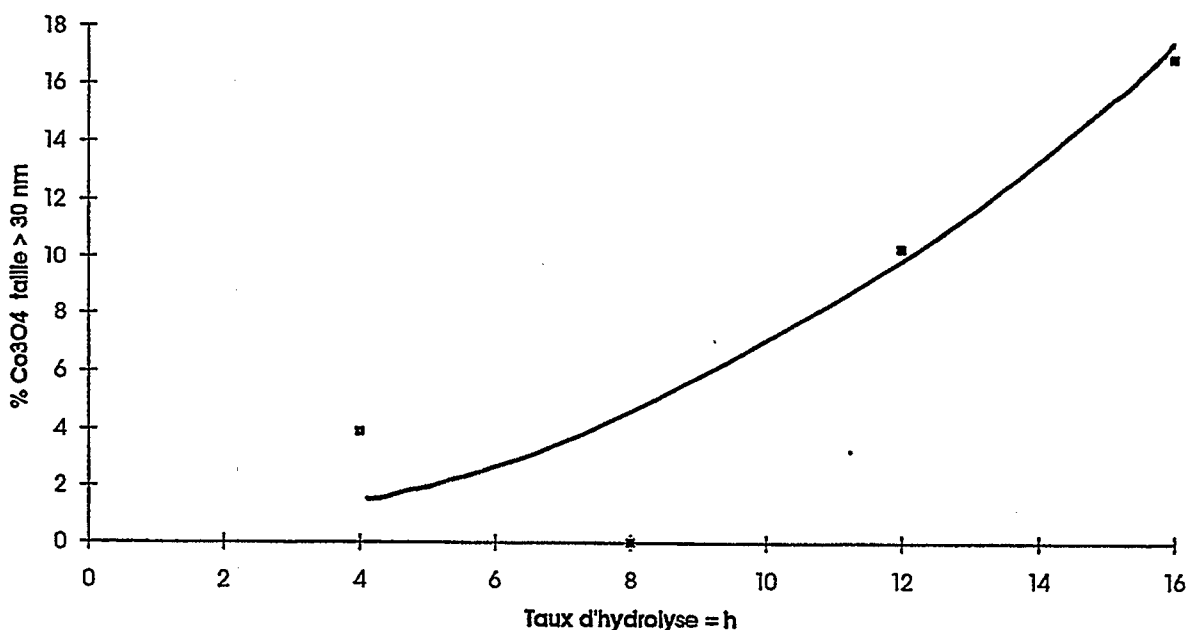


Figure 36 : Pourcentage de cristallites de Co_3O_4 ($\phi > 30$ nm) en fonction du taux d'hydrolyse.

Les figures 35 et 36 indiquent que la taille des cristallites ainsi que la fraction de gros cristallites augmentent avec le taux d'hydrolyse. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique (voir partie IV.2.1.1). Une explication possible de ces résultats contradictoires est que plus les grains de silice sont petits, plus la proportion de cobalt exclu de la matrice augmente, d'où une augmentation de la taille moyenne des cristallites et de leur caractère bimodal.

* Effet de la teneur en cobalt :

L'influence de la teneur en cobalt sur la taille des cristallites de Co_3O_4 et sur le caractère bimodal de la répartition en taille des cristallites a été étudiée.

Les figures 37 et 38 permettent d'observer que la taille des cristallites de cobalt ainsi que la fraction de gros cristallites sont directement liées à la teneur en nitrate de cobalt dans le gel polymérique. Toutefois, en dessous de 25% pds de cobalt, la taille des cristallites varie peu.

Il apparaît fort logiquement que plus la taille des cristallites de cobalt est grande, plus la fraction de gros cristallites exclus de la matrice est importante. Plus précisément, la figure 38 montre que la

proportion de cristallites dont le diamètre est supérieur à 30 nm s'accroît régulièrement avec la taille moyenne des cristallites.

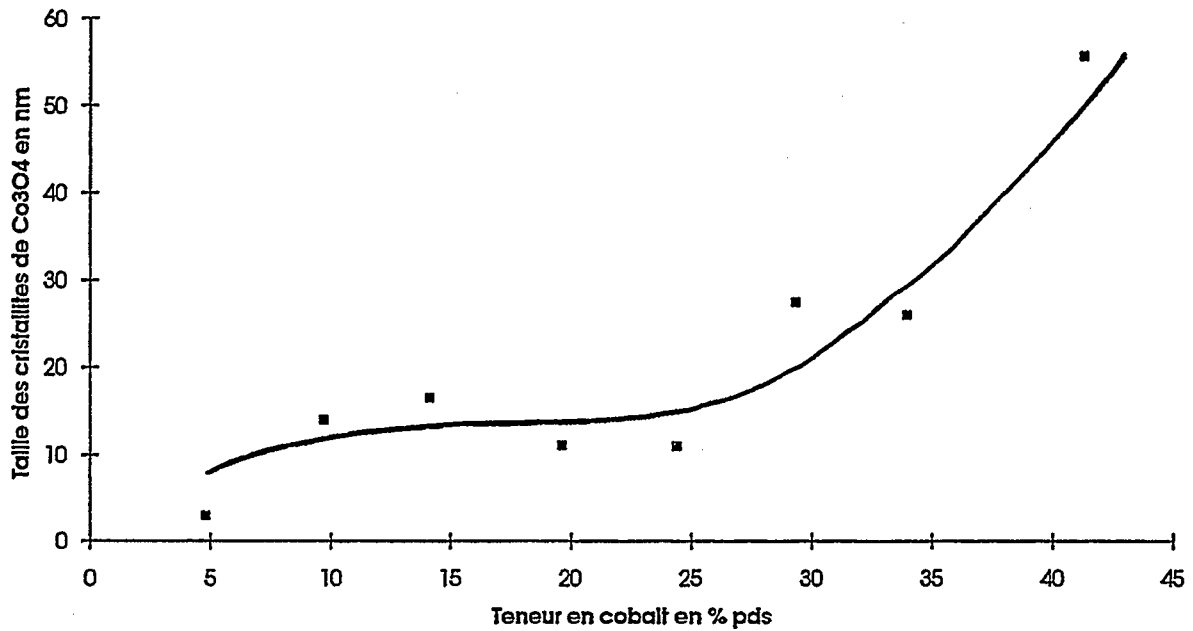


Figure 37 : Variation de la taille des cristallites en fonction de la teneur en cobalt.

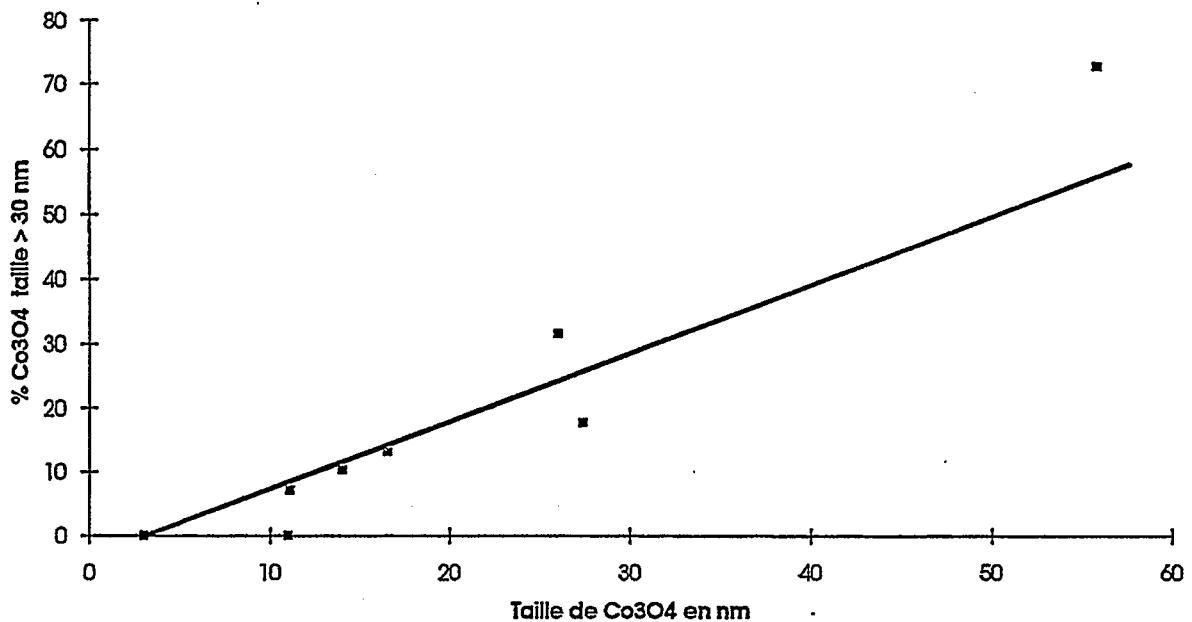


Figure 38 : Pourcentage de cristallites ($\phi > 30$ nm) en fonction de la taille moyenne de Co₃O₄.

* Effet de la nature de l'alcool :

Catalyseur	Alcool	Diamètre Co_3O_4 en nm	% Co_3O_4 $\phi > 30$ nm
F8T1	éthanol	14	11.5
F9T1	propanol-1	10	16.7
F30T1	isopropanol	12	4.1
F6T1*	butanol-1*	70	100
F31T1	tertiobutanol	10.5	3.95
F10T1*	hexanol-1*	15	0

Tableau 27 : Taille des cristallites et bimodalité en fonction de l'alcool utilisé.

Il n'existe pas de corrélation notable dans le cas présent (voir tableau 27). Il faut noter le comportement singulier du butanol-1 et de l'hexanol-1 puisque dans le premier cas, il y a formation d'une phase constituée uniquement de gros cristallites (70 nm) alors que dans le deuxième cas, il y a formation exclusive de cristallites petits et moyens (taille ≤ 15 nm).

* Effet de la quantité de solvant :

Catalyseur	S= EtOH/TEOS	Diamètre Co_3O_4 en nm	% Co_3O_4 $\phi > 30$ nm
FX1T1	0	11	16.6
F11T1	3	16	14.3
FX2T1	6	10	10.5

Tableau 28 : Taille des cristallites et bimodalité en fonction de la quantité de solvant.

Il est important de remarquer que la présence de solvant joue un rôle dispersant pour la phase Co_3O_4 puisque la fraction de gros cristallites diminue quand S augmente (voir tableau 28). Ceci peut s'expliquer par la capacité de l'alcool à favoriser la formation de paires d'ions précurseurs d'une phase oxyde de cobalt hyperdispersée (voir partie IV.2.1.2.2, effet de la nature de l'alcool).

* Effet de la teneur en catalyseur acide :

Catalyseur	A = HNO ₃ /TEOS	Diamètre Co ₃ O ₄ en nmO	% Co ₃ O ₄ φ > 30 nm
GA1T1	0.3	11.5	5
GA2T1	0.4	11	0
G3T1	0.5	11	0
GA3T1	1	10.5	4.1
GA4T1	1.5	12.5	9

Tableau 29 : Taille des cristallites et bimodalité en fonction de la teneur en catalyseur acide.

Les relations entre taille des cristallites, fraction de gros cristallites et proportion d'acide A sont complexes et non explicites comme le montre le tableau 29. Les tailles des cristallites de Co₃O₄ obtenues sont très voisines.

* Effet d'additifs :

Catalyseur	Additif	Diamètre de Co ₃ O ₄ en nm	% Co ₃ O ₄ φ > 30 nm
F8T1	-	14	11.5
F5T1	formamide	6	0
F5T3	formamide	9	23.8
F4T1	urée	13.5	14

Tableau 30 : Taille des cristallites et bimodalité en fonction des additifs utilisés.

F8T1 est un catalyseur préparé sans additif et servant de référence pour cette étude. La surface spécifique de cet échantillon est de 331 m²/g. Il faut remarquer ici le rôle dispersant du formamide par rapport à l'urée, pour des surfaces spécifiques voisines (respectivement 513 m²/g pour F5T1 et 552 m²/g pour F4T1, tableau 30).

* Etude corrélative TPR - DRX - TEM :

Une propriété générale des catalyseurs préparés par voie Sol-Gel est le caractère bimodal de la répartition en taille des cristallites. Cette bimodalité s'observe de façon directe par microscopie électronique (TEM, voir figures 41 et 42), ou de façon indirecte par l'analyse des thermogrammes de TPR.

Une corrélation a pu être établie entre la fraction de gros cristallites calculée par TPR et l'analyse au microscope électronique des populations de cristallites. En général, la répartition est la suivante : une première famille de petits cristallites entre 5 et 10 nm et une deuxième famille de gros cristallites entre 30 et 100 nm. Les deux thermogrammes des figures 39 et 40 illustrent deux cas extrêmes.

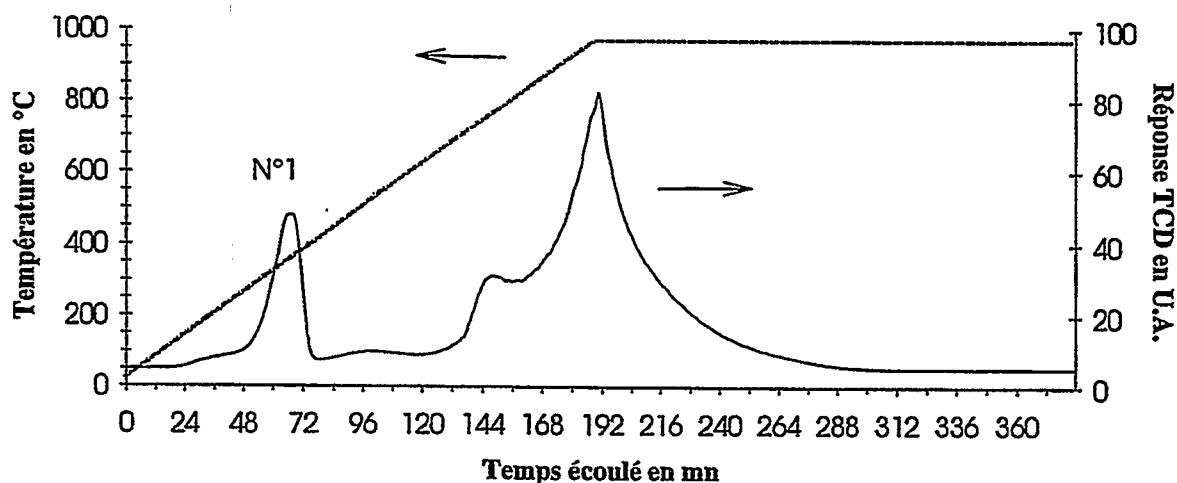


Figure 39 : Thermogramme de F5T1.

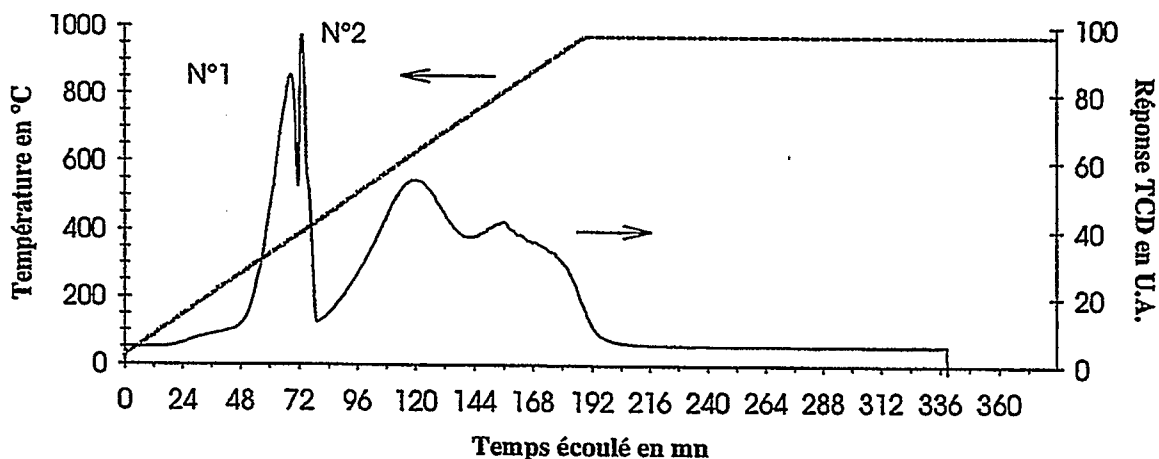


Figure 40 : Thermogramme de F8T1.



Figure 41 : Microscopie électronique sur F8T1 - Présence de petits cristallites dont la taille est inférieure à 10 nm (cliché 941630 - 200.0 KV * 100 K).



Figure 42 : Microscopie électronique sur F8T1 - Présence de gros cristallites dont la taille est supérieure à 100 nm (cliché 941611 - 200.0 KV * 100 K).

Connaissant la gamme de taille des deux populations (Taille 1 et Taille 2) à l'aide du microscope électronique (voir figures 41 et 42) et leur proportion par TPR (cf partie IV.2.1.4), il est possible de comparer la taille moyenne calculée à partir de ces données avec celle déterminée par diffraction des rayons X sur des échantillons réduits et passivés. Les figures et montrent bien la présence des deux populations de cristallites dans le solide F9T1 : une première population de cristallites dont la taille est comprise entre 5 nm et 10 nm, et une deuxième population dont la taille est supérieure à 30 nm.

Les corrélations entre la diffraction des rayons X et la microscopie associée à la TPR sont bonnes sauf pour F9T1 et F4T1 (voir tableau 31). Il est possible que le catalyseur F4T1 ait subi une réoxydation trop violente lors de la passivation. Quand à F9T1, la présence d'îlot de cristallites de cobalt (cf figure 40) peut engendrer une surévaluation de la taille des cristallites par microscopie (Taille 1).

Catalyseur	% Co ₃ O ₄ φ > 30 nm	DRX taille moy. en nm	TEM Taille 1 en nm	TEM Taille 2 en nm	TEM+TPR Taille moy. en nm
F5T1	0	3-4	5	30	5
F5T3	23.8	15-18	7.5	32	13.3
F10T1	0	12	10	10	10
F8T1	11.5	17	8	120	20.8
F9T1	16.7	14	5-10	120	28.4
F4T1	13.9	30-35	6	95	18.4
F4T1-SFT	13.9	14	8	56	14.7
G6T1	72.8	40-50	7	80	60.2

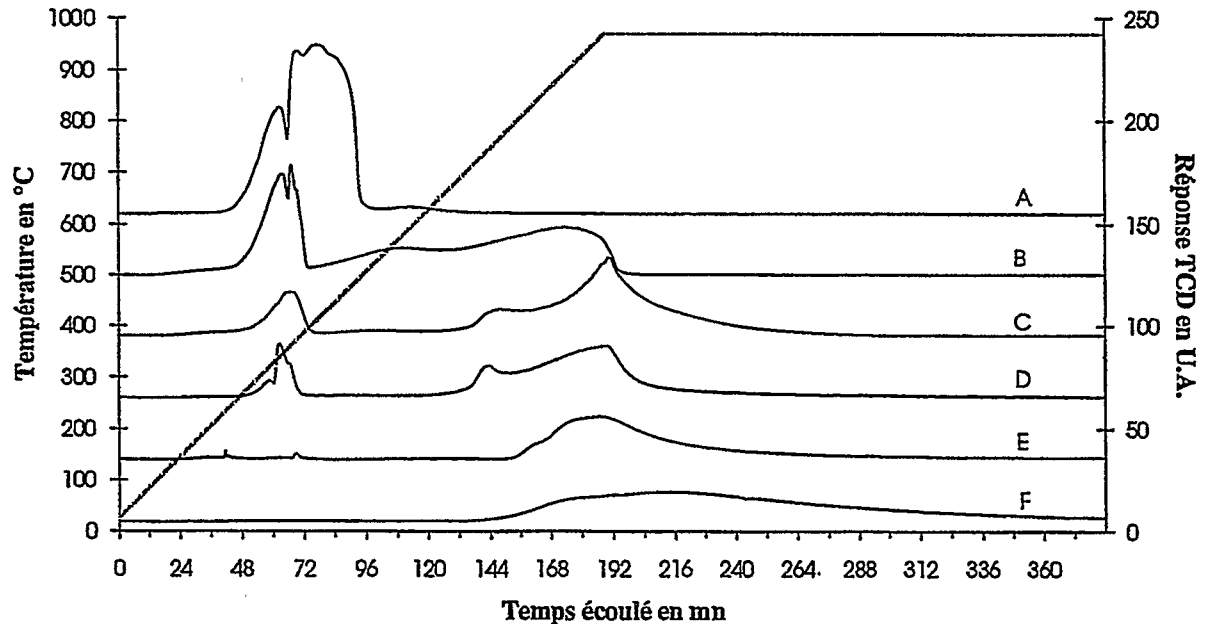
Tableau 31 : Etude corrélative entre DRX, TPR et TEM.

Cette étude confirme donc l'attribution du pic 1 en TPR à la réduction de Co₃O₄ et du pic 2 à la réduction des gros cristallites de CoO (issus de Co₃O₄) en cobalt métallique. Par ailleurs, elle montre que nous disposons d'une palette d'échantillons Co/SiO₂ présentant une répartition bimodale et dont les tailles moyennes de cristallites varient dans un large domaine (3 nm < φ_{Co3O4} < 50 nm).

IV.2.1.4] Etude détaillée de la réductibilité des phases oxydes :

IV.2.1.4.1] Réduction en température programmée (TPR) :

La figure 43 ci-dessous représente les thermogrammes les plus fréquemment rencontrés lors de ce type d'expérience :



Légende :

A = Co_3O_4 mélangé mécaniquement avec de la silice (23.1% Co), puis calciné 3 heures à 600°C.

B = F4T1 (24% Co)

C = F5T1 (24.8% Co)

D = F6T1 (23.5% Co)

E = G0T1 (4.8% Co)

F = Co_2SiO_4 (23.5% Co, F6T1 calciné à 1400°C)

Figure 43 : Comparaison de différents thermogrammes types obtenus par TPR.

Il faut noter le passage d'une phase Co_3O_4 pour l'échantillon A à une phase silicate de cobalt pour l'échantillon F. Celui-ci s'accompagne d'un déplacement des pics TPR vers les hautes températures en raison d'une plus forte interaction entre le cobalt et la silice.

IV.2.1.4.2] Réduction in situ suivie par diffraction des rayons X :

L'objectif de cette étude est de réduire des catalyseurs sous hydrogène et de collecter des diffractogrammes à différentes températures afin de suivre l'évolution de la phase oxyde de cobalt initiale. La réduction de Co_3O_4 se fait en deux étapes, avec passage par une phase intermédiaire CoO . Plusieurs expériences ont été menées afin de déterminer les propriétés des phases oxydes de cobalt en présence d'un gaz réducteur (H_2).

Blocage de la réduction sous atmosphère d'hydrogène dilué :

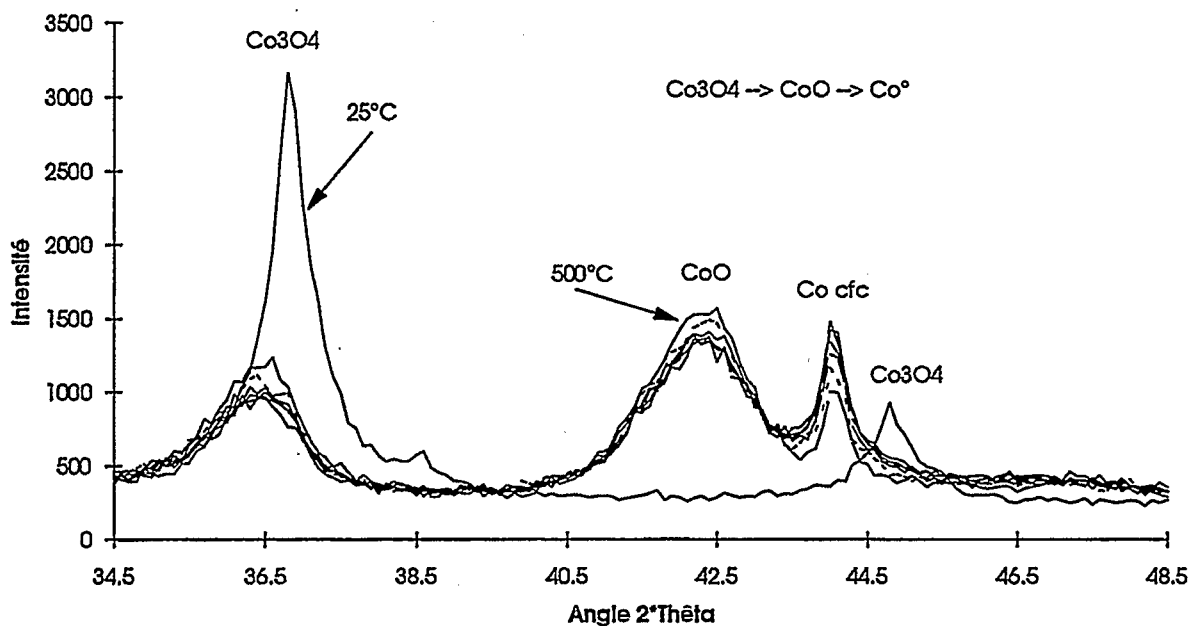


Figure 44 : Diffractogrammes de l'échantillon F4T1.

Les conditions de réduction in situ sont les suivantes :

- Montée en température de 25°C à 500°C, avec une pente de 5°C/min.
- Débit de l'hydrogène dilué dans l'azote à 5% = 30cc/min
- Durée du palier à 500°C : 6 heures.

La réaction est bloquée au bout d'un certain temps puisque la quantité de Co cfc n'augmente plus et que du CoO persiste (voir figure 44).

Puis, passage sous N_2 pur pendant 16 heures à $500^\circ C$, afin de voir s'il y a une réaction à l'état solide entre CoO et la silice (figure 45) :

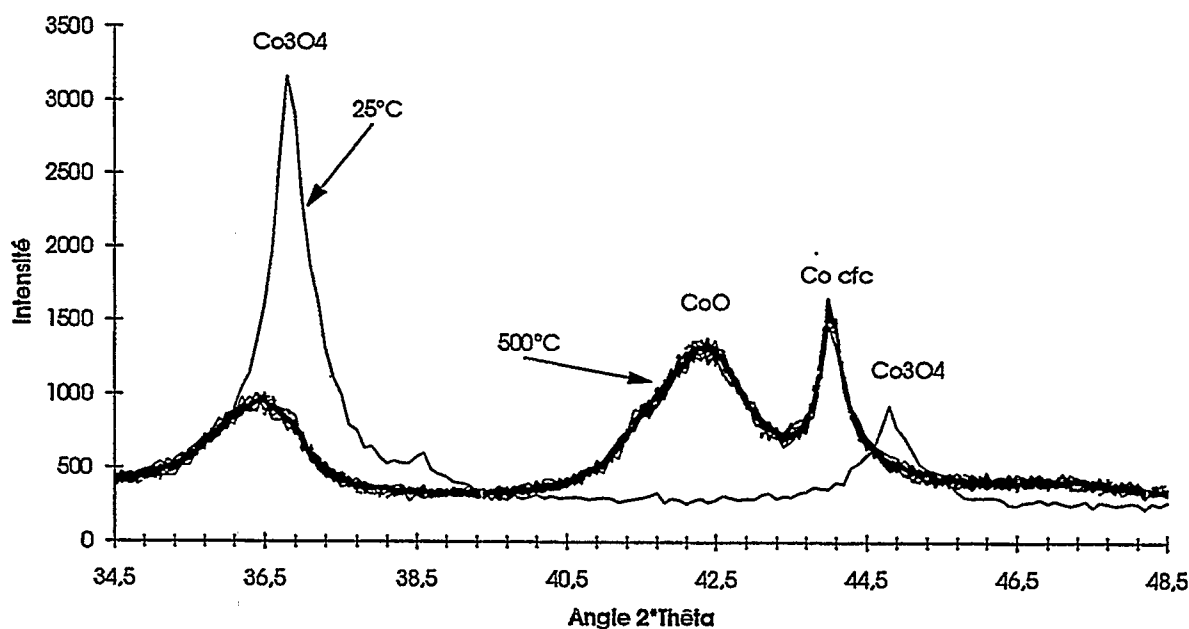


Figure 45 : Diffractogrammes de l'échantillon F4T1.

La quantité de CoO ne diminue pas à $500^\circ C$, sous azote pur, il n'y a donc pas de réaction à l'état solide entre CoO et la silice à cette température.

