

THESE

Présentée à

L' UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Pour obtenir le grade de

Docteur en Chimie

Par

Behrang MADANI

Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur à base de cobalt supporté sur carbure de Silicium

Soutenance le 28 Janvier 2005 devant la commission d'examen :

Mme
MM.

S. SAVIN-PONCET
J.L. BOUSQUET
C. PHAM-HUU
A. KIENNEMANN
F. LARACHI
A. KHODAKOV
M.J. LEDOUX

Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Directeur de thèse

Et je vous dis que la vie est en effet obscure sauf là où il y a élan,
Et tout élan est aveugle sauf là où il y a la connaissance.
Et toute connaissance est vaine sauf là où il y a le travail,
Et tout travail est futile sauf là où il y a l'amour.

Le prophète – Gibran Khalil GIBRAN

A Hoda, ma femme, qui m'a encouragé durant mes études.
Grâce à elle et à sa passion, j'avais...

A mes parents, que leur confiance et leur soutien tout au long de mes
études trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A Maedeh et Roozbeh...

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515, ELCASS European Laboratory for Catalysis and Surface Sciences) de l'École de Chimie, Polymères et Matériaux de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg sous la direction du Dr. Marc-Jacques Ledoux, Directeur de Recherche au CNRS et du Dr. Cuong Pham-Huu.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude au Dr. Marc J. Ledoux pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Son soutien et sa confiance durant ces années de thèse ont permis la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous particulièrement Cuong Pham-Huu pour nos nombreuses discussions, scientifiques ou amicales qui ont été une source de motivation permanente, et pour sa curiosité et son intérêt envers ce travail, mais surtout sa grande disponibilité durant ces années de thèse.

Je tiens également à remercier la société TOTAL pour la confiance qu'elle m'a accordée en finançant ce travail de recherche. Je tiens à remercier plus particulièrement le Dr. Sabine Savin-Poncet, de la Direction Stratégie, Croissance Recherche de la division Exploration et Production (Pau) et Dr. Jacques-Louis Bousquet, de la Direction Scientifique au CRES (Solaize).

Je remercie les membres du Jury : le prof. Alain Kiennemann, du LMSPC à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, le Prof. Faïçal LARACHI du Département de génie chimique à l'Université Laval, Directeur et Dr Andrei Khodakov, du CNRS à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je dois remercier particulièrement Suzanne Libs et Yvan Zimmermann pour leurs précieux conseils techniques pour la partie de chromatographie, Pierre Bernhardt et Michel Wolff pour la partie micropilote, Thierry Dintzer pour l'analyse microscopie électronique à balayage et Claude Estournes pour l'analyse diffraction des rayons X.

Je voudrais finalement remercier tous mes collègues et amis au laboratoire dont les conseils, l'aide directe et indirecte m'ont permis de mener à bien ce travail : Julien Amadou, Stéphane Basso, Giuseppe Gulino, Pascaline Leroi, Benoît Louis, Zora Maoui, Lam Nguyen, Patrick Nguyen, Jean-Mario Nhut, Laurie Pesant, Olivier Reiff, Guillaume Rebmann, Vladimir Svrcek, Jean-Philippe Tessonier, Estelle Vanhaecke, Ricardo Vieira et Gauthier Winé. Je remercie particulièrement Maxime Lacroix et Lamia Dreibine qui prendront en charge la suite du projet Fischer-Tropsch.

Dr Marc LEDOUX

25, rue Becquerel
67087 Strasbourg Cedex 2

Strasbourg, le 28 décembre 2004

A l'attention de Messieurs les Membres du Jury de Thèse de Monsieur Behrang MADANI.

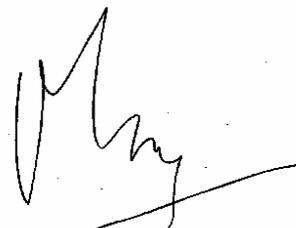
Messieurs les Membres du Jury,

Monsieur Behrang MADANI doit présenter prochainement une thèse en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Louis Pasteur.

Les travaux concernés par cette thèse ont été financés par la société TOTAL. Nous vous serions donc reconnaissants de bien vouloir maintenir une confidentialité totale sur ces travaux pendant une période de 12 mois.

En vous remerciant par avance de votre obligeance, je vous prie d'agréer, Messieurs les Membres du Jury, mes respectueuses salutations.

Marc Ledoux



Sommaire

Chapitre 1 : Introduction générale	1
1.1 La technologie GTL (Gas-To-Liquids)	2
1.2 Synthèse de Fischer-Tropsch (FT)	6
1.3 Mécanisme de la réaction de Fischer-Tropsch	7
1.4 Equation Anderson-Schulz-Flory (ASF)	9
1.5 Phase active utilisée en SFT	11
1.5.1 Les autres phases actives	14
1.6 La cinétique de SFT	15
1.7 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs SFT	16
1.8 Les développements et mode d'opération des réacteurs de FT	17
1.8.1 Synthèse de FT à basse température (LTFT)	18
1.8.2 Synthèse de FT à haute température (HTFT)	22
1.9 La place du procédé FT dans le monde industriel	23
1.10 Objectifs du travail	24
<hr/>	
Chapitre 2 : Le carbure de silicium (β-SiC)	31
2.1 Introduction	32
2.2 Synthèse du carbure de silicium	34
2.2.1 Synthèse à mémoire de forme	34
2.2.2 Synthèse à l'échelle du laboratoire	34
2.2.3 Synthèse à l'échelle industrielle	36
2.3 Caractéristiques générales du support	38
2.4 Applications catalytiques	42
2.5 Conclusion	43
<hr/>	
Chapitre 3 : Partie expérimentale	46
3.1 Micropilote utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch en mode « lit fixe » (TFBR)	47

3.2 Traitement des données	52
3.2.1 Calcul de la conversion de CO à un instant donné t	52
3.2.2 Calcul des sélectivités et des rendements en CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	53
3.2.3 Sélectivité en hydrocarbures liquides	54
3.2.4 Bilan de matière	55
3.2.5 Calcul de la performance des catalyseurs (Space-Time Yield)	56
3.2.6 Quelques remarques	56
3.3 Les techniques des caractérisation des catalyseurs	57
3.3.1 Diffraction des rayons X	57
3.3.2 BET (surface spécifique et porosimétrie)	58
3.3.3 Oxydation en Température Programmée (OTP)	61
3.3.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET)	62
3.3.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	62
3.4 Préparation de catalyseur	63
3.4.1 Supports	63
3.4.2 Catalyseurs	63
3.5 Caractérisations	64
3.5.1 DRX	64
3.5.2 Mesure de la surface spécifique et prosimétrie	66

Chapitre 4 : Synthèse de Fischer-Tropsch en mode lit fixe (Influence des paramètres réactionnels)

4.1 Introduction	71
4.2 Résultats et discussion	73
4.2.1 Influence de la concentration en cobalt	73
4.2.2 Influence de la pression totale	82
4.2.3 Influence du temps de contact	88
4.2.4 Comparaison avec un catalyseur à base d'alumine	93
4.2.5 Influence de la régénération sur la stabilité d'un catalyseur Co30%/SiC-grains	105
4.2.6 Influence des traitements thermiques	115
4.2.7 Influence de la nature du support : β -SiC par rapport à α -SiC	121
4.3 Conclusion finale	124

Chapitre 5 : Influence de la structure du support et du mode d'imprégnation sur les performances de la synthèse de Fischer- Tropsch

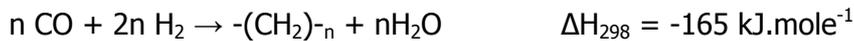
5.1 Introduction	129
5.2 Résultats et discussion	130
5.2.1 FT sur catalyseur à base d'extrudés	130
5.2.2 Influence du mode de déposition de la phase active	136

5.2.3 Influence de la surface spécifique	143
5.2.4 Synthèse de FT sur un catalyseur à base de mousse de SiC	145
5.3 Conclusion finale	160
<hr/>	
Chapitre 6 : Influence du dopage par le molybdène	163
6.1 Introduction	164
6.2 Résultats et discussion	164
6.2.1 Influence du dopage par du molybdène (Support SiC sous forme de grains 0,4 à 1mm)	164
6.2.2 Influence de la température	171
6.3 Conclusion	173
<hr/>	
Chapitre 7 : Conclusions et perspectives	176
7.1 Conclusions	177
7.1.1 Influence des paramètres réactionnels	177
7.1.2 Influence de la structure du support et du mode d'imprégnation	180
7.1.2.1 Catalyseur à base d'extrudés	180
7.1.2.2 Catalyseur à base de mousse	181
7.1.3 Dopage par du molybdène	181
7.2 Perspectives	181
<hr/>	

1

Introduction générale

La synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) permet d'obtenir à partir d'un gaz de synthèse, constitué d'un mélange de CO et d'H₂, différents produits tels que les hydrocarbures (majoritairement paraffines et oléfines), les alcools et de l'eau. Son intérêt est de produire des hydrocarbures à longues chaînes, sources d'un gazole propre, sans aromatiques et sans soufre afin de mieux satisfaire les nouvelles normes de la commission européenne. Les hydrocarbures à longues chaînes sont obtenus suivant la réaction :



Cette synthèse constitue un enjeu économique important à l'heure actuelle surtout en présence des fluctuations importantes du prix du pétrole, car elle apparaît comme l'un des moyens de valoriser le gaz naturel et le gaz associé au pétrole, sur les gisements pétroliers. De plus, elle permet une valorisation du gaz associé qui se situe loin des zones d'exploitation et contribue à la diminution de la pollution atmosphérique due au dégagement de CO₂ en constituant une alternative au torchage.

1.1 La technologie GTL (Gas-To-Liquids)

La réaction de synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) s'intègre dans la technologie GTL (Gas-To-Liquids) qui est le processus global de transformation du gaz naturel en fractions pétrolières liquides telles que naphta ou gasoil. Les hydrocarbures obtenus par le procédé GTL se caractérisent par : – le caractère essentiellement paraffinique des structures carbonées, – l'absence de composés aromatiques, – l'absence de soufre. Le caractère paraffinique des chaînes confère à la coupe gasoil produite par voie GTL un degré de cétane élevé, et des caractéristiques de combustion permettant de satisfaire aux spécifications les plus contraignantes.

Le procédé GTL est un procédé complexe faisant intervenir plusieurs étapes de réaction : (1) génération du gaz de synthèse (CO + xH₂) à partir du gaz naturel, (2) transformation du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides par la synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) et (3) transformation du mélange d'hydrocarbures liquides issu de la SFT en produits finis. Ces différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

Transformation du gaz naturel en gaz de synthèse (CO + xH₂). Cette synthèse peut être réalisée par différents procédés tels que le vaporeformage, le reformage autothermal (ATR), l'oxydation partielle non catalytique, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique [Ros-1984]. Les trois premiers procédés sont largement utilisés dans l'industrie tandis que les deux derniers procédés ne sont qu'au stade de développement. Il est à noter que le rapport du mélange H₂:CO sortant varie en fonction

du procédé de reformage. Or la SFT nécessite un mélange avec un rapport $H_2:CO$ proche de 2, ce qui implique une conception globale de la chaîne de procédé différente selon le choix du mode de génération de gaz de synthèse:

– **le vaporeformage (Steam Reforming)** conduit à un large excès d'hydrogène par rapport à la quantité nécessaire à la SFT. Cet excès peut être utilement séparé en aval de la section de reformage, et utilisé comme appoint de combustible non carboné participant à l'apport calorifique nécessaire à la réaction fortement endothermique.

– **l'oxydation partielle (POX)** conduit en pratique à un ratio un peu inférieur au ratio nécessaire à la SFT, ce qui implique la nécessité d'une installation complémentaire de vaporeformage pour enrichir le mélange final en hydrogène.

– **le reformage autotherme (ATR)** met en jeu simultanément l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Sa conception présente des similitudes avec celle du procédé d'oxydation partielle de par son caractère fortement exothermique. L'introduction de vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport $H_2:CO$ à l'exacte stoechiométrie nécessaire à la SFT, mais moyennant la coproduction du CO_2 en quantité un peu plus élevée qu'avec l'oxydation partielle, et une perte de taux de conversion du méthane du fait d'une température de réaction un peu plus basse (1050°C au lieu de 1400°C).

Les deux voies d'oxydation partielle et ATR sont préférablement mises en œuvre avec de l'oxygène pur plutôt qu'avec de l'air en raison de l'important volume de gaz inerte introduit sous forme d'azote dans le cas de l'air et de son impact sur le coût d'investissement. La séparation de l'oxygène de l'air est réalisée par voie cryogénique en amont du processus d'oxydation du méthane, et constitue une opération gourmande en capitaux (de l'ordre de 20% du coût de la chaîne GTL globale incluant les trois étapes) et en énergie. La dépense énergétique consentie au niveau des processus d'oxydation partielle ou ATR s'en retrouve comparable à celle consentie dans le cas du vaporeformage, malgré le caractère exothermique de ces processus. Le choix entre ces trois procédés se justifie sur le plan industriel en fonction de la taille de la chaîne envisagée et des caractéristiques du cahier des charges de l'usine. Les projets de plus grosse taille ($> 3 \text{ MNm}^3/\text{j}$ de gaz naturel) favorisent aujourd'hui les voies à l'oxygène, oxydation partielle ou ATR.

La synthèse de Fischer-Tropsch (SFT). Cette synthèse peut être résumée de la manière suivante: La réaction du gaz de synthèse sur un catalyseur approprié initie un processus de croissance de chaîne qui conduit à un mélange d'hydrocarbures de structure paraffinique, de longueur de chaîne comprise entre C_1 et C_{100} ou plus, dont la répartition obéit en première approche aux lois statistiques de la polymérisation. Cette réaction se caractérise par une très forte exothermicité. Elle porte le nom de ses deux co-inventeurs, les

scientifiques allemand et tchèque Franz Fischer et Hans Tropsch, dont les travaux initiés au début des années 20 ont été exploités par la suite activement par l'Allemagne nazie privée de ressources pétrolières et ont abouti à une mise en œuvre industrielle qui fut l'une des composantes essentielles de l'effort de guerre allemand. Plus tard, la synthèse FT a permis à l'Afrique du Sud de maintenir son développement économique dans un contexte d'embargo mondial. Dans ces deux exemples, le gaz de synthèse était produit à partir du charbon.

Aujourd'hui, le renouveau d'intérêt pour le procédé Fischer-Tropsch répond principalement à la nécessité de satisfaire la demande en carburant propre tout en offrant un moyen d'exploiter économiquement les réserves de gaz éloignées des centres de consommation et d'utiliser les ressources de gaz associées aux ressources pétrolières en limitant le torchage.

Elaboration des produits finis. La SFT produit des chaînes paraffiniques saturées accompagnées d' α -oléfines et d'alcools linéaires en proportions variables suivant les paramètres opératoires, dont la nature du catalyseur. Les chaînes d'hydrocarbures de longueur $> C_{20}$ se présentent sous forme de cires aux conditions ambiantes. Il convient d'harmoniser les longueurs de chaînes autour des valeurs caractéristiques des coupes naphtha et diesel et de fournir des produits saturés exempts d'oxygène. La troisième étape consiste en une section de post-traitement des effluents issus de SFT comme l'hydrogénation, l'isomérisation, le craquage, etc... pour l'obtention des produits finis. En règle générale le procédé GTL nécessite un volume d'environ 260 Nm^3 de gaz pour faire $0,158 \text{ m}^3$ de produits liquides finis.

La technologie GTL devient de plus en plus importante, non seulement pour des raisons de protection de l'environnement, mais aussi parce qu'elle offre une solution à la fois efficace et sûre au problème du transport du gaz naturel sur longue distance. Une véritable course contre la montre s'est engagée entre les différents groupes, mus par des intérêts stratégiques ou commerciaux, qui s'évertuent à développer leur propre procédé en vue de réduire les coûts de production et d'augmenter les rendements des produits finis.

L'intérêt du procédé GTL est également lié aux ressources des diverses sources d'énergie fossiles disponibles. Le Tableau 1.1 montre l'estimation des réserves mondiales prouvées des différentes sources d'énergie fossile. On estime que le total des réserves de gaz naturel connues dépasse 75 ans de consommation actuelle, alors que les réserves de pétrole brut sont plus courtes (environ 40 ans). Cependant une bonne partie de ces réserves de gaz sont considérées comme inexploitable (*stranded*) car elles sont trop distantes des lieux de consommation et difficiles à transporter. La technologie GTL permet de convertir ces réserves de gaz *stranded* en produits qui peuvent être stockés, transportés et vendus par

tankers, pipelines, et systèmes de distribution conventionnels. Du point de vue logistique, la voie GTL est donc plus attrayante que celle du GNL (gaz naturel liquéfié) qui demande une chaîne logistique dédiée et hautement sécurisée [Akr-2002].

La synthèse de Fischer-Tropsch permet également d'utiliser les ressources de charbon disponibles après transformation par l'intermédiaire des procédés de gazéification en gaz de synthèse. Le charbon représente la source de carbone primaire dans les unités de FT opérées par la compagnie Sasol. Le méthane est aujourd'hui préféré au charbon à cause du coût de l'unité de génération de gaz de synthèse et aussi à cause de son meilleur rendement thermique dans le contexte technique et économique actuel.

Source	Réserve (10 ⁹ bbl huile équivalent)	Durée (an)
Pétrole brut	1500	40
Huile	2000	50
Sables bitumeux	2500	65
Gaz (méthane)	3000	75
Charbon	53000	1300

Tableau 1.1. Estimation des réserves mondiales des différentes sources d'énergie fossiles prouvées [Dry-1999].

La technologie GTL qui repose sur des principes chimiques et physiques connus depuis les années 1920, est encore loin de sa maturité malgré l'existence de quelques unités industrielles en Afrique du sud, une en Malaisie et de quelques prototypes de démonstrations industriels.

Compte tenu de l'enjeu aussi bien pour les Etats que pour les compagnies pétrolières, d'importantes ressources financières sont consacrées à l'amélioration de la rentabilité des procédés à une échelle de production compétitive avec celle d'une raffinerie d'huile. Aboutissement de cette première série d'efforts, plusieurs projets d'envergure sont d'ores et déjà lancés, au Qatar notamment, avec de premiers démarrages en 2006.

Malgré les progrès techniques accomplis et qui seront démontrés dans cette première vague d'industrialisation à grande échelle, l'économie de la filière GTL reste fragile, car soumise à la nécessité de bénéficier de l'accès à un gaz à bas prix et d'un prix du pétrole durablement élevé sur le marché.

Néanmoins, la conjoncture actuelle joue en faveur d'une perspective de maintien durable des prix du pétrole à un niveau supérieur à 20\$/baril, seuil de rentabilité universellement reconnu pour la filière GTL.

En effet, entre 2002 et 2004, le retour de la croissance a provoqué une hausse de la demande de 3,6 millions de barils par jour dont environ 60% pour les Etats-Unis et la Chine. Des risques de pénuries sont à prévoir dans à peine quelques dizaines d'années. En plus des problèmes de pénuries décrits ci-dessus qui pèseront sur le prix du baril il faudrait également tenir compte des incertitudes géostratégiques et politiques, i.e. risques terroristes, des pays producteurs et plus spécialement les pays du Proche-Orient.

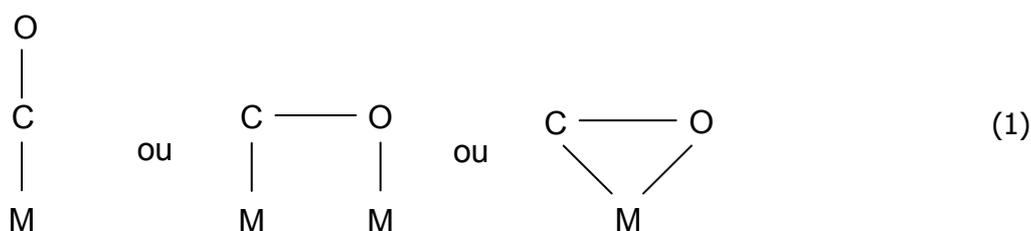
1.2 Synthèse de Fischer-Tropsch (SFT)

La réaction de SFT implique l'hydrogénation catalytique du CO sur les sites métalliques localisés à l'intérieur de la porosité du support et ce en présence d'un film d'hydrocarbures liquides dans les conditions réactionnelles. La vitesse de la réaction ainsi que la sélectivité des produits obtenus sont en général contrôlées par la faible vitesse d'approvisionnement des réactifs ainsi que la faible vitesse d'extraction des produits. En effet, à cause de la différence de vitesse diffusionnelle entre le CO et l'hydrogène il se produit un appauvrissement artificiel du rapport H_2/CO qui pourrait avoir des conséquences non négligeables sur l'activité et sur la sélectivité des produits formés. En effet, en présence de phénomènes de limitation de transport de matière à l'intérieur des pores du catalyseur on peut observer un appauvrissement en CO qui favorise notamment la formation du méthane au dépend des hydrocarbures à longue chaîne [Igl-1993a]. Parallèlement, la faible vitesse d'extraction des produits de réaction à travers la couche d'hydrocarbures liquides favorise les réactions secondaires qui peuvent à leur tour modifier la sélectivité des produits de réaction. La faible vitesse d'extraction des produits de réaction induit également un appauvrissement du CO, en présence des problèmes de diffusion, la vitesse de diffusion de l'hydrogène est plus rapide que celle du CO d'où un déséquilibre dans les concentrations des réactifs, sur les sites actifs induisant une sélectivité plus importante vers le méthane. Il est en général recommandé de travailler avec des catalyseurs de faible taille afin de réduire les phénomènes de diffusion cités ci-dessus et de pouvoir ainsi conserver une bonne sélectivité vers les produits liquides désirés. Plusieurs articles publiés dans la littérature ont montré que les catalyseurs avec des tailles importantes conduisent généralement vers une faible activité en SFT et une forte sélectivité vers les produits légers et le méthane à cause de ces phénomènes de diffusion [Zim-1989] [Pos-1989] [Ste-1985].

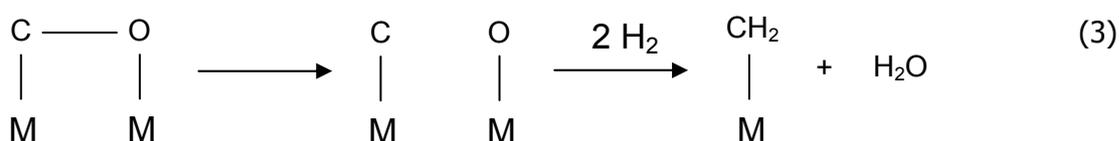
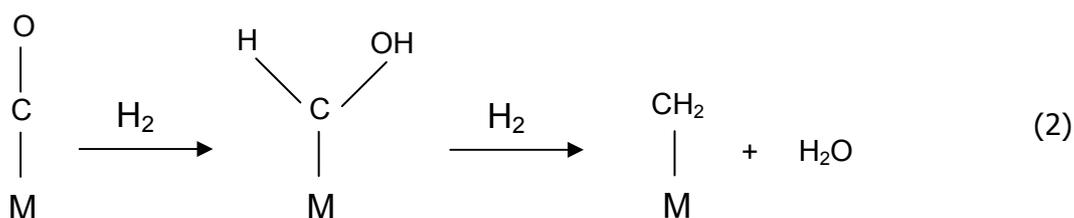
1.3 Mécanisme de la réaction de Fischer-Tropsch

Les mécanismes concernant la réaction de Fischer-Tropsch sont nombreux compte tenu de la complexité des intermédiaires mis en jeu et des produits formés [Bur-2001]. Durant les deux dernières décennies, il s'est formé un consensus général sur les intermédiaires primaires de la réaction : le groupement carbène ($=CH_2$) formé par adsorption dissociative du CO [Emm-1974] suivie de l'hydrogénation semblerait être l'espèce active intervenant dans le processus de croissance de chaînes tandis que les espèces oxygénées (alcools, aldéhydes, acides, ...) seraient formées par insertion du CO dans les fragments adsorbés [And-1984] [Dry-1996].

La première étape consiste en la chimisorption du CO sur le site métallique. La molécule de CO peut être liée de différentes manières comme présentées sur le schéma suivant:



Puis, l'insertion d'hydrogène dans les espèces adsorbées peut donner naissance à des intermédiaires de base qui sont les espèces carbènes, $=CH_2$, selon les réactions suivantes:



La croissance des chaînes pourrait avoir lieu suivant différentes routes comme l'illustre le schéma ci-dessous :

Il est à noter que les différentes espèces présentées ci-dessus ne sont pas forcément des intervenants directs dans la réaction elle-même et que l'espèce intermédiaire pourrait être tellement active dans les conditions de réaction que sa concentration pourrait être trop petite pour être détectée avec précision. En plus des réactions présentées ci-dessus il faudrait citer la réaction de gaz à l'eau (water gas shift : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

A ces mécanismes simplifiés présentés ci-dessus, il faudrait encore ajouter les mécanismes intermédiaires qui permettent d'expliquer les caractéristiques propres à la réaction de FT, à savoir : (i) les produits prédominants sont essentiellement des hydrocarbures saturés, (ii) la concentration des oléfines légères, essentiellement les oléfines terminales, est faible et diminue en fonction du nombre de carbone, (iii) les hydrocarbures branchés sont essentiellement les monométhyles, le phénomène similaire est observé pour les produits oxygénés, et le degré de ramification diminue aussi avec le nombre de carbone.

1.4 Equation Anderson-Schulz-Flory (ASF)

La distribution des hydrocarbures issus de la synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) est généralement expliquée par le modèle de polymérisation des fragments intermédiaires qui peut être décrit par le modèle mathématique proposé par Anderson [And-1984], Schulz [Sch-1967] [Sch-1970a] et Flory [Flo-1936].

Soient respectivement r_p = vitesse de propagation de la chaîne, et r_t = vitesse de terminaison de la chaîne. On définit la probabilité de croissance de chaîne $\alpha = r_p / (r_p + r_t)$. La probabilité de terminaison devient : $1-\alpha$

La fraction molaire m_n d'un hydrocarbure de longueur de chaîne n est : $m_n = (1-\alpha) \times \alpha^{n-1}$.

La fraction massique w_n d'un hydrocarbure de longueur de chaîne n est :

$$w_n = (m_n \times M_n) / [\sum (m_i \times M_i)]$$

avec M_n et M_i les masses molaires respectives des composés de longueur C_n et C_i .

On démontre mathématiquement la limite suivante : $\lim_{\infty} \sum (\alpha^{i-1} \times i) = 1/(1-\alpha)^2$.

En supposant $M_i \approx i \times M_{\text{CH}_2}$ avec M_{CH_2} = masse molaire du maillon CH_2 , il vient la simplification suivante:

$$w_n \approx [(1-\alpha) \times \alpha^{n-1} \times n] / [\sum [(1-\alpha) \times \alpha^{i-1} \times i]]$$

soit $w_n \approx (\alpha^{n-1} \times n) / [\sum (\alpha^{i-1} \times i)]$

soit $w_n \approx (1-\alpha)^2 \times \alpha^{n-1} \times n$

D'où la forme suivante de l'équation d'Anderson Schulz Flory:

$$\log (w_n/n) = n \log \alpha + \log [(1-\alpha)^2 / \alpha]$$

D'après la formule la courbe de $\log C_n$ en fonction de n devrait être une droite (courbe ASF) dont la pente est égale à $\log \alpha$.

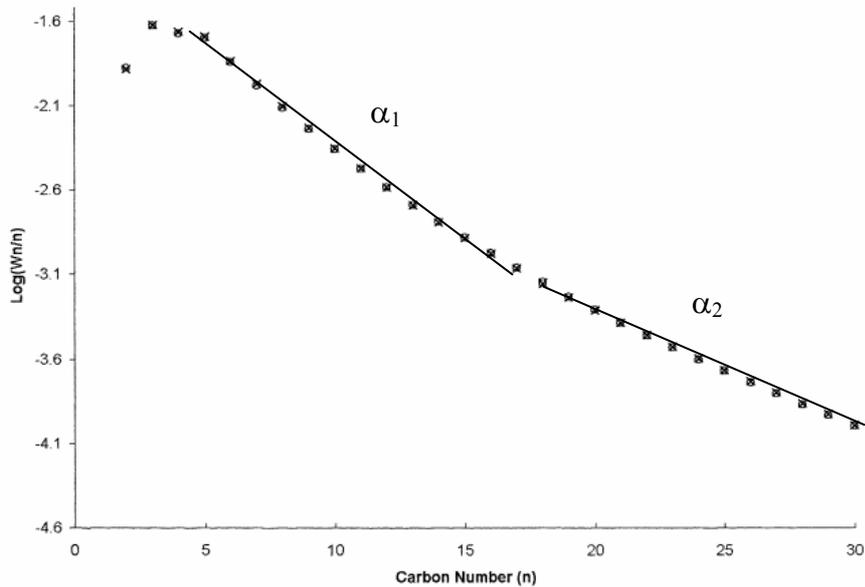


Figure 1.1. Exemple de la courbe de ASF pour calculer le facteur de croissance. Nous avons deux α sur cette courbe [Pus-2003].

Cependant, la droite idéale n'a pratiquement jamais été observée dans la réalité. La plupart des courbes ASF reportées dans la littérature montrent une portion droite située au-delà de C_{10} rendant ainsi arbitraire la manière de déterminer le facteur de croissance. **Ainsi, dans la plupart des cas la probabilité de croissance des hydrocarbures liquides ou solides ne peut être décrite par un seul α mais souvent par deux voire trois alphas.**

Certes, plusieurs facteurs peuvent induire l'erreur dans le tracé de la courbe ASF et par conséquent la valeur de α . Parmi ceux-ci on peut citer la non représentativité de l'échantillonnage lors des prélèvements, les problèmes de dissolution des cires lourdes dans le solvant et des problèmes d'évaporation de la fraction liquide dans l'injecteur du chromatographe. Mais ce constat de la multiplicité des facteurs α s'explique en premier lieu par l'existence de réactions secondaires.

Koenig et Gaube [Koe-1983] par exemple, ont expliqué cette déviation dans le cas d'un catalyseur à base de fer dopé au potassium par l'existence de deux sites actifs, eg. Fe et Fe-K, qui présenteraient chacun une valeur d'alpha différente.

Iglesia et coll. [Igl-1991] ont également observé cette déviation sur un catalyseur à base de Ru fonctionnant en mode lit fixe. Les auteurs ont attribué cette déviation à des réactions d'insertion des oléfines lourdes dans les produits de réaction. Le modèle proposé permet d'expliquer l'augmentation du poids moléculaire des produits lorsque le temps de contact est augmenté. Le modèle d'incorporation des oléfines lourdes proposé par Iglesia et coll. [Igl-1991] est basé sur les résultats obtenus par le groupe de Schulz [Sch-1970b]. Les auteurs ont injecté comme co-réactif du n-hexadécène-1 marqué avec du ^{14}C dans le mélange $\text{H}_2:\text{CO}$. Ils ont observé qu'environ 6 % du n-hexadécène-1 a été incorporé dans les produits lourds.

Récemment Puskas et coll. [Pus-2003] ont montré que les paramètres réactionnels influent aussi d'une manière significative sur la valeur du facteur de croissance. En général, α diminue lorsque la température ou le rapport $\text{H}_2:\text{CO}$ augmente ou lorsque l'on ajoute un diluant dans le mélange réactionnel. Lors de la réaction, la concentration des réactifs dans la proximité immédiate du centre actif n'est pas respectée à cause de la formation des produits de réaction au fur et à mesure du temps et le long de l'axe du lit catalytique, ce qui dilue les réactifs. Ces déviations conduisent à des valeurs d' α différentes d'où une déviation par rapport à la droite de l'équation de l'ASF [Hur-1996] [Eve-1993]. La modification du facteur α pourrait également être due à l'existence d'un profil de température le long du lit catalytique dans le cas d'un réacteur en mode lit fixe. Il semblerait que la température dans la portion de catalyseur située en tête du lit catalytique soit plus élevée que celle du milieu ou de la fin de lit à cause de la forte concentration des réactifs en tête de lit, ce qui favorise une conversion plus élevée générant les points chauds. Dans cette portion, il se pourrait que les valeurs d' α soient plus faibles que celles obtenues sur le reste du lit catalytique [Pus-2003].

1.5 Phase active utilisée en SFT

Les phases actives les plus couramment utilisées pour la synthèse Fischer-Tropsch sont le fer et le cobalt. Le ruthénium a été parfois utilisé dans les développements industriels.

Cobalt (Co): Les premiers travaux de catalyse pour la synthèse de Fischer-Tropsch étaient sur du cobalt massique (non supporté) : oxyde de cobalt pur, oxyde de chrome-cobalt, oxyde de cobalt-zinc [Fis-1930], chromate de cobalt, oxyde de cobalt-cuivre [Smi-1928] et cobalt-cuivre contenant de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zinc [Erd-1928]. L'ajout des oxydes de thorium et de magnésium a été étudié pour augmenter l'activité du catalyseur de cobalt massique [Kod-1929] [Fis-1930]. Storch et coll. ont mis en évidence le rôle du cobalt dans la réaction de FT [Sto-1951]. En 1932, Fischer a

eu l'idée de supporter la phase active de cobalt sur un support à base d'oxyde métallique. Aujourd'hui, c'est sur ce concept de phase active supportée que se basent tous les développements au cobalt.