Néanmoins, il faut vérifier qu'il n'y a pas également de réaction pendant la montée en température de $330^\circ C$ à $500^\circ C$ sous azote pur. Pour ce faire, nous avons opéré dans les conditions in situ suivantes :

- Montée en température de $25^\circ C$ à $330^\circ C$, avec une pente de $2.5^\circ C/min$, sous atmosphère d'hydrogène dilué à 5%.
- Puis passage sous N_2 pur et montée jusqu'à $500^\circ C$, avec la même pente.

Dans ce cas également, il n'y a pas de réaction à l'état solide entre CoO et la silice comme le montre la figure 46. La réaction entre CoO et la silice n'a donc pas lieu pendant la phase d'activation (réduction) des catalyseurs.

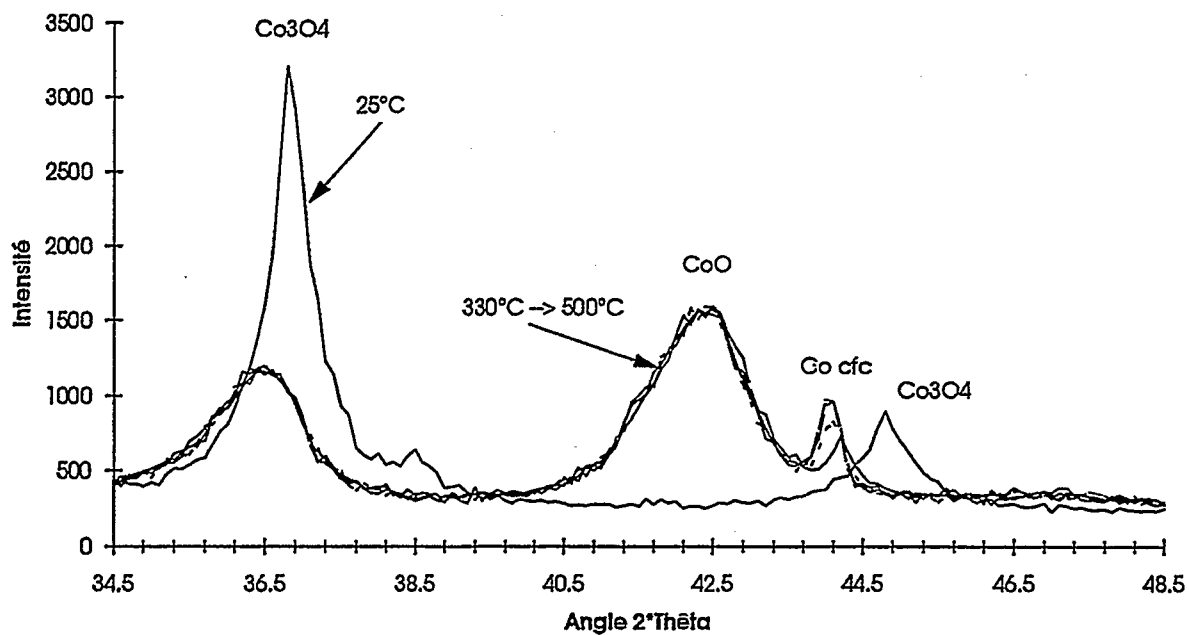


Figure 46 : Diffractogrammes de l'échantillon F4T1.

Par contre, le passage à 500°C d'une atmosphère d'hydrogène dilué à de l'hydrogène pur permet d'achever la réduction de CoO en cobalt cfc comme le montrent les diffractogrammes de la figure 47.

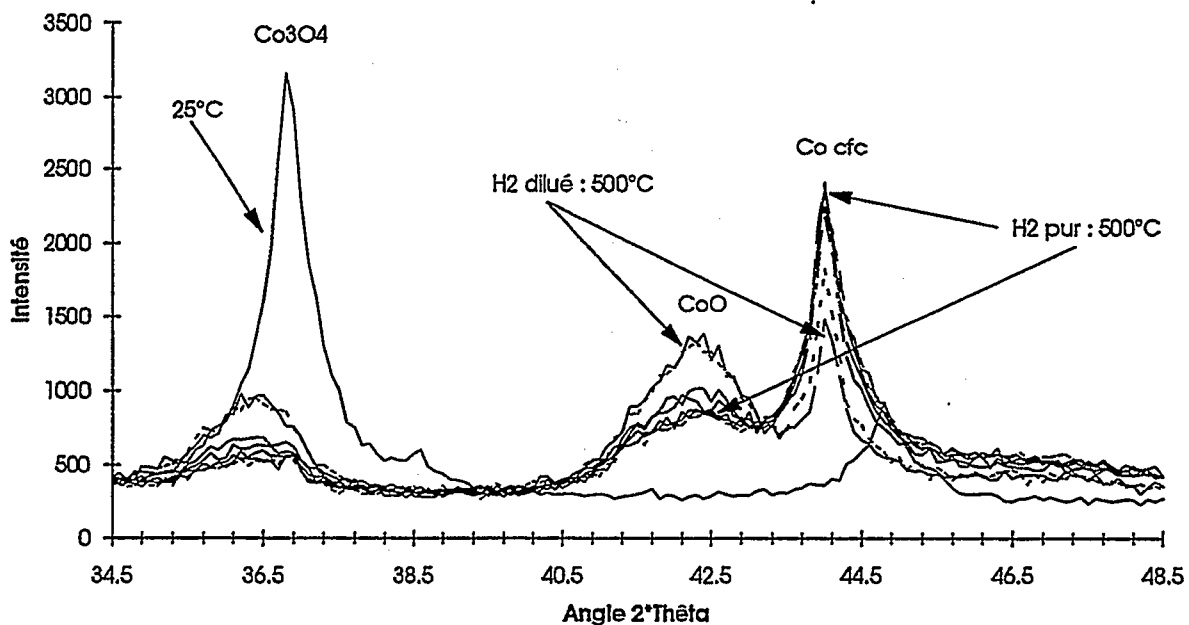


Figure 47 : Diffractogrammes de l'échantillon F4T1.

IV.2.1.5] Phénomène d'encapsulation :

Le phénomène d'encapsulation des particules de cobalt a été étudié par thermodésorption d'hydrogène et par spectrométrie de diffusion d'ions lents (ISS).

IV.2.1.5.1] Thermodésorption d'hydrogène :

La chimisorption-thermodésorption d'hydrogène est effectuée sur un appareil de type λ -SORB[®]. La chimisorption s'effectue de 500°C à -80°C, sous H₂ pur. Puis, une thermodésorption de l'hydrogène est effectuée par une montée en température de l'ordre de 20-30°C/mn de -80°C jusqu'à 480°C (palier).

F4T1	TPR 3 heures 500°C	TPR 20 heures 500°C	TPR 12 heures 500°C + 8 heures 500°C H ₂ pur
% Co ^o métallique	22.7	49.0	89.3
H / Co ^o métallique	0.067	0.051	0.040

Tableau 32 : Teneur en cobalt métallique et rapport H/Co^o pour différentes réductions.

La TPR est effectuée avec de l'hydrogène dilué à 5% dans de l'argon. La montée en température est de 5°C/mn et le palier est de 500°C. Le tableau 32 montre que la quantité d'hydrogène thermodésorbée par atome de cobalt diminue alors que la quantité de cobalt métallique augmente. Ce résultat a été confirmé sur une série de catalyseurs et les résultats sont exposés à la figure 48.

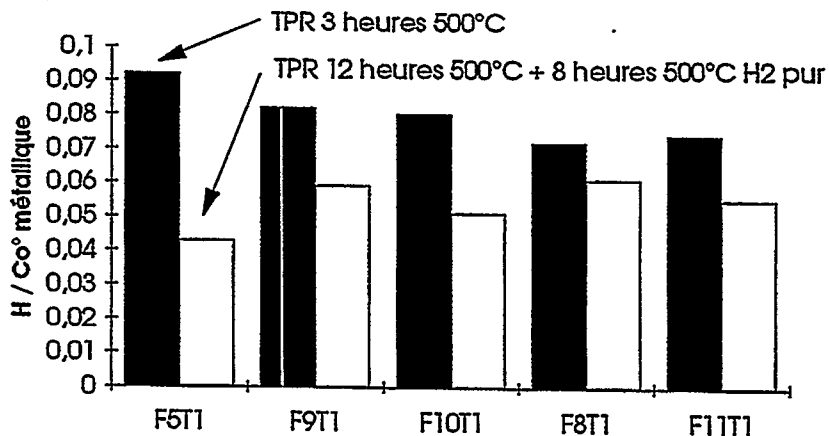


Figure 48 : Variation du rapport H/Co^o en fonction des conditions de réduction.

D'une façon générale, les catalyseurs ne subissent pas de frittage lors d'une réduction plus poussée (sous hydrogène pur + test en synthèse F-T). Le tableau 33 résume les tailles observées selon le protocole de réduction utilisé.

Catalyseur	F5T1	F9T1	F10T1	F8T1	F11T1	F13T5	G6T1	G4T1
Taille Co° A	-	24	10	13.5	24.8	17.7	28	16
Taille Co° B	-	6.5	10	9.5	27	7.5	25	17.3

Taille Co° A : réduction sous hydrogène dilué à 5% dans l'azote pendant 3 heures à 500°C.

Taille Co° B : réduction sous hydrogène dilué à 5% dans l'azote pendant 12 heures à 500°C,

puis réduction sous hydrogène pur à 500°C pendant 8 heures (catalyseurs testés en synthèse F-T)

Tableau 33 : Taille des cristallites de cobalt avant et après test en synthèse Fischer-Tropsch.

Sachant qu'il n'y a pas de frittage de la phase métallique et que les grosses particules de CoO se réduisent théoriquement en Co métallique avant les petites, une augmentation du rapport H/Co° aurait dû être observée. Ceci implique que les petites particules réduites en dernier sont encapsulées à l'intérieur de la silice et présentent une accessibilité partielle de la surface à l'hydrogène.

Il est important de noter que la taille des cristallites de cobalt joue un rôle déterminant dans le phénomène d'encapsulation comme le montre la figure 49. Les systèmes les plus encapsulés sont ceux qui contiennent des petits cristallites.

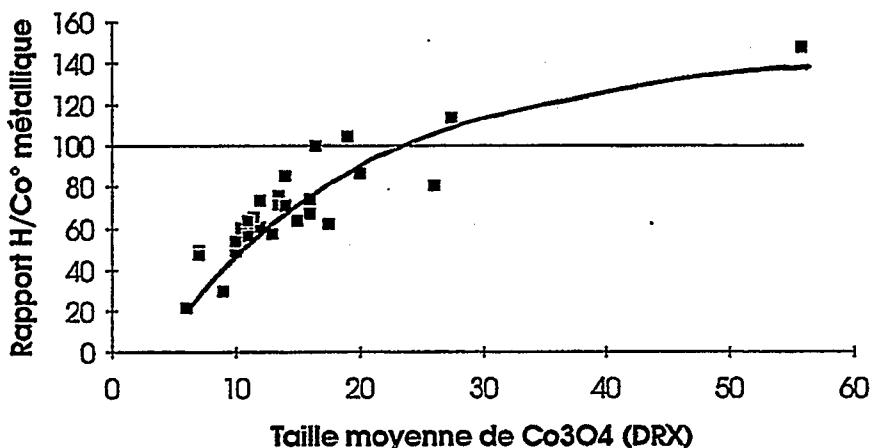


Figure 49 : Phénomène d'encapsulation en fonction de la taille des cristallites de cobalt.

Il faut noter que ce phénomène d'encapsulation a été également observé dans le cas d'un système Ru/SiO₂ par Van Santen et coll. [143].

IV.2.1.5.2] Spectrométrie de diffusion d'ions lents :

Principe :

Cette technique d'analyse a été abondamment étudiée par Brongersma et coll. [141,142]. Le schéma ci-dessous résume le principe de base de la spectrométrie de diffusion d'ions lents (ISS) :

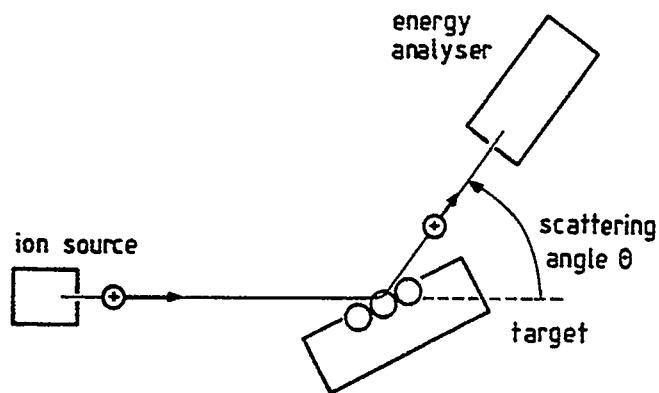


Schéma : Principe et mise en oeuvre de la technique ISS.

Avec cette technique d'analyse, l'information sur la surface des catalyseurs est obtenue à partir de la distribution énergétique des ions qui sont réfléchis par les atomes de surface. La source d'ions est constituée par un gaz rare. L'aspect quantitatif de la technique peut être résumé par cette équation :

$$I = I_0 * (1-p) * \sigma * \theta * N$$

Avec,

I_0 : courant d'ions incidents

σ : section efficace de diffusion à l'angle θ

θ : angle de diffusion

p : probabilité de neutralisation de l'ion par l'atome rencontré

N : nombre d'atomes sur le premier plan atomique

En général, σ et p sont mal connus. Des standards sont donc utilisés avec une incertitude relative de l'ordre de 20%. Parmi les problèmes d'interprétations qu'il est possible de rencontrer, citons :

- La probabilité de neutralisation de l'ion dépend de l'état électronique de l'atome diffusant.
- La neutralisation de l'ion dépend de l'état électronique de l'atome diffusant.
- Certains atomes peuvent être masqués par chimisorption sélective.
- Les effet d'ombrages car la surface est non plane.

Résultats :

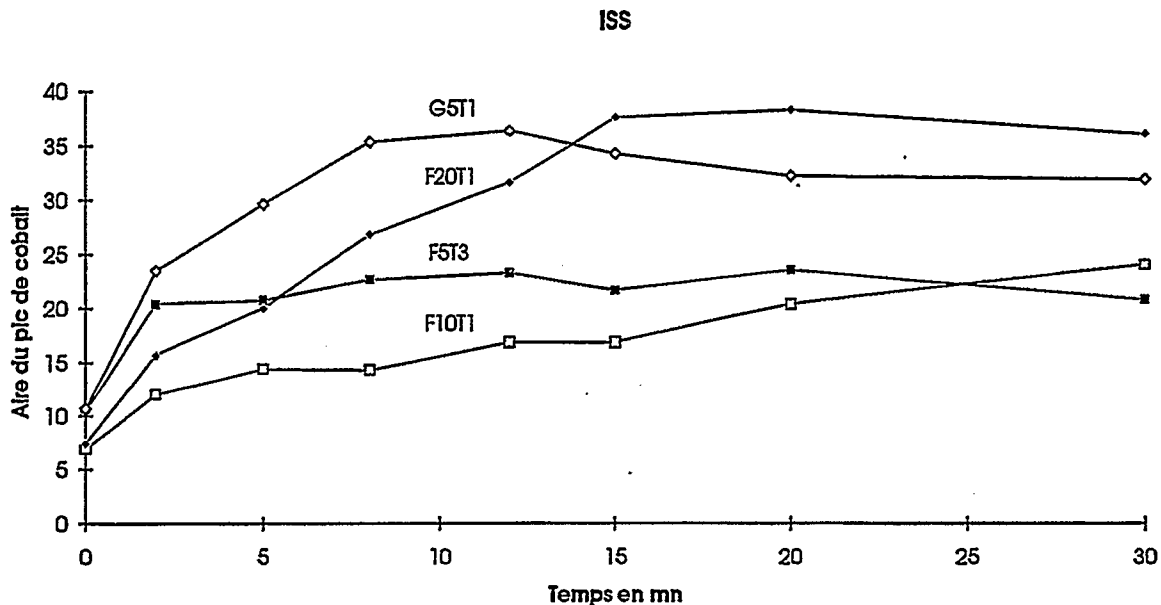


Figure 50 : Aire du pic de cobalt en fonction de la durée de décapage.

La figure 50 montre une augmentation de l'aire du pic de cobalt en fonction du temps de décapage (décapage lié au bombardement ionique) et l'existence de deux familles distinctes de catalyseurs :

- G5T1 et F20T1 : pour lesquels le décapage de la surface est relativement facile.
- F5T3 et F10T1 : pour lesquels le décapage de la surface est plus difficile.

De plus, la première partie des 4 courbes présentées ($t=0-2$ mn) correspond à un décapage très facile de la surface attribuable à des impuretés présentes sur la surface des catalyseurs.

Catalyseur	% Co F-X	Taille des cristallites DRX en nm	Taux d'encapsulation * en % par χ -SORB®
F5T3	24.78	7	70.4
F10T1	25.65	12	36.5
F20T1	23.35	16	14
G5T1	34.0	21	19.4

Tableau 34 : Données physico-chimiques concernant les catalyseurs passés en ISS.

* : Définition du taux d'encapsulation : le taux d'encapsulation est calculé à partir des résultats de thermodésorption d'hydrogène. En effet, en assumant une géométrie sphérique pour les cristallites de cobalt, avec une structure cfc ayant une densité de site atomique de 14.6 atome/nm^2 (calculable en prenant comme hypothèse une équiprobabilité des plans 111, 110 et 100 dans le cristal de cobalt cfc), la quantité d'hydrogène thermodésorbée est souvent inférieure (dans la plupart des cas) à la quantité théorique qui est liée à la taille des cristallites donnée par DRX. Il est donc possible de définir un taux d'encapsulation moyen qui tient compte de ce phénomène soit :

$$\text{Taux d'encapsulation} = 100 * \text{H/Co}^\circ \text{ expérimental (thermodésorption)} / \text{H/Co}^\circ \text{ théorique (DRX)}$$

L'observation des données du tableau 34 et des courbes ISS obtenues montre que les systèmes les plus dispersés sont aussi ceux qui offrent une aire de pic de cobalt finale la plus faible (comparaisons par famille), ce qui est totalement contradictoire avec le principe même de la technique ISS, sauf s'il y a présence de cristallites de faibles tailles (F5T3 et F10T1), fortement encapsulés dans le support, et présentant une surface très encombrée et difficilement décapable. Ces résultats ISS sont confortés par des calculs de taux d'encapsulation effectués sur χ -SORB® (tableau 34).

Résumons les résultats obtenus de la façon suivante :

- G5T1 et F20T1 gros cristallites : Encapsulation de surface ==> Décapage facile.
- F10T1 et F5T3 petits cristallites : Encapsulation massique ==> Décapage difficile.

Il faut également souligner la corrélation qui existe entre le phénomène d'encapsulation et le caractère bimodal de la répartition en taille des cristallites de Co_3O_4 . La figure 51 montre que plus la fraction de gros cristallites augmente dans un système pour une taille moyenne sensiblement

voisine, moins ils sont encapsulés dans le réseau de silice ce qui conforte ce qui a été dit précédemment.

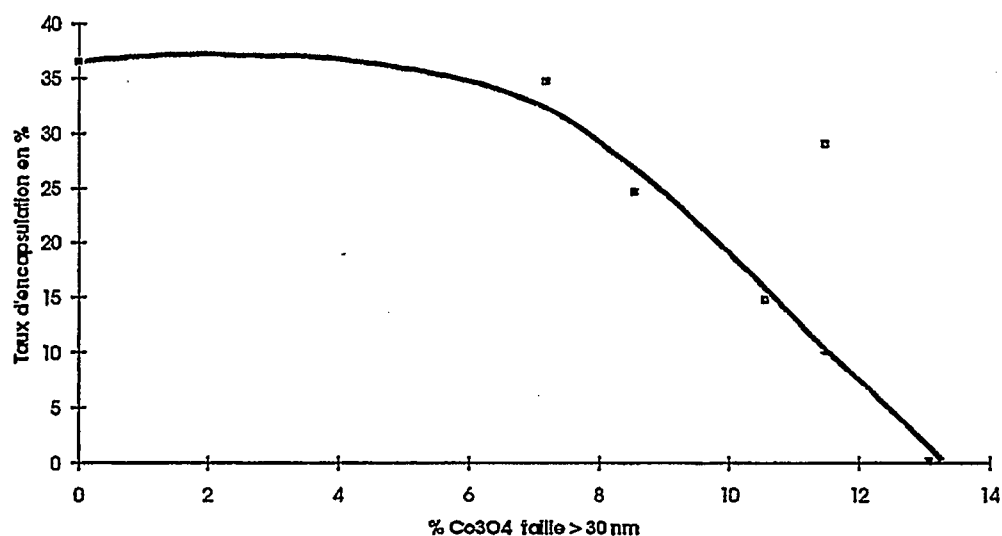


Figure 51 : Corrélation entre taux d'encapsulation et caractère bimodal des catalyseurs.

IV.2.2] Comparaisons avec des solides imprégnés :

Deux catalyseurs ont été préparés par imprégnation à sec dans un but comparatif (IMP1 et IMP2) selon le mode opératoire décrit dans la partie IV.1.2. L'objectif était d'étudier la taille des cristallites obtenus ainsi que la quantité de silicate formée par rapport à un catalyseur de base préparé par voie Sol-Gel. Les résultats obtenus sont les suivants (tableau 35) :

Catalyseur	Teneur en Co % massique	Taille des cristallites de Co_3O_4 en nm	% Co_3O_4	% Co_3O_4 $\phi > 30$ nm
G01T1	9.7	14	17.6	10.55
IMP1	10.33	16	82.5	0
G2T1	19.65	11.5	71.6	7.17
IMP2	17.37	17.5	88.1	0

Tableau 35 : Etude comparative de catalyseurs préparés par imprégnation à sec (série IMP) et par hydrolyse du tétraorthosilicate d'éthyle (série G).

Etude TPR

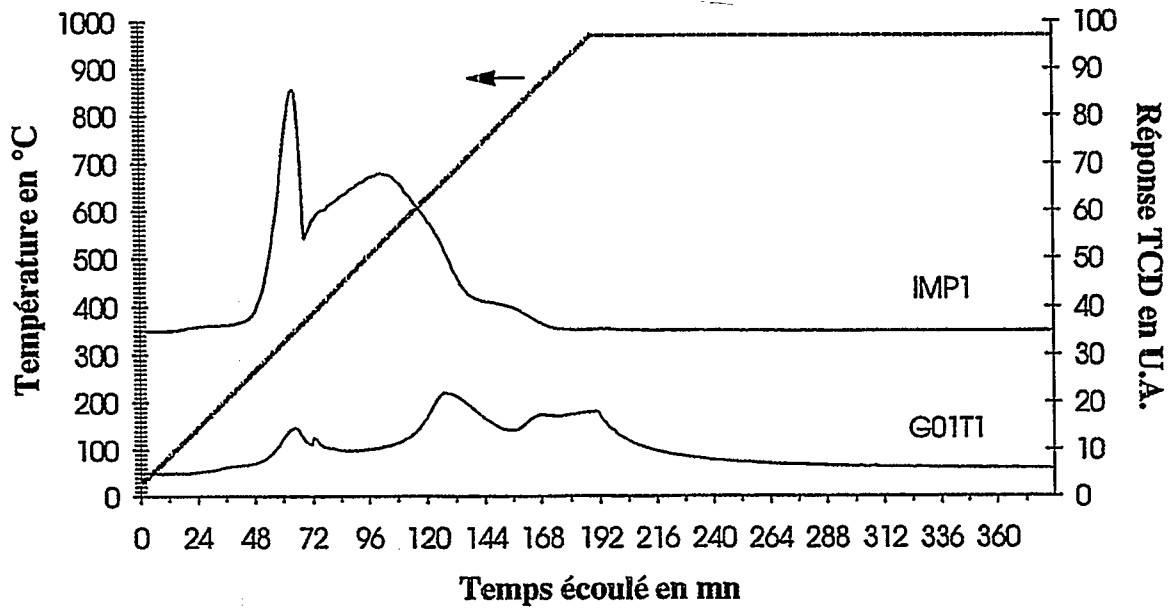


Figure 52 : Thermogrammes de G01T1 et IMP1.

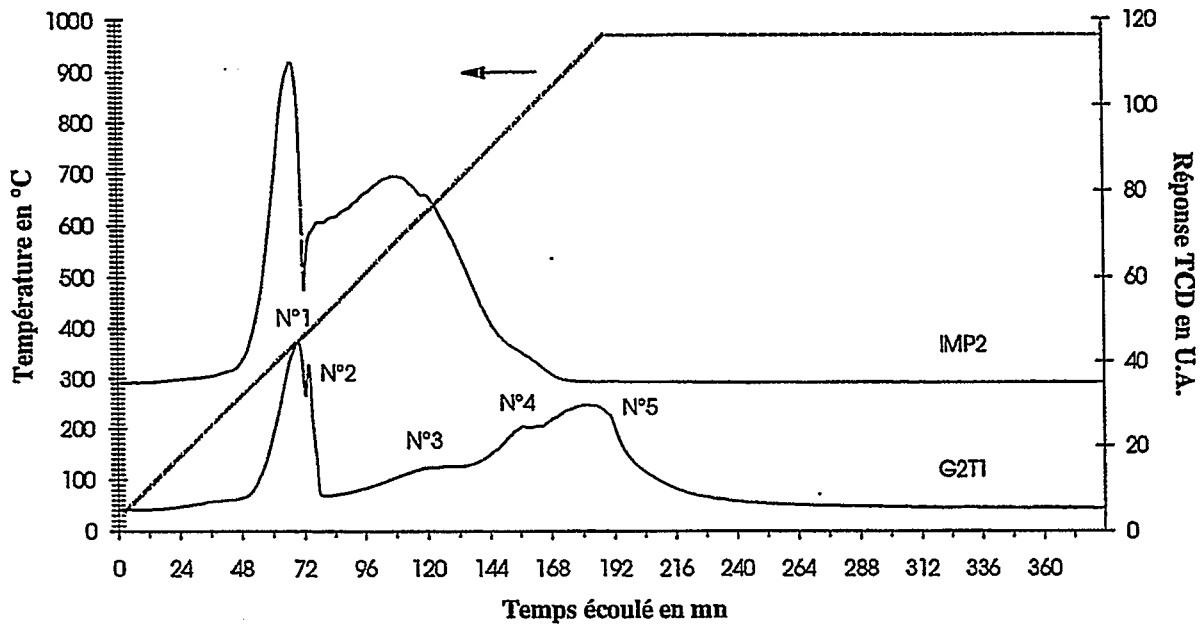


Figure 53 : Thermogrammes de G2T1 et IMP2.

A isoteneur en cobalt, les systèmes imprégnés présentent une fraction de Co_3O_4 plus grande, avec des tailles de cristallites plus grandes mais l'absence du pic correspondant à la réduction des gros cristallites (cf pic N°2, figure 53) indique que la bimodalité en taille de cristallites aurait disparue. Néanmoins, ces solides présentent un pic de réduction du CoO en Co^0 assez large indiquant une distribution en taille de cristallites étalée et centrée autour de 16-17 nm. Ceci peut s'expliquer par le fait que la technique Sol-Gel est une méthode de préparation où il y a synthèse d'un gel massique tridimensionnel, avec du nitrate de cobalt réparti de façon homogène dans tout le gel; ce qui implique que lors de la genèse du solide, la probabilité d'avoir des particules incluses dans la microporosité de la silice est plus importante et donc accentue le caractère bimodal des systèmes.

Les thermogrammes de TPR (figures 52 et 53) illustrent bien les différences importantes de réductibilité qui en découlent. Les systèmes Sol-Gel sont plus difficilement réductibles que leurs homologues imprégnés. La réduction de Co_3O_4 en CoO est identique pour les deux types de catalyseurs, par contre la réduction de CoO en cobalt métallique est plus difficile dans les systèmes Sol-Gel avec l'apparition de pics hautes températures et est liée à une formation plus importante de silicate de cobalt lors de la genèse des solides étudiés.

IV.3] Vue d'ensemble :

Dans les systèmes catalytiques préparés, la fraction de cobalt sous forme spinelle Co_3O_4 présente à l'issue de la calcination est variable et dépend des conditions opératoires de synthèse des solides. 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.

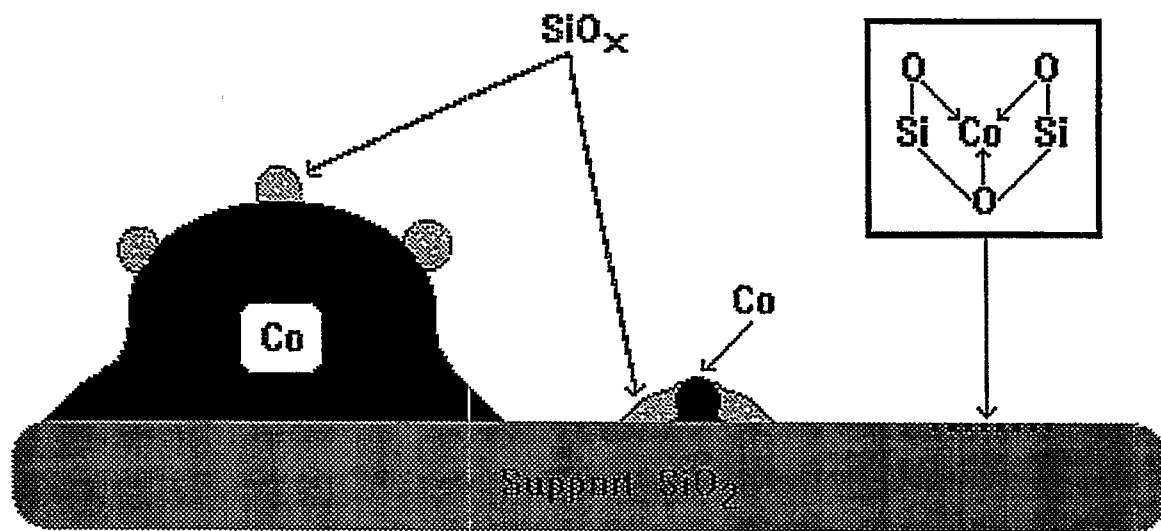
Ces systèmes présentent une répartition en taille de cristallite généralement bimodale avec une première population dont la taille est comprise entre 3 nm et 20 nm et une deuxième population dont la taille est supérieure à 30 nm.

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. La spectrométrie de diffusion d'ions lents nous a permis de montrer que les petits cristallites sont vraisemblablement fortement encapsulés dans le support (encapsulation massive) alors que les grosses particules ne présentent qu'une encapsulation de surface facilement décapable.

Enfin, les systèmes imprégnés présentent une répartition bimodale atténuée. De plus, ils sont plus réductibles et contiennent moins de silicate de cobalt que leurs homologues préparés par voie Sol-Gel.

Un modèle de structure peut donc être proposé à l'issue de ces travaux de caractérisation sur les systèmes Co/SiO₂ préparés par voie Sol-Gel :



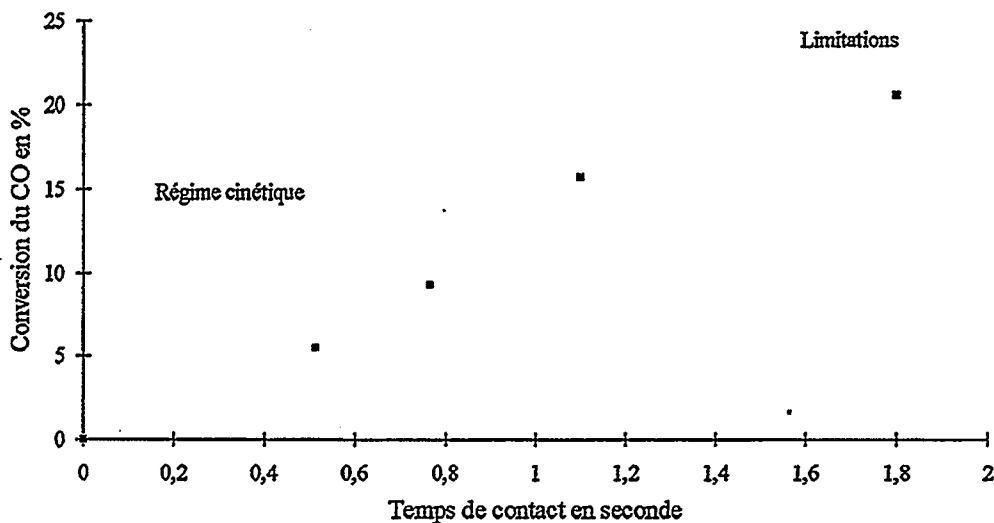
CHAPITRE V

RELATIONS ENTRE LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS Co/SiO₂ ET LES PERFORMANCES EN SYNTHESE FISCHER-TROPSCH

V.1] Etude préliminaire sur la diffusion extra-granulaire :

Afin de pouvoir dans la suite de ce travail comparer les divers catalyseurs préparés, nous avons vérifié que dans l'intervalle de temps de contact considérée il n'y avait pas de limitations diffusionnelles extra-granulaires.

La figure 54 montre, qu'entre 0 et 1.2 secondes, il existe une proportionnalité entre la conversion du monoxyde de carbone et le temps de contact pour un catalyseur Co/SiO_2 (25 % pds Co). Dans cette intervalle, le catalyseur opère donc en régime cinétique avec un nombre de rotation sensiblement constant $N.R. = 8.4 * 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.



$$N.R. (* 1000 \text{ s}^{-1}) = 7.4 - 7.8 - 9.9 - 7.9$$

Figure 54 : % CO converti en fonction du temps de contact pour le catalyseur F8T1 (25% pds Co/SiO_2).

La comparaison des différents catalyseurs Co/SiO_2 présentés au chapitre IV peut donc être entreprise dans ce domaine de conditions opératoires.

V.2] Influence des propriétés physico-chimiques des solides sur les performances catalytiques :

Cette étude a été menée en premier lieu selon deux axes qui découlent des travaux de caractérisations exposés au chapitre précédent :

- 1) Influence de la taille des cristallites de cobalt.
- 2) Influence de la présence de Co^{2+} tricoordiné non réductible.

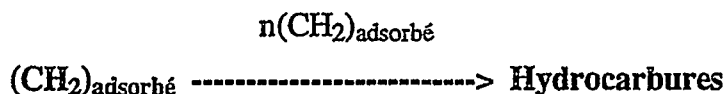
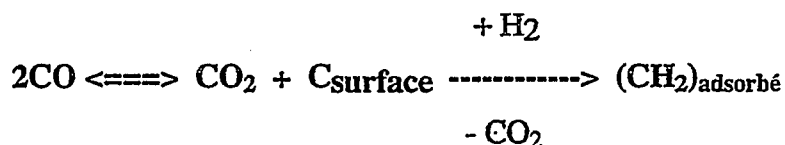
Par ailleurs, l'étude bibliographique montre qu'il existe plusieurs types d'hydrogène activé et donc plusieurs sites d'hydrogénation [28,45,52,53,101,126,127] et que la dissociation du CO activé, assistée ou non par l'hydrogène [2,54,101,103], constitue une étape clé du mécanisme réactionnel de la synthèse Fischer-Tropsch. La nature des sites hydrogénants et dissociants le monoxyde de carbone est donc abordée dans un troisième temps.

V.2.1] Influence de la taille des cristallites :

L'objet de ce chapitre est d'étudier la sensibilité à la structure de la synthèse Fischer-Tropsch. L'effet de la taille des cristallites sur l'activité et la sélectivité en hydrocarbures sera approfondi et des corrélations seront ainsi mises en évidence.

V.2.1.1] Test de disproportionation du monoxyde de carbone :

Le mécanisme de type A proposé dans la partie bibliographique et faisant intervenir des entités carbéniques de surface apparaît actuellement le plus crédible [2,6,98,103,118]. La disproportionation du monoxyde de carbone fait intervenir la dissociation d'une molécule de CO au même titre que la synthèse Fischer-Tropsch selon ce mécanisme. Elle constitue donc une réaction modèle de la première étape de la synthèse F-T :



* Principe et mode opératoire :

Le principe de ce test repose sur la chimisorption dissociative du monoxyde de carbone et sa transformation en dioxyde de carbone et en carbone de surface selon la réaction de Boudouart. Le catalyseur est réduit sous hydrogène pur par paliers avant le test de disproportionation qui est effectué à la température de 220°C (température moyenne de la Synthèse Fischer-Tropsch), et à pression atmosphérique. La méthode consiste à envoyer des pulses de monoxyde de carbone de volume constant (0,63 ml) dans un gaz vecteur (hélium). Le monoxyde de carbone non retenu et le dioxyde de carbone produit lors de la réaction donnent deux signaux distincts en chromatographie en phase gazeuse; les injections sont ainsi poursuivies jusqu'à ce que l'activité dissociante soit devenue stable. Le schéma du dispositif utilisé est fourni en annexe G.

Réduction

La prise d'essai de catalyseur est de 0,1 g. La température est augmentée de 25°C à 500°C, avec une vitesse de montée de 1°C/mn, sous hydrogène pur, à pression atmosphérique. Puis un palier de 6 heures à 500°C est effectué sous hydrogène pur.

Conditions du test

Le test est effectué à la température de 220°C, à pression atmosphérique. Le gaz vecteur est l'hélium. Des injections de monoxyde de carbone sont effectuées toutes les 8 mn. La désactivation qui est observée dans tous les tests atmosphériques de disproportionation du monoxyde de carbone est entièrement réversible comme le montrent les deux essais suivants qui ont été effectués sur les

solides F3T2 et F11T2. Afin de prouver la réversibilité du phénomène de désactivation et la formation d'une espèce réactive (C_{surface}) à l'hydrogène, le protocole expérimental suivant a été choisi :

- Test de dissociation N°1

- Thermodésorption du CO de surface, sous hélium de 220°C à 420°C.

- Test de dissociation N°2

- Hydrogénation sous H_2 pur de 25°C à 420°C (montée 15°C/mn).

- Test de dissociation N°3

Les courbes des figures 55 et 56 illustrent la réversibilité de la désactivation partielle observée pour la conversion du monoxyde de carbone et la formation de dioxyde de carbone. Lors du test N°1, l'activité dissociante décroît fortement jusqu'à un niveau quasi-stationnaire. Cette décroissance est liée à la chimisorption du monoxyde de carbone et à la formation de carbone de surface. Puis, une thermodésorption sous hélium du CO chimisorbé est effectuée ce qui permet de restaurer partiellement l'activité des catalyseurs. Il s'agit ici d'une restauration partielle car la TPD ne permet pas d'éliminer le carbone de surface formé lors du test N°1. Un deuxième test de disproportionation est alors effectué et l'activité du catalyseur décroît comme pour le test N°1. Une hydrogénation est ensuite réalisée ce qui aboutit cette fois-ci à une restauration complète de l'activité des solides. Le monoxyde de carbone chimisorbé a été désorbé et le carbone de surface hydrogéné en méthane. Le dégagement de méthane a été suivi par des prélèvements de gaz à la sortie de la cellule de test. Ces prélèvements ont été analysés sur un chromatographe FID (détecteur à ionisation de flamme). Enfin, un troisième test de disproportionation est effectué afin de vérifier que la courbe d'activité des catalyseurs est identique à celle du premier test. La formation de dioxyde de carbone est également proportionnelle à l'activité de conversion du monoxyde de carbone.

Les résultats obtenus prouvent que la diminution de l'activité dissociante est liée à une saturation progressive des sites actifs par un dépôt de carbone de surface hydrogénable en méthane. Cette désactivation n'est donc pas liée à la formation d'une espèce non réactive qui bloquerait les sites actifs de façon irréversible. La disproportionation du monoxyde de carbone ne modifie donc pas la structure de la phase active.

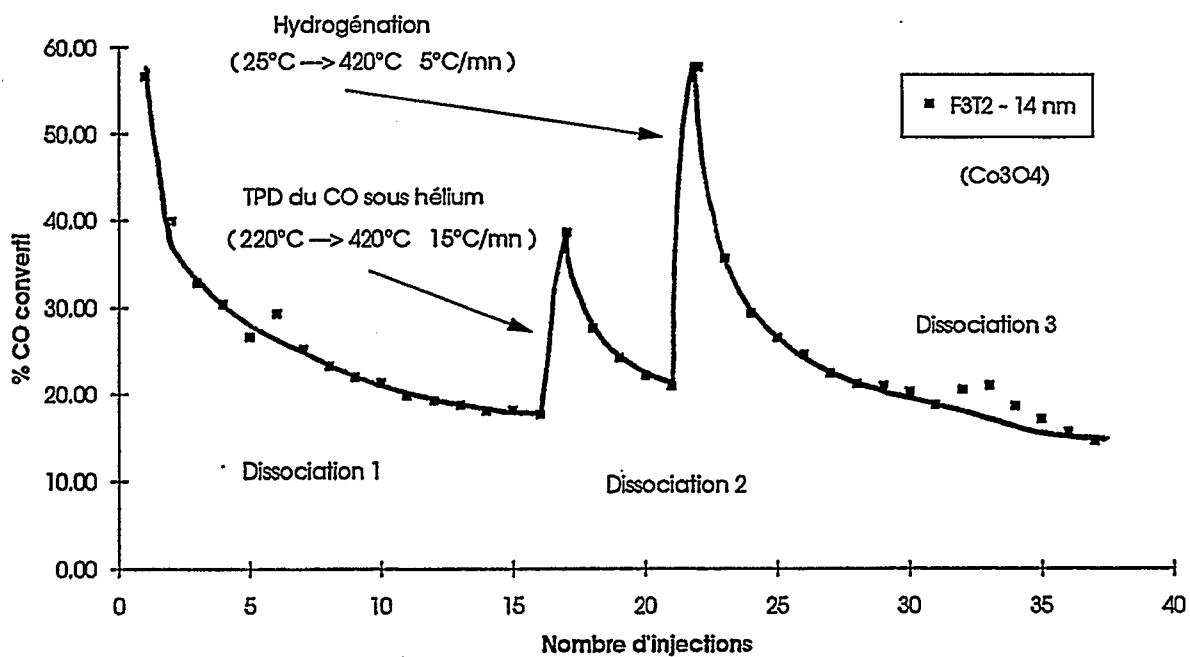


Figure 55 : Réversibilité du phénomène de désactivation lors du test de dissociation du CO sur F3T2.

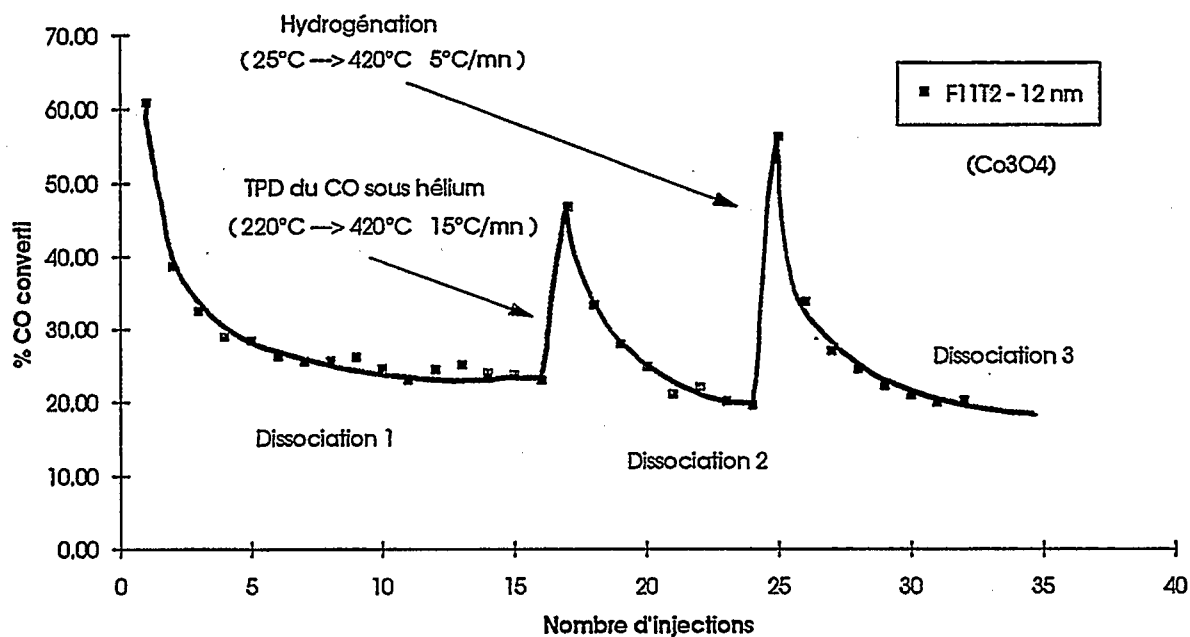


Figure 56 : Réversibilité du phénomène de désactivation lors du test de dissociation du CO sur F11T2.

V.2.1.1.1] Activité dissociante :

La série d'échantillons présentée au tableau 36 permet d'étudier l'influence de la taille des cristallites sur l'activité dissociante des catalyseurs.

Catalyseur	% Co (F-X)	Diamètre des cristallites en nm	% Co ₃ O ₄	Rapport molaire CO / H	Rapport molaire CO ₂ / H
G6T1	41.3	55.8	85.7	0.87	0.82
G4T1	29.4	27.4	85.6	0.82	0.75
G5T1	34	26	94.9	0.81	0.42
F20T1	23.4	20	84.8	0.83	0.36
G4T1S	29.4	19	78.3	0.6	0.41
F11T1	24	16	85.8	0.68	0.55
F8T1	24.1	14	85.1	0.61	0.55
F4T1	24	13.5	84.8	0.53	0.53
F31T1	24.1	10.5	73.9	0.68	0.61
F9T1	23.8	10	76.1	0.56	0.46
F5T3	24.8	9	44.6	0.53	0.25

Tableau 36 : Variations des rapport molaires CO/H et CO₂/H en fonction de la taille des cristallites.

Définition des rapports molaires CO/H et CO₂/H :

1) **CO/H** : rapport molaire entre le nombre de molécules CO de monoxyde de carbone consommées pendant le test de disproportionation et le nombre d'atomes H d'hydrogène thermodésorbés, lors du test de chimisorption-thermodésorption d'hydrogène décrit dans la partie V.2.3.1.1 (détermination du nombre de sites d'hydrogénation). Ce rapport est une mesure de l'activité des catalyseurs en disproportionation du CO par site catalytique. Il permet de donner une estimation de l'aptitude des solides à chimisorber et à dissocier le monoxyde de carbone.

2) CO_2/H : rapport molaire entre le nombre de molécules de dioxyde de carbone formées lors du test de disproportionation et le nombre de sites H d'hydrogénation. Ce rapport est une mesure de l'activité dissociante pure des catalyseurs par site catalytique et ne tient donc pas compte de la chimisorption du monoxyde de carbone à la surface des cristallites de cobalt.

Comme le montre le tableau 36, les rapports molaires CO/H et CO_2/H varient fortement en fonction des échantillons (respectivement 0.5-0.9 et 0.3-0.8), alors que la proportion de phase spinelle Co_3O_4 varie dans un interval étroit pour tous les échantillons (74%-95%) sauf pour F5T3 (44.6%).

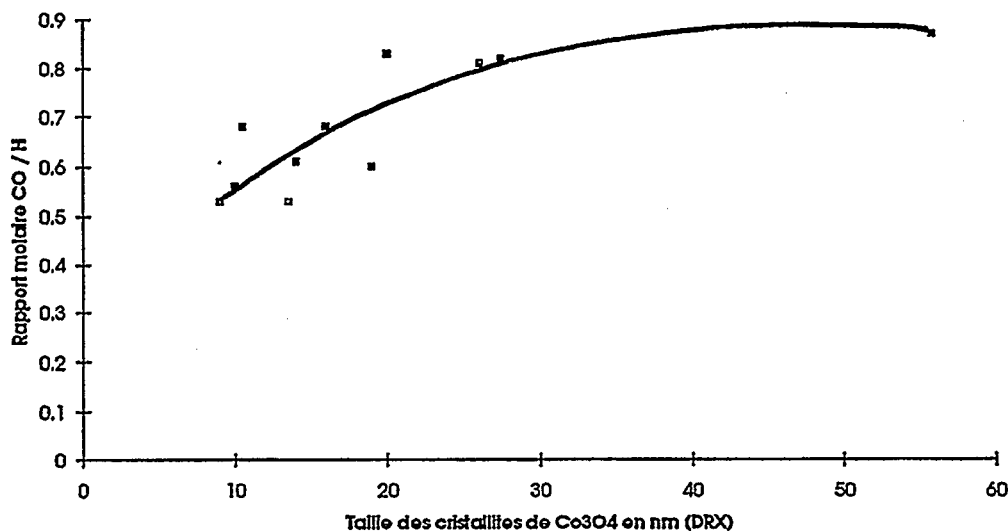


Figure 57 : Variation du rapport molaire CO/H en fonction de la taille des cristallites.

La figure 57 montre que le rapport CO/H (chimisorption + dissociation du CO) augmente avec la taille des cristallites. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature (cf. partie II.3.5.1). En effet, une augmentation de diamètre s'accompagne d'un enrichissement en électron de la particule, la rétrodonation vers le CO est donc plus forte favorisant ainsi la chimisorption et le clivage de la liaison C-O .

Il n'y a pas de corrélation évidente entre la variation de CO_2/H et la taille des cristallites de Co_3O_4 . Ce résultat est en accord avec la littérature qui indique que l'activité dissociante est liée au nombre de marches [101]. Il est toutefois visible que pour les très gros cristallites (G6T1, G4T1), l'activité dissociante est très élevée et réciproquement pour les systèmes très dispersés (F9T1, F5T3).

Les solides G5T1, F20T1 et G4T1S présentent une faible activité dissociante, en revanche ils possèdent une activité de chimisorption du CO forte (rapports CO/H élevés : 0.6-0.8)

V.2.1.1.2] Désactivation :

Les figures 58 et 59 représentent les taux de désactivation observés pour l'activité en disproportionation du CO (chimisorption + dissociation) et pour l'activité dissociante pure, pour la série de solides étudiés.

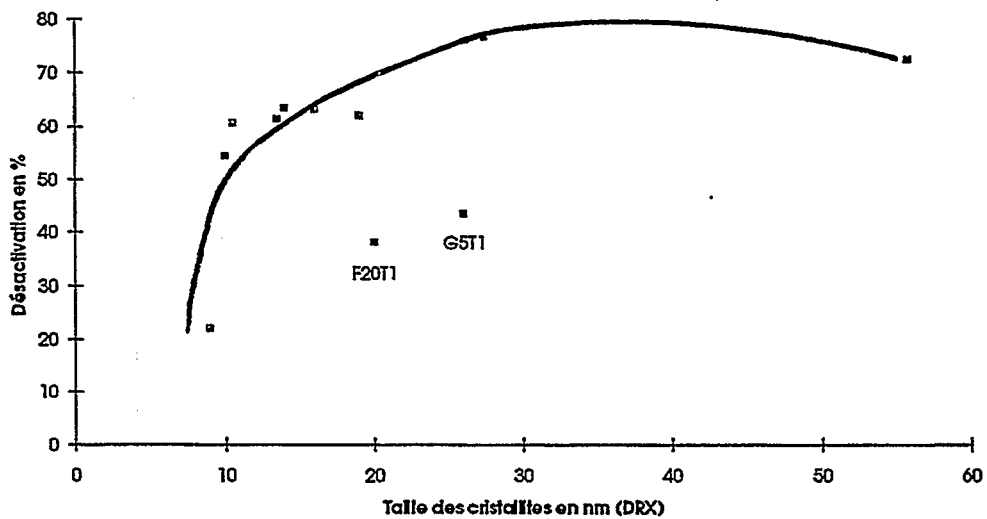


Figure 58 : Désactivation lors de la disproportionation du CO en fonction de la taille des cristallites.

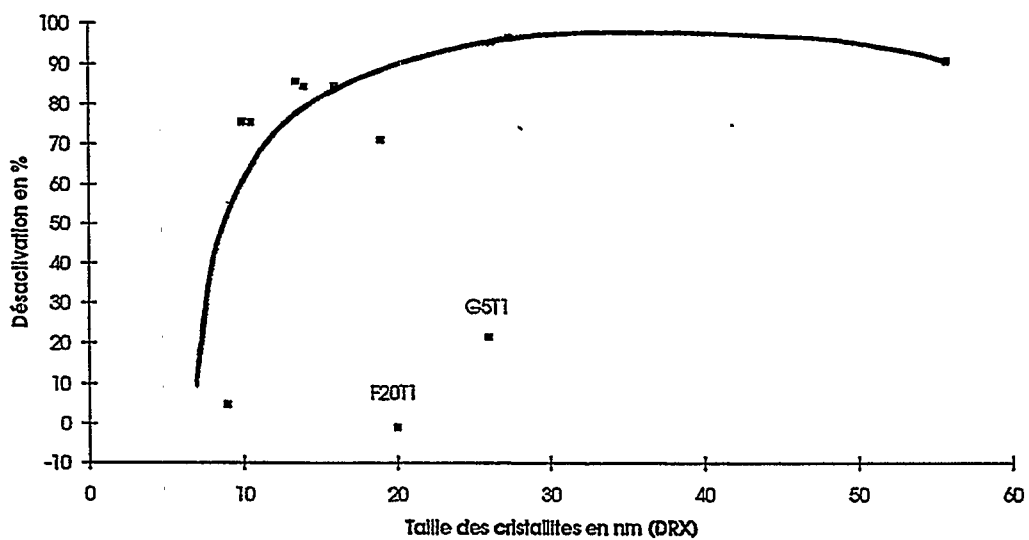


Figure 59 : Désactivation lors de la dissociation du CO en fonction de la taille des cristallites.

Cette désactivation est plus forte pour les systèmes les plus actifs (taille de cristallite élevées), ce qui est normal puisqu'il n'y a pas d'hydrogène pour éliminer le carbone de surface formé. Les figures et montrent que F20T1 et G5T1 se désactivent peu car ils chimisorbent surtout du CO sans le dissocier.

V.2.1.2] Synthèse Fischer-Tropsch :

V.2.1.2.1] Conditions opératoires :

Les tests sous pression ont été effectués dans une unité pilote dont la description est donnée en annexe H. Les conditions opératoires qui ont été choisies sont les suivantes :

Température	:	220°C
Pression	:	2 MPa
H ₂ /CO	:	2
Catalyseur	:	10 cm³
V.V.H.	:	<u>Variable</u>

La modification de la V.V.H. permet d'obtenir des résultats catalytiques avec des niveaux de conversions voisins, ce qui permet la comparaison ultérieure des sélectivités des catalyseurs. Il est nécessaire de travailler avec des conversions du monoxyde de carbone proches de 10%. En effet, il faut que la conversion soit supérieure à 5%, afin de rendre les réactions secondaires qui mettent en jeu les oléfines négligeables, comme l'ont montré Iglésia et coll. [98]. Mais cette conversion doit rester inférieure à 15%, afin de limiter la production de chaleur (les réactions de synthèse sont exothermiques) qui peut engendrer des points chauds, d'où une surévaluation des nombres de rotation.

La taille des grains de catalyseur a été fixée dans l'intervalle 63 - 100 µm (tamisage) afin d'éviter des limitations diffusionnelles intra-granulaires.

Deux bilans par catalyseur ont été effectués :

Bilan 1 : après 24 heures de fonctionnement

Bilan 2 : après 45 heures de fonctionnement

Avant chaque test, une étape d'activation (réduction) et une étape de mise sous gaz de synthèse sont effectuées de manière contrôlée afin d'éviter une production de méthane trop importante en début de test. En effet, la méthanation étant très exothermique, elle peut provoquer une modification locale de la phase active par la chaleur dégagée lors de la synthèse.

Réduction

- Montée de 20°C à 500°C avec une rampe de 0.2°C/mn et un débit volumique de 6 l/h d'hydrogène et 25 l/h d'azote, puis palier de 5 heures à 500°C.
- Palier de 15 heures à 500°C sous hydrogène pur (6 l/h).
- Retour à 200°C sous hydrogène (6 l/h) et azote (25 l/h).

Mise sous gaz de synthèse

- Purge sous azote (200 l/h) et hydrogène (6 l/h) pendant 15 mn.
- Dès l'admission du gaz de synthèse au débit désiré (milieu réducteur), le débit d'hydrogène est supprimé mais celui de l'azote est maintenu pendant 30 mn.
- Puis, le débit d'azote est diminué successivement à 100 l/h (durée : 1 heure), 50 l/h (durée : 2 heures) et enfin celui-ci est supprimé.

L'analyse des produits obtenus a été effectuée de la façon suivante :

Produits obtenus : Gaz + Liquides (deux phases)

Les gaz sont séparés par chromatographie en phase gazeuse. Le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le méthane sont analysés à l'aide d'un détecteur TCD, le gaz vecteur étant l'hélium. Les gaz C₁-C₉ sont analysés à l'aide d'un détecteur FID (gaz vecteur : hélium). L'hydrogène n'est pas analysé en sortie à cause de la nature du gaz vecteur choisi (problème de sensibilité).