Actuellement, les supports les plus étudiés sont : oxyde de silicium (SiO_2), oxyde d'aluminium (Al_2O_3), oxyde de titane (TiO_2), oxyde de zirconium (ZrO_2), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de silicium-magnésium, oxyde de gallium (GaO), oxyde de cérium (CeO_2), carbone, tamis moléculaire et zéolithe [Min-1984] [Bes-1990] [Pos-1990] [Bri-1986]. Néanmoins, il est à noter qu'à part le carbone, tous les autres supports précités sont isolants et ne permettent pas d'évacuer d'une manière efficace la chaleur dégagée lors de la réaction de SFT.

Les catalyseurs à base de cobalt se désactivent en fonction du temps. Cette désactivation est due à l'oxydation du catalyseur par les composés oxygénés formés durant la réaction et notamment l'eau ou/et à la condensation des hydrocarbures lourds ou du carbone solide sur la surface du catalyseur qui bloquent l'accès aux sites actifs des réactifs. Le catalyseur désactivé peut être régénéré sous un flux d'hydrogène (re-réduction). Ce traitement permet d'éliminer des produits adsorbés sur la surface du catalyseur et de réduire parallèlement l'oxyde formé en son homologue métal actif pour la réaction. Les métaux tels que Ru, Re, Hf, Ce, Th et U [Eri-1989] [Mau-1989] [Igl-1989b] facilitent cette re-réduction.

Le dopage par des métaux nobles améliore le taux de conversion des catalyseurs à base de Co. Ce dopage permet de réduire plus facilement et complètement le cobalt [Bri-1987] [Cha-1993] [She-1986] [Beu-1986]. La présence des métaux nobles limite également la formation de coke sur le catalyseur et évite ainsi le bouchage des sites actifs et par conséquent la désactivation du catalyseur en fonction du temps.

Certains dopants peuvent augmenter l'activité de SFT ou décaler la sélectivité vers les hydrocarbures plus lourds, parmi ils nous pouvons citer le zirconium, le césium, et le nickel [Mor-2003][Mil-1988] [She-1983].

Des techniques d'imprégnation différentes ont été mises en application pour ajuster la distribution des hydrocarbures et le rendement en produit liquide. Par exemple, la méthode *egg-shell* (imprégnation sur l'extérieur des pores du support) permet d'améliorer la sélectivité en hydrocarbures lourds ($>C_4$) [Pay-1985]. Dans le chapitre 5, nous montrerons l'effet de cette méthode d'imprégnation sur l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Fer (Fe) : Certains catalyseurs massiques à base de fer ont été utilisés pour la réaction FT. Parmi ces catalyseurs, l'oxyde de fer [Wan-1999] est le plus couramment utilisé. Les catalyseurs à base du fer ont également été décrits sur des supports : silice (SiO_2),

alumine (Al_2O_3), oxyde de titane (TiO_2), oxyde de zirconium (ZrO_2), oxyde de magnésium (MgO), carbone (nanotubes, nanofibres et carbone actif) et zéolithes [Yeh-1985] [Van-1975] [Duv-2002] [Van-2003] [Cag-1990] [Gal-1996] [Cag-2002].

Les métaux du groupe I (alcalins : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), sont les dopants les plus utilisés pour augmenter l'activité du catalyseur à base du fer [Nga-2002]. Le potassium, en particulier, peut changer la sélectivité des produits en augmentant la vitesse de la réaction de WGS. En plus, en présence du potassium, la taille des cristaux de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ augmente et la réduction de la phase active est plus facile d'où les meilleure performance du catalyseur [Yan-2004].

Les métaux du groupe II (alcalin terreux : Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) sont aussi utilisés pour le dopage du fer. Ces métaux sont moins favorables que les métaux de groupe I pour l'amélioration de la conversion et le changement de la sélectivité. Cependant, le dopage de ces métaux peut augmenter la valeur de α et l'activité du catalyseur par rapport au catalyseur non dopé [Luo-2003].

K_2O et MnO sont deux dopants qui ont été utilisés dans le système de Fe/SiO_2 pour la production d'oléfines légères par la synthèse de FT par l'hydrogénation du CO_2 [Xu-1998]. En outre, le cuivre améliore aussi l'activité du catalyseur et favorise la formation des oléfines [Boe-1999].

L'alliage de cobalt et de fer est connu pour la réaction de FT. Le cobalt facilite la réduction de l'oxyde de fer en phase métallique. En présence de cobalt les particules de fer sont mieux dispersées et la chimisorption du CO sur les sites actifs augmente entraînant une amélioration de l'activité et la sélectivité en C_{4+} [Duv-2002].

Le Tableau 1.2 récapitule les différents avantages et inconvénients des deux phases actives discutées précédemment.

Points de comparaison	Fe/Co
(i) Distribution des produits de réaction	(i) Les produits de réaction obtenus sur le Fe sont essentiellement constitués d'hydrocarbures oléfiniques et des alcools tandis que sur le Co ils sont essentiellement constitués d'hydrocarbures paraffiniques qui peuvent, après rectification, être utilisés dans les coupes diesels ou comme lubrifiants [Sch-1972].
(ii) Activité	(ii) Les catalyseurs à base de Fe sont moins actifs par rapport à leurs homologues à base de Co.

(iii) Formation d'eau	(iii) Les catalyseurs à base de Fe sont plus sensibles à l'eau formée au cours du test que ceux à base de Co.
(iv) Problèmes de désactivation	(iv) Les catalyseurs à base de Fe se désactivent plus rapidement par rapport aux catalyseurs à base de Co.
(v) Sensibilité vis-à-vis des produits soufrés	(v) Les catalyseurs à base de Fe sont nettement moins sensibles vis-à-vis des traces de composés soufrés dans la charge que ceux à base de Co. Dans le cas du Co, il est impératif de diminuer au maximum la concentration des composés soufrés.
(vi) Prix de revient	(vi) Le Fe coûte moins cher que le Co (rapport de prix d'environ 1 pour 1.000 entre le fer et le cobalt). Mais comme le Fe est moins actif que le Co et pour atteindre la même activité pour les deux catalyseurs, alors la masse du catalyseur au fer doit être supérieure que celle au cobalt, en effet le prix devient approximativement le même.

1.5.1 Les autres phases actives

Nickel (Ni): L'utilisation du nickel permet de favoriser la production d'hydrocarbures lourds. Ceci est dû au fait que le nickel se transforme sous flux réactionnel en une phase carbonyle, du moins superficiellement. Or, il s'avère que la surface des métaux carbonyle a une propriété importante pour la formation des hydrocarbures lourds [Fis-1931]. Cependant, l'inconvénient de l'utilisation du nickel est lié à la formation de carbone qui entraîne la désactivation rapide des sites actifs et le bouchage du catalyseur.

Ruthénium (Ru): le ruthénium est une phase active très efficace pour la synthèse FT. Les catalyseurs à base de ruthénium favorisent la formation des hydrocarbures lourds à basse température (<150°C) et à haute pression (>100 bar) [Cla-2002]. Ils résistent à l'oxydation et présentent une activité stable en présence de l'eau. Un point intéressant du ruthénium est la tendance de formation des hydrocarbures plus lourds en présence d'eau [Kim-1993].

Le plus grand problème de ruthénium est son prix lié à sa rareté. Cependant, il existe aujourd'hui des travaux de développement basés sur cet élément.

Rubidium (Rb): le rubidium est aussi très actif pour la réaction de synthèse FT, même à 150°C [Fro-1977]. La formation des produits lourds est favorisée. Pour ce type de phase active, l'utilisation de métaux dopants n'est pas nécessaire. Pour les catalyseurs à base

du Rb, de même qu'avec le nickel, le problème est la sensibilité à la température (augmentation de la sélectivité en méthane avec la température). De plus, le rubidium est très cher et peu abondant.

En conclusion, à l'heure actuelle les métaux les plus utilisés dans les procédés de FT sont le Co et le Fe. Ceci est dû d'une part au prix de revient relativement bas de ces métaux par rapport à leurs homologues, i.e. si on prend comme l'unité le prix de revient du fer, celui du Ni est de l'ordre de 250, celui du Co avoisine 1000 tandis que celui du Ru est autour de 50.000. Dans les conditions opérationnelles de FT le nickel et le rubidium ont une forte tendance à la production du méthane. **Ceci explique le choix prépondérant des métaux comme le Co ou le Fe pour la réaction de FT.**

1.6 La cinétique de SFT

La littérature propose de considérer l'effet des pressions partielles des réactifs et des produits sur la cinétique de la SFT séparément pour le fer et pour le cobalt [Esp-1999]. Dans le cas du fer, on sait que l'augmentation de $P_{H_2O}^*$ a un effet négatif sur la vitesse de réaction. Alors que $P_{H_2}^*$ a un rôle positif. Anderson a trouvé une équation pour la vitesse de disparition de CO en utilisant du fer [And-1956] :

$$r_{FT} \propto \frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$$

Mais cette équation n'est pas valable pour tous les catalyseurs à base de fer. Ledakowicz [Led-1985] a proposé une autre formule pour les catalyseurs qui sont très actifs pour la réaction de WGS. Dans ce cas, on n'a pratiquement pas d'eau ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) et il faut ajouter le terme de CO_2 dans la formule :

$$r_{FT} \propto \frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}}$$

Les constantes a et b varient pour chaque catalyseur et le calcul de ces paramètres nécessite des valeurs expérimentales.

Pour le catalyseur à base du cobalt, plusieurs équations ont été proposées comme Yates [Yat-1991], Brotz [Bro-1949], Sarup [Sar-1989], Yang [Yan-1979] et Pannell [Pal-1980]. Mais l'équation la plus connue est encore celle d'Anderson [And-1956] :

$$r_{FT} \propto \frac{aP_{CO}P_{H_2}^2}{1 + bP_{CO}P_{H_2}^2}$$

Le catalyseur à base de Co résiste mieux vis-à-vis de l'oxydation par l'eau par conséquent, la pression partielle de vapeur d'eau n'a pratiquement pas d'influence sur la cinétique de la réaction [Dry-1996]. La pression totale de synthèse a un effet très important sur les résultats de ces équations. Jusqu'à 35 atmosphères, les résultats sont similaires pour chaque formule qui sont valables dans une plage de pression < 35 bars. Il n'existe pas d'équation parfaite, mais suivant les résultats expérimentaux, on peut choisir l'équation favorable pour chaque catalyseur.

1.7 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs SFT

Les catalyseurs de SFT se désactivent suivant plusieurs phénomènes tels que l'oxydation, le frittage, l'empoisonnement ou par la formation de carbone. Parmi ces différentes causes, l'oxydation est de loin le facteur de désactivation le plus important. Elle est essentiellement due à la vapeur d'eau, au CO₂ et aux composés oxygénés formés lors de la réaction. Vis-à-vis du phénomène de désactivation par oxydation, le cobalt est plus résistant que le fer (sauf lorsque ce dernier est préalablement empoisonné par du soufre).

Une des possibilités de désactivation du catalyseur est l'oxydation de la surface de la phase active par l'eau ou par les composés oxygénés formés durant la réaction. L'oxydation diminue la surface spécifique du catalyseur par les phénomènes de frittage diminuant ainsi l'activité du catalyseur. L'oxydation de la phase active change également la sélectivité des produits. Quand le rapport des pressions partielles de P_{H₂O}/P_{H₂} arrive à une certaine valeur critique, l'oxydation de la phase active démarre [Duv-1990]. Par exemple, cette valeur est égale à 0,3 pour le cobalt. De plus, un phénomène d'adsorption compétitive se produit entre les molécules d'eau et le CO et de ce fait, plus la pression partielle d'eau est élevée dans le lit catalytique, moindre est l'adsorption du CO. Dans le processus d'oxydation, les petites particules s'oxydent plus vite que les grandes particules [Zha-2001]. Ce résultat peut être expliqué par le mécanisme de Shrinking Core Model (SCM) où les premières couches d'oxyde jouent le rôle de barrière de diffusion freinant ainsi la cinétique d'oxydation des couches

inférieures. Dans ce type de mécanismes, la vitesse d'oxydation diminue rapidement au fur et à mesure que le processus d'oxydation a lieu. En accord avec le mécanisme proposé, les petites particules avec un rapport d'atomes de surface sur atomes de cœur plus important s'en trouvent donc plus sensibles.

La réaction WGS se réalise sur les oxydes de métaux [Rof-1984] [Bur-1985]. Sur un catalyseur à base de fer ou de cobalt, La quantité d'oxyde (Fe et Co) augmente au cours du test et on voit que la pression partielle d'eau augmente aussi en sortie du réacteur. Donc, il est possible que l'augmentation de la quantité d'oxyde soit la raison du développement de la réaction WGS. La vitesse de la réaction de FT diminue donc à cause de la réaction de WGS. La réaction de WGS peut donc changer la concentration des réactifs et des produits et finalement changer la sélectivité [Duv.1990].

Le soufre est un agent important pour empoisonner les phases actives. On ne peut pas éliminer totalement le soufre du gaz entrant, mais il faut minimiser la quantité du soufre le plus possible. Le maximum de soufre dans les gaz entrants doit être compris entre 2 et 4 ppm [Jag-1995]. Pour le catalyseur à base de cobalt le soufre a un effet plus dévastateur que pour le fer et il faut essayer de le supprimer complètement. Le soufre peut être éliminé grâce à l'oxyde de zinc [Bur-1984].

1.8 Les développements et mode d'opération des réacteurs de FT

Les résultats détaillés dans les paragraphes ci-dessus ont montré que la réaction de FT est une réaction extrêmement complexe faisant intervenir plusieurs phases (gaz, liquide et solide) au sein d'un même réacteur et des mécanismes de transformation multiples entre les différents intermédiaires réactionnels (propagation de chaîne par ré-adsorption des fragments oléfiniques, insertions des fragments $=CH_2$, méthanation, WGS, etc...) pour donner les produits finaux. Comme nous allons voir ci-dessous, les unités industrielles de la réaction de FT se sont améliorées au fur et à mesure des enseignements tirés des anciennes unités afin de trouver le compromis parfait entre la catalyse d'une part et la nature du réacteur d'autre part. En effet, contrairement à la plupart des procédés catalytiques où l'optimisation du catalyseur est de loin la phase la plus importante dans un développement industriel, la réaction de FT nécessite non pas une optimisation du catalyseur mais également celle du réacteur en vue des résultats finaux. Ce dernier participe de façon non négligeable dans la productivité du système mis en jeu. Nous allons voir plus loin que malgré un contrôle relativement bien maîtrisé de la catalyse mise en jeu dans la réaction de FT, les modifications

ultérieures sont nécessaires afin de permettre au couple catalyseur-réacteur d'atteindre le bon compromis de fonctionnement qui est encore loin d'être atteint à l'heure actuelle. En plus de cela, il faudrait encore ajouter les impératifs économiques qui pèsent sur les technologies utilisées. Dans le paragraphe suivant nous nous proposons de faire un rapide survol des différents procédés mis en jeu dans les développements industriels de la réaction de FT en fonction des enseignements tirés au fur et à mesure des résultats obtenus.

En général, la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch peut être réalisée à basse (LTFT) ou haute (HTFT) température en fonction des produits de réaction désirés. La suite de cette partie présente les principales caractéristiques de chaque synthèse ainsi que leurs avantages et inconvénients.

1.8.1 Synthèse de FT à basse température (LTFT)

La réaction de synthèse LTFT est la plus adaptée à la production des hydrocarbures à longue chaîne et favorise donc la production de coupes liquides et solides par rapport aux coupes gazeuses. Il existe plusieurs avantages à l'utilisation de la synthèse LTFT. Les hydrocarbures linéaires constituant la coupe diesel (obtenue à partir de transformations des produits issus de la synthèse FT) ont un indice de cétane égal à 75 (l'indice de cétane des diesels est généralement compris entre 40 et 50) [Dry-1996] et moins de produits aromatiques par rapport à la convention US (2% produits aromatiques au lieu de 32%) [Sch-1998]. La coupe naphta formée pendant la réaction LTFT ne contient pas de produits aromatiques et la formation d'alcane linéaires est importante. Cependant, la coupe naphta issue du FT est une très mauvaise essence. Par contre, c'est sans doute une charge potentiellement intéressante pour le vaporeformage.

La température de réaction dépend fortement de la formulation du catalyseur utilisé (Co ou Fe), mais elle est toujours inférieure à 260°C afin d'éviter la formation de CH_4/CO_2 et maximiser la sélectivité vers les hydrocarbures à chaîne longue (notamment en évitant le craquage des hydrocarbures liquides) [Dry-1999].

Avant 1970, le réacteur le plus employé pour la synthèse LTFT était le réacteur multitubulaire fonctionnant en mode « lit fixe » (TFBR = Tubular Fixed Bed Reactors). Les premiers réacteurs industriels TFBR utilisés par SASOL mesuraient 12 m de long, 5 cm de diamètre et étaient constitués de 2050 tubes parallèles pour une production de l'ordre de 460 barils/jour chacun. L'emploi des réacteurs multitubulaires est dicté par la nécessité d'évacuer aussi rapidement que possible la chaleur formée au niveau du lit catalytique. En effet, la forte exothermicité de la réaction de FT provoque une élévation de température dans le lit catalytique et conduise à une perte significative en sélectivité vers les hydrocarbures liquides.