Les liquides sont constitués de deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique. La première étape de séparation est donc une séparation liquide-liquide :



* Liquides ---> Séparation



* Définitions :

Les performances des catalyseurs sont comparées à partir des grandeurs suivantes :

$$\text{Conversion totale (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de carbone transformées}}{\text{Nombre total de moles de carbone introduites}} * 100$$

$$\text{Sélectivité en j (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de carbone transformées en produit j}}{\text{Nombre total de moles de carbone transformées}} * 100$$

V.2.1.2.2] Activité :

Le tableau 37 résume les valeurs des nombres de rotation obtenus, après avoir fait varier la VVH pour avoir des niveaux de conversions voisins, en fonction de la taille des cristallites de cobalt.

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
% CO converti	9.79	7.19	10.03	5.38	8.82	12.21
Taille cristallites en nm	55.8	27.4	26	20	19	16
N.R. * 1000 s ⁻¹	9.7	9.9	9.7	5.1	8.8	10.4

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
% CO converti	9.31	10.52	10.04	10.56	4.89
Taille cristallites en nm	14	13.5	10.5	10	9
N.R. * 1000 s ⁻¹	7.8	7.9	9.5	8.5	8.5

Tableau 37 : Variation du nombre de rotation en fonction de la taille des cristallites.

Le calcul du nombre de rotation (N.R.) s'effectue de la façon suivante : le nombre de sites catalytiques est donné par la quantité d'hydrogène thermodésorbé selon la technique décrite dans la partie V.2.3.1.1, avec une stoechiométrie de chimisorption de H/Co = 1 [45]. La diffraction des rayons X sur la plupart des échantillons réduits, testés et passivés sous 1%O₂/N₂ pendant 4 heures, montre la présence d'une phase métallique cfc majoritaire avec parfois quelques traces de cobalt hexagonal hc. Les systèmes ont donc une densité atomique de 14.6 atomes/nm².

L'observation des données du tableau 37 montre que le nombre de rotation N.R. est compris entre 5.1 * 10⁻³ s⁻¹ et 10.4 * 10⁻³ s⁻¹ (T=200°C - P=20 atm) pour les systèmes étudiés. Cette variation est suffisamment faible pour indiquer qu'il n'y a pas de changement dans la nature des sites actifs. Il faut donc en moyenne 115 secondes pour convertir une molécule de monoxyde de carbone à 200°C.

Les valeurs calculées sont inférieures à celles données par Iglésia et coll. qui trouvent à forte conversion du monoxyde de carbone (50% à 63%) une valeur de N.R. comprise entre 17.5 * 10⁻³ s⁻¹ et 27.8 * 10⁻³ s⁻¹ (T=200°C - P=20 atm). Par contre, nos valeurs sont supérieures à

celles données par Bartholomew et coll. à faible conversion (7.5%), qui trouvent une valeur de N.R. de $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($T=200^\circ\text{C}$ - $P=1 \text{ atm}$).

Cette absence de sensibilité à la structure de la réaction est certainement une propriété intrinsèque de la synthèse Fischer-Tropsch. Elle est le reflet d'une étape limitante qui ne dépend pas de la structure locale en surface comme l'ont déjà proposés Iglésia et Boudart [144]. Ceci est probablement dû au fait que la polymérisation s'effectue sur des surfaces presque totalement recouvertes de monoxyde de carbone chimisorbé, d'où l'intervention de P_{CO} avec un ordre négatif dans l'équation cinétique (cf. partie II.3.3).

La polymérisation des carbènes de surface s'effectue donc sur un petit nombre de sites, en général ceux qui dissocient le monoxyde de carbone (marches [101]).

V.2.1.2.3] Sélectivités :

* Sélectivité en hydrocarbures paraffiniques :

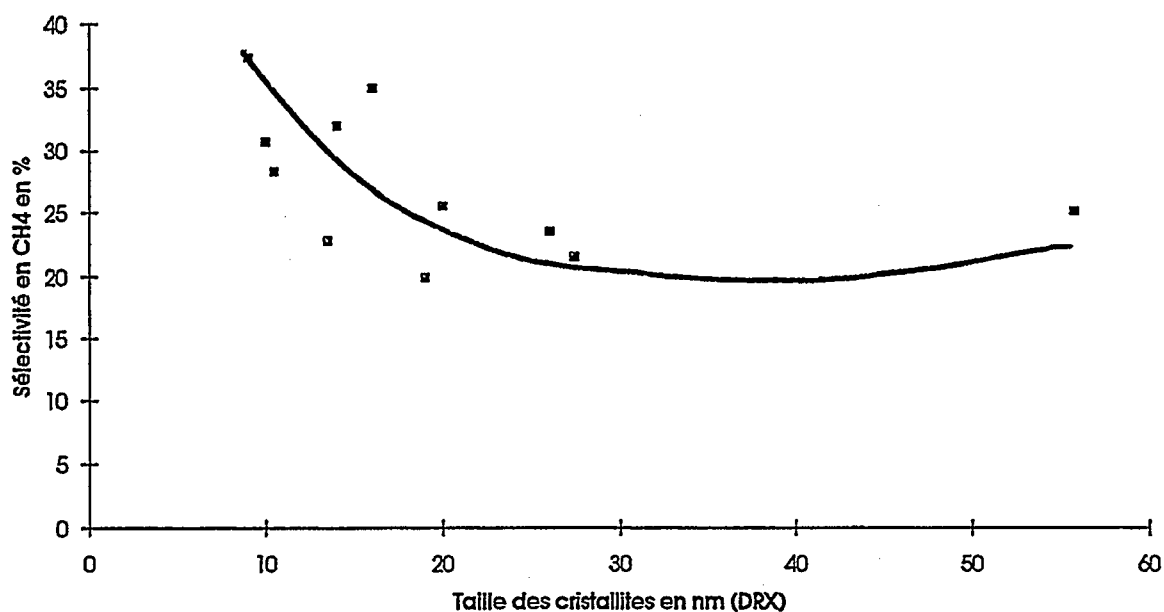


Figure 60 : Sélectivité en méthane en fonction de la taille des cristallites.

Les figures 60 et 61 montrent l'existence d'un optimum à 20-30 nm permettant d'avoir une bonne sélectivité en C_5^+ et une faible production de méthane. Il faut donc des sites métalliques qui chimisorbent fortement le CO (voir variation de CO/H en fonction de la taille des cristallites). Ces sites sont donc situés sur des grosses particules et préférentiellement sur les marches afin d'avoir une activité dissociante non négligeable (cf bibliographie). Par contre, l'hydrogène adsorbé doit être faiblement lié et donc suffisamment réactif pour provoquer la formation de carbènes. Nous verrons dans la partie V.2.3.1 qu'il faut que cet hydrogène soit néanmoins suffisamment accroché à la surface ($T_{\text{désorption}} > 200^\circ\text{C}$, site β_2 , coordination > 1 , cf bibliographie) afin qu'il puisse entrer en compétition avec le CO chimisorbé et s'adsorber en surface assez longtemps.

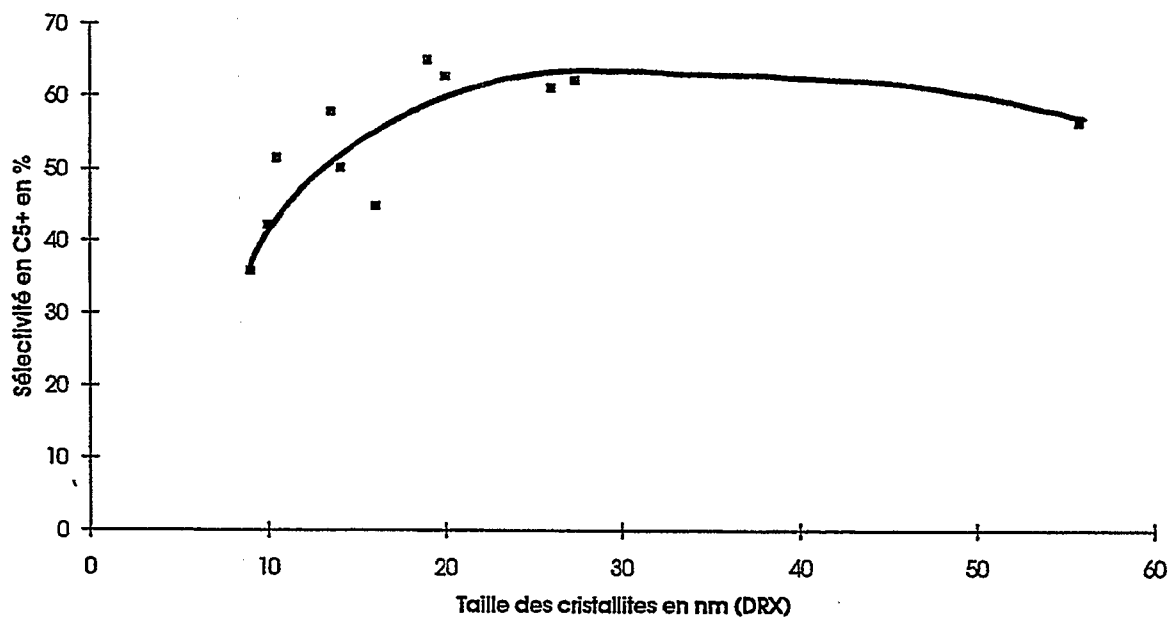


Figure 61 : Sélectivité en C_5^+ en fonction de la taille des cristallites.

Les figures 62 à 65 illustrent sur deux catalyseurs F20T1 et F5T3 (cas extrêmes) les différentes coupes d'hydrocarbures obtenus ainsi que les courbes de Shulz-Flory associées.

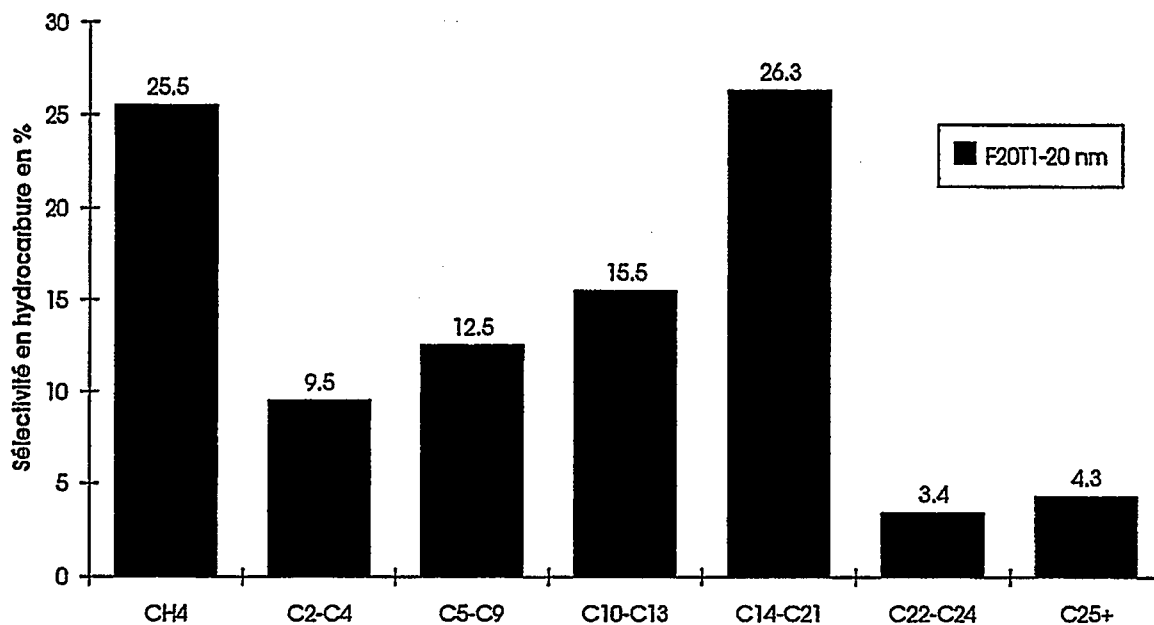


Figure 62 : Histogramme de répartition de différentes coupes pour le catalyseur F20T1.

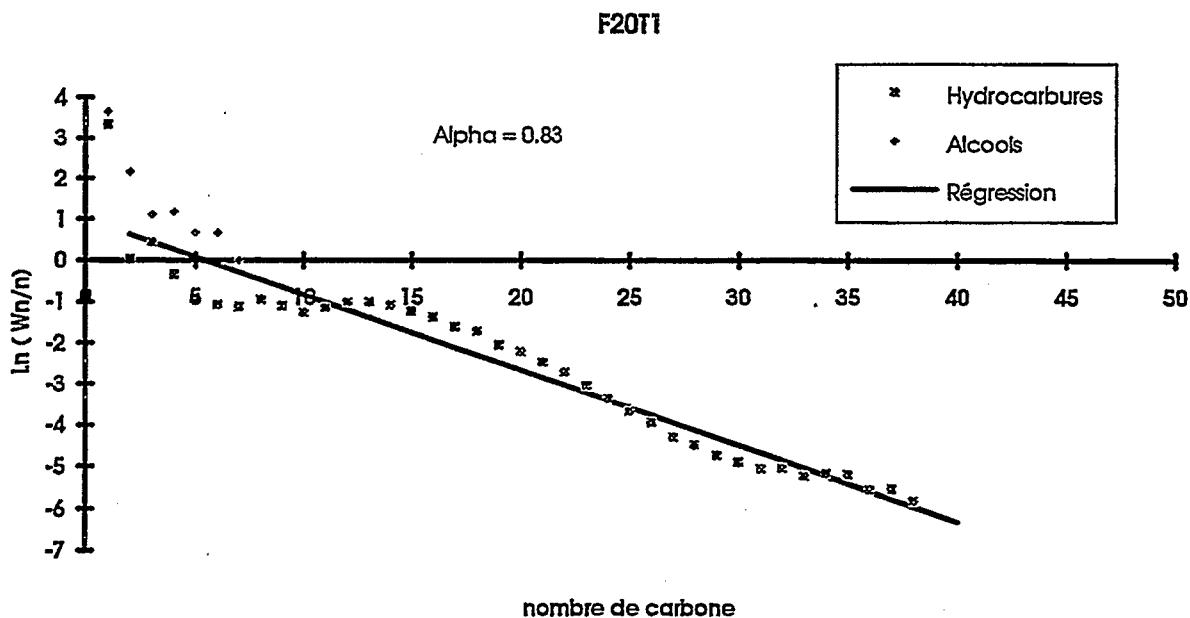


Figure 63 : Schulz-Flory associé au catalyseur F20T1.

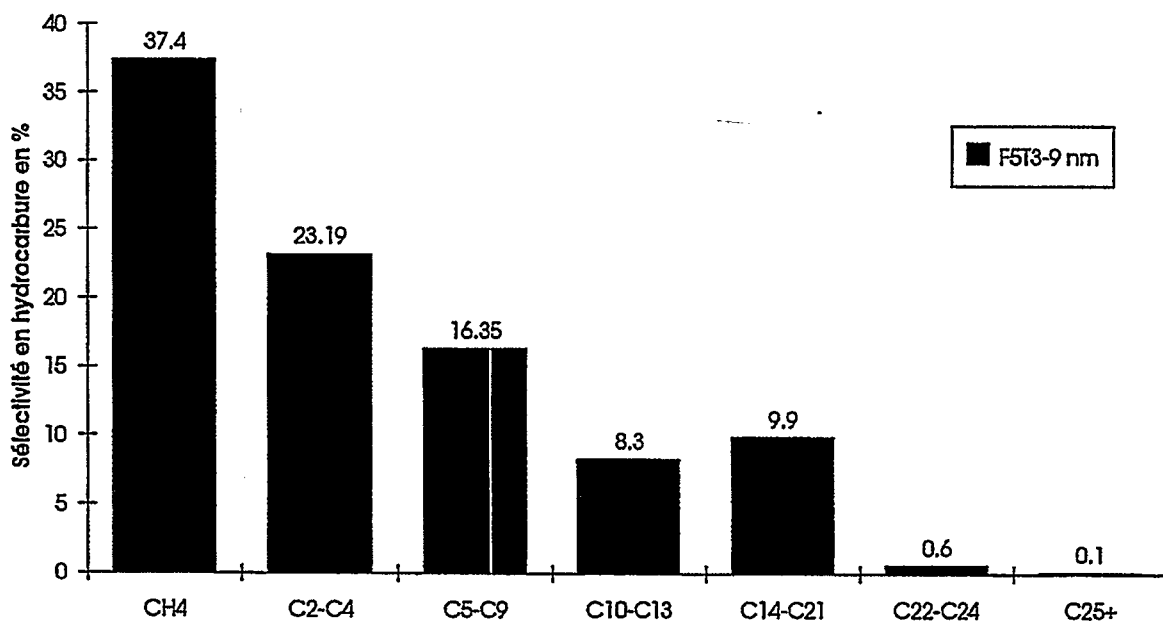


Figure 64 : Histogramme de répartition de différentes coupes pour le catalyseur F20T1.

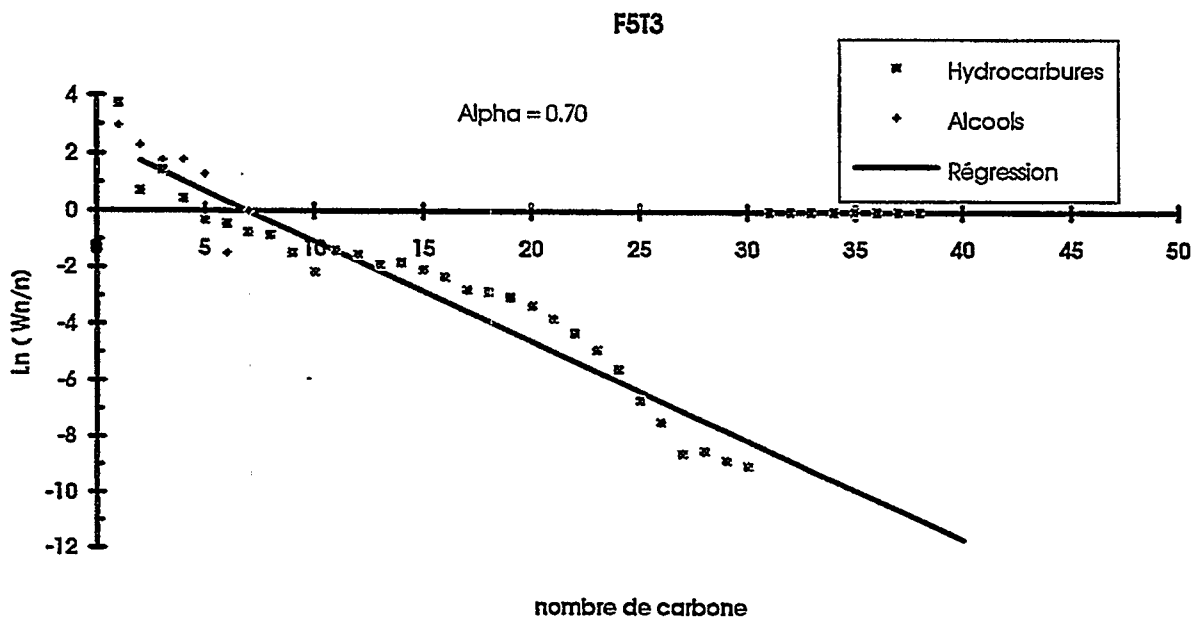


Figure 65 : Schulz-Flory associé au catalyseur F20T1.

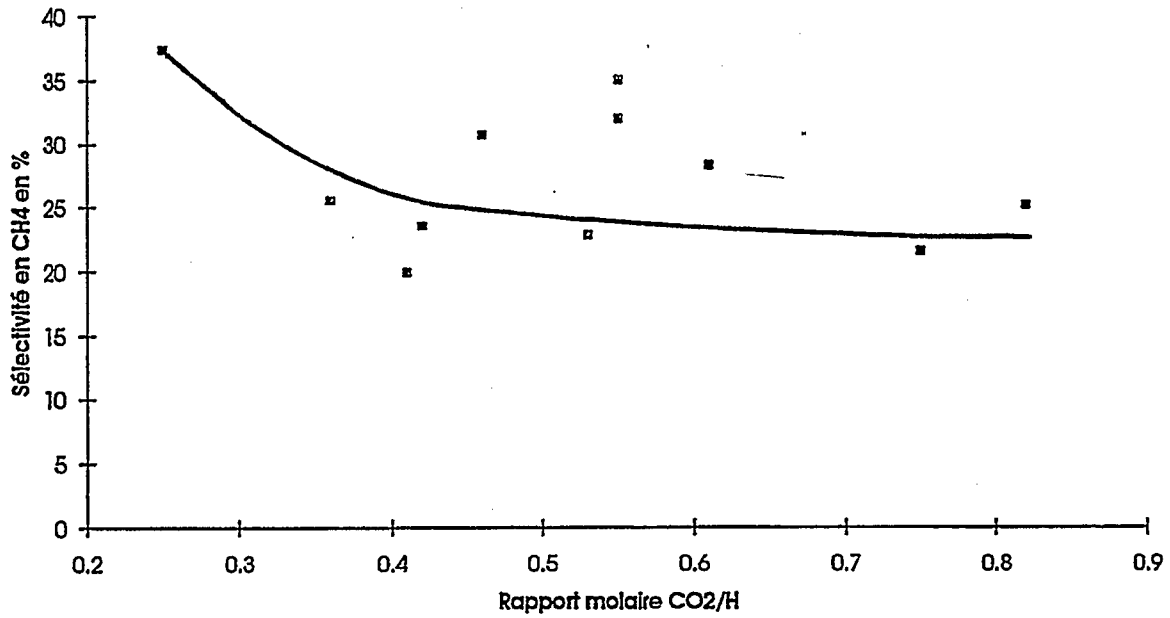


Figure 66 : Sélectivité en méthane en fonction du rapport molaire CO₂/H en disproportionation du CO.

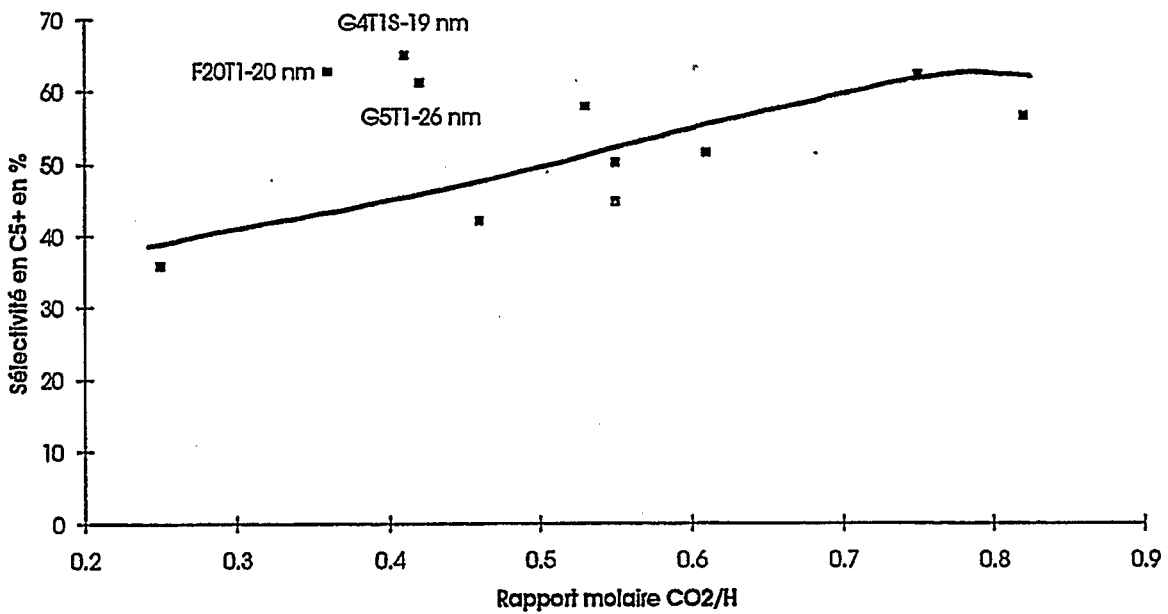


Figure 67 : Sélectivité en C₅⁺ en fonction du rapport molaire CO₂/H en disproportionation du CO.

Les figures 66 et 67 montrent qu'il existe une bonne corrélation entre les sélectivités en méthane et en C_5^+ et le rapport molaire CO_2/H en disproportionation du CO. Les réactions de polymérisation augmentent quand l'activité dissociante augmente.

Par contre, F20T1, G5T1 et G4T1S forment une exception puisqu'ils ont une activité dissociante faible et une activité de chimisorption élevée, avec une bonne sélectivité en C_5^+ . La conclusion est que le rapport CO_2/H ne suffit pas toujours à décrire l'aptitude des sites métalliques à la polymérisation, mais qu'il faut également tenir compte de leur aptitude à l'hydrogénation (rapport $H_{irréversible}/H_{total}$, voir partie V.2.3.1.1). En effet, les trois systèmes G5T1, F20T1 et G4T1S possèdent un rapport $H_{irréversible}/H_{total}$ relativement élevé (47.5 %- 41.2 %- 31.2 %), caractéristique de la fonction hydrogénante. Inversement, G6T1, qui est très dissociant, possède un rapport $H_{irréversible}/H_{total}$ égal à 25.1%, donc faible, il sera ainsi moins polymérisant que les trois solides précédents, d'où la nécessité d'un compromis entre dissociation et hydrogénation utile. Ceci indique qu'un petit nombre de sites dissociants (marches) est suffisant pour assurer un niveau de polymérisation élevé, à condition d'avoir un rapport $H_{irréversible}/H_{total}$ suffisamment élevé. Il est donc nécessaire d'avoir des sites β_2 de chimisorption de l'hydrogène et une bonne activité en chimisorption du CO (présence de gros cristallites). C'est cette co-adsorption de CO et de H_2 qui va activer l'hydrogène fortement lié (sites β_2) en le labilisant, ce qui le rend plus réactif et donc plus hydrogénant [54].

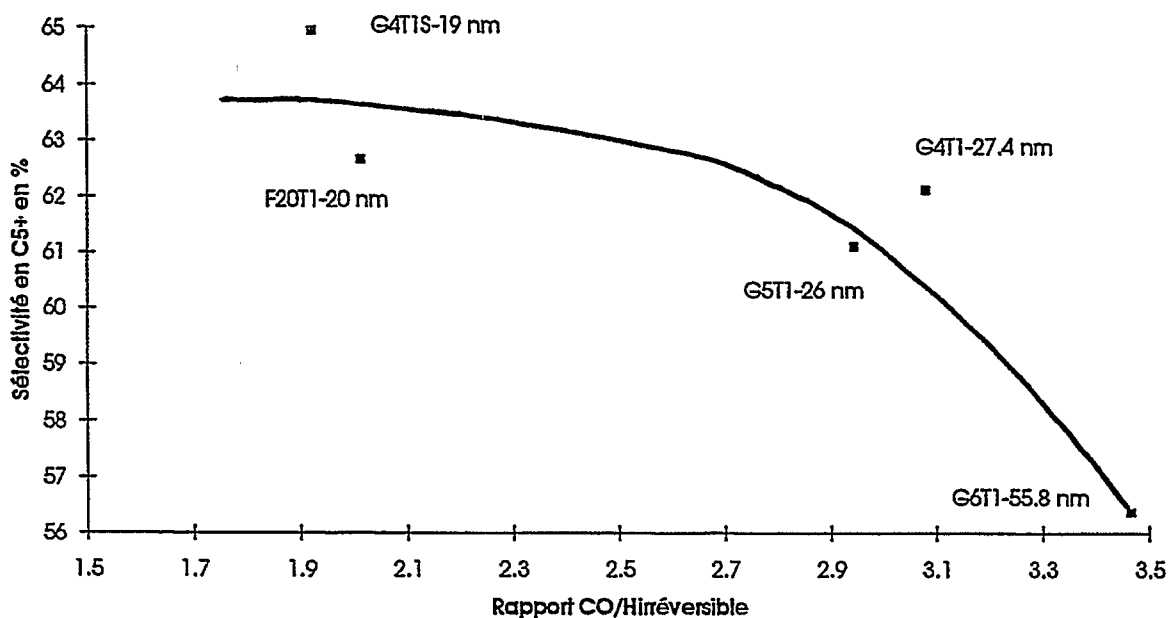


Figure 68 : Sélectivité en C_5^+ en fonction du rapport $CO/H_{irréversible}$.