Le diamètre des tubes et la forte vitesse de passage des réactifs permettent un passage des réactifs en régime turbulent plus efficace dans les échanges de chaleur avec le solide. La chaleur extraite est évacuée par échange avec les parois du tube qui sont refroidies par un système de circulation d'eau à l'extérieur du réacteur produisant de la vapeur d'eau en sortie. Pour ces unités industrielles, une température de 220°C, une pression de 25 bars et un catalyseur à base de Fe étaient utilisés [Jag-1995].

En 1987, SASOL a mis en service un réacteur TFBR plus performant permettant de doubler la capacité grâce à un fonctionnement sous 45 bars de pression. Ce nouveau réacteur était constitué de 5000 tubes parallèles avec une capacité de 900 bbl / jour (Figure 1.1). Mais la majorité des produits formés dans ce réacteur sont des hydrocarbures légers (entre C₂ et C₄) car la température de fonctionnement ne peut être maintenue suffisamment basse. Compte tenu des limitations de l'opération en lit fixe, SASOL a reporté ses efforts de développement sur le réacteur de type slurry, dans lequel le catalyseur est noyé et brassé dans un bain de liquide, ce qui permet une meilleure évacuation de la chaleur. Ces actions se sont concrétisées par la mise en service en 1990 d'un réacteur slurry de 1 m de diamètre, suivie en 1993 d'une unité commerciale de 5 m de diamètre fonctionnant avec un catalyseur au fer.

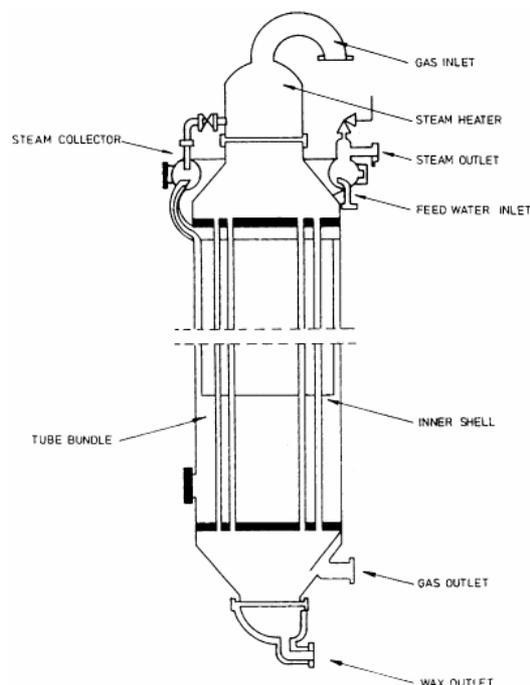


Figure 1.2. Réacteur de TFBR fabriqué par Sasol [Dry-2002].

La conversion du gaz augmente avec la température de réaction. Mais il y a une limite à cette augmentation. En effet, une température trop élevée, entraîne la formation de

carbone sur la surface du catalyseur modifiant ainsi l'accès des sites actifs et la densité de ces derniers avec comme conséquence directe une chute des performances catalytiques. Le dépôt de carbone pourrait également modifier la sélectivité des produits. Outre le fait que le dépôt de carbone peut désactiver le catalyseur, une quantité du dépôt trop importante entraîne un risque de bouchage des tubes du réacteur. Un autre inconvénient du TFBR est la perte de charge très importante du lit catalytique (3 ou 7 bars suivant le réacteur).

Pour régler ces problèmes, l'idée d'utiliser un réacteur en mode lit agité (SSBR) a été proposée par Kölbel [Köl-1980]. La société SASOL a démarré les premiers tests sur une unité expérimentale de petite échelle en 1980, i.e. un réacteur de 5 cm de diamètre. Cette unité pilote du laboratoire a été suivie par une autre unité de taille plus importante, i.e. 1 m de diamètre, qui permet une meilleure compréhension du mode de fonctionnement du réacteur en lit agité. Finalement en 1993, un réacteur SSBR de 5 m de diamètre et 22 m de hauteur a été mis en œuvre par la même société en lieu et place des anciens réacteurs TFBR contenant 5.000 tubes chacun (Figure 1.2) [Jag-1995]. Quatre phases sont présentes dans le réacteur SSBR : catalyseur, gaz, liquide (hydrocarbures liquides et eau) et solide (wax). Les réactifs entrent par le bas du réacteur. Ensuite les bulles de mélange réactionnel diffusent à travers ces phases. Les produits hydrocarbonés les plus lourds et les wax restent dans la partie basse du réacteur alors que les hydrocarbures les plus légers et l'eau diffusent à travers sous la forme de bulles pour arriver au niveau supérieur du réacteur et finalement sortir de réacteur.

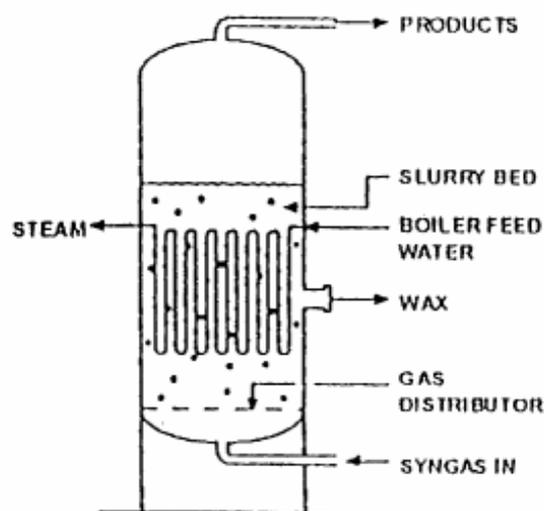


Figure 1.3. Réacteur de SSBR fabriqué par Sasol [Dry-2002].

Les avantages du réacteur en mode lit agité (SSBR) sont nombreux par rapport à celui travaillant en mode lit fixe. Nous pouvons citer par exemple :

(i) une bonne homogénéisation de température, i.e. absence de gradient de température à l'intérieur du système, et une grande surface de contact entre les réactifs et le catalyseur en suspension.

(iii) les catalyseurs sont baignés dans un milieu liquide permettant une meilleure évacuation de la chaleur formée durant la réaction évitant ainsi la formation des points chauds qui sont indésirables à la fois pour le catalyseur et pour la sélectivité des produits finaux. Le meilleur contrôle de la température dans le réacteur SSBR permet également de mieux agir sur l'activité et la sélectivité des produits. Ceci est particulièrement intéressant lorsque la nature de la phase active est modifiée, i.e. remplacement d'un catalyseur peu actif à base de Fe par un catalyseur plus actif à base de Co.

(iv) les pertes de charge du réacteur SSBR sont moindres que celles rencontrées avec le réacteur en mode lit fixe permettant de s'affranchir des problèmes de mauvaise distribution du flux de réactifs.

(v) le chargement du catalyseur est nettement plus simple dans le réacteur SSBR que dans celui du réacteur en mode lit fixe, i.e. ce problème est essentiellement lié au nombre élevé des tubes utilisés en mode lit fixe. Le nombre important de tubes, i.e. > 2.000 tubes, induit une masse plus importante au réacteur.

(vi) les conversions obtenues avec un réacteur SSBR sont nettement supérieures à celles obtenues avec un réacteur en mode lit fixe, i.e. la quantité de catalyseur utilisée dans un réacteur SSBR représente environ le tiers de celle utilisée en mode lit fixe. Par exemple, un réacteur SSBR pouvait produire environ 10.000 bbl par jour alors que le plus gros des réacteurs fonctionnant en mode TFBR ne permet qu'une production d'environ 1.500 bbl par jour [Jag-1995].

Néanmoins, il est rappeler que l'utilisation en mode LTFT d'un réacteur SSBR ne présente pas que des avantages et les inconvénients suivants, qui ne sont pas les moindres, sont à prendre en compte :

(i) une forte tendance à la formation d'oléfines dans le réacteur SSBR [Jag-1995] nécessitant une étape d'hydrogénation supplémentaire qui induit un surcoût non négligeable.

(ii) les problèmes de séparation catalyseur-produits en fonction de l'avancement de la réaction. En effet, lorsque le milieu réactionnel est saturé avec des hydrocarbures lourds, la différence de densité entre celui-ci et les grains de catalyseurs observé lors du début du test n'est plus de mise et il est dès lors très difficile de séparer le catalyseur du milieu réactionnel. En effet, le catalyseur le plus utilisé dans les unités utilisant les réacteurs en mode lit agité est du fer massique obtenu par précipitation. Ce catalyseur présente deux inconvénients

importants qui font appel encore à des études d'optimisation : (i) la faible densité et (ii) la faible résistance vis-à-vis de l'attrition. La densité apparente du catalyseur à base de fer précipité est de l'ordre de $0,7 \text{ g. cm}^3$ qui est très proche de celle des cires obtenues dans la réaction de FT, i.e. $0,68 \text{ g. cm}^3$ [Don-1989]. Ceci rend les processus de séparation problématique à cause du faible pouvoir de sédimentation du catalyseur dans le milieu réactionnel. La faible résistance des catalyseurs vis-à-vis des problèmes d'attrition induit la formation de poussières qui bouchent les systèmes de filtration. Néanmoins, il semblerait que ce problème ait été résolu par la compagnie Sasol qui a développé un système de séparation plus performant. Cependant, les détails de ce système restent encore flous car aucune publication détaillée n'a été publiée.

(iii) une plus grande sensibilité vis-à-vis de l'empoisonnement par les composés soufrés. En effet, dans un réacteur multitubulaire travaillant en mode lit fixe, les composés soufrés sont essentiellement adsorbés sur la partie haute du lit catalytique et ne perturbent pas le reste du lit alors qu'en mode lit agité les composés soufrés sont dispersés dans l'ensemble du lit et menace l'ensemble du catalyseur présent.

1.8.2 Synthèse de FT à haute température (HTFT)

Les produits de la synthèse FT à haute température (HTFT) sont plus légers et contiennent un nombre plus important de molécules branchées par rapport à ceux obtenus à basse température. Ce phénomène peut être attribué à une existence de réactions secondaires plus importantes sur la surface du catalyseur avec une insertion du CH_x sur les carbones non-terminaux. Ceci peut être également favorisé par une plus faible énergie d'adsorption du CO sur la surface du catalyseur à cause de la température de réaction plus élevée. La température idéale pour cette synthèse est comprise entre 250°C et 350°C . L'indice de cétane est de 55 dans cette synthèse. La quantité d'alcènes formées (surtout des $\text{C}_3\text{-C}_5$) est relativement importante (70% au total). Les oxygénés, alcools, aldéhydes, cétones, aromatiques et acides sont les produits secondaires formés à haute température. Leur pourcentage augmente avec la température [Dry-1983].

Comme la majorité des produits sont des hydrocarbures légers, cette méthode de synthèse serait intéressante pour la production d'essence. Cependant, la présence de produits aromatiques et d'alcènes n'est pas favorable à cette production. En effet, la limite de benzène et d'aromatiques autorisée dans l'essence est de 5%. L'essence idéale, d'un point de vue environnemental, est à base d'alcènes branchés. A cause des problèmes d'environnement, la synthèse de LTFT est plus commerciale pour la production de diesel [Jag-1990] [Jag-1991].

Pour valoriser les produits formés pendant la synthèse de HTFT, il existe des procédés de post-traitement spécifiques en fonction de la longueur de chaîne des hydrocarbures obtenus. Pour les alcènes C_3 et C_4 qui sont les produits majoritaires, on fait de l'hydrogénation pour avoir des alcanes branchés ayant une indice d'octane plus élevée ou l'oligomérisation avec un catalyseur acide ; l'isomérisation est utilisée pour les alcènes C_5 et C_6 ; le reformage avec du platine pour les alcènes de C_7 à C_{10} (l'hydrogénation est aussi une méthode pour les alcènes de C_5 à C_{10}). Les alcènes avec des longues chaînes formés lors de la synthèse de HTFT, peuvent être dissociés pour former des alcools linéaires grâce à l'hydroformylation avec un catalyseur à base d'un complexe de cobalt. Les alcools ont un point d'ébullition plus élevé que les hydrocarbures, on peut donc réussir à les séparer très facilement sans purification [Dry-1983].

Pour chaque molécule de monoxyde de carbone consommé, une molécule d'eau est formée. A la sortie du réacteur, des produits oxygénés comme : alcools lourds, aldéhydes, cétones et acides se condensent et se dissolvent dans l'eau. SASOL a lancé des recherches pour utiliser cette partie aqueuse après les avoir séparés. Le gaz sortant du réacteur lors d'une synthèse de HTFT contient également des phénols, crésols et ammoniac qui vont être condensés avant d'être séparés.

Le catalyseur qui est actif et présentant une bonne résistance à la désactivation dans le procédé HTFT, est celui à base de Fe. Le type de réacteur utilisé normalement est le SSBR. En effet, à cause de la température élevée employée pour cette synthèse, on a besoin d'un réacteur avec une bonne conductivité thermique, i.e. milieu liquide avec un fort pouvoir calorifique entourant les grains de catalyseur permettant de maintenir la température de surface de la phase à des valeurs proches de celles fixées par le chauffage.

1.9 La place du procédé FT dans le monde industriel

A l'heure actuelle, la mise en œuvre industrielle de la synthèse de FT reste concentrée en Afrique du Sud, où elle fut développée en premier lieu historiquement pour maintenir une indépendance énergétique basée sur l'exploitation du charbon et des ressources gazières locales. L'usine de Shell à Bintulu, Malaisie, construite et démarrée au début des années 90, est demeurée jusqu'à ce jour la seule exploitation industrielle conçue dans un contexte d'économie de marché.

D'autres compagnies exploitent également les possibilités de la réaction de FT mais restent encore au niveau des pilotes de démonstration. Parmi elles, on peut citer le procédé AGC-21 développé par Exxon avec une unité ayant une capacité d'environ 8.000 tonnes par an. Les travaux de Syntroleum en collaboration avec ARCO basés sur l'utilisation des

catalyseurs à base de cobalt sous forme de microsphères permettent d'obtenir une bonne activité, une forte résistance à l'attrition et une facilité accrue dans la séparation avec les produits formés [Age-2000]. Une version améliorée du système consiste en un réacteur fonctionnant en mode lit fixe avec une circulation de liquide préalablement saturé avec le gaz de synthèse [Arc-2000]. Depuis 1970, la société Conoco réunit les scientifiques de classe internationale et les équipes d'ingénieur dans la ville Ponca, Oklahoma. La société a construit un pilote de démonstration dans la ville Ponca pour une valeur de 75 millions de dollars. Le pilote qui a démarré en octobre 2002, converti quatre million de feet cubiques par jour de gaz naturel en 400 barils par jour de diesel sans soufre et naphta [Www-Con]. La société BP a dépensé 20 millions de dollars dans ces 10 dernières années pour le projet GTL. Cet argent a notamment servi de support pour 10 membres de faculté et 25 étudiants doctorats et postdoctorats [Www-Bp]. La société Rentech a aussi déposé plusieurs brevets concernant l'utilisation des catalyseurs à base de fer pour la synthèse de FT.

La description très succincte des différents travaux engagés sur la synthèse de FT dans le monde industriel permet de tirer les conclusions suivantes : (i) la réaction de SFT est une réaction difficile à mettre en œuvre à cause de la forte exothermicité et du nombre important des produits de réaction ; (ii) la plupart des projets sont basés sur l'utilisation des réacteurs fonctionnant en mode lit agité. Ceci de nouveau à cause des problèmes de chaleur générée dans le lit catalytique et qui modifie d'une manière non désirable la sélectivité des produits de réaction ; (iii) les problèmes de séparation catalyseur-produit constituent des défis techniques non négligeables.

1.10 Objectifs du travail

Cette thèse a été effectuée dans le cadre de la collaboration entre le Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 du CNRS) et le groupe Total avec comme but de développer un nouveau type de catalyseur SFT déposé sur un nouveau support à base de carbure de silicium (β -SiC).

Après la brève introduction présentée ci-dessus nous aborderons ensuite les propriétés du carbure de silicium qui constitue le support principal testé dans le cadre de ce travail (Chapitre 2). Nous présenterons également dans le même chapitre les différents modes de synthèse du β -SiC et ses caractéristiques principales. Nous discuterons également les avantages que le β -SiC peut apporter à la réaction de SFT par rapport aux autres supports existants grâce à sa bonne **conductibilité thermique** permettant d'éviter la formation des points chauds sur la surface du catalyseur d'où un meilleur contrôle de la température de réaction avec les conséquences importantes sur la distribution des produits

de réaction, i.e. forte augmentation des produits C_{4+} au détriment des produits légers non désirables tels que CH_4 et CO_2 , et ceci directement en mode lit fixe. En effet, le contrôle de la sélectivité dans la réaction de FT est essentiellement lié au contrôle de la température du catalyseur. Pour les supports isolants, tels que l'alumine ou la silice, l'emballement de la température du lit catalytique est évité en travaillant soit en mode lit fixe avec des réacteurs multitubes avec des diamètres des tubes relativement petit afin d'avoir un transfert de chaleur radial important avec les parois du réacteur soit en travaillant avec des réacteurs uniques mais en mode lit agité où le catalyseur est dispersé dans une phase liquide jouant le rôle de dispersant de chaleur. Il est à noter également que l'inertie chimique du SiC permet une réduction plus facile de la phase active par rapport aux autres supports où la forte interaction entre le support et l'oxyde rend le processus de réduction difficile sinon incomplet.

Le troisième chapitre est consacré à la description du micropilote catalytique fonctionnant en mode lit fixe ainsi que les différentes techniques de caractérisation employées. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons également aux méthodes de préparation du catalyseur et leurs influences sur l'activité catalytique et sur la sélectivité des produits de réaction.

Dans le Chapitre 4, nous effectuerons la comparaison directe des performances catalytiques en mode **lit fixe** dans la réaction de SFT entre un catalyseur supporté sur du β -SiC et le même supporté sur un support traditionnel à base d'alumine. Nous présenterons ensuite l'influence des différents paramètres réactionnels tels que la charge de la phase active, la pression totale, la température de réaction et le temps de contact sur l'activité SFT et sur la distribution des hydrocarbures liquides constituant la coupe liquide organique récupérée. Nous étudierons également l'influence des cycles de régénération oxydo-réductrice sur la stabilité du catalyseur et la sélectivité vers les hydrocarbures liquides.

Le Chapitre 5 sera consacré à l'influence de la morphologie et de la structure du support à base de β -SiC sur les performances en SFT. Les résultats obtenus seront comparés puis discutés avec ceux obtenus sur les catalyseurs sous forme de grains. Nous étudierons d'une manière détaillée les performances catalytique en FT des catalyseurs supportés sur des mousses de β -SiC avec différentes ouvertures afin de voir s'il est possible de remplacer les catalyseurs à base de grains par ceux supportés sur des mousses.

Le Chapitre 6 sera dédié à des études d'optimisation du catalyseur supporté sur du β -SiC. Elles concernent l'influence du dopage de la phase active par du molybdène, à différentes concentrations, sur l'activité, la stabilité et la sélectivité vers différents produits formés.

Dans le dernier chapitre (Chapitre 7), nous présenterons les différentes conclusions tirées des résultats obtenus et présenterons les perspectives à court et à moyen terme sur ce procédé.

Bibliographie

- [Age-2000] K. Agee, K.B. Arcuri, P.F. Schubert, Preprint ACS Div. Petrol. Chem. 45, 268, 2000.
- [Akr-2002] S. Akretche, Appl. En Algérie, Janvier 2002.
- [And-1956] R.B. Anderson in: Catalysis P.H. Emmet, (ED) Vol 4. Reinhold, New York, 1956.
- [And-1984] R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press, New York, 1984.
- [Arc-2000] K.B. Arcuri, K.L. Agee, M.A. Agee, WO 00-34414, 2000.
- [Bes-1990] S. Bessell, Canad. Pat. 2, 025, 101, 1990.
- [Beu-1986] H. Beuther, T.P. Kobylinski, C.L. Kibby, R.B. Pannell, Gulf Res. and Dev. Co., U.S. Pat 4, 585, 798, 1986.
- [Boe-1999] E. Boellard, A.M. Van der Kraan, A.B.P. Sommen, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, J.X. Geus, Appl. Catal. Vol 179, 175, 1999.
- [Bri-1986] The British Petroleum Co., South African Pat 862420, 1986.
- [Bri-1987] The British Petroleum Co., South African Pat 877162, 1987.
- [Bro-1949] W.Z. Brotz, Elektrochem., 5, 301, 1949.
- [Bur-1985] M.J. van der Burgt, J. Van Klinken, S.T. Sie, Synfuels worldwide symposium, Washington D.C. Novembr 1985.
- [Bur-2001] H. Burtron, Davis, Fuel Processing Technology, 71, 157, 2001.
- [Cag-1990] M.V. Cagnoli, S.G. Marchetti, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, R.C. Mercader, A.A. Yeramian, J. Catal. 123, 21, 1990.
- [Cag-2002] M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, J.F. Bengoa, A.A. Yeramian, M. Schmal, S.G. Marchetti, Appl. Catal. A: general, vol 230, 169, 2002.
- [Cha-1993] P. Chaumette, C. Verdon, (JFP), U.K. Patent 2, 258, 414, 1993.
- [Cla-2002] M. Claeys, E. Van Steen, Catal. Today, 71, 419, 2002.
- [Don-1989] T.J. Donnelly, C. N. Satterfield, Appl. Catal., vol 56, 231, 1989.
- [Dry-1981] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch Process, Applied Industrial Catalysis, Vol 2, Leach (ED), Academic Press, 1981.
- [Dry-1983] M.E. Dry, in : B.E. Leach (ED), Applied Industrial Catal. Vol 2, Academic Press, New York, Chapter 5, 1983.
- [Dry-1996] M.E. Dry, Appl. Catal. A: general, vol 138, 319, 1996.
- [Dry-1999] M.E. Dry, Appl. Catal. A: general, vol 189, 185, 1999.
- [Dry-2002] M.E. Dry, Catal. Today, 71, 227, 2002.

- [Duv-1990] D.J. Duvenhage, MSc Thesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg, 1990.
- [Duv-2002] D.J. Duvenhage, N.J. Coville, *App. Cata. A: general*, vol 233, 63, 2002.
- [Emm-1974] P.H. Emmett, Lecture No. 4, *Catal. Processes Utilizing CO and H₂*, Oak Ridge National Laboratory, Novembre 1974.
- [Erd-1928] A. Erdely, A.W. Nash, *J. Soc. Chem. Ind. London*, 47, 219T, 1928.
- [Eri-1989] S. Eri, J.G. Goodwin, Jr, G. Marcelin and T Riis (Den Norske Stats Oljeselskap), U.S. Pat 4, 801, 575, 1989.
- [Esp-1999] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo, *Applied Catal. A: General* 186, 13, 1999.
- [Eve-1993] R.C. Everson, H. Mulder, *J. Catal.* 143, 166, 1993.
- [Fis-1930a] F. Fischer, H. Tropsch, *Ges.Abhandl. Kenntnis Kohle*, 10, 333, 1930.
- [Fis-1930b] F. Fischer, *Brennstoff-Chem.*, 11, 489, 1930.
- [Fis-1931] F. Fischer, K. Meyer, *Brennstoff-Chem.* 12, 225, 1931.
- [Fis-1935] M.J. van der Burgt, S.T. Sie, *Petro Pacific* 1984, Melbourne, Australia, September 1984.
- [Flo-1936] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1877, 1936.
- [Fro-1977] C.D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz, in: J. Falbe (Ed.), *Chemierohstoffe aus Kohle*, Gerg Thieme Verlag, Stuttgart, 219, 1977.
- [Gal-1996] N.G. Gallegos, A.M. Alvarez, S.G. Marchetti, M.V. Cagnoli, J.F. Bengoa, R.C. Mercader, A.A. Yeramian, *J. Catal.* 161, 132, 1996.
- [Hur-1996] R.S. Hurlbut, I. Puskas, D.J. Schumacher, *Energy Fuel* 10, 537, 1996.
- [Igl-1991] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, *J. Catal.* 129, 238, 1991.
- [Igl-1993a] E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon, S. L. Soled, *Adv. Catal.*, Vol. 39, 221, 1993.
- [Igl-1993b] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via, *J. Catal.* 143, 345, 1993.
- [Jag-1990] B. Jager, M.E. Dry, T. Shingles, A.P. Steynberg, Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch Synthesis, *Catal.Letters* 7, 293, 1990.
- [Jag-1991] B.Jager, M.E. Dry, T. Shingles, A.P. Steynberg, Y.Yukawa, Proceedings of the 6th National Meeting of the South African of Chemical Engineers, Durban, August 1991.
- [Jag-1995] B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today*, 23, 17, 1995.
- [Jag-1997] B. Jagser, *natural Gaz Conversion IV*, Studies in surface Science and catalysis, Vol. 107, Elsevier, Amsterdam, P.219, 1997.

- [Kim-1993] C.J. Kim, US Patent 0,355,218, (1993), US Patent 5,269,821, (1993), US Patent 5,227,407 (1993), to Exxon Res. Eng. Co.
- [Kod-1929] S. Kodama, J.Soc. Chem. Ind. Japan, 32, Suppl. Binding, 23, 285, 1929.
- [Koe-1983] L. Koenig, J. Gaube, Chem. Ing. Technol. 55, 14, 1983.
- [Köl-1966] H. Kölbel, G. Patzschke, H. Hammer, Brennstoff-Chem. 47, 4, 1966.
- [Köl-1980] H. Kölbel, M. Ralek, The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase, Catal. Reviews-Science and Engineering, 21(2), 225, 1980.
- [Led-1985] S. Ledakowicz, H. Nettelhoff, R. Kokuun and W.D. Deckwer, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 1043, 1985.
- [Luo-2003] M. Luo, B.H. Davis, Appl. Catal., vol 246, 171, 2003.
- [Mau-1989] C.H. Mauldin, K.L. Riley, Exxon Res. and Eng. Co., European Pat 0, 370, 757, 1989.
- [Mil-1988] J.G. Miller, J.A. Rabo, Union Carbide Corp., South African Pat 886859, 1988.
- [Min-1984] J.K. Minderhoud, M.F. Post, S.T. Sie, E.J. Südholler, Shell Int. Res., European Pat 0142887, 1984.
- [Mor-2003] G.R. Moradi, M.M. Basir, A. Taeb, A. Kiennemann, Catal. Commun., 4, 27, 2003.
- [Nga-2002] W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R.J. O'Brien, M. Luo, B.H. Davis, Appl. Catal. Vol 236, 77, 2002.
- [Pal-1980] R.B. Pannell, C.L. Kibby, T.P. Kobylinski, Proc. 7th Int. Congr. Catal., Tokyo, 447, 1980.
- [Pay-1985] V.L. Payne, C.H. Mauldin, Exxon Res. and Eng. Co., U.S. Pat 4, 542, 122, 1985.
- [Pos-1989] M. F. Post, A. C. van't Hoog, J. K. Minderhoud, Sie S. T., AIChE J. 35, 1107, 1989.
- [Pos-1990] M.F. Post, W.A. van Erp, Shell Int. Res., European Pat 0398420, 1990.
- [Pus-2003] I. Puskas, R.S. Hurlbut, Catal. Today, 84, 99, 2003.
- [Rof-1984] C.K. Rofer-De Poorter, Proc. Symp. On Catal. Convers. Synth. Gas Alcohols Chem., 1983. R.C. Herman (Ed), Plenum, New York, N.Y., 1984.
- [Ros-1984] J. Rostrup-Nielsen, J.R. Anderson, M. Boudart, Catalysis Science and Technology, Eds., Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [Sar-1989] B. Sarup, B.W. Wojciechowski, Canad. J. Of Chem. Eng., 67, 62, 1989.
- [Sch-1967] H. Pichler, H. Schulz, M. Elstner, Bannstoff-Chemie 48, 78, 1967.
- [Sch-1970a] H. Pichler, H. Schulz, Chem. Ing. Technol. 42, 1162, 1970.

- [Sch-1970b] H. Schulz, B.R. Rao, M. Elstner, *Erdoel und Kohle-Erdgas-Petrochemie*, 23, 651, 1970.
- [Sch-1972] H. Schulz, J. Weitkamp, *IEC, Prod. Res. Dev.* 11, 46, 1972.
- [Sch-1997] H. Schulz, M. Claeys, S. Harms, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107, 193, 1997.
- [Sch-1998] P.W. Schwaberg, I.S. Myburgh, J.J. Botha, P.N. Roets, L.P. Dancuart, *Proceedings of the 11th World Clean Air Congress, Durban, South Africa*, 1998.
- [She-1983] Shell Research Ltd., *South African Pat 835606*, 1983.
- [She-1986] Shell Res. Ltd., *South African Pat 868451*, 1986.
- [Smi-1928] D.F. Smith, J.D. Davies, D.A. Reynolds, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 462, 1928.
- [Ste-1985] D. Stern, A. T. Bell, H. Heinemann, *Chem. Eng. Sci.* 40, 1917, 1985.
- [Sto-1951] H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, *the Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951.
- [Van-1975] M.A. Vannice, *J. Catal.* 37, 449, 1975.
- [van-2003] F.R. Van den Berg, M.W.J. Crajé, A.M. Van der Kraan, J.W. Geus, *Appl. Catal.* Vol 242, 403, 2003.
- [Wan-1999] Y. Wang, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General*, 180, 277, 1999.
- [Www-Bp] <http://www.bp.com/genericarticle.do?categoryId=2012018&contentId=2017740>
- [Www-Con] <http://www.conoco.com/pa/special/gtl.asp#>
- [Xu-1998] L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Cui, Y. Xu, *Appl. Catal.*, vol 173, 19, 1998.
- [Yan-1979] C.H. Yang, F.E. Massoth, A.G. Oblad, *Adv. Chem. Ser.*, 178, 35, 1979.
- [Yan-2004] Y. Yang, H.W. Xiang, Y.Y. Xu, L. Bai, Y.W. Li, *Appl. Catal.*, vol 266, 181, 2004.
- [Yat-1991] I.C. Yates, C.N. Satterfield, *Energy and Fuels*, 5, 168, 1991.
- [Yeh-1985] E.B. Teh, L.H. Schwartz, J.B. Butt, *J. Catal.* 91, 241, 1985.
- [Zha-2001] Y. Zhang, G. Jacobs, D.E. Sparks, M.E. Dry, B.H. Davis, *Catal. Today*, 2581, 1, 2001.
- [Zim-1989] W. H. Zimmerman, J. A. Rossin, D. B. Bukur, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 406, 1989.

2

Le carbure de silicium (β -SiC)

(Synthèse à Mémoire de Forme)

2.1 Introduction

Le carbure de silicium est utilisé depuis plusieurs décennies dans plusieurs domaines comme : abrasif, matériau de renforcement en mécanique et composants électroniques. Ce matériau possède de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes: forte conductivité thermique et électrique, forte résistance à l'oxydation, forte résistance thermique et mécanique et inertie chimique. Dans le Tableau 2.1, les propriétés physiques du carbure de silicium sont présentées et comparées avec celles d'un support traditionnel tel que l'alumine.

Constantes physiques	SiC	Al ₂ O ₃
Conductivité thermique monocristal (W.m ⁻¹ . °C ⁻¹)	490	25
Résistivité à 25°C (Ohm.cm)	> 10 ¹³	> 10 ¹⁴
Constante diélectrique à 1 MHz	40	8,5
Densité (g.cm ⁻³)	3,2	3,8
Température de frittage (°C)	2000	1500
Module de Young (10 ¹² dyn.m ⁻²)	4	3,7

Tableau 2.1. Caractérisation physique de SiC et Al₂O₃ [Pha-2002].

La forte conductivité thermique du solide permet de rendre la température plus homogène dans l'ensemble du lit catalytique ou à l'intérieur de la structure du grain lors de réactions caractérisées par des échanges thermiques intenses, qu'elles soient exothermiques ou endothermiques, notamment oxydation ou déshydrogénation [Led-2001a] [Led-2001b] [Har-1999]. Dans le cas des réactions endothermiques, la température du lit peut être maintenue efficacement par un chauffage extérieur, tandis que pour les réactions exothermiques, y compris des régénérations oxydantes, la forte conductivité du support permet d'éviter la formation de points chauds, susceptibles de se former en surface du catalyseur et pouvant induire un frittage irréversible, soit de la phase active, soit du support lui-même, fortement préjudiciable aux performances du catalyseur. Ces points chauds peuvent également affecter d'une manière significative la sélectivité de la réaction.

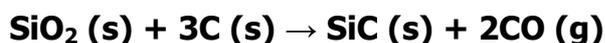
La forte résistance à l'oxydation permet de travailler en présence d'oxydants, i.e. O₂ et/ou H₂O, à des températures relativement élevées (environ 900°C) sans qu'il y ait altération du support comme c'est le cas avec le charbon actif (oxydation) ou l'alumine (transition de phase avec perte de surface spécifique : forme γ en forme α). De plus la formation rapide d'une couche de SiO₂ (environ 3 nm) résultant de l'oxydation du SiC sur la

surface du support permet de freiner une oxydation vers l'intérieur du solide, d'une manière similaire à la passivation d'une surface d'aluminium par une couche d' Al_2O_3 .