La courbe de la figure 68 illustre bien le phénomène décrit précédemment. Plus le rapport $\text{CO}/\text{H}_{\text{irréversible}}$ diminue et plus la sélectivité en C_5^+ augmente pour la gamme de taille 18-60 nm. Ceci implique que ce n'est pas tellement le nombre de sites de dissociation du CO qui compte, mais la nature de l'hydrogène adsorbé (réversible ou pas).

Les valeurs de la probabilité de croissance de chaîne restent voisines pour l'ensemble des échantillons ($\alpha = 0.76-0.84$) sauf pour F5T3 ($\alpha = 0.70$) qui est constitué de petits cristallites (taille = 9 nm) (voir tableau 38).

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
Taille cristallites en nm	55.8	27.4	26	20	19	16
α	0.77	0.80	0.77	0.83	-	0.79

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
Taille cristallites en nm	14	13.5	10.5	10	9
α	0.79	0.76	0.78	0.78	0.70

Tableau 38 : Variation de α en fonction de la taille des cristallites.

Remarque : α est calculé pour les hydrocarbures appartenant à la gamme $\text{C}_5\text{-C}_{80}$.

* Sélectivité en propène :

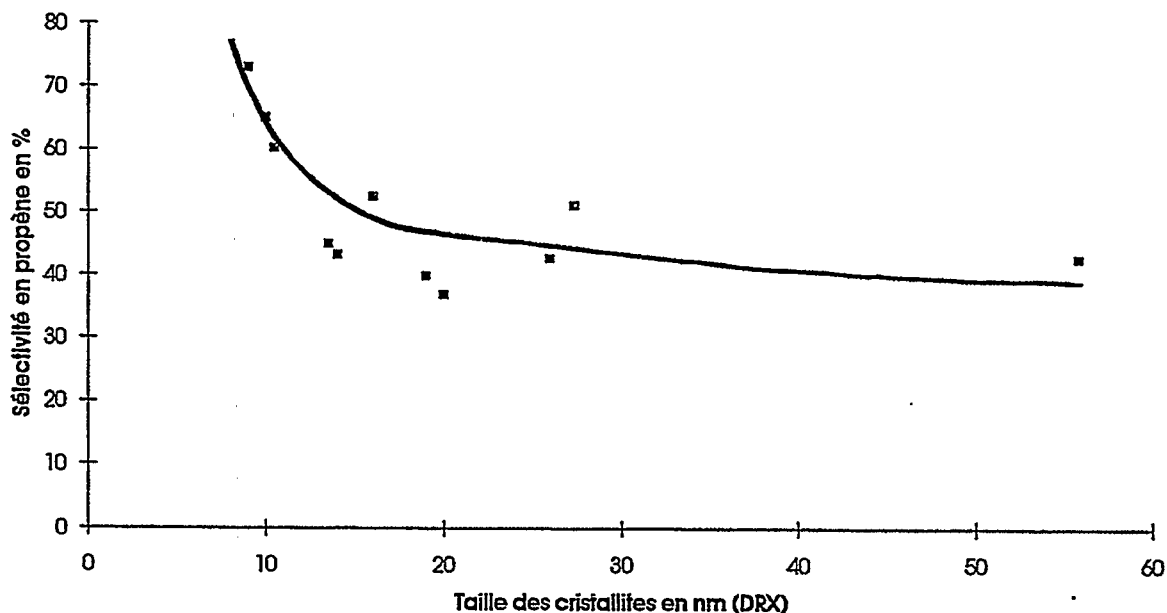


Figure 69 : Sélectivité en propène en fonction de la taille des cristallites.

La figure 69 montre que la sélectivité en propène, rapport $C_3=/(C_3= + C_3)$, diminue quand la taille augmente (surtout dans la gamme 10-20 nm). Le mécanisme de désorption des oléfines est donc défavorisé par les gros cristallites. La fonction hydrogénante utile (formation de carbènes) est donc augmentée ce qui est contradictoire avec le fait que les petits cristallites chimisorbent mieux l'hydrogène. La raison la plus probable est l'existence d'une synergie positive entre la chimisorption du CO et celle de l'hydrogène sur les grosses particules. L'explication de Baker et coll. (cf bibliographie) dans le cas du fer peut rendre compte de ce phénomène : la présence de CO (chimisorbé fortement sur les grosses particules, voir partie V.2.1.1.1) co-adsorbé avec H_2 affaiblit la liaison M-H et l'hydrogène atomique devient alors très réactif ce qui exalte la fonction hydrogénante du métal. Celle-ci reste néanmoins orientée vers la production de carbènes de surface et non de méthane, comme dans le cas des petits cristallites.

* Sélectivité en alcool :

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
% Alcool	2.2	1.4	2.0	1.1	1.5	1.6

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
% Alcool	2.5	1.7	2.6	2.7	2.7

Tableau 39 : Variation de la sélectivité en alcool en fonction de la taille des cristallites.

Le tableau 39 montre que les sélectivités en alcools restent très faibles et inférieures à 2.7% quelle que soit la taille des cristallites.

* Sélectivité en CO₂ :

La sélectivité en dioxyde de carbone est également faible et inférieure à 1.8% pour tous les échantillons de catalyseurs (voir tableau 40).

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
% CO ₂	1.5	1.4	1.0	1.4	0.4	0.7

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
% CO ₂	1.2	0.7	0.8	1.8	0.7

Tableau 40 : Variation de la sélectivité en dioxyde de carbone en fonction de la taille des cristallites.

V.2.1.2.4] Désactivation :

* Modifications de l'activité :

Le tableau 41 donne les taux de désactivation et d'encapsulation en fonction de la taille des cristallites. Cette étude montre qu'il y a majoritairement un phénomène de désactivation (excepté pour l'échantillon F4T1), et donc probablement une reconstruction de la surface active.

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
Taille cristallites en nm	55.8	27.4	26	20	19	16
% Encapsulation	0	0	19.4	13.8	0	26.6
désactivation %/ h * 21	+17.06	+3.14	+19.03	+19.75	+21.22	+28.17

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
Taille cristallites en nm	14	13.5	10.5	10	9
% Encapsulation	29.1	28.7	39.8	50.9	70.4
désactivation %/ h * 21	-	-28.9	+41.23	+21.43	-

Tableau 41 : Désactivation en fonction de la taille des cristallites.

Définition du taux de désactivation :

$$\text{Taux de désactivation (sur 21 heures)} = \frac{\text{Conversion du CO (t=45 h)} - \text{Conversion du CO (t=24 h)}}{\text{Conversion du CO (t=24 h)}} * 100$$

La figure 69 montre que les systèmes qui se désactivent le plus vite sont ceux qui contiennent des petits cristallites. Deux exceptions sont à étudier de plus près, G6T1 et F9T1. G6T1 est constitué de gros cristallites, mais ceux-ci sont faiblement encapsulés, ils ne résistent donc pas à la désactivation. Inversement, F9T1 est constitué de petits cristallites mais fortement encapsulés, ceux-ci résistent donc bien à la désactivation.

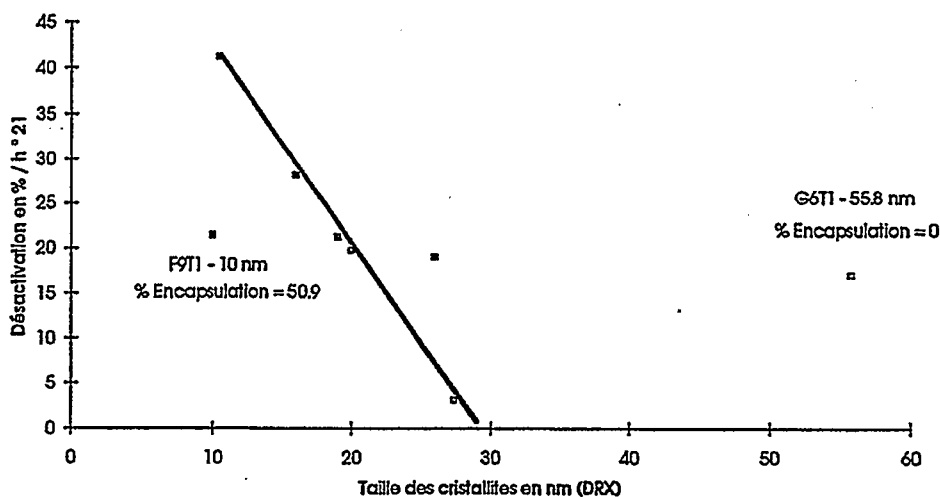


Figure 69 : Désactivation en fonction de la taille des cristallites.

Les conclusions qu'il est possible de tirer sont donc les suivantes :

- Dans la gamme 10-30 nm, les petits cristallites se désactivent plus vite que les gros.
- Les très gros cristallites faiblement encapsulés se désactivent fortement.
- Les très petits cristallites fortement encapsulés se désactivent peu.

Il convient donc de trouver un compromis entre la taille des cristallites et leur encapsulation. Les particules doivent être suffisamment grosses et doivent présenter un niveau d'encapsulation assez élevé afin d'obtenir des performances stables. Toutefois, une taille de cristallites et/ou un taux d'encapsulation trop élevés engendrent une diminution de l'accessibilité du cobalt et donc du nombre total de sites catalytiques.

*** Orientations des sélectivités :**

La probabilité de croissance de chaîne augmente au cours du test pour la plupart des systèmes comme le montre le tableau 42 (sauf F9T1). La densité de carbone croît donc avec la durée de test et avec le phénomène de désactivation.

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
Taille cristallites en nm	55.8	27.4	26	20	19	16
1 ^{er} Bilan α	0.77	0.80	0.77	0.83	-	0.79
2 ^{ème} Bilan α	0.82	0.84	0.83	0.85	-	0.79

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
Taille cristallites en nm	14	13.5	10.5	10	9
1 ^{er} Bilan α	0.79	0.76	0.78	0.78	0.70
2 ^{ème} Bilan α	-	0.82	0.80	0.76	-

Tableau 42 : Variation de α en fonction de la taille des cristallites.

La production de méthane diminue ou reste stationnaire au cours des tests. Inversement, il y a une augmentation globale de la production en C_5^+ (voir tableau 43).

Catalyseur	G6T1	G4T1	G5T1	F20T1	G4T1S	F11T1
Taille cristallites en nm	55.8	27.4	26	20	19	16
Variation CH_4 % / h * 21	-10.22	0.73	-29.51	0.62	7.78	-9.96
Variation C_5^+ % / h * 21	9.57	2.06	18.45	-0.73	-6.29	12.56
Variation oléfines % / h * 21	-19.6	-18.8	-40.46	-0.48	-18.05	-27.59
Variation $C^3=$ % / h * 21	0.62	-11.55	-7.28	-4.88	-11.94	-11.96
Variation alcools % / h * 21	-25.87	-22.79	-20.83	-36.88	+26.81	+17.72

Catalyseur	F8T1	F4T1	F31T1	F9T1	F5T3
Taille cristallites en nm	14	13.5	10.5	10	9
Variation CH ₄ %/h * 21	-	-2.55	-20.42	6.82	-
Variation C ₅ ⁺ %/h * 21	-	4.46	19.64	17.20	-
Variation oléfines %/h * 21	-	-24.84	-30.08	-46.75	-
Variation C ³⁼ %/h * 21	-	-15.78	-5.00	-11.91	-
Variation alcools %/h * 21	-	-17.92	-34.21	-41.77	-

Tableau 43 : Variation des produits Fischer-Tropsch en fonction de la taille des cristallites.

Les données du tableau 43 montrent qu'il y a une désactivation progressive des sites de méthanation (petits cristallites) et une augmentation de la proportion relative de grosses particules responsables de l'hydrogénation-polymérisation.

Parallèlement, une diminution des oléfines est observée pour tous les systèmes ce qui implique une augmentation de la fonction hydrogénante utile située sur les gros cristallites.

Les sélectivités en alcools diminuent globalement ce qui va également dans le sens d'une augmentation du pouvoir dissociant des systèmes catalytiques.

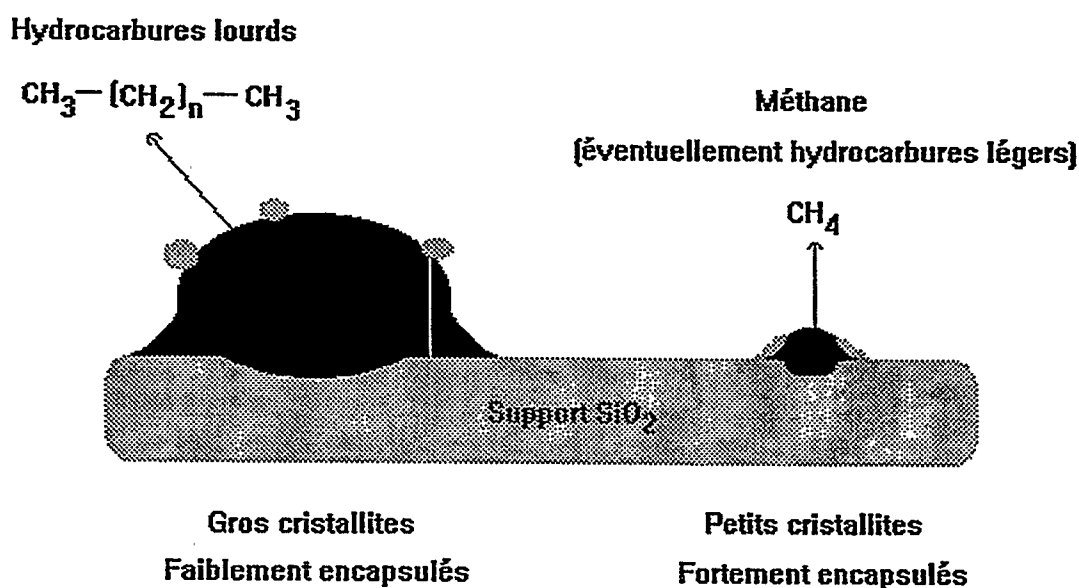
V.2.1.3] Conclusions :

Les nombres de rotations ne sont pas liés à la taille des cristallites, ce qui implique 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).

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 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 est importante pour décrire les sélectivités observées en C_5^+ 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 (cas des petits cristallites).

Le schéma ci-dessous résume la relation qui existe entre la sélectivité en hydrocarbures, le taux d'encapsulation et la taille des cristallites de cobalt :



Les sélectivités en alcools et en dioxyde de carbone restent faibles pour tous les échantillons testés.

Au cours des tests sous pression, il y a une reconstruction de la surface avec une désactivation préférentielle des petits cristallites (sites de méthanation) faiblement encapsulés. La diminution des oléfines et l'augmentation des 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 des alcools va dans le sens d'une augmentation du pouvoir dissociant des formules (sites méthanants $\downarrow \implies$ sites hydrogénants-dissociants \uparrow).

V.2.2] Influence de la présence de Co²⁺ non réductible :

Au chapitre concernant la préparation et la caractérisation des catalyseurs, l'existence d'une phase amorphe en diffraction des rayons X constituée de cobalt tricoordiné avec la silice a été mise en évidence. L'objectif de l'étude qui suit est de déterminer le rôle de cette phase en synthèse Fischer-Tropsch.

V.2.2.1] Test de disproportionation du monoxyde de carbone :

V.2.2.1.1] Activité dissociante :

Une série de catalyseurs Co/SiO₂ (tableau) a permis d'étudier l'influence de la quantité de cobalt réductible pour des systèmes ayant des tailles de cristallites comparables (gamme : 11.5 - 16.5 nm).

$$\% \text{ Co réductible} = \% \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ (TPR)} * \% \text{ Co} / 100$$

Le tableau 44 indique les principales caractéristiques physico-chimiques des solides testés et fourni la valeur des rapport molaires CO/H et CO₂/H issus des tests de disproportionation du monoxyde de carbone et de la mesure de la quantité d'hydrogène chimisorbé (nombre de sites Co^o accessibles).

Catalyseur	% Co (F-X)	Diamètre des cristallites en nm	% Co ₃ O ₄	% Co réductible	Rapport molaire CO / H	Rapport molaire CO ₂ / H
G01T1	9.7	14	17.6	1.7	0.58	0.03
F10T1	25.7	15	41.7	10.7	0.49	0.27
G1T1	14.1	16.5	53.2	7.5	0.70	0.1
G2T1	19.7	11.5	71.6	14.1	0.73	0.57
F13T5	23.9	13.5	74.8	17.9	0.66	0.46
F8T1	24.1	14	85.1	20.5	0.61	0.55

Tableau 44 : Variations des rapports molaires CO/H et CO₂/H en fonction de la teneur en cobalt réductible.

La fraction de phase spinelle Co_3O_4 varie de 17.6% à 85.1%. Le rapport molaire CO/H est par définition une mesure de l'activité des catalyseurs en conversion du monoxyde de carbone (chimisorption + dissociation) alors que le paramètre CO_2/H exprime l'activité dissociante pure du solide par site de cobalt accessible.

L'observation des données du tableau 44 montre que le solide G01T1 est surtout actif en chimisorption du CO mais peu actif en dissociation du CO ($\text{CO}/\text{H} > 0.5$ et $\text{CO}_2/\text{H} = 0.03$). Inversement, F8T1 est surtout actif en dissociation du CO ($\text{CO}_2/\text{H} > 0.5$).

La figure 70 montre que l'activité en disproportionation du CO est comprise entre 0.5 et 0.7 molécule de CO par site catalytique. Il faut donc en moyenne environ deux sites pour convertir une molécule de CO (précision de la mesure $\cong 10\%$).

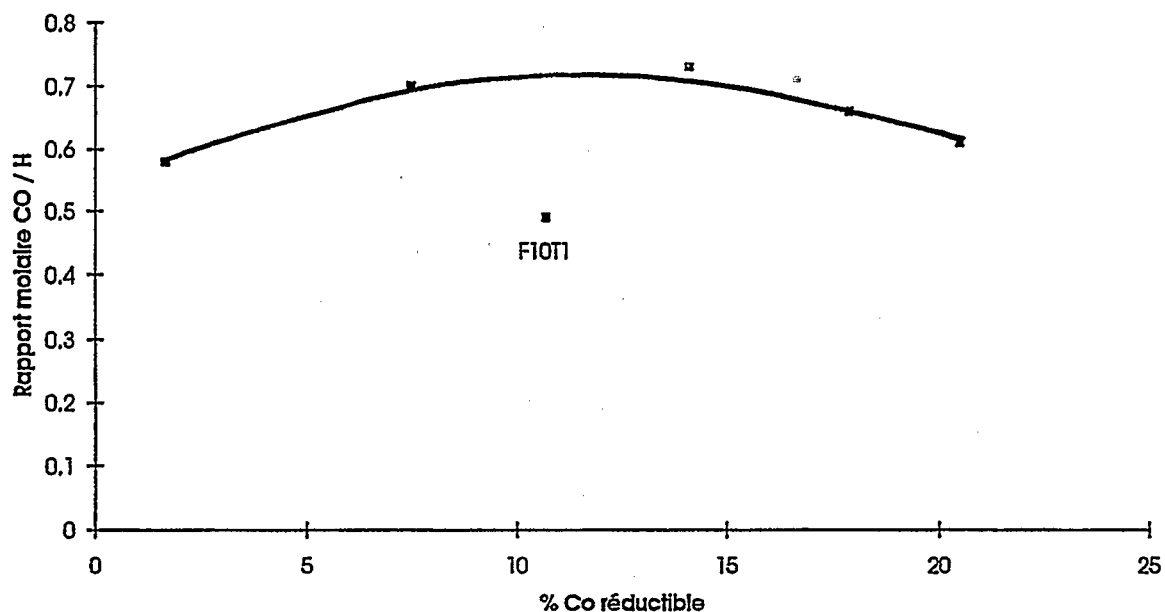


Figure 70 : Rapport molaire CO/H en fonction du pourcentage de cobalt réductible.

Par contre, la figure 71 montre que l'activité dissociante des solides augmente quand la teneur en cobalt réductible augmente. Ceci confirme que la chimisorption dissociative du CO se fait préférentiellement sur du cobalt métallique de surface et non sur la phase Co^{2+} tricoordinée avec le support.

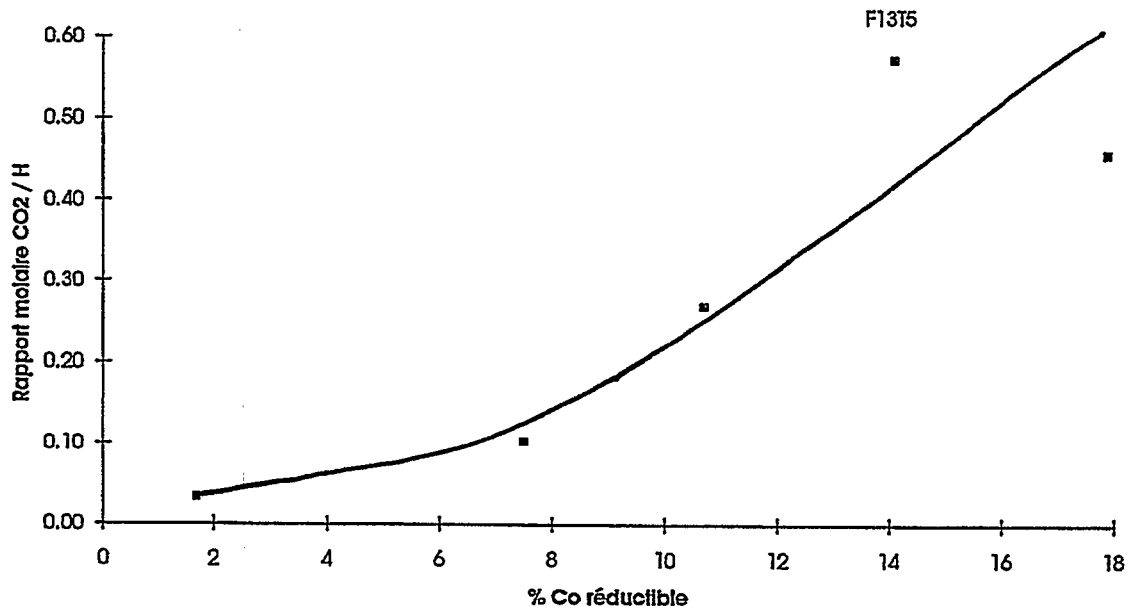


Figure 71 : Rapport molaire CO₂/H en fonction du pourcentage de cobalt réductible.

De plus, pour les catalyseurs G01T1, G1T1 et F10T1 contenant une forte proportion de silicate de cobalt, l'activité dissociante reste faible surtout pour les deux premiers (0.03 et 0.1 respectivement). Seule la chimisorption du CO a lieu et le fait que l'activité dissociante soit négligeable peut être expliqué par l'existence de liaisons M-CO trop faibles pour favoriser le clivage de la liaison CO (cf bibliographie). Par contre, pour G2T1, F13T5 et F8T1 riches en cobalt réductible, le rapport CO₂/H est élevé et voisin de 0.5. Il faut donc deux sites pour dissocier une molécule de CO selon la réaction suivante :



V.2.2.1.2] Désactivation :

Tous les solides présentent une désactivation après plusieurs injections de monoxyde de carbone. La figure 72 montre que le taux de désactivation en disproportionation du CO s'accroît avec la quantité de cobalt réductible c'est à dire pour les systèmes les plus actifs en dissociation du CO, ce qui est logique puisqu'il n'y a pas d'hydrogène pour éliminer le carbone de surface formé.

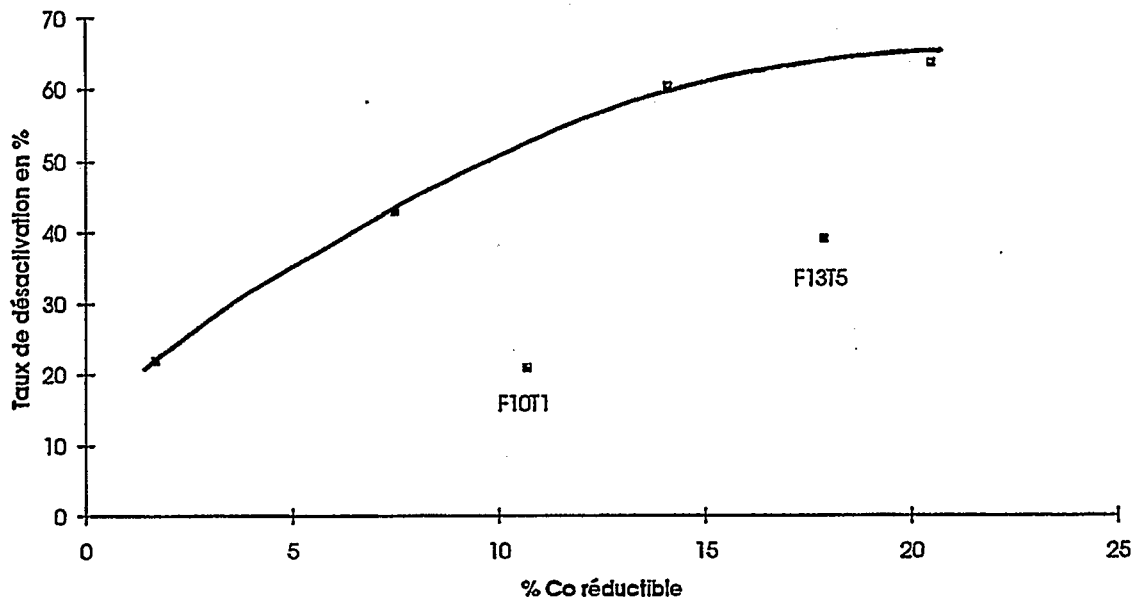


Figure 72 : Taux de désactivation pour l'activité de disproportionation du CO en fonction du pourcentage de cobalt réductible.

V.2.2.2] Synthèse Fischer-Tropsch :

V.2.2.2.1] Activité :

Le tableau 45 résume les valeurs des nombres de rotation pour une série de catalyseurs présentant des teneurs en cobalt réductible croissantes :

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
% CO converti	7.71	6.59	8.02	14.33	10.00	9.31
% Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
N.R. 1000 * s ⁻¹	8.6	6.2	10.1	11.5	8.6	7.8

Tableau 45 : Variation du nombre de rotation avec la teneur en cobalt réductible.

Les nombres de rotation (N.R.) en régime stationnaire (valeurs moyennes sur 24 heure de test) sont compris entre $6.2 * 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $10.1 * 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ quelque soit le solide envisagé. Cette variation reste suffisamment faible pour indiquer qu'il n'y a pas de changement dans la nature des sites actifs. La conversion d'une molécule de monoxyde de carbone met en moyenne 114 secondes à 200°C. Cette valeur est identique à celle trouvée pour la série précédente d'échantillons (cf. partie V.2.1.2.2).

Nous confirmons donc que la réaction n'est pas sensible à la proportion de Co_3O_4 (réductible en cobalt métallique) et de silicate de cobalt au plan de l'activité par site catalytique. En revanche, nous verrons dans les paragraphes suivants que les sélectivités y sont très sensibles.

Il est possible de comparer les sélectivités entre elles car les systèmes étudiés présentent des niveaux de conversions du CO voisins et compris entre 6% et 14%,

V.2.2.2.2] Sélectivités :

* Sélectivité en hydrocarbures paraffiniques :

Les figures 73 et 74 illustrent deux types de comportements. D'un côté, les solides riches en silicate de cobalt (G01T1 et G1T1) favorisent la formation de méthane au détriment des C_5^+ . De l'autre côté, les systèmes riches en cobalt métallique permettent de diminuer fortement cette formation de méthane et favorisent la polymérisation.

Les systèmes riches en silicate de cobalt sont donc très hydrogénants avec une présence importante de sites de méthanation (très petits cristallites); alors que les solides riches en cobalt réductible ont une fonction dissociante élevée ce qui se traduit par une densité de carbènes de surface élevée et donc une augmentation des processus de polymérisation. Il n'est pas exclu que le silicate de cobalt (phase Co^{2+} hyperdispersée) soit réduit partiellement sous mélange $CO+H_2$ d'où une formation de petites particules de cobalt et donc de méthane en synthèse Fischer-Tropsch.

Les figures 75 à 78 montrent des histogrammes de répartitions pour différentes coupes d'hydrocarbures ainsi que les courbes de Schulz-Flory associés pour deux catalyseurs représentant des cas extrêmes à savoir G01T1 et F13T5. L'observation de la courbe de Schulz-Flory de G01T1 montre la présence d'un minimum relatif en C_2 , expliqué dans la littérature par une possible croissance de chaîne à partir d'éthylène [38,39,40], ainsi que d'un pic de méthane. En effet, ces deux constituants sont de part et d'autre de la droite de régression de pente $\ln(\alpha)$ (probabilité de croissance de chaîne).