La forte résistance mécanique du SiC permet d'avoir une résistance accrue lors des phases de chargement ou de déchargement du réacteur et d'éviter ainsi la formation de poussières qui sont néfastes. Elle permet également de limiter les problèmes de désintégration du catalyseur lors des chocs thermiques qui peuvent avoir lieu soit pendant la réaction soit durant la phase de régénération [Far-1997] [Ler-2004].

L'inertie chimique du SiC permet d'une part d'éviter des réactions secondaires entre le support et la phase active comme c'est le cas avec des supports à base d'alumine ou de silice et d'autre part permet de travailler dans des milieux très agressifs, lors de la synthèse du catalyseur et/ou lors d'une application ultérieure.

Malgré l'ensemble des avantages décrits ci-dessus pouvant permettre au carbure de silicium de se substituer aux supports conventionnels pour diverses réactions catalytiques, l'impossibilité de synthétiser du SiC possédant une surface spécifique élevée (typiquement supérieure à quelques dizaines de m^2/g) limitait encore récemment son utilisation en tant que support de catalyseur. En effet, le procédé industriel de fabrication du SiC commercialement disponible est encore basé sur une méthode de synthèse à haute température (1800°C) développée par Acheson à la fin du XIX^{ème} siècle selon la réaction :



Ce procédé de synthèse permet de préparer du carbure de silicium de structure α (la forme la plus stable à haute température cristallisée dans un système hexagonal avec les polytypes 4H et 6H-SiC) possédant une très faible surface spécifique ($0,1$ à $1 \text{ m}^2/\text{g}$), trop faible pour pouvoir être utilisée comme support de catalyseur, i.e. mauvaise dispersion de la phase active. De plus, le problème crucial de la mise en forme finale se pose également. Le SiC commercial (carborundum) sous forme de poudre est actuellement post-formé par adjonction de liants pouvant se dégrader dans le milieu réactionnel et/ou modifier les propriétés des catalyseurs. La présence de liants peut également inhiber l'accès des réactifs au support.

L'utilisation en catalyse du carbure de silicium est ainsi directement liée à la possibilité de le préparer avec une surface spécifique plus élevée et de procéder à sa mise en forme sans adjonction de liant. Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées en Europe et aux Etats-Unis durant les deux dernières décennies afin d'obtenir un carbure de

silicium de surface spécifique satisfaisante et ainsi pallier ce défaut majeur que possède le SiC industriel [Ken-1983] [Led-1992] [Cho-1991] [Led-1991] [Moe-1998]. Ces travaux sont néanmoins peu ou pratiquement pas développés au-delà de l'échelle du laboratoire soit parce qu'ils nécessitent une mise en œuvre complexe soit parce qu'ils génèrent, en même temps que le produit, des rejets corrosifs et toxiques, introduisant ainsi des contraintes rendant le développement de ces synthèses délicat d'un point de vue industriel. Une nouvelle méthode de synthèse du carbure de silicium à surface spécifique plus élevée faisant intervenir des réactions simples a été développée au début des années 80 par Ledoux et coll. [Led-2001a] [Pha-2002].

2.2 Synthèse du carbure de silicium (β -SiC)

2.2.1 Synthèse à mémoire de forme

La synthèse dite à mémoire de forme est une réaction de type gaz-solide [Led-1988] [Led-1990] [Led-1992] [Led-2001a] [Pha-2002], qui a l'avantage de former du SiC ayant des surfaces spécifiques élevées par conversion d'une partie du charbon actif à haute surface spécifique utilisé comme source de carbone. De plus, sa mise en œuvre d'une extrême simplicité permet un passage facilité de la synthèse au laboratoire au développement industriel. Une description succincte de la méthode de synthèse du β -SiC à l'échelle laboratoire puis à l'échelle semie-industrielle sera présentée ci-dessous. Les détails concernant les modes de synthèse peuvent être trouvés dans les articles cités en référence.

2.2.2 Synthèse à l'échelle du laboratoire

Au laboratoire, la synthèse a lieu dans un creuset en alumine (Figure 2.1), comportant deux compartiments : dans la partie basse se trouve un mélange équimolaire de silice et de silicium. Dans la partie haute, est placé un solide carboné préformé qui détermine la forme finale du SiC après synthèse. Les vapeurs de SiO sont générées dans un premier temps in situ un peu plus bas dans le réacteur par réaction entre Si et de la silice selon la réaction 1. En suite, le solide carboné, est attaqué par des vapeurs de SiO sous vide dynamique à des températures de synthèse allant de 1200 à 1300°C (réaction 2) pour former du carbure de silicium sous sa forme β et du CO.



Le CO est continuellement pompé tout au long de la synthèse et permet de déplacer l'équilibre de réaction vers la formation du β -SiC.

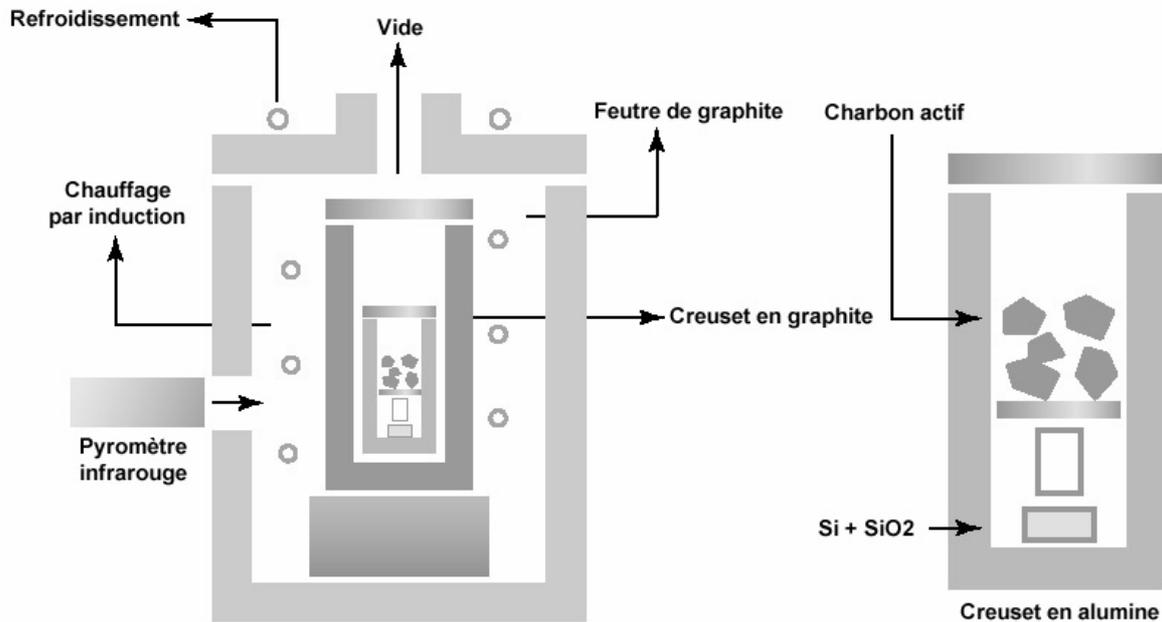


Figure 2.1. Synthèse à mémoire de forme du SiC à l'échelle du laboratoire [Led-2001a].

La réaction procède par formation de germes de SiC sur la surface du carbone, puis par propagation dans l'ensemble du solide, avec pour conséquence la conservation de la morphologie macroscopique du carbone de départ : l'éponge de carbone amorphe est transformée en une éponge de SiC cristallisé, d'où la dénomination de synthèse à mémoire de forme. Cet effet de mémoire de forme permet de conserver une partie de la surface spécifique du matériau de départ (le squelette carboné permettant également de maintenir une tenue mécanique significative). En effet, la séparation de ces deux réactions en deux compartiments lors de la synthèse rend possible l'établissement d'un gradient de température dans le four, et donc la carboréduction de SiO à plus basse température que celle utilisée pour sa génération. En ralentissant ainsi les phénomènes de diffusion de surface par l'utilisation de basse température, le SiC formé peut donc conserver une surface spécifique relativement élevée par rapport à celle de la méthode classique. Il est cependant intéressant de noter que conjointement à l'effet de mémoire de forme du squelette carboné, le SiC développe également sa propre surface spécifique. En effet, l'utilisation de matériaux carbonés de départ de faible surface spécifique (quelques m^2/g) n'est en rien néfaste à l'obtention de SiC de surface spécifique élevée. Ceci a été vérifié lors de la synthèse de

microtubes de SiC possédant une surface spécifique supérieure à $45 \text{ m}^2/\text{g}$ en partant de microfibrilles de carbone de surface spécifique inférieure à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ [Kel-1999a].

Néanmoins, dans la configuration utilisée au laboratoire, zone de génération de SiO et zone de réaction séparée entraînent une perte non négligeable de SiO et diminuent le rendement global de la synthèse. Il a été reporté par Suzuki et coll. [Suz-1983] que lors d'une synthèse de ce type, environ un sixième du SiO formé est perdu, laissant une grande quantité de carbone non réagi dans le solide. De plus, la synthèse en laboratoire est réalisée sous vide dynamique qui permet difficilement de travailler en mode continu.

2.2.3 Synthèse à l'échelle industrielle

La méthode de synthèse industrielle a été mise au point au laboratoire de recherche central de la société Pechiney (Centre de Recherche de Voreppe, Grenoble F-38) dans le but d'adapter le procédé aux exigences économiques et industrielles, et également dans l'intention de pouvoir synthétiser du β -SiC avec des morphologies différentes telles qu'extrudés, mousses, plaques ou billes (Figure 2.2) [Pri-1993] [Pha-2002].

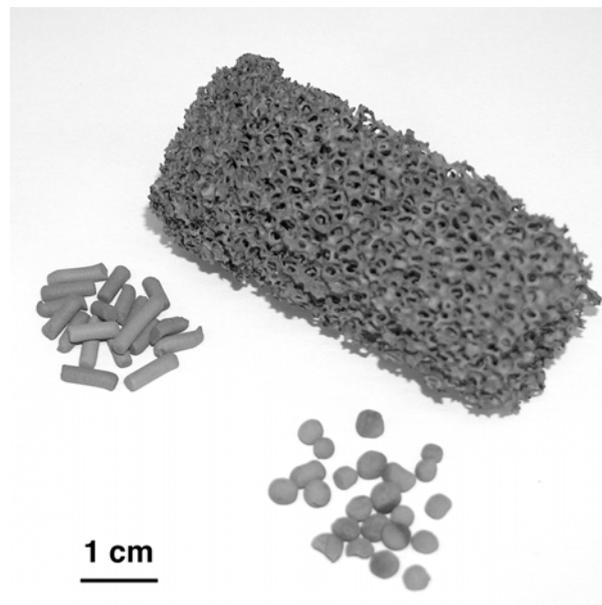


Figure 2.2. Exemples de carbure de silicium avec différentes morphologies synthétisées par la méthode de mémoire de forme : extrudés, mousse et billes.

Dans le cas des extrudés, la synthèse se déroule dans un four tournant, dont le principe est donné par la Figure 2.3, et de la manière suivante : le silicium et le carbone sont intimement liés par une résine, qui apporte également la quantité d'oxygène nécessaire au

bon déroulement de la réaction jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte ainsi obtenue est ensuite extrudée à l'aide d'une filière. Les extrudés formés sont traités ensuite sous air à une température comprise entre 150 et 250°C afin de polymériser la résine. La pâte est transformée après ce traitement en un solide dur qui a la forme finale du carbure de silicium. La réaction de carburation proprement dite est réalisée soit dans un four rotatif soit dans un four fixe à une température variant de 1250 à 1350°C et avec les composés oxygénés de la résine pour donner SiO qui attaquera ensuite le carbone pour former du β -SiC. Le produit obtenu est alors calciné sous air à 800°C pendant 2 heures pour le débarrasser du carbone résiduel.

Cette méthode a également subi des modifications qui ont permis de passer de l'échelle pilote industrielle à Péchiney (qq kg/mois), à l'échelle pilote de démonstration industrielle (qq t/an).

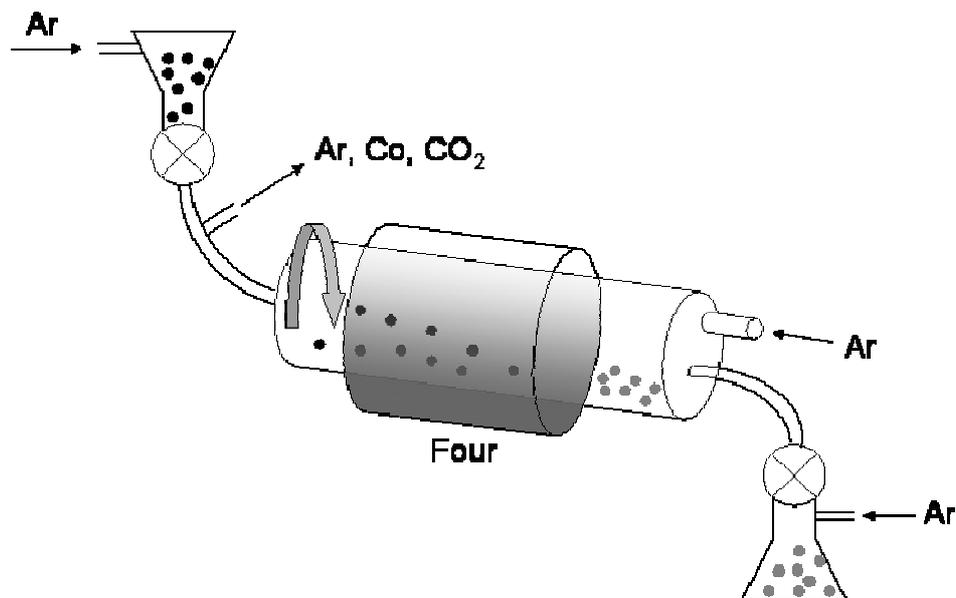
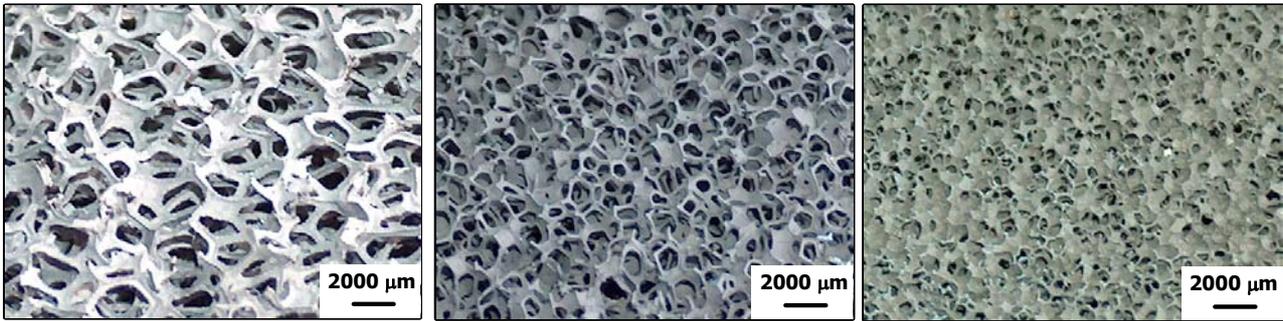


Figure 2.3. Schéma simplifié du procédé continu de synthèse du carbure de silicium utilisant un four rotatif.

La synthèse des mousses est légèrement différente et se déroule de la manière suivante : une mousse de polyuréthane est infiltrée par une résine contenant du silicium en quantité appropriée. Cette mousse infiltrée est traitée sous air entre 150 et 250°C afin de polymériser la résine. La synthèse est effectuée exclusivement dans un four fixe, le silicium réagit avec les composés oxygénés de la résine pour former le SiO qui attaque le carbone et forme ainsi le β -SiC. La taille des ouvertures des pores de la mousse de SiC peut être modulée par le contrôle de la taille des ouvertures dans la mousse de polyuréthane.

Quelques exemples de mousses avec des porosités différentes sont présentés sur la Figure 2.4.



ouverture : 2000 μm
surface spécifique : 12 m^2/g

ouverture : 800 μm
surface spécifique : 13 m^2/g

ouverture : 500 μm
surface spécifique : 14 m^2/g

Figure 2.4. *Mousses de SiC avec différentes ouvertures de pores.*

2.3 Caractéristiques générales du support

Cristallinité : Le diagramme de diffraction des rayons X du solide après synthèse est présenté sur la Figure 2.6 et montre la présence de raies de diffraction correspondant à la phase β -SiC cristallisée dans le réseau cubique faces centrées.