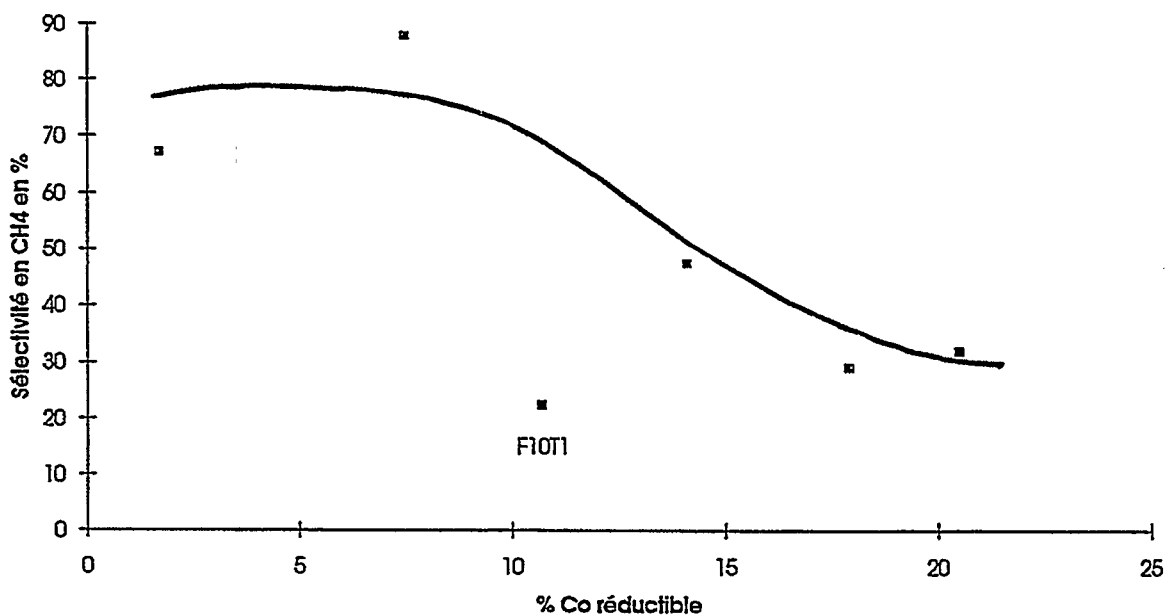


Figure 73 : Sélectivité en méthane en fonction de la teneur en cobalt réductible, à isotaille moyenne de cristallites (11.5 - 16.5 nm).

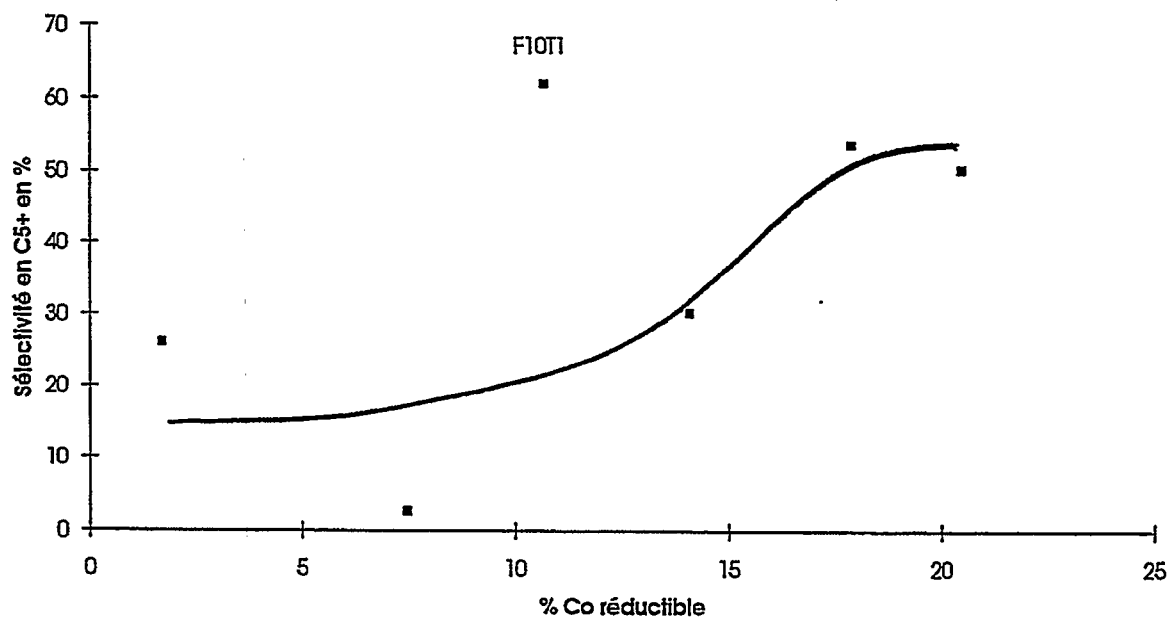


Figure 74 : Sélectivité en C₅⁺ en fonction de la teneur en cobalt réductible, à isotaille moyenne de cristallites (11.5 - 16.5 nm).

% Co réductible = 1.7

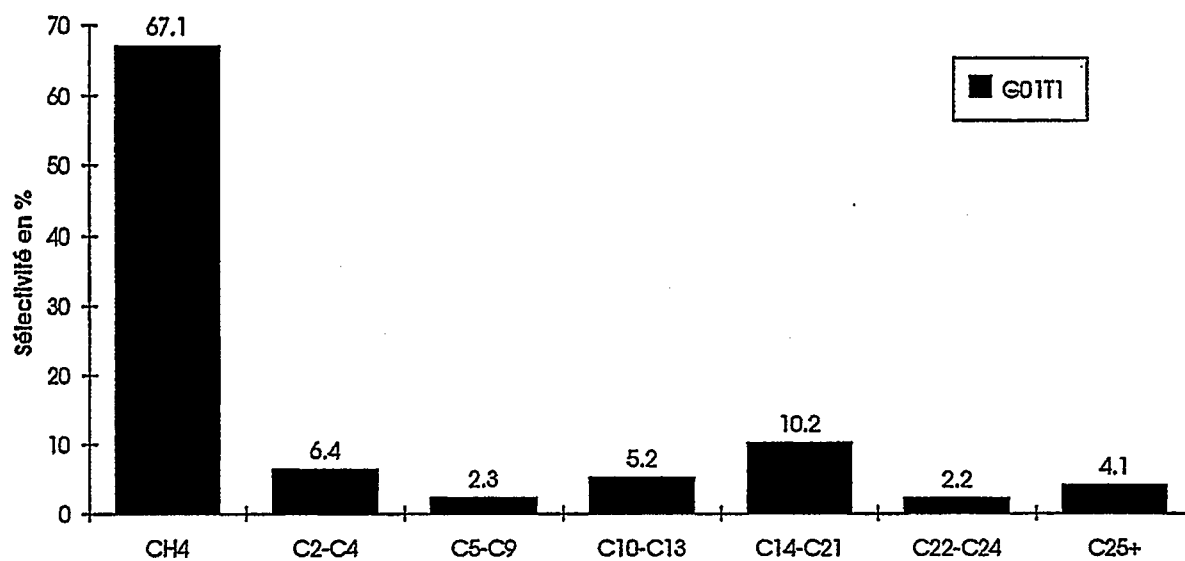


Figure 75 : Histogramme de répartition de différentes coupes pour le catalyseur G01T1.

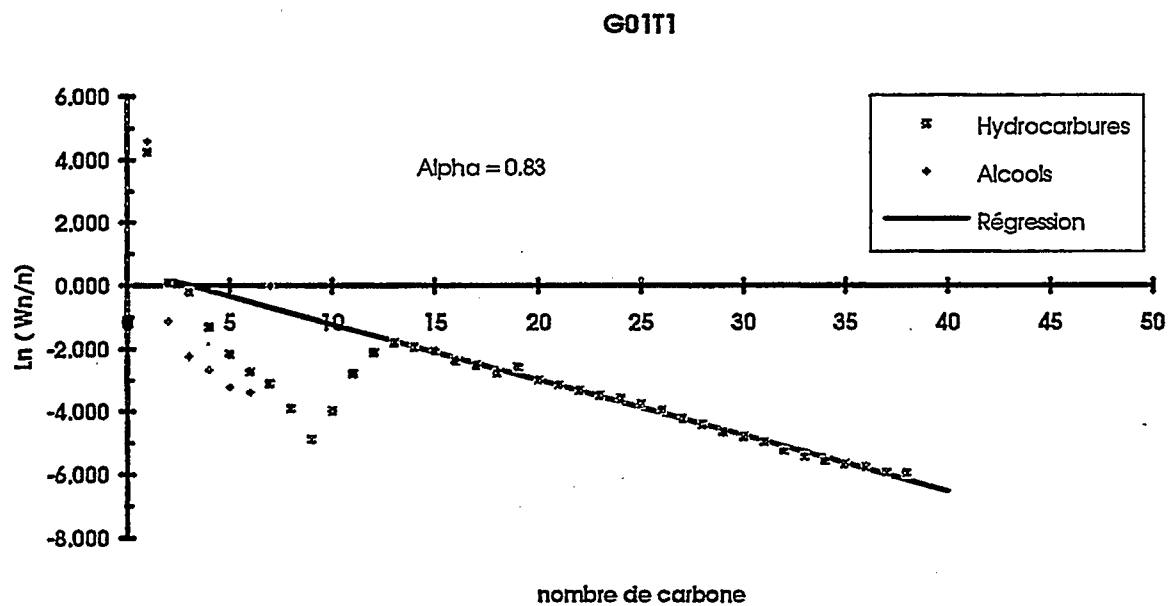


Figure 76 : Schulz-Flory associé au catalyseur G01T1.

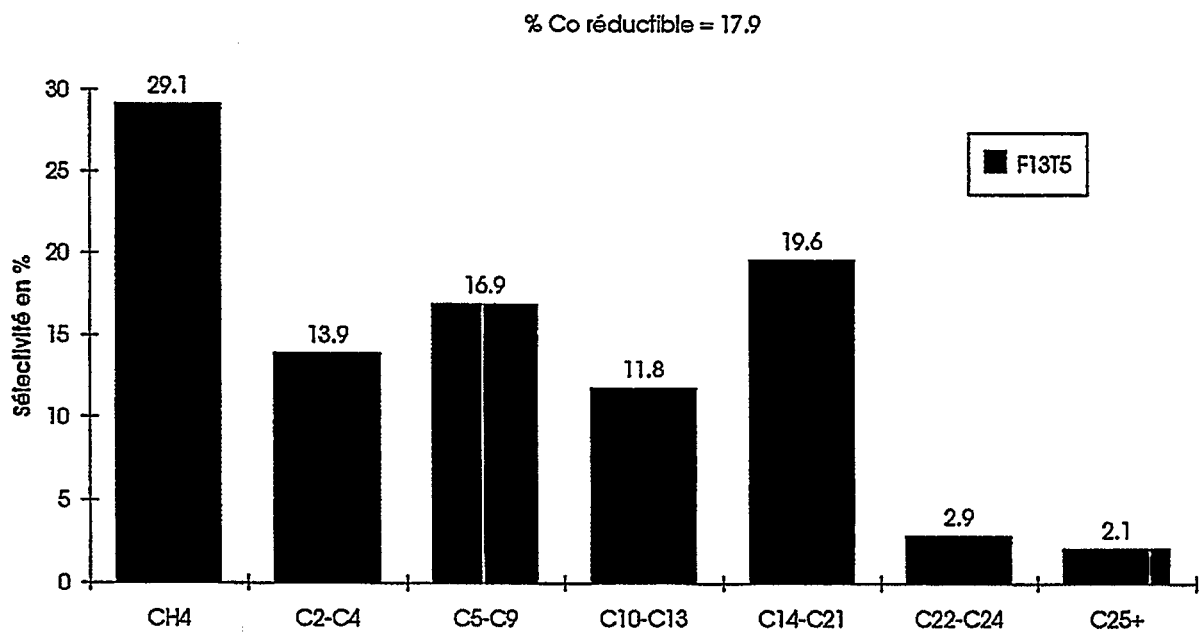


Figure 77 : Histogramme de répartition de différentes coupes pour le catalyseur F13T5.

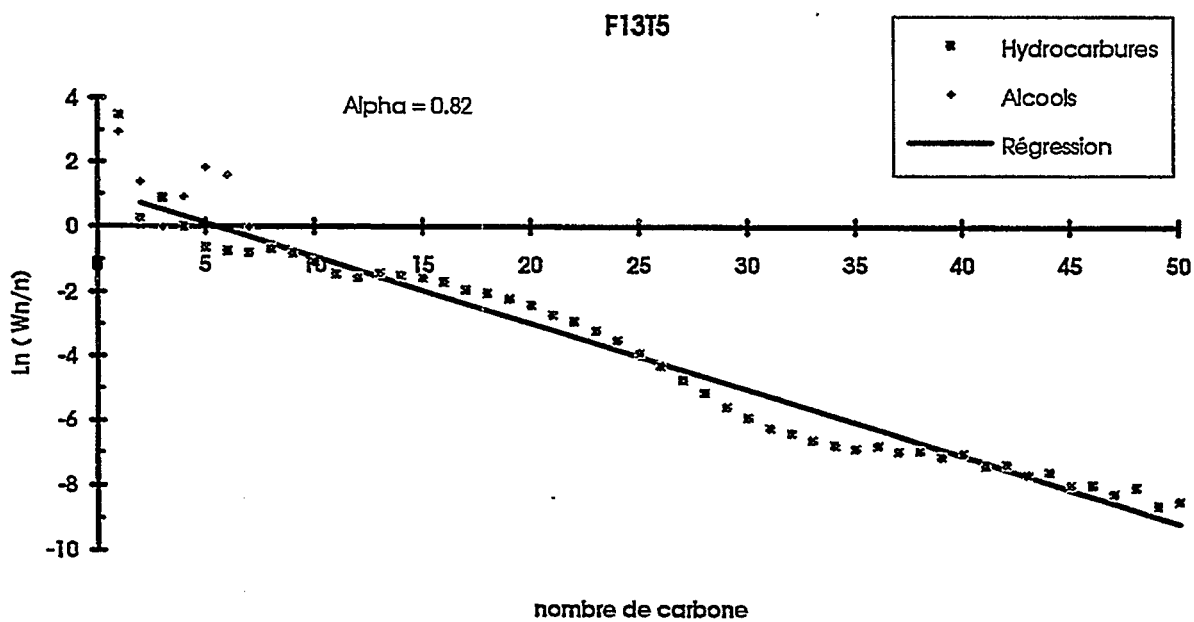


Figure 78 : Schulz-Flory associé au catalyseur F13T5.

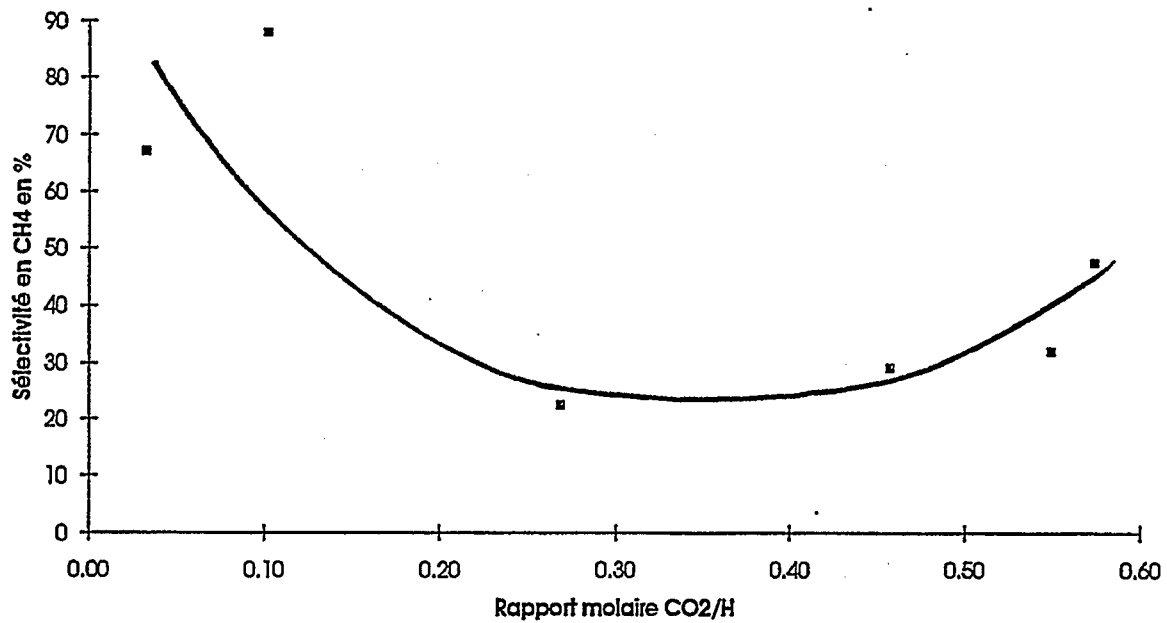


Figure 79 : Sélectivité en méthane en fonction du rapport molaire CO₂/H.
 ($\Phi_{\text{Co3O4}} = 11.5 - 16.5 \text{ nm}$)

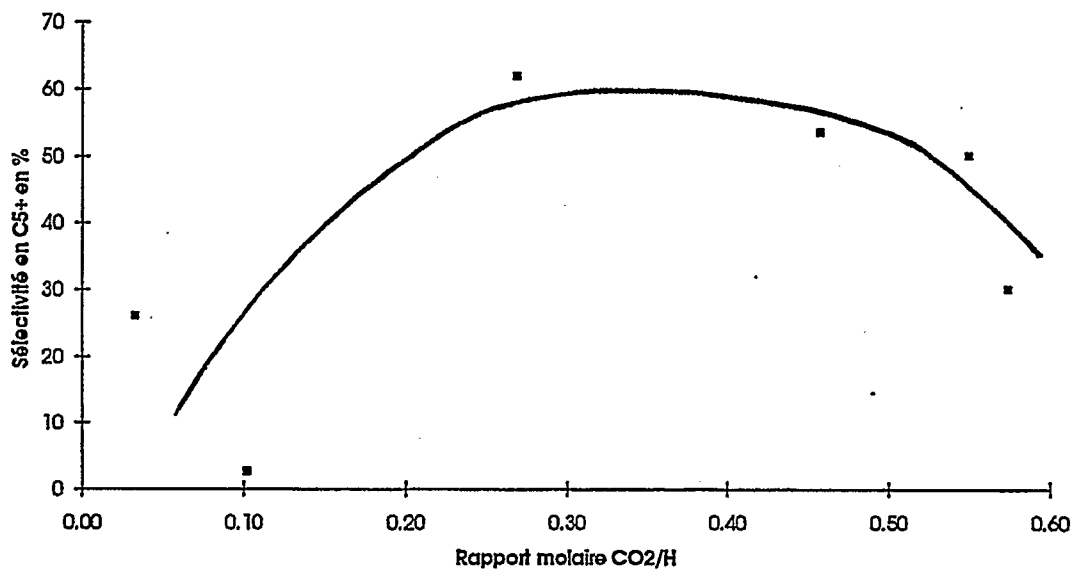


Figure 80 : Sélectivité en C₅⁺ en fonction du rapport molaire CO₂/H.
 ($\Phi_{\text{Co3O4}} = 11.5 - 16.5 \text{ nm}$)

L'expression de la sélectivité en méthane et en C_5^+ en fonction du rapport molaire CO_2/H permet d'observer la présence d'un optimum de dissociation situé à 0.3 (voir figures 79 et 80). La valeur H représente la quantité totale de sites catalytiques d'hydrogénation. L'existence d'un optimum implique la nécessité d'un compromis entre le nombre de site de dissociation du CO et le nombre total de site d'hydrogénation, pour des tailles moyennes de cristallites comparables.

L'observation des données du tableau 46 montre que la probabilité de croissance de chaîne est voisine pour tous les solides (gamme : $\alpha = 0.77 - 0.83$) sauf pour G1T1 ($\alpha = 0.44$) qui est particulièrement méthanant et peu sélectif en hydrocarbures lourds (α est calculé pour les hydrocarbures appartenant à la gamme C_5-C_{80}).

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
% Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
% Bimodalité	10.6	13.1	0	7.2	8.5	11.5
α	0.83	0.44	0.79	0.77	0.82	0.79

Tableau 46 : Variation de α en fonction de la teneur en cobalt réductible.

($\Phi_{Co_3O_4} = 11.5 - 16.5$ nm)

Nous avons donc tenté de corrélér le caractère bimodal de la répartition en taille de cristallites aux sélectivités observées.

Il convient de noter que les systèmes G01T1 et G1T1 contiennent beaucoup de silicate, avec un caractère bimodal fort (présence de nombreux petits cristallites : taille < 10 nm) contrairement à F10T1, G2T1 F13T5 et F8T1. De plus, ces solides (G01T1 et G1T1) sont très hydrogénants (voir faible sélectivité en propène ci-après) et présentent un rapport molaire CO_2/H faible (cf. partie V.2.1.1.1). Il est donc possible d'expliquer les sélectivités observées de la façon suivante : la taille des cristallites influence la fonction hydrogénante (l'hydrogène se chimisorbe mieux sur les petits cristallites) et la fonction dissociante (les gros cristallites dissocient mieux le CO), or les systèmes présentant un caractère bimodal fort sont très méthanants et peu dissociant donc les sites de méthanation se trouvent essentiellement sur les très petits cristallites et les sites d'hydrogénation-polymérisation sur les grosses particules (hypotheses déjà confortées dans la partie V.2.1)

Le silicate de cobalt est issu de préparations qui ont pour but de mieux disperser le cobalt. La diminution de la teneur en cobalt réductible est donc liée au fait qu'en cherchant à mieux disperser la phase oxyde Co_3O_4 , la formation de très petits cristallites et d'espèces de type Co^{2+} stabilisées par le support (rôle indirect pour le silicate) est favorisée. Ce silicate de cobalt peut également jouer un rôle direct sur la synthèse en dispersant les sites catalytiques responsables de la polymérisation les rendant ainsi plus méthanants.

* Sélectivité en propène :

La fonction hydrogénante du catalyseur peut être étudiée en évaluant le rapport $\text{C}_3^= / (\text{C}_3^= + \text{C}_3)$ en synthèse Fischer-Tropsch. Le tableau 47 montre que les solides les plus riches en silicate de cobalt (G01T1 et G1T1) sont ceux qui présentent les sélectivités en oléfines les plus faibles, c'est à dire qu'ils possèdent une fonction hydrogénante élevée pour des tailles moyennes de cristallites voisines. La présence de silicate de cobalt entraîne donc apparemment une meilleure chimisorption de l'hydrogène à la surface des cristallites et/ou provoque l'apparition d'un hydrogène adsorbé très réactif et très hydrogénant.

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
% Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
% $\text{C}_3^= / (\text{C}_3^= + \text{C}_3)$	35.5	14.9	44.5	42.0	58.4	43.2

Tableau 47 : Sélectivité en propène en fonction de la teneur en cobalt réductible.

($\Phi_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 11.5 - 16.5 \text{ nm}$)

Bartholomew et coll. [63] ont montré que l'existence d'une phase oxyde de cobalt stable et hyperdispersée catalyse la réaction de conversion du CO (Water Gas Shift) ce qui se traduit par une augmentation du rapport H_2/CO en surface et donc une augmentation de l'activité hydrogénante et méthanante des catalyseurs. Cette explication conforte les résultats présentés dans le tableau 47.

Iglésia et coll. [42] considèrent que le cobalt partiellement réduit chimisorbe l'hydrogène mais ne catalyse pas la synthèse Fischer-Tropsch.

* Sélectivité en alcool :

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
% Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
% alcool	0.1	0.5	1.2	1.9	3.1	2.5

Tableau 48 : Sélectivité en alcools en fonction de la teneur en cobalt réductible.

($\Phi_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 11.5 - 16.5 \text{ nm}$)

La sélectivité en alcool augmente avec le pourcentage de cobalt réductible (tableau 48) et donc avec l'augmentation de la sélectivité en propène (voir paragraphe précédent). L'étude bibliographique a montré que la formation d'alcools passe par celle d'oléfines en produits primaires [103]; ce qui est en accord avec les résultats observés.

* Sélectivité en CO₂ :

Les sélectivités en dioxyde de carbone restent très faibles et inférieures à 1.6% comme le montre le tableau 49 :

Catalyseur	G01T1	F10T1	G1T1	G2T1	F13T5	F8T1
% Co réductible	1.7	10.7	7.5	14.1	17.9	20.5
% CO ₂	0	1.6	0	0.5	0.5	1.2

Tableau 49 : Sélectivité en dioxyde de carbone en fonction de la teneur en cobalt réductible.

($\Phi_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 11.5 - 16.5 \text{ nm}$)

V.2.2.2.3] Désactivation :

* Modifications de l'activité :

Au bout de 45 heures de fonctionnement, la majorité des catalyseurs se sont désactivés. Les formules contenant le plus de silicate de cobalt sont celles qui se désactivent le plus et ce, malgré une fonction hydrogénante élevée (voir tableau 50). Ce constat implique que la désactivation dépend surtout d'autres paramètres.

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
% Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
% Encapsulation	14.8	0.2	36.5	34.7	24.7	29.1
Désactivation % / h*21	+13.4	+16.5	-1.7	+1.5	+5.4	-

Tableau 50 : Désactivation des catalyseurs en fonction de la teneur en cobalt réductible, à isotaille moyenne de cristallites (11.5 - 16.5 nm).

L'observation des données du tableau 50 montre que plus les cristallites sont encapsulés (fortement accroché au support), plus ils résistent à la désactivation. Le système F10T1 fortement encapsulé présente même une activation. La figure 81 illustre bien le phénomène. Il s'agit d'une propriété remarquable de ces systèmes à base de cobalt, préparés par technique Sol-Gel.

Par ailleurs, plus le caractère bimodal des solides diminue, plus les systèmes sont encapsulés (voir courbe à la figure 51 exposée dans la partie IV.2.1.5.2). Le fait que le caractère bimodal diminue signifie que la distribution en taille de cristallites est plus étroite autour de la taille moyenne donnée en DRX. La quantité de très gros cristallites qui sont naturellement moins encapsulés dans le support que les petites particules diminue, ce qui augmente le taux d'encapsulation et diminue le phénomène de désactivation. L'hypothèse la plus probable est donc que ce sont les très gros cristallites faiblement encapsulés qui se désactivent en premier lieu, ce qui est en accord avec ce qui a été observé dans la partie V.2.1.2.3.

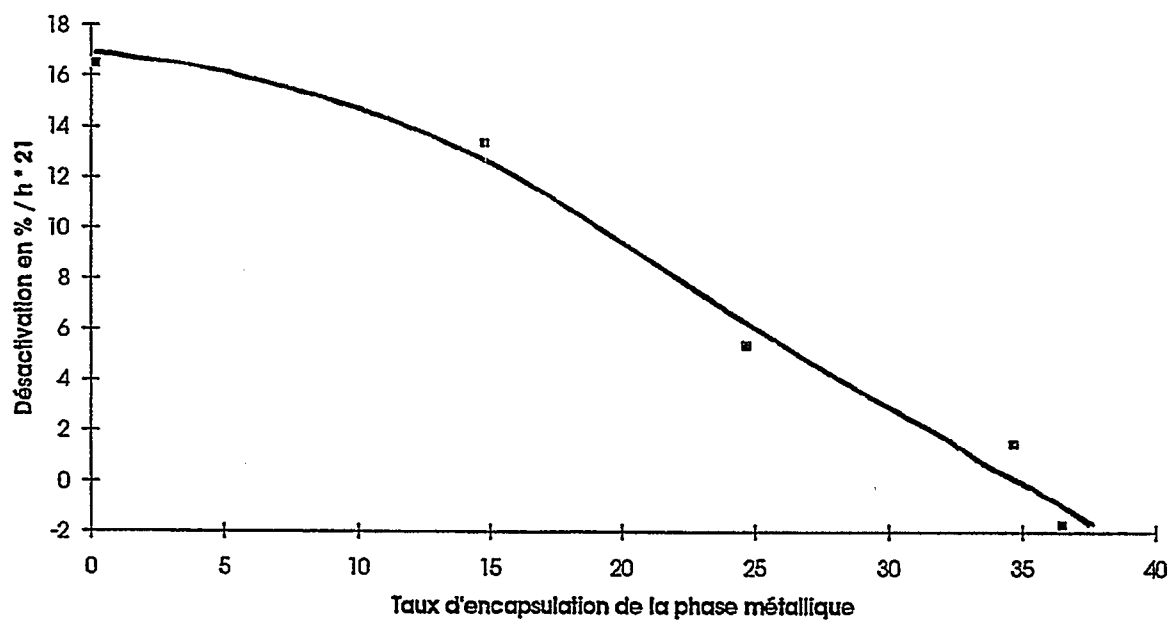


Figure 81 : Désactivation en fonction du taux d'encapsulation de la phase métallique.

* Orientations des sélectivités :

La plupart des solides étudiés présentent une augmentation légère de la probabilité de croissance de chaîne dans le temps (voir tableau 51), sauf G1T1. Ce dernier est un catalyseur qui présente un caractère bimodal élevé et contient donc un grand nombre de très petits cristallites ce qui explique la valeur très faible de α .

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
%Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
1 ^{er} Bilan α	0.83	0.44	0.79	0.77	0.82	0.79
2 ^{ème} Bilan α	0.86	0.32	0.81	0.78	0.80	-

Tableau 51 : Variation de α en fonction de la teneur en cobalt réductible, à isotaille moyenne de cristallites (11.5 - 16.5 nm).

La densité de carbène en surface augmente donc avec le temps de test. Ceci veut dire qu'il y a reconstruction de la surface active du catalyseur. Le tableau 52 ci-dessous résume les variations des sélectivités en produits obtenus :

Catalyseur	G01T1	G1T1	F10T1	G2T1	F13T5	F8T1
%Co réductible	1.7	7.5	10.7	14.1	17.9	20.5
Variation CH ₄ %/h * 21	6.1	2.3	-23.2	-8.6	3.3	-
Variation C ₅ ⁺ %/h * 21	-14.5	-54.2	13.7	32.4	0.8	-
Variation oléfines %/h * 21	-6.2	-41.4	-20.2	-36.0	-26.7	-
Variation C ³ = %/h * 21	1.9	-19.4	-6.0	-7.7	-13.6	-
Variation alcools %/h * 21	-8.0	-3.8	-8.2	-22.0	-26.4	-

Tableau 52 : Variations des sélectivités en produits Fischer-Tropsch avec la teneur en cobalt réductible, à isotaille moyenne de cristallites (11.5 - 16.5 nm).

Les données du tableau 52 montrent une production stationnaire en méthane en fonction de la durée du test sous pression pour les systèmes les moins encapsulés (caractère bimodal élevé) : G1T1 - G01T1, ainsi qu'une baisse très forte de la sélectivité en C₅⁺. Nous avons donc ici une désactivation élevée sélective. Les gros cristallites se désactivent fortement car ils sont faiblement encapsulés, ce qui affecte fortement la sélectivité en hydrocarbures lourds.

Inversement, les systèmes G2T1, F10T1 et F13T5 (fortement encapsulé et caractère bimodal faible) présentent une diminution de la production de méthane et une augmentation de la sélectivité

en produits lourds dans le temps. La désactivation est ici globalement faible, car il y a très peu de très gros cristallites (faiblement encapsulés), ce sont donc les petits cristallites méthanants (voir partie V.2.1.2.1) qui deviennent inactifs.

Parallèlement, les sélectivités en oléfines diminuent pour tous les solides. Il y a donc là aussi augmentation de la fonction hydrogénante utile des systèmes. Les sélectivités en alcools diminuent également ce qui va dans le sens d'une augmentation du pouvoir dissociant des formules catalytiques et est en accord avec la diminution de la sélectivité en oléfines.

V.2.2.3] Conclusions :

Il paraît clair que la nature et la proportion des phases oxydes présentes (Co_3O_4 , Co^{2+} irréductible) jouent un rôle important, fort probablement à travers le caractère bimodal qu'elles apportent aux catalyseurs.

Les nombres de rotation en synthèse Fischer-Tropsch ne semblent pas liés à la teneur en cobalt réductible, probablement pour la même raison qui a été développée précédemment dans la partie V.2.1; c'est à dire que l'étape limitante ne dépend pas de la structure locale en surface car la polymérisation s'effectue sur des ensembles presque totalement recouverts par du monoxyde de carbone.

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 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 paraffines C_5^+ . La raison principale est le caractère bimodal fort de ces solides qui contiennent en fait une forte proportion de très petits cristallites. Les sites de méthanation sont donc vraisemblablement situés sur les petites particules, et les sites de dissociation-polymérisation sur les grosses, ce qui est en accord avec les conclusions concernant l'influence de la taille des cristallites sur la synthèse F-T (partie V.2.1). Les sélectivités en alcools et en dioxyde de carbone restent faibles pour tous les échantillons.

Au cours des tests sous pression, une reconstruction de la surface active a lieu. D'une façon générale, les systèmes les plus encapsulés sont ceux qui se désactivent le moins. 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). La diminution des oléfines et l'augmentation des hydrocarbures C_5^+ indique qu'il y a une amélioration de la fonction hydrogénante utile (hydrogénation du carbone de surface en chaînes carbéniques).

V.2.3] Nature des sites :

L'étude bibliographique montre l'existence de trois types de sites d'hydrogénation qu'il est possible de distinguer par chimisorption-thermodésorption d'hydrogène. Cette technique permet en effet d'observer un état situé à très basse température (195 K) et deux autres états β_1 situé à 365 K et β_2 situé à 475 K. L'identification de ces trois sites et leur rôle en synthèse Fischer-Tropsch n'est pas très clair dans la littérature. Il semblerait également qu'il existe deux modes de chimisorption du monoxyde de carbone : l'un associatif, l'autre dissociatif et s'effectuant préférentiellement sur les plans [110] (face de type S). L'objet des études qui vont suivre est d'identifier et de quantifier dans la mesure du possible les différents types de sites d'hydrogénation et de dissociation du monoxyde de carbone.

V.2.3.1] Sites d'hydrogénation :

Afin de vérifier la présence des divers sites d'hydrogénation mentionnés dans la littérature pour les catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt, et si possible de quantifier ces sites sur nos formules catalytiques, deux techniques ont été employées : la chimisorption-thermodésorption d'hydrogène et le magnétisme.

V.2.3.1.1] Thermodésorption d'hydrogène :

L'objectif de la thermodésorption d'hydrogène est de déterminer le nombre de sites actifs en présumant que chaque atome de cobalt accessible (atome de cobalt en surface) chimisorbe de façon dissociative l'hydrogène avec un rapport H/Co égal à un.

*** Principe**

Le principe de la technique repose sur une mesure catharométrique indirecte par thermodésorption de l'hydrogène chimisorbé. L'intérêt de la méthode utilisée est de pouvoir travailler en dynamique

ce qui d'une part est plus rapide et d'autre part permet de minimiser le phénomène généralement lent (1 à 3 heures) de "reverse spill-over" de l'hydrogène atomique.

La chimisorption d'hydrogène est effectuée sur des catalyseurs préalablement activés selon un protocole de réduction bien défini. La description du dispositif utilisé et du protocole de réduction est située en annexe F.

Remarque :

L'activation s'effectue de la manière suivante : le catalyseur est tout d'abord réduit sous hydrogène dilué à 5% dans l'argon jusqu'à 500°C puis sous hydrogène pur à 500°C. La chimisorption d'hydrogène a lieu lors de la descente en température de 500°C jusqu'à -78°C puis une thermodésorption de cet hydrogène est effectuée sous argon de -78°C à 480°C.

Mis à part le calcul du nombre de sites actifs, cette technique fournit de précieux renseignements sur la nature des sites. En effet, la figure 82 représente des thermogrammes typiques pour différents catalyseurs. Celle-ci met en évidence la présence de sites d'hydrogénation basse et haute température.

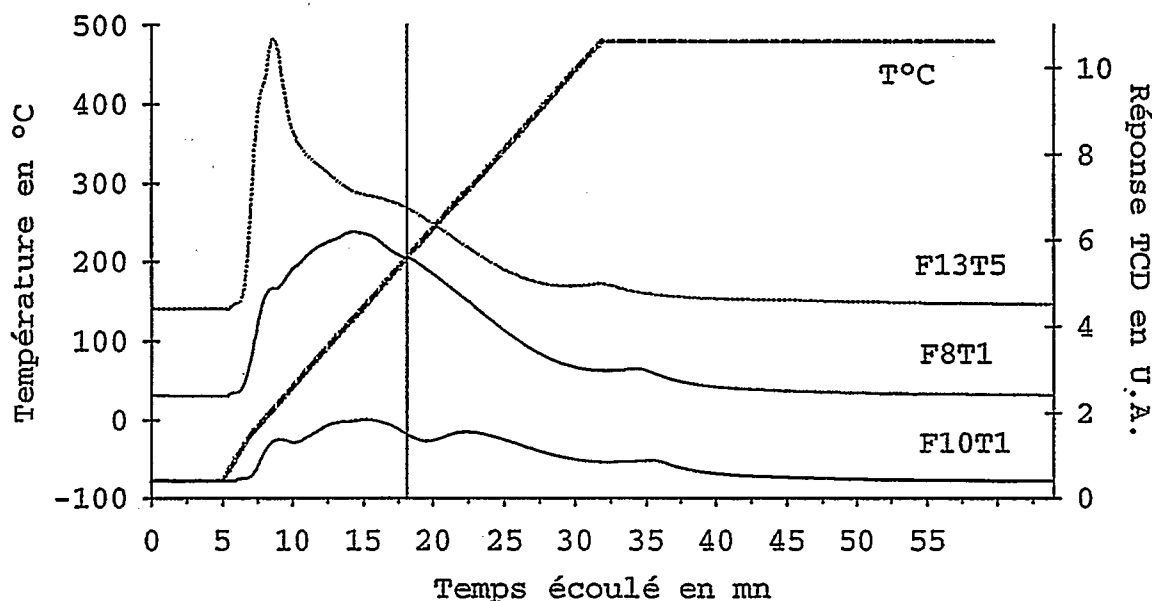


Figure 82 : Thermodésorption d'hydrogène sur différents catalyseurs.

La courbe de thermodésorption concernant F10T1 montre bien l'existence d'au moins trois sites d'hydrogénation mentionnés dans l'étude bibliographique. Il est possible d'identifier une première catégorie de sites situés à très basse température (273 K), puis les sites de type β_1 situés à 373 K et enfin les sites β_2 situés à 493 K.

Ces résultats sont cohérents avec ceux donnés par la littérature [101,126,127]. Les trois courbes montrent en fait le passage d'un système F13T5 contenant surtout des sites d'hydrogénation situés à très basse température à un système F10T1 contenant les trois types de sites.

Les sites haute température sont constitués par des ensembles cristallographiques qui chimisorbent l'hydrogène fortement (site β_2 , [101]) avec une coordination métal-hydrogène supérieure à 1.

Cette constatation nous a amené à définir un nouveau paramètre $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ qu'il est possible de calculer de la façon suivante :

$$\frac{H_{\text{irréversible}}}{H_{\text{total}}} = \frac{\text{Hydrogène thermodésorbé après } 200^{\circ}\text{C}}{\text{Hydrogène thermodésorbé total}} * 100$$

L'hydrogène dit irréversible est celui qui se thermodésorbe à haute température, au delà de 200°C (température de la synthèse Fischer-Tropsch). Le paramètre défini plus haut permet donc de décrire l'aptitude d'un catalyseur à avoir de l'hydrogène plus ou moins fortement adsorbé à sa surface dans la gamme de température du test catalytique.

* Relations observées avec la sélectivité en propène :

Les figures 83 et 84 montrent que la sélectivité en propène dans la coupe C_3 varie entre 15% et 65%, et diminue quand le paramètre $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ augmente. Ce rapport caractérise donc la fonction hydrogénante des systèmes à base de cobalt. GIT1 est un point aberrant de la courbe exposée à la figure. En effet, celui-ci possède un rapport $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ élevé ce qui le rend très hydrogénant. Le fait que ce solide conduise à une sélectivité en oléfines anormalement faible sur la courbe est lié au caractère bimodal fort de ce catalyseur qui contient donc une proportion importante de très petits cristallites responsables de la formation de méthane, paraffine en C_1 (voir parties V.2.1 et V.2.2). La baisse de sélectivité en oléfines s'explique donc simplement, dans ce cas, par une formation excessive de méthane par rapport aux autres hydrocarbures (oléfines + paraffines en C_2^+). Cependant, le rapport $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ ne suffit pas à caractériser la fonction hydrogénante des systèmes étudiés et il faut tenir compte de l'effet de la taille des cristallites. A cet effet, il est nécessaire de distinguer le rôle des deux gammes de tailles suivantes : 10-18 nm et 18-60 nm. Si la taille des cristallites augmente fortement (gamme 18-60 nm), les systèmes deviennent plus hydrogénants. Ceci peut s'expliquer par la co-adsorption de monoxyde de carbone [54]. Plus les cristallites sont gros, meilleure est la chimisorption du CO (voir partie V.2.1.1.1). Ce phénomène induit un affaiblissement de la liaison M-H et donc une augmentation du caractère hydrogénant par une labilisation de l'hydrogène adsorbé.

Il est donc indispensable d'avoir un rapport $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ élevé d'une part et des gros cristallites d'autre part pour que l'hydrogène adsorbé serve à la polymérisation et non à la méthanation; ceci implique un compromis : la liaison M-H doit être suffisamment forte (site β_2) mais labilisée par la co-adsorption de CO (favorisée par les gros cristallites).

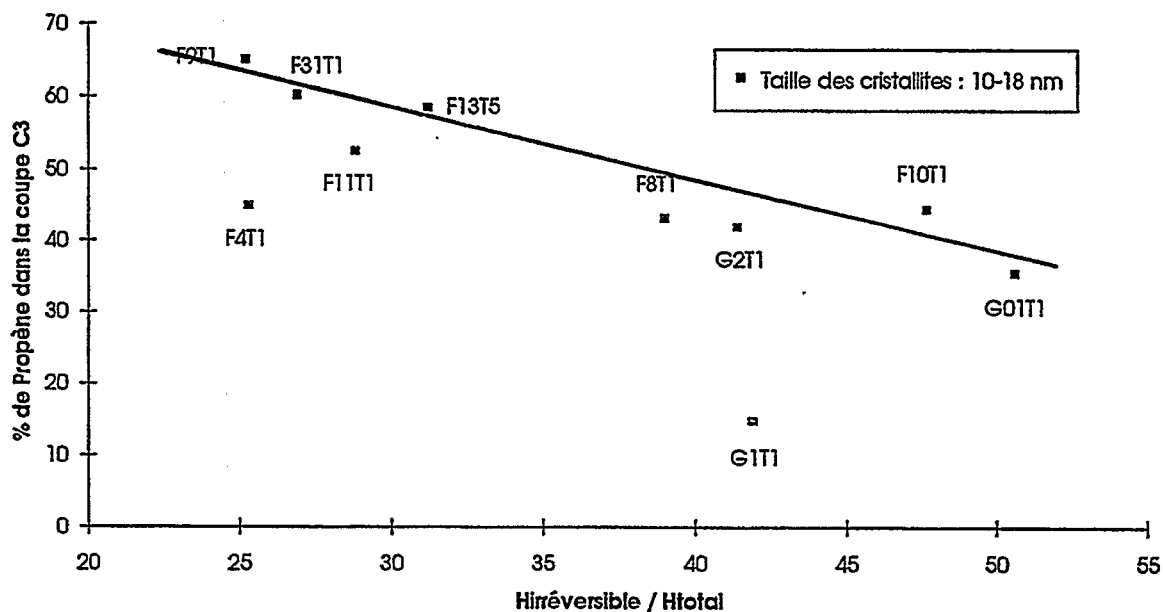


Figure 83 : Sélectivité en propène en fonction du paramètre $H_{\text{irrversible}}/H_{\text{total}}$ pour une gamme de taille de cristallites de 10-18 nm.

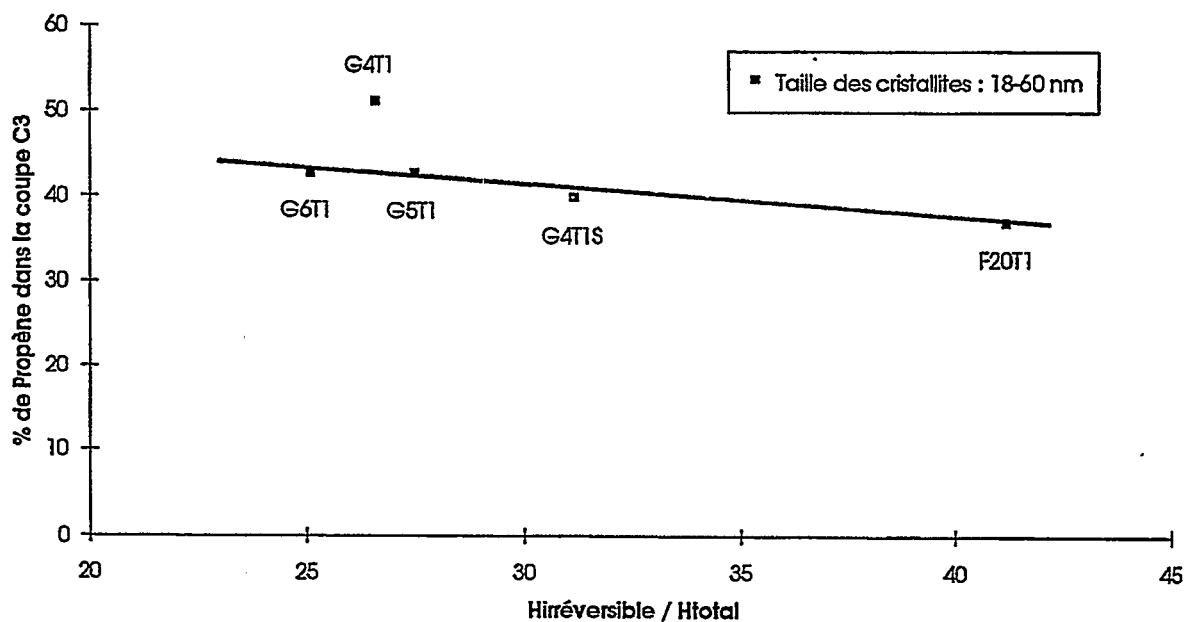


Figure 84 : Sélectivité en propène en fonction du paramètre $H_{\text{irrversible}}/H_{\text{total}}$ pour une gamme de taille de cristallites de 18-60 nm.

V.2.3.1.2] Magnétisme :

L'objectif principale de cette étude par magnétisme est d'identifier et de quantifier l'adsorption et l'absorption de l'hydrogène mis en contact avec des catalyseurs testés sous pression (20 atm) et d'établir une corrélation entre les sélectivités observées et la présence de ces deux types d'hydrogènes sorbés. Un autre objectif est la mesure de la réductibilité des systèmes à 500°C sous hydrogène pur.

* Méthode expérimentale :

Les échantillons ont été réduits sous forme de poudre ($m=150$ mg) sous un débit d'hydrogène pur de 3.6 l/h en augmentant la température de 25°C à 500°C avec une vitesse de 2°C/mn. Cette montée est suivie d'un palier à 500°C de 10 heures. L'aimantation M du cobalt est mesurée à 25°C. L'échantillon est alors dégazé à 400°C pendant 1 heure, refroidi, et son aimantation de nouveau mesurée. Cette technique permet de déterminer :

- L'aimantation à saturation M_s calculée par une extrapolation de M à $1/H = 0$ (H , champ magnétique) permet de mesurer la quantité de cobalt réduit à l'état métallique. Cette méthode a été utilisée dans la partie IV.2.1.2.2 pour l'étude couplée TPR-MAGNETISME-XANES, et a permis de vérifier que la teneur en cobalt métallique est bien proportionnelle à la fraction de Co_3O_4 initiale dans le catalyseur.

- L'aimantation rémanente M_r , aimantation qui persiste à champ nul après saturation; selon la théorie des grains fins de Néel, $2M_r/M_s$ est une mesure de la fraction des grains dont le diamètre est supérieur à une taille critique estimée à 15 nm. Lorsque cette fraction est faible (F5T1, F5T3), il est possible de calculer la dimension moyenne D_s en surface des grains.

- Enfin, pour suivre la dissolution éventuelle d'atomes d'hydrogène dans le cobalt, la pression d'hydrogène est augmentée de 1 à 50 atm à 25°C jusqu'à l'équilibre (5 heures) puis diminuée jusqu'à 1 atm. Plusieurs cycles sont ainsi effectués. L'aimantation, mesurée in situ en continu, décroît lorsque la pression croît et revient à son niveau initial lorsque la pression revient à 1 atm. La mesure de la variation relative de M_s , $\Delta M_s/M_s$ permet de calculer la quantité totale d'hydrogène sorbée et est reproductible à 10% près.

* Sélectivité en méthane et C₅⁺ :

Les figures 85 et 86 illustrent l'intérêt du paramètre $\Delta M_s/M_s$ caractéristique de l'hydrogène sorbé. Plus celui-ci augmente, plus la quantité de méthane augmente et celle des C₅⁺ diminue orms deux exceptions : G2T1 et G01T1 qui sont plus particulièrement méthanants en raison de leur caractère bimodal fort qui engendre la présence d'une plus forte proportion de petits cristallites de cobalt.

L'effet de l'hydrogène sorbé caractérisé par le rapport $\Delta M_s/M_s$ sur la sélectivité en synthèse F-T n'est pas prononcé. En particulier, ce type d'hydrogène intervient sur la sélectivité en méthane dans une proportion plus faible que la force de la liaison M-H et la taille des cristallites (voir partie V.2.1.2.3, figures 60 et 68).

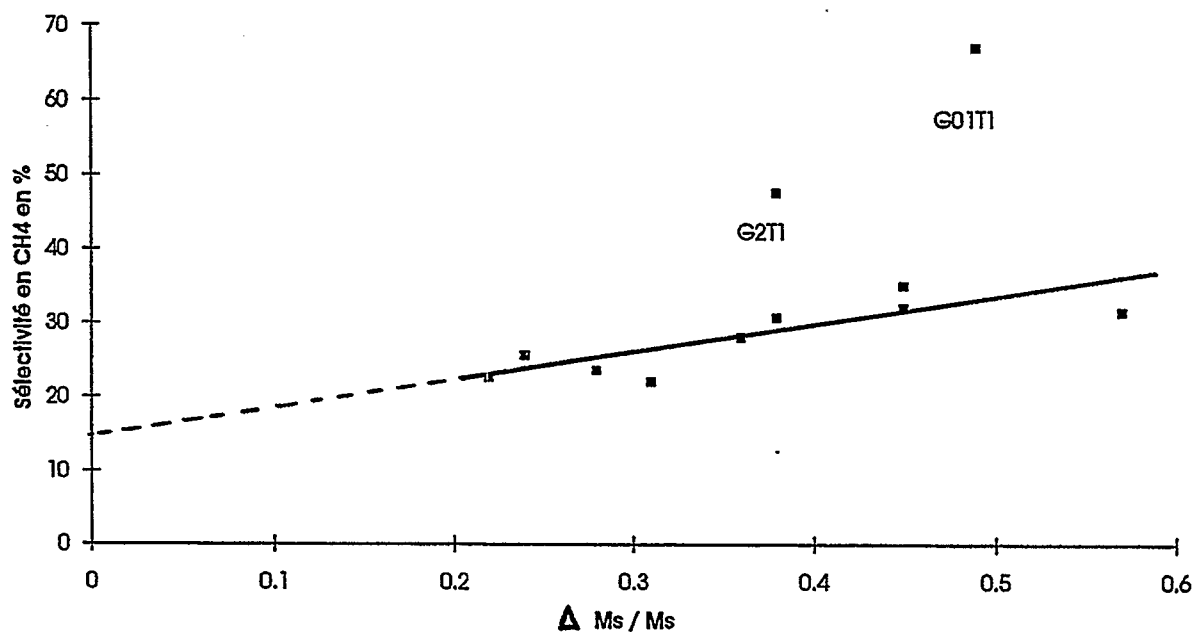


Figure 85 : Sélectivité en méthane en fonction de $\Delta M_s/M_s$.

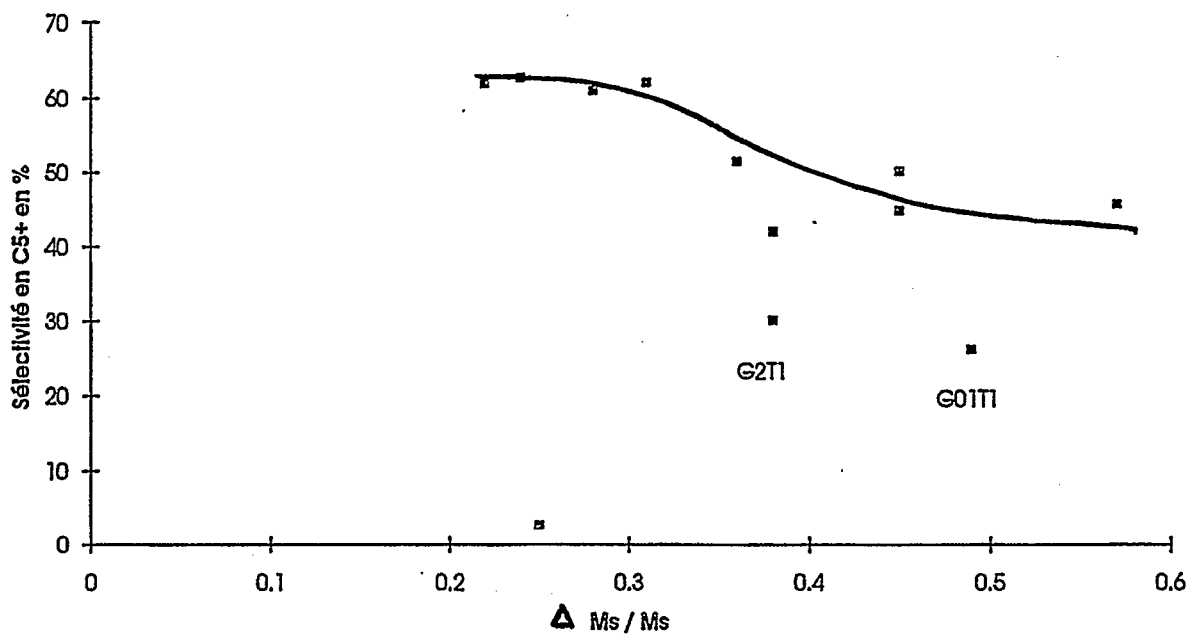


Figure 86 : Sélectivité en C_5^+ en fonction de $\Delta M_s / M_s$.

Néanmoins, les résultats ci-dessus confirment les travaux de Ceyer et coll. [145] sur le nickel selon lesquels l'hydrogène ainsi absorbé aurait la symétrie orbitalaire voulue pour l'hydrogénation des groupements méthyle de surface. Il en résulte une augmentation légère du méthane et une diminution des C_5^+ .

Ce dernier type d'hydrogène est vraisemblablement un hydrogène de sub-surface qui n'existe qu'aux pressions élevées d'hydrogène. En effet, la solubilité de l'hydrogène dans le cobalt étant très faible, il est peu probable que l'hydrogène, même sous une pression de 50 atm, puisse diffuser à l'intérieur des cristallites de cobalt; il est donc forcément proche de la surface. Cet hydrogène de sub-surface n'est visible que si des cycles 1 atm - 50 atm sont effectués (voir méthode expérimentale décrite plus haut), ce qui implique que celui-ci n'est pas visible par simple chimisorption-thermodésorption d'hydrogène puisque celle-ci est réalisée à pression atmosphérique. Il s'agit donc très probablement d'un quatrième état de l'hydrogène favorisant la formation de méthane lors des tests sous pression de synthèse F-T. Néanmoins, ce résultat doit être confirmé au moyen d'autres techniques de caractérisation qui n'ont pas fait l'objet de cette thèse.

V.2.3.2] Sites de dissociation :

Etude I.R

Dans la partie IV.2.1.2.2, des systèmes oxydes Co/SiO₂ ont été étudiés par spectroscopie infra-rouge. Dans ce qui suit, la même technique a été employée, mais associée à une chimisorption de monoxyde de carbone, pour caractériser les sites de chimisorption-dissociation du CO; l'objectif étant de déterminer si des liens existent entre la coordination du CO avec les sites catalytiques (cobalt métallique de surface) et les sélectivités des systèmes en synthèse Fischer-Tropsch.