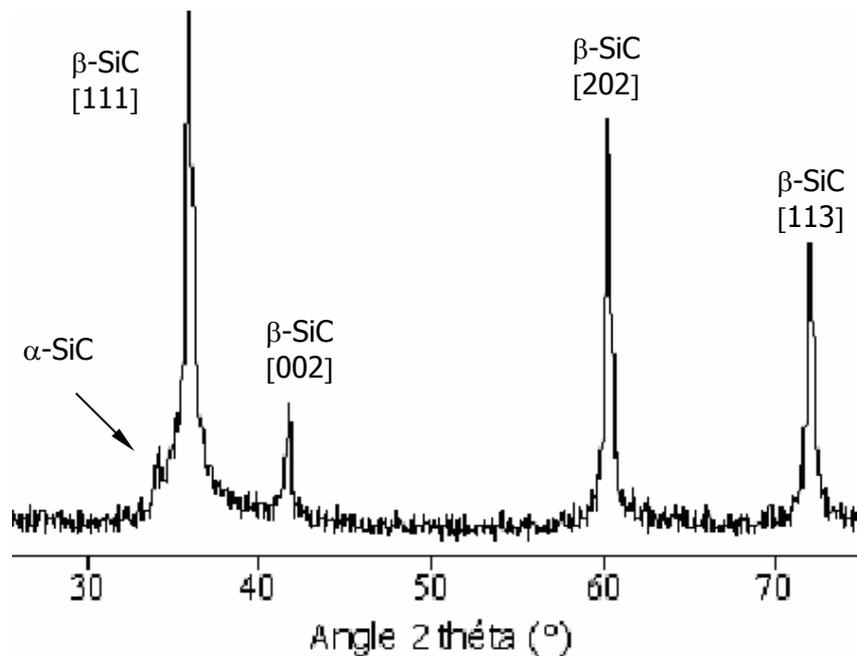


Figure 2.6. *Diagramme de diffraction des rayons X du carbure de silicium obtenu selon la méthode de synthèse à mémoire de forme.*

Le très léger épaulement du pic principal vers $2\theta=34^\circ$ est attribué à la phase α -SiC de structure hexagonale, formée en faible quantité dans le matériau, en raison de l'existence de nombreuses fautes d'empilement selon l'axe de croissance dans le matériau [111]. Une visualisation directe des défauts d'empilement est présentée sur l'image de microscopie électronique à transmission sur la Figure 2.8. De plus, aucune autre phase comme la silice ou le silicium n'est détectée par diffraction des rayons X, indiquant soit leur absence, soit leur présence en très faible quantité ou sous forme amorphe.

Surface spécifique et porosité : Le carbure de silicium ainsi formé possède une surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote, allant de 15 à 25 m^2/g en fonction des conditions réactionnelles utilisées (ex : température ou durée de synthèse). Il est à noter que les valeurs de surface spécifique sont légèrement sous-estimées car les surfaces données ne tiennent pas compte de l'ensemble des macropores du solide qu'une traditionnelle porosimétrie à l'azote ne permet pas d'estimer avec précision (une estimation des macropores est cependant possible par porosimétrie au mercure). Il est à noter que le carbure de silicium synthétisé au laboratoire présente une surface spécifique plus importante, de l'ordre de 50 à 150 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, grâce à la présence d'un squelette carboné à l'intérieur de la matrice (une partie de ce squelette carboné reste accessible aux réactifs).

La distribution poreuse déduite de l'isotherme d'adsorption est présentée sur la Figure 2.7A et montre la présence d'une mésoporosité allant de 4 à 40 nm et une absence totale de micropores par rapport aux supports traditionnels fortement microporeux tels que l'alumine ou le charbon actif.

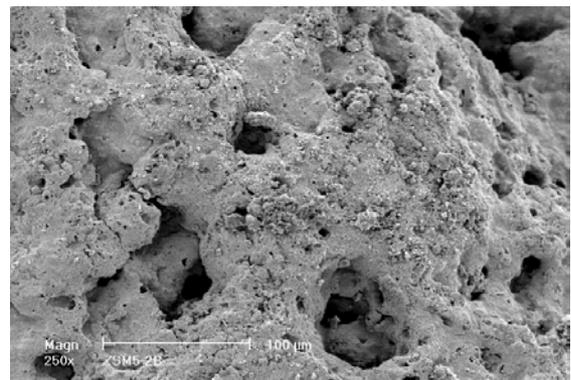
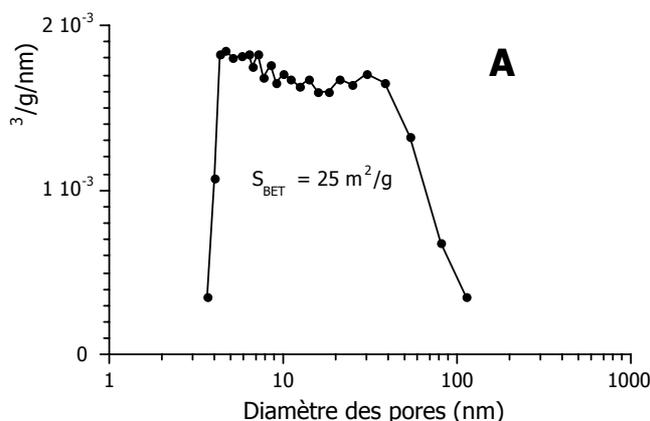


Figure 2.7. Distribution poreuse et surface spécifique du carbure de silicium sous forme de grains obtenus par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (2.7A). Image de microscopie électronique à balayage montrant la présence de macropores (2.7B).

En effet, les micropores induisent des phénomènes de diffusion plus importants pour les réactifs et les produits et ceci est néfaste pour les réactions étudiées. Les analyses effectuées par pénétration au mercure ont montré que le solide possède également un réseau de macropores s'étalant jusqu'à environ 1 μm . La macroporosité du solide est illustrée par l'image de microscopie électronique à balayage présentée sur la Figure 2.7B.

Microstructure et nature de la surface : La microstructure du solide synthétisé est visible sur l'image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure 2.8). L'existence d'une forte densité de défauts d'empilement le long de l'axe de croissance (111), conduit à l'obtention d'un carbure de silicium possédant un désordre unidimensionnel. Nous observons également l'existence d'une fine couche d'amorphe d'épaisseur 2-3 nm à la surface du SiC.

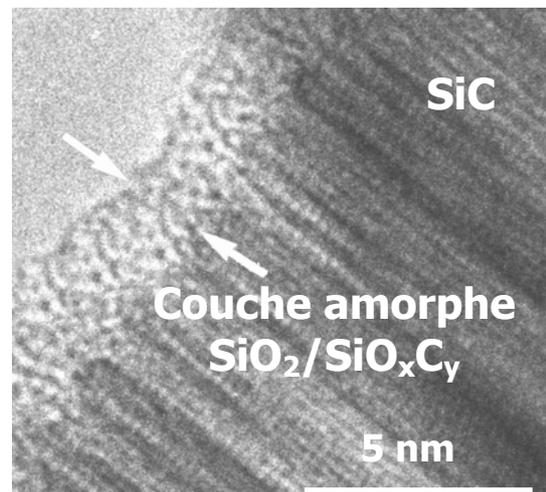


Figure 2.8. Image de microscopie électronique à transmission (MET) du SiC. Noter la présence de la phase amorphe en surface et la densité des défauts d'empilement le long de l'axe (111) du matériau.

L'analyse EDX (Energie Dispersive X-ray analysis) confirme la présence en surface, de silicium, d'oxygène et de carbone [Ben-1993] [Ben-1994] [Kel-1999c] [Kel-2002] [Pha-2002]. Des analyses par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) indiquent que la phase amorphe est formée d'un mélange de silice SiO_2 et d'une phase oxycarbure de silicium SiO_xC_y [Por-1989] [Rah-1986], répartie de façon hétérogène sur l'ensemble de la surface du SiC (Figure 2.9) [Kel-1999b] [Led-2001a] [Pha-2002]. La présence de l'oxygène à la surface du SiC, indique que la phase amorphe $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x\text{C}_y$ est hydrophile. Cette phase serait localisée sur les parois internes des pores du solide, alors que l'extérieur de ces pores est constitué de SiC pur hydrophobe (absence de liaison oxygène)

[Led-2001a] [Pha-2002]. La présence de la phase amorphe contenant de l'oxygène permet également de protéger les surfaces instables du SiC en évitant une oxydation dans le cœur du matériau lors des utilisations sous atmosphère oxydante ; les surfaces de SiC de bas indices de Miller, à l'extérieur des pores, n'ont pas besoin de protection car leur densité et leur régularité leur assurent une forte stabilité à l'oxydation.

La présence de cette couche constituée de la silice et de l'oxycarbure permet de mieux fixer et disperser les particules de la phase active grâce à des interactions entre les fonctions oxygénées et le sel précurseur de la phase active. Nous avons observé que par une imprégnation classique par volume poreux suivie d'un séchage et les étapes de traitement thermiques, calcination et réduction, les particules de nickel déposées sur du β -SiC ont une distribution extrêmement homogène avec une taille de particules centrée entre 4 et 6 nm.

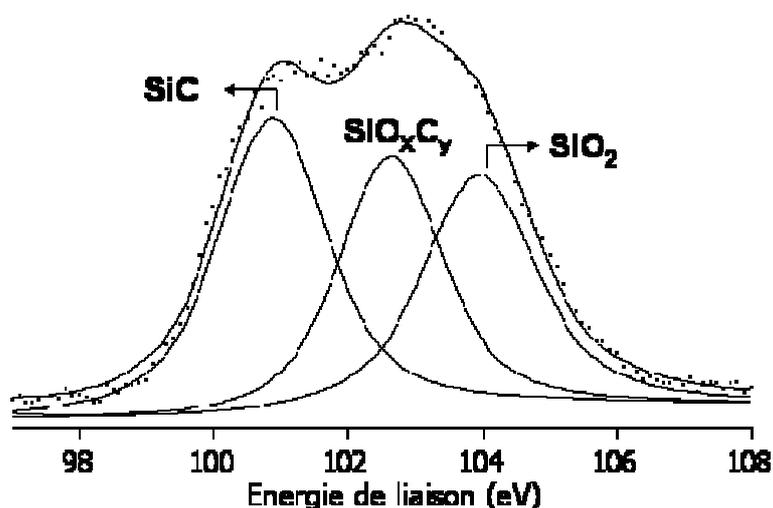


Figure 2.9. Spectre XPS Si 2p du matériau montrant la présence de trois phases : I) SiC, II) SiO_xC_y et III) SiO_2 .

Stabilité thermique et en milieu agressif : La remarquable stabilité thermique du carbure de silicium en fonction de la température et de l'atmosphère de traitement est présentée dans le Tableau 2.2. Cependant, lorsque la température est supérieure à 1300°C et ce quelle que soit l'atmosphère de traitement, il y a apparition du phénomène de frittage, en raison de la diffusion de surface qui induit la disparition des petits pores, au profit des pores de plus grande taille [Has-1986] [Eld-1989]. Ce phénomène est d'autant plus important que la surface spécifique du matériau est élevée.

L'inertie chimique du SiC permet de récupérer par un simple lavage avec une solution acide ou basique les métaux constituant la phase active après la fin de vie du catalyseur. Ce

point est particulièrement important lorsque la phase active est constituée soit de métaux nobles coûteux, soit de métaux nocifs pour l'homme ou l'environnement.

Conditions de traitement	Surface spécifique avant (m ² /g)	Surface spécifique après (m ² /g)
Air, 1000°C, 2h	95	35
N ₂ , 1000°C, 4h	172	145
N ₂ , 2% H ₂ O, 1000°C, 4h	172	28

Tableau 2.2. Stabilité du SiC [Pha-2002].

2.4 Applications catalytiques

Le carbure de silicium ainsi synthétisé est utilisé comme support dans diverses réactions catalytiques : réaction d'hydrodésulfuration des composés soufrés [Led-1988], déshydro-isomérisation du n-butane [Har-1999] [Hei-1999] ou dépollution catalytique des gaz d'échappement automobile [pha-1994]. Pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire, l'utilisation du SiC a rendu possible l'obtention d'un catalyseur stable tout au long des cycles de test et de régénération [Kel-1999b] [Led-2000] grâce à l'inertie du support qui a aidé à éviter les réactions non désirées entre le flux réactionnel, les produits de la réaction ou la phase active et le support. Lors de l'oxydation sélective du n-butane par l'oxygène en anhydride maléique (AM), la forte conductivité thermique du SiC a permis d'améliorer considérablement le rendement en AM, en évitant la formation de points chauds et de ce fait, l'oxydation totale du n-butane en CO et CO₂ [Led-1998] [Led-2001a] [Led-2001b]. La morphologie du SiC peut être modelée à volonté, en fonction de la réaction visée, par contrôle de la mise en forme du mélange de départ : extrusion, sphéronisation, etc...

De même, les propriétés thermiques du SiC, i.e. forte conductivité, résistance thermique et mécanique, ainsi que son inertie chimique ont fait de lui un support de choix dans les réactions de dépollution catalytique des gaz d'échappement automobile avec des performances comparables sinon meilleures que celles d'un support traditionnel à base d'alumine stabilisée [Pha-1994].

L'ensemble de ces travaux a montré les nombreux avantages de ce support de type carbure par rapport aux supports conventionnels tels que l'alumine, la silice ou le carbone, traditionnellement utilisés pour les procédés industriels.

2.5 Conclusion

Le but de notre travail a été d'améliorer la performance catalytique pour la synthèse de Fischer-Tropsch grâce aux avantages de ce nouveau support. Comme la réaction de Fischer-Tropsch est exothermique, il est attendu que la chaleur formée au niveau des sites actifs puisse s'évacuer à l'aide de la propriété conductrice du SiC (ce qui n'est pas le cas pour les support traditionnels) en évitant la formation des points chauds, le frittage des phase actives et le craquage des produits formés.

En plus, grâce à la nature du SiC, les phases actives peuvent bien se disperser sur la surface du support tout en gardant cependant des particules suffisamment grosses pour permettre la croissance des chaînes d'hydrocarbures.

L'inertie chimique de ce support permet d'avoir une interaction forte avec la phase active pour permettre une meilleure dispersion sans créer les réactions secondaires non désirées entre le flux réactionnel, les produits de réaction ou la phase active et le support.

La facilité de mise en forme de ce support selon le réacteur choisi et la résistance mécanique de SiC pendant le chargement / et déchargement du réacteur, sont ses autres points forts.

Nous monterons dans ce travail les avantages de ce nouveau support sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur en fonction du temps pour la synthèse de Fischer-Tropsch.

Bibliographie

- [Ben-1993] M. Benaïssa, J. Werckmann, J.L. Hutchison, E. Peschiera, J. Guille, M.J. Ledoux, *J. Cryst. Growth*, vol. 131, p. 5, 1993.
- [Ben-1994] M. Benaïssa, J. Werckmann, G. Ehret, E. Peschiera, J. Guille, M.J. Ledoux, *J. Mat. Sci.*, vol. 29, p. 4007, 1994.
- [Cho-1991] R.W. Chorley, P.W. Lednor, *Adv. Mater.*, vol. 3, p. 474, 1991.
- [Far-1997] R.J. Farrauto and C.H. Bartholomew, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Ed. Blackie Academic & Professional, 1997.
- [Har-1999] E.M. Harlin, A.O.I. Krause, B. Heinrich, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A: General*, vol. 185, p. 311, 1999.
- [Has-1986] T. Hase, B. W. Lin, T. Lseki, H. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, p. 69, 1986.
- [Hei-1999] B. Heinrich, Réactivité catalytique et caractérisation de catalyseurs à base d'oxycarbure de molybdène supporté sur SiC pour la réaction de déshydroisomérisation de n-butane, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1999.
- [Eld-1989] P. Elder, V. D. Krstic, *J. Mater. Sci. Lett*, 8, P. 941, 1989.
- [Kel-1999a] N. Keller, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, C. Estournès, G. Ehret, *Appl. Catal. A : General*, vol. 187, p. 255, 1999.
- [Kel-1999b] N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M.J. Ledoux, C. Estournès, J. Guille, *J. Mater. Sci.*, vol. 34, p. 3189, 1999.
- [Kel-1999c] N. Keller, Nouveaux matériaux catalytiques supportés sur carbure de silicium pour la réaction d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre élémentaire, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1999.
- [Kel-2002] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Estournès, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A : General*, vol. 234, p. 191, 2002.
- [Ken-1983] P. Kennedy, B. North, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, p. 33, 1983.
- [Led-1988] M.J. Ledoux, S. Hantzer, C. Pham-Huu, J. Guille and M.P. Desaneaux, *J. Catal.*, vol. 114, p. 176, 1988.
- [Led-1990] M.J. Ledoux, J. Guille, S. Hantzer et D. Dubots, U.S. Patent N° 4914070, 1990.
- [Led-1991] P. W. Lednor, R. de Ruiter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1625, 1991.
- [Led-1992] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Guille, H. Dunlop, S. Hantzer and S. Marin, *Catal. Today*, vol. 15, p. 263, 1992.
- [Led-1998] M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Bouchy, B. Heinrich, K. Kourtakis, P.L. Mills, J.J. Lerou, U.S. Patent Application N° CL-1097-P1, 1998.