Deux échantillons à isoteneur en cobalt et présentant des teneurs extrêmes en Co₃O₄ et en silicate de cobalt ont été analysés par cette technique (voir tableau 53) :

	% pds Co	% Co ₃ O ₄	% pds absolu Co ₃ O ₄
F4T1	24.0	84.8	20.4
F5T3	24.8	44.6	11.1

Tableau 53 : Caractéristiques physico-chimiques des solides étudiés par spectroscopie infra-rouge.

Avant d'effectuer la chimisorption du CO, il faut réduire les catalyseurs sous hydrogène pur (100 Torr), en statique, à 500°C, avec une montée en température de 3°C/mn. Les spectres obtenus sont présentés à la figure 87.

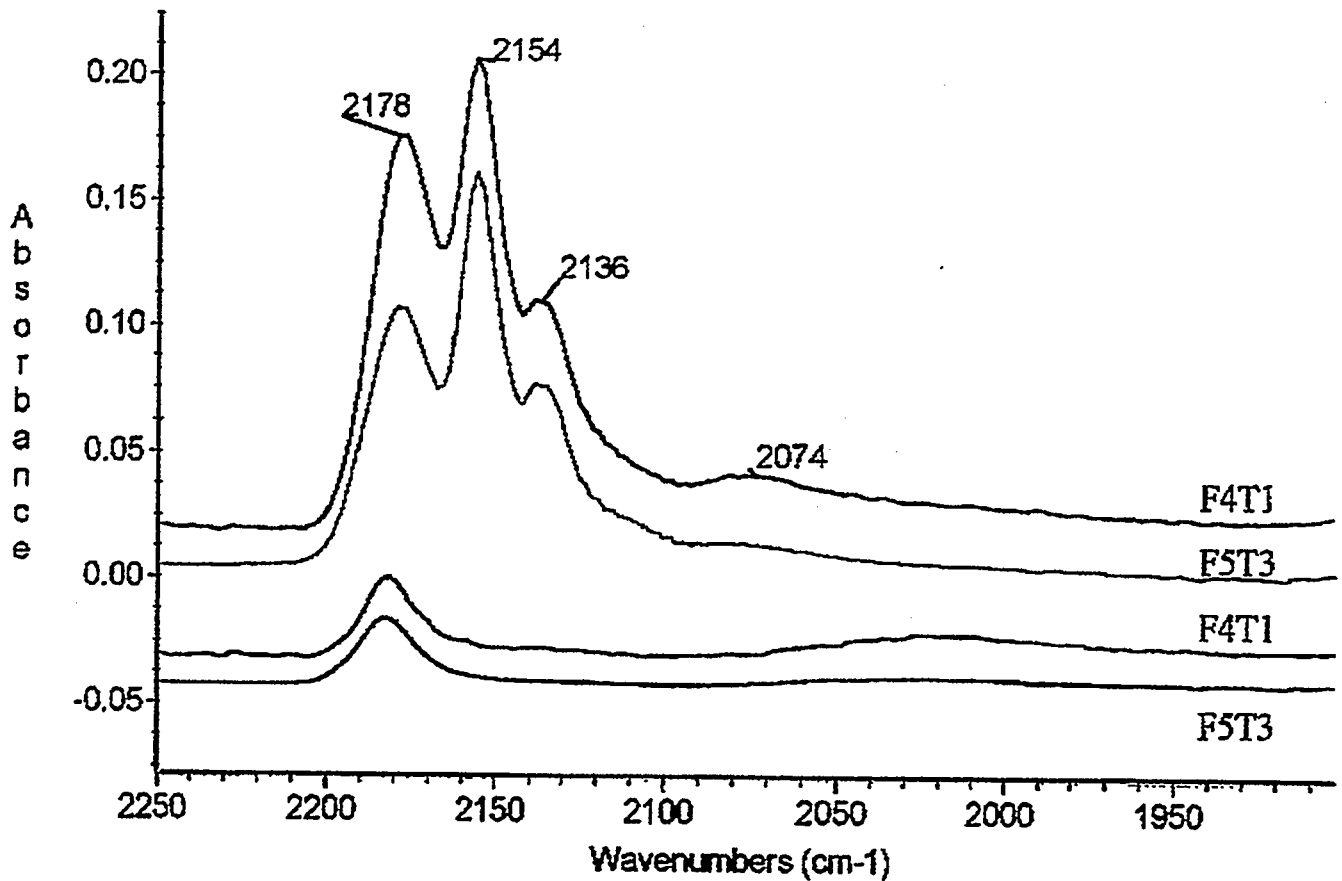


Figure 87 : Adsorption de CO, à basse température, sur des catalyseurs réduits sous hydrogène pur à 500°C, en statique.

Il est possible d'attribuer les différentes bandes $\nu(\text{CO})$ observées de la façon suivante :

$\nu(\text{CO}) = 2178 \text{ cm}^{-1}$: chimisorption de CO sur Co^{2+} , d'après Sheppard et Nguyen [149].

$\nu(\text{CO}) = 2154\text{-}2136 \text{ cm}^{-1}$: CO physisorbé.

$\nu(\text{CO}) = 2070\text{-}2010 \text{ cm}^{-1}$: chimisorption de CO sur des sites de cobalt métallique en mode linéaire.

La partie II.3.5.1 de l'étude bibliographique confirme ces attributions.

Les spectres de la figure 87 montrent que l'intensité des bandes à 2070-2010 cm^{-1} diminue fortement quand la fraction absolue de Co_3O_4 dans l'échantillon et donc de cobalt réductible est faible (F5T3). Néanmoins, dans les deux cas, la chimisorption du monoxyde de carbone s'effectue

en mode linéaire sur les sites de cobalt métallique (coordination du CO = 1). Il n'y a donc pas de chimisorption multipode (liaison M-C forte) sur les sites catalytiques dans ces systèmes.

V.2.3.3] Conclusions :

Il existe trois types de sites d'hydrogénation caractérisés par leur température de thermodésorption. La fonction hydrogénante utile est liée à la proportion relative de ces sites et à la taille des cristallites de cobalt. Afin de favoriser 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, le méthane étant favorisé par la présence de petites particules.

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 indique l'existence d'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 Fischer-Tropsch.

L'étude en spectroscopie infra-rouge montre que la chimisorption du monoxyde de carbone s'effectue en mode linéaire sur le cobalt métallique de surface et que le silicate de cobalt n'a pas d'influence notable sur ce mode.

CHAPITRE VI

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

Bell et coll. ont étudié le rôle de TiO_2 en tant que promoteur sur des formules catalytiques de type Ru/SiO_2 [132] et ont montré que la sélectivité en méthane diminue quand les atomes de surface de ruthénium se couvrent par des espèces TiO_x . TiO_2 a également été étudié comme support pour des systèmes à base de cobalt [98] mais pas comme modificateur de la phase active. L'objectif de cette étude est donc de regarder l'influence du titane sur la structure de la phase active des catalyseurs à base de cobalt et de mettre en évidence des modifications d'activité et de sélectivité en synthèse Fischer-Tropsch. Deux techniques de préparation ont été utilisées pour déposer le titane sur du cobalt dispersé sur silice : l'imprégnation à sec et le dépôt sélectif par voie organométallique [147].

VI.1] Préparations des solides :

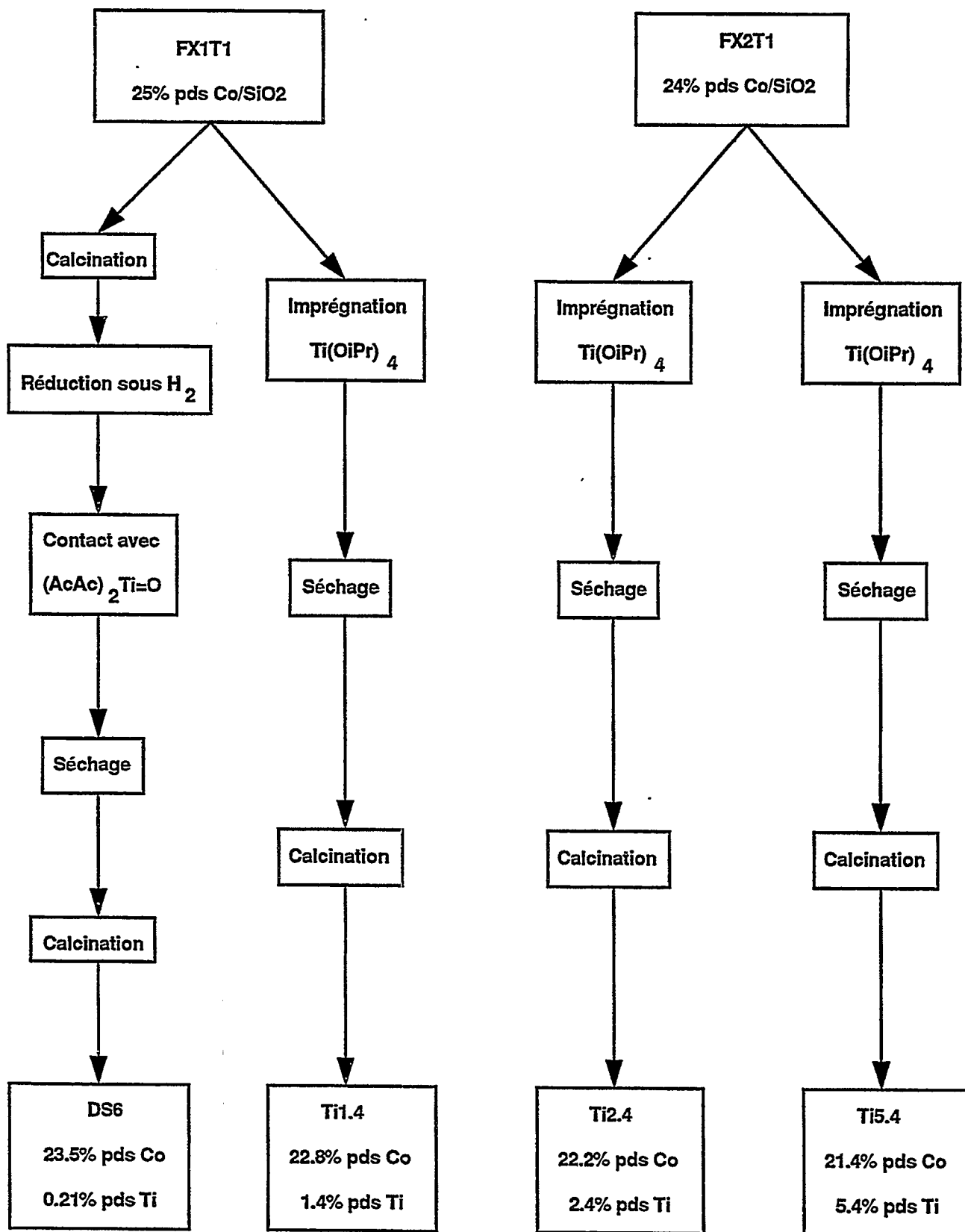
Deux séries de catalyseurs ont été préparées à partir d'échantillons ne contenant que du cobalt : FX1T1 (25.4% pds Co/SiO_2) et FX2T1 (24.0% pds Co/SiO_2).

La première série est constituée par un catalyseur Ti1.4 contenant 1.5% pds de titane préparé par imprégnation à sec, le précurseur du promoteur étant l'alcoxyde de titane $(i\text{PrO})_4\text{Ti}$. Le deuxième catalyseur DS6 de cette série contient 0.21% pds de titane et est préparé par dépôt du promoteur par voie organométallique, le précurseur de Ti étant $(\text{AcAc})_2\text{Ti}=\text{O}$.

La deuxième série est constituée de deux catalyseurs Ti2.4 et Ti5.4 contenant respectivement 2.4% et 5.4% pds de titane. Ces derniers ont été préparés par imprégnation à sec, le précurseur de titane utilisé est le même que pour Ti1.4.

L'organigramme suivant résume les principales étapes de préparations des solides des deux séries. Le mode opératoire détaillé est donné à l'annexe J.

Organigramme de préparation pour la série 1 et la série 2



VI.2] Caractérisations :

* Série 1 :

La diffraction des rayons X sur les deux solides Ti1.4 et DS6 montrent la présence d'une phase Co_3O_4 cristallisée. La forme des pics de diffraction des rayons X montre que la distribution en taille de cristallites est devenue, en apparence, monomodale lors de l'ajout de titane, surtout par voie organométallique (DS6). La phase TiO_2 est invisible en DRX sur les deux solides. Comme le montre le tableau 54, la taille moyenne des cristallites de cobalt diminue lorsque l'oxyde de titane est ajouté, avec une baisse très nette du caractère bimodal de la répartition en taille des cristallites (disparition progressive du pic 2 en TPR, voir figure 88). Ce phénomène est surtout important dans le cas de l'échantillon DS6 puisque les gros cristallites disparaissent avec une baisse très accentuée de la fraction de Co_3O_4 (chute de 79.3% à 64.1%) en faveur du silicate de cobalt.

Catalyseur	% Co	% Ti	Taille de Co_3O_4 en nm	Bimodalité % Co_3O_4 $\phi > 30$ nm	% Co_3O_4	$H_{\text{irréversible}} / H_{\text{total}}$ en %
FX1T1	25.4	0	11	16.6	79.3	32.1
DS6	23.5	0.21	9.5	0.0	64.1	39.0
Ti1.4	22.8	1.4	9	11.0	74.0	37.1

Tableau 54 : Variation des caractéristiques physico-chimiques de catalyseurs dopés par l'oxyde de titane.

Dans le cas de DS6, un léger décalage des pics 3 et 4 vers les hautes températures est observé ce qui indique une diminution de la réductibilité du cobalt et la présence d'espèces réductibles à hautes températures (phénomène lié à la diminution de la fraction de Co_3O_4).

Néanmoins, le caractère monomodale de la distribution en taille observée pour l'échantillon DS6 est discutable et seule une analyse au microscope électronique peut fournir une réponse satisfaisante sur la présence ou l'absence de gros cristallites. Nous verrons dans ce qui suit qu'il existe en fait des gros cristallites dans l'échantillon DS6. Il n'est donc pas possible d'affirmer que la distribution en taille est rigoureusement devenue monomodale par ajout de titane car la disparition du pic 2 dans le

thermogramme de TPR est peut-être liée à la présence du promoteur (déplacement du pic par exemple). Seuls les résultats de DRX suggèrent que la taille moyenne des cristallites de cobalt diminue et que la distribution en taille de cristallites devient presque monomodale (forme des pics de diffraction) et renforce donc la première hypothèse.

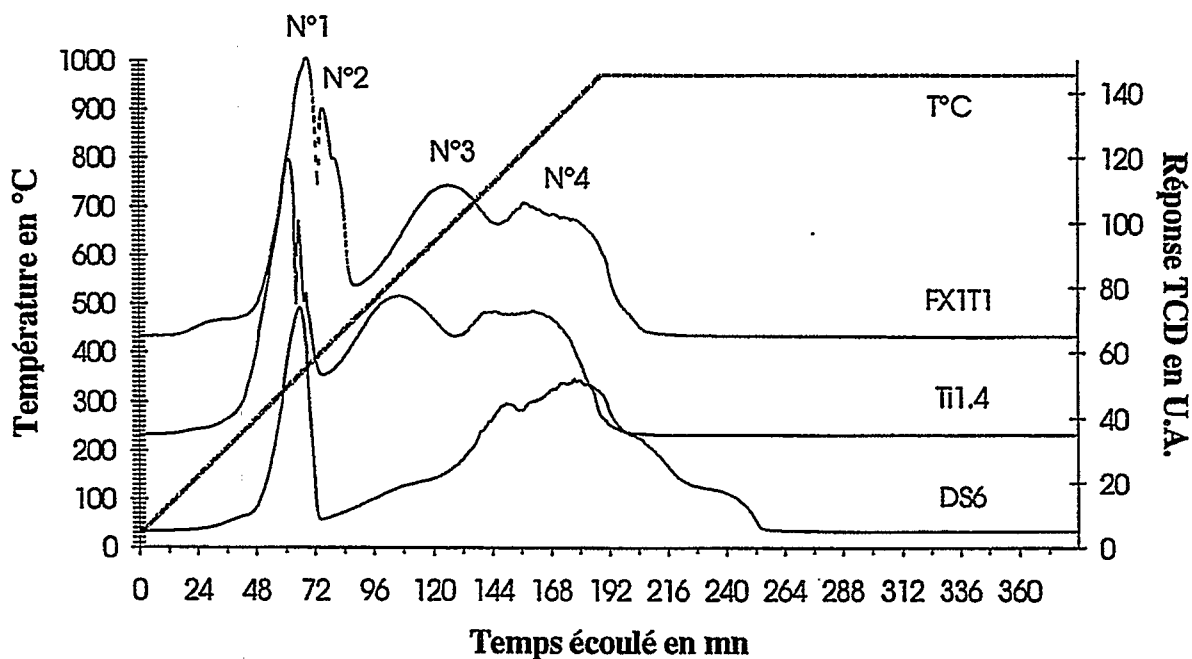


Figure 88 : Thermogrammes de TPR pour les catalyseurs de la série 1.

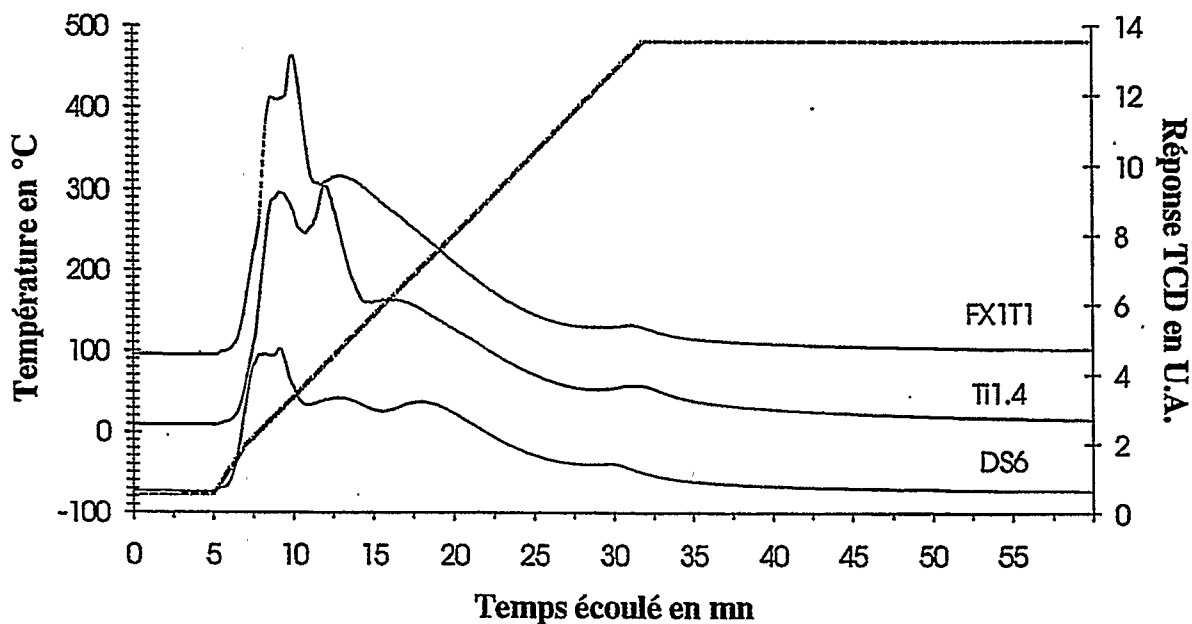


Figure 89 : Profils de thermodésorption d'hydrogène pour les catalyseurs de la série 1.

Le rapport $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ déterminé par thermodésorption d'hydrogène (cf partie V.2.3.1.1) augmente avec l'ajout de titane, ce qui est révélateur d'une augmentation de la proportion relative en sites β_2 (correspondant à l'hydrogène thermodésorbé au delà de 200°C). Les thermogrammes de thermodésorption d'hydrogène de la figure 89 montrent qu'il y a une légère différenciation des sites d'hydrogénation lorsque de l'oxyde de titane est rajouté. Ce phénomène est plus accentué pour DS6, ce qui implique que la méthode de préparation joue un rôle important dans la modification des propriétés physico-chimiques des solides.

* Série 2 :

La diffraction des rayons X sur les solides Ti2.4 et Ti5.4 montrent la présence simultanée d'une phase Co_3O_4 et d'une phase TiO_2 (anatase) cristallisées dans les deux échantillons. La forme des pics de diffraction des rayons X suggère, là aussi, que le caractère bimodal de la distribution en taille de cristallites de cobalt diminue. Le tableau 55 permet de constater qu'il y a également une diminution importante de la taille moyenne des cristallites de cobalt après l'imprégnation par le titane. Parallèlement, la DRX permet de calculer la taille des particules d'oxyde de titane : 20 nm pour Ti2.4 et 30 nm pour Ti5.4. Une diminution très nette du caractère bimodal des particules de cobalt est également observée (voir figure 90, baisse progressive de la surface du pic 2). Lors de l'ajout de titane, les gros cristallites de cobalt disparaissent et la fraction de Co_3O_4 diminue de 10% environ (valeur absolue).

Catalyseur	% Co	% Ti	Taille de Co_3O_4 en nm	Bimodalité % Co_3O_4 $\phi > 30$ nm	% Co_3O_4	$H_{\text{irréversible}} / H_{\text{total}}$ en %
FX2T1	24.0	0	10	10.5	84.3	28.3
Ti2.4	22.2	2.4	7	6.6	75.3	37.6
Ti5.4	21.4	5.4	7	0.0	76.8	37.3

Tableau 55 : Variation des caractéristiques physico-chimiques de catalyseurs dopés par l'oxyde de titane.

La figure 90 indique que le pic 1 est très légèrement décalé vers les températures plus élevées lorsque la teneur en oxyde de titane augmente ce qui indique que la phase Co_3O_4 est plus difficile à réduire en présence de titane. Cet effet reste cependant négligeable et l'allure des trois thermogrammes en fonction de la température est assez similaire ce qui implique que la réductibilité du cobalt dans les trois solides est voisine.

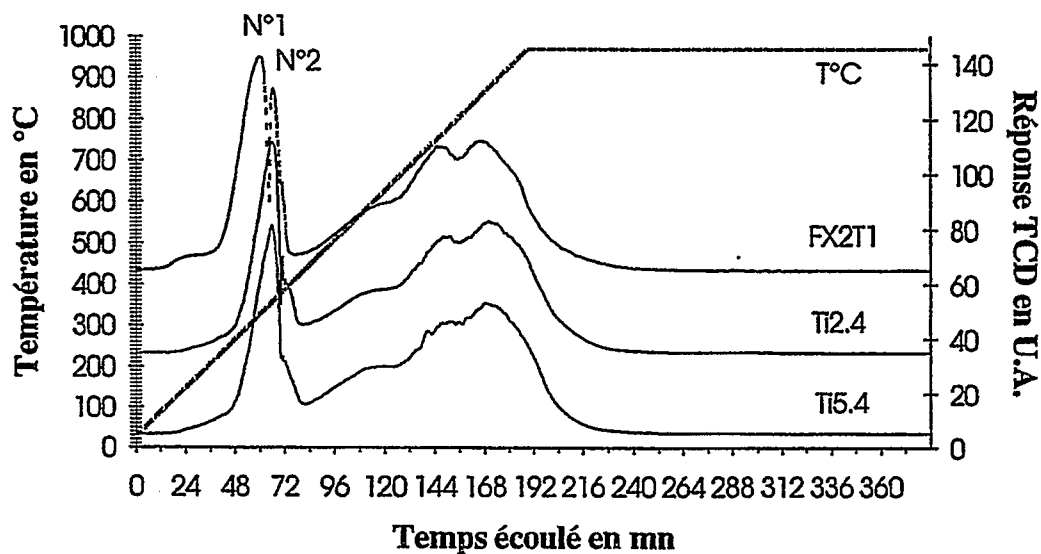


Figure 90 : Thermogrammes de TPR pour les catalyseurs de la série 2.

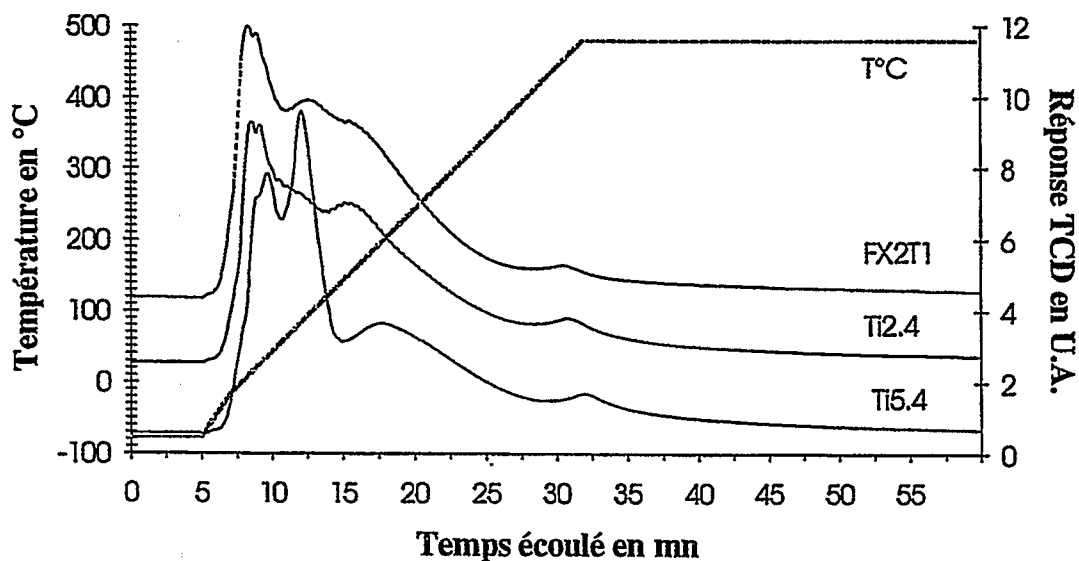


Figure 91 : Profils de thermodésorption d'hydrogène pour les catalyseurs de la série 2.

Il faut noter, comme dans la série 1, qu'il n'est pas possible d'affirmer que tous les gros cristallites de cobalt ont disparus et l'absence du pic 2 en TPR est peut-être liée, là aussi, à la présence du titane. Cependant, la diminution importante de la taille moyenne de Co_3O_4 et la forme des pics de diffraction des rayons X confortent l'hypothèse de la baisse du caractère bimodal des catalyseurs lors de l'ajout de titane.

La figure 91 illustre les changements qui ont lieu lorsque de l'oxyde de titane est ajouté sur la nature des sites hydrogénants. Le rapport $H_{\text{irréversible}}/H_{\text{total}}$ augmente pour Ti2.4 et Ti5.4 ce qui indique qu'il y a augmentation du nombre de sites hydrogénants β_2 , comme dans la série précédente.

* Analyses au microscope électronique :

L'analyse au microscope électronique nous a permis de mettre en évidence que même dans le cas d'une disparition totale du pic 2 en TPR, des gros cristallites de cobalt restent présents dans l'échantillon préparé par voie organométallique. Néanmoins, aucune étude quantitative n'a été possible par cette technique. L'hypothèse la plus probable, confortée par les résultats de DRX et de TPR, reste donc que le caractère bimodal diminue lors de l'ajout de titane.

Cette technique a permis également de localiser le titane sur l'échantillon préparé par voie organométallique. Le promoteur se dépose soit sur le cobalt, soit plus préférentiellement sur les zones du support contenant du silicate de cobalt. L'explication la plus probable pour rendre compte de ce phénomène est que le précurseur du titane $(\text{AcAc})_2\text{Ti}=\text{O}$, mis en solution dans AcAcH , réagit préférentiellement avec le Co^{2+} présent sur le support et non avec l'hydrogène chimisorbé sur le cobalt métallique. Une hypothèse possible pour comprendre cet effet est que les doublets vacants de l'oxygène appartenant à $(\text{AcAc})_2\text{Ti}=\text{O}$ forment une liaison dative avec le Co^{2+} qui présente des vacances électroniques sur son niveau d. Il s'agirait donc d'une réaction acide-base conforme au modèle de Lewis. La réaction chimique classique entre le précurseur de titane et l'hydrogène chimisorbé n'a donc presque pas lieu, probablement parce que l'un des produits de cette réaction est AcAcH , or celui-ci est utilisé comme solvant du précurseur ce qui la défavorise (loi de Le Chatelier).