- [Led-2000] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, N. Keller, J.B. Nougayrede, S. Savin-Poncet, J. Bousquet, *Catal. Today*, 61, 157, 2000.
- [Led-2001a] M.J. Ledoux and C. Pham-Huu, *CaTTech*, Vol. 5, n° 4, 2001.
- [Led-2001b] M.J. Ledoux, C. Crouzet, C. Pham-Huu, V. Turines, K.D. Kourtakis, P.L. Mills, J.J. Lerou, *J. Catal.*, vol. 203, p. 495, 2001.
- [Moe-1998] R. Moene, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A : General*, vol. 167, p. 321, 1998.
- [Ler-2004] P. Leroi, B. Madani, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, S. Savin-Poncet, J.L. Bousquet, *Catla. Today*, 91, 53, 2004.
- [Pha-1994] C. Pham-Huu, S. Marin, M.J. Ledoux, M. Weibel, G. Ehret, M. Benaïssa, E. Peschiera, J. Guille, *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 4, p. 45, 1994.
- [Pha-2002] C. Pham-Huu, N. Keller et M.J. Ledoux, *Actualité chimique*, p. 8, Oct. 2002.
- [Por-1989] L. Porte, A. Sartre, *J. Mater. Sci.*, vol. 24, p. 271, 1989.
- [Pri-1993] M. Prin, G. Baluais, *Brevet Français N° 93 06015*, assigné à Pechiney Recherche, 1993.
- [Rah-1986] M.N. Rahaman, Y. Boiteux, L.C. de Jonghe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1171, 1986.
- [Suz-1983] H. Suzuki, T. Hase, *US Patent N° 4,368,181*, 1983.
- [Tao-2001] N. Taoka, K. Ohno, S. Hong, H. Sato, Y. Yoshida, T. komori, *SAE Technical Paper 2001-01-0191*, p. 1, SAE 2001.

3

Partie expérimentale

3.1 Micropilote utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch en mode « lit fixe » (TFBR)

La Figure 3.1 décrit le micropilote pour la synthèse de Fischer-Tropsch en mode « lit fixe ». L'ensemble des gaz Ar (gaz diluant) et H₂/CO (mélange précis 33,3% de CO dans H₂) est fourni par « Air Liquide » ou « Air Products » (Tableau 3.1). Des débitmètres massiques « Brooks » de type 5850TR, commandés par un boîtier de contrôle « Brooks » 0154, assurent la régulation des flux de gaz au niveau du micropilote. Ces débitmètres sont étalonnés mensuellement afin de s'assurer de la valeur exacte du débit du gaz de synthèse lors des tests. Le mélange réactionnel arrive ensuite au réacteur.

Le réacteur « Autoclave Engineers », conçu en acier inoxydable SS-316 avec un diamètre interne de 1,6 cm et une longueur de 50 cm, permet de travailler sous pression jusqu'à 200 atmosphères. la laine de silice (Prolabo) est utilisée pour maintenir le catalyseur à mi-hauteur du réacteur.

Le système de chauffage du réacteur est assuré par un four « Eraly » de dimension Ø int. 70 × Ø ext. 250 × long. 500 mm permettant de travailler jusqu'à 700°C. Le contrôle de la température du four est effectué par un régulateur WEST 6100 couplé à un thermocouple de type K. Un autre thermocouple de type K placé à l'intérieur du réacteur permet de mesurer la température dans le lit catalytique pendant la réaction (placé à l'entrée du lit catalytique).

La pression à l'intérieur du réacteur est contrôlée par un régulateur PID WEST 8200 qui gère l'ouverture de l'électrovanne proportionnelle « Brooks » 5835 en fonction du signal mesuré sur un capteur de pression (Keller 21Pro). La pression maximale de travail est de 47 atmosphères.

Après le passage à travers le lit catalytique, le mélange, contenant les produits de réaction ainsi que les réactifs qui n'ont pas réagi, passe à travers un condenseur haute pression (HP) de façon à piéger les hydrocarbures liquides et l'eau formée. Dans le but de condenser le maximum de produits liquides dans le piège HP, celui-ci est maintenu à basse température (16-18°C) par un système de circulation d'eau externe. Le flux est ensuite détendu par une électrovanne et passe dans un condenseur basse pression (BP) afin de se débarrasser des dernières traces d'hydrocarbures lourds et d'alcools avant de passer dans le chromatographe.

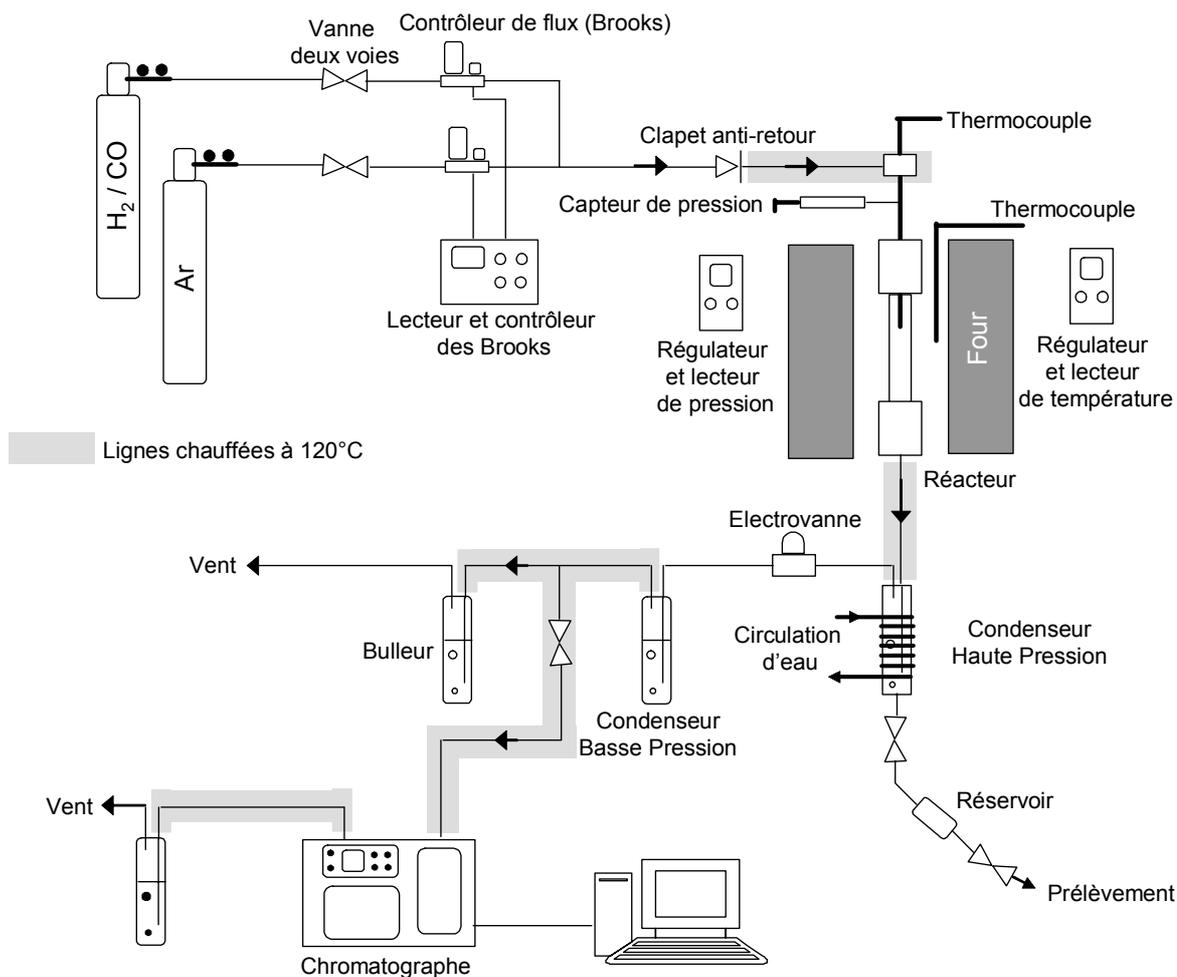


Figure 3.1. Schéma descriptif du micropilote utilisé pour la synthèse de Fischer-Tropsch en mode « lit fixe ».

Une vanne deux voies (tout ou rien) permet de séparer le condenseur HP d'un réservoir (cylindre d'échantillonnage en inox 304) de 40 ml. Grâce à ce piège, on peut prélever, sans arrêter le test, un échantillon d'hydrocarbures liquides et solides ainsi que de la phase aqueuse formée en cours de test en fermant la vanne intermédiaire.

D'autre part, afin de limiter au maximum les problèmes de condensation des hydrocarbures formés, les lignes reliant les différentes parties du micropilote entre elles sont maintenues à 120°C à l'aide de fils chauffants blindés hautes températures « Horst GmbH ».

Seule une fraction de gaz, contrôlée par une vanne millimètre « Hoke » en sortie de réacteur, est envoyée vers la chromatographie pour être analysée. Le débit total du flux gazeux en sortie du piège BP est mesuré avant chaque analyse par un débitmètre à bulle placé avant le chromatographe.

Gaz	Pureté	Fournisseur
H ₂ / CO	66,7% / 33,3% Précision : +/- 2%	Air Products
Ar	N50	Air Liquide

Tableau 3.1. Puretés des gaz utilisés pour le micropilote utilisé pour la synthèse de Fischer-Tropsch.

La ligne reliée au chromatographe est aussi chauffée à 120°C afin d'éviter qu'une partie des hydrocarbures ne condense dans la ligne. Le gaz sortant du réacteur contient les gaz réactifs résiduels qui n'ont pas réagi, l'argon (gaz diluant), les hydrocarbures légers qui sont sous forme gazeuse (<C₉), les alcools et les produits oxygénés. L'analyse de ce gaz est réalisée par un chromatographe VARIAN CP3800. Cet appareil est équipé d'une vanne 10 voies qui permet d'injecter simultanément le flux de réaction dans deux colonnes mégabore carbobond. Deux types de détecteur sont utilisés après colonne sur ce chromatographe : un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui est plus adapté à l'analyse de composés organiques et un détecteur à conductivité thermique (TCD) qui permet de détecter le gaz réactionnel (H₂ et CO), CH₄, CO₂ et les traces d'eau non piégées avant. La Figure 3.2 et le Tableau 3.2 montrent le détail de ce chromatographe.

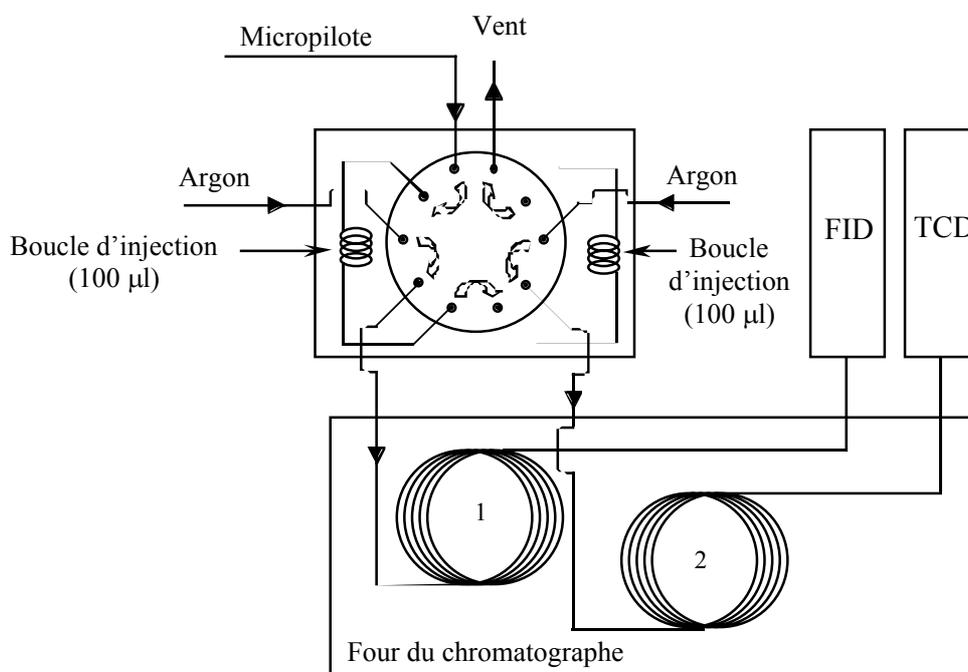


Figure 3.2. Schéma du montage du chromatographe.

1 : colonne de type DB-1 2 : colonne de type CP-Carbobond

Colonne	FID : DB-1 30 m x 0,53mm Epaisseur phase stationnaire = 1,5 μ m TCD : CP carbobond 50m x 0,53mm Eaisseur phase stationnaire = 10 μ m
Température injecteur	180°C
Température détecteur	FID : 180°C TCD : 140°C (filament : 170°C)
Gaz vecteur	Argon
Programmation en température	38°C → 4,5 min 38°C à 100°C → 20°C/min 100°C → 15 min

Tableau 3.2. Caractéristiques techniques des colonnes et conditions opératoires de l'analyse chromatographique des gaz.

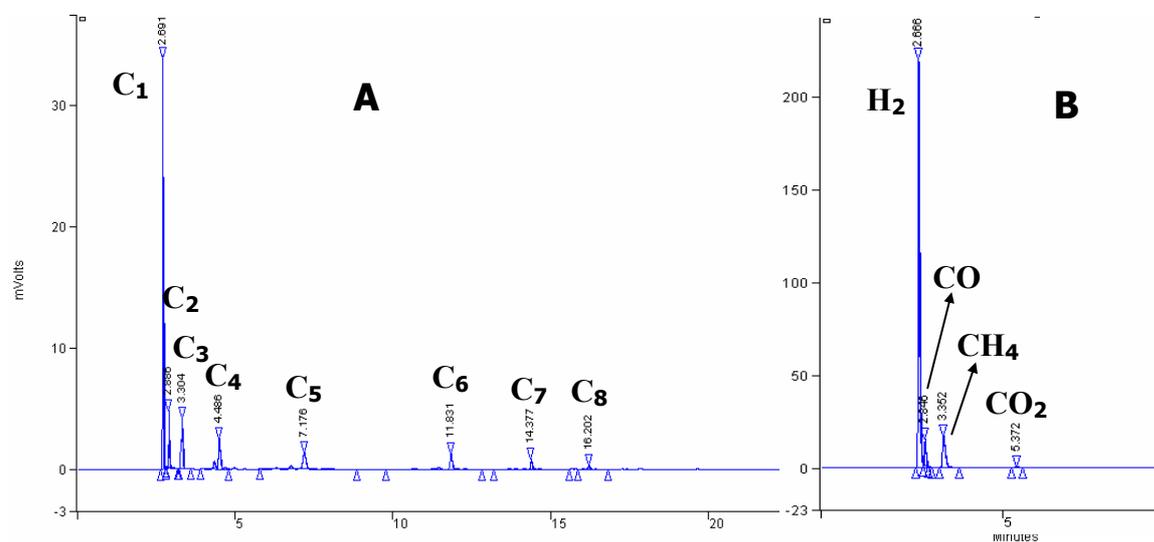


Figure 3.3. Exemples des chromatogrammes de la partie gaz pour les colonnes FID (A) et TCD (B).

Lors de l'étude de la synthèse Fischer-Tropsch, les composés organiques récupérés dans le piège (HP) sont prélevés. Une partie de ces produits n'est pas sous forme liquide à la température du piège et même à la température du fil chauffant à la sortie du réacteur et se

retrouve donc sous forme de cire solide. Pour la récupération de ces cires solides le piège HP et le réservoir sont chauffés à 300°C à la fin du test. Durant cette opération une partie des hydrocarbures est perdue à cause de la tension de vapeur. L'ensemble des produits formés pendant la réaction, est ensuite dilué dans 25ml de di sulfure de carbone (CS₂) pour éviter la saturation des pics du chromatographe et l'obtention d'une solution la plus limpide possible. On injecte 0,5µl de ce mélange à l'aide d'une seringue de 10 µl dans un chromatographe VARIAN 3400 Cx (CP 3800) avec injecteur split/splitless relié à une colonne CP-Simdist ultimetad (CP7542). Le détecteur situé en sortie de colonne est un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui est le plus adapté à l'analyse des composés organiques. Les caractéristiques de la colonne et les conditions opératoires sont reportées dans le Tableau 3.3.

Colonne	CP-simdist ultimetad (CP7542) 10 m x 0,53 mm T _{max} = 450°C Epaisseur de la phase stationnaire = 0,17µm
Température injecteur	270°C
Température détecteur	300°C
Gaz vecteur	Argon
Programmation en température	40°C → 20 min 40°C à 130°C → 2°C/min 130°C à 400°C → 1°C/min 400°C → 20 min t _{total} = 355 min

Tableau 3.3. Caractéristiques techniques de la colonne et conditions opératoires de l'analyse chromatographique des liquides récupérés dans le condenseur HP.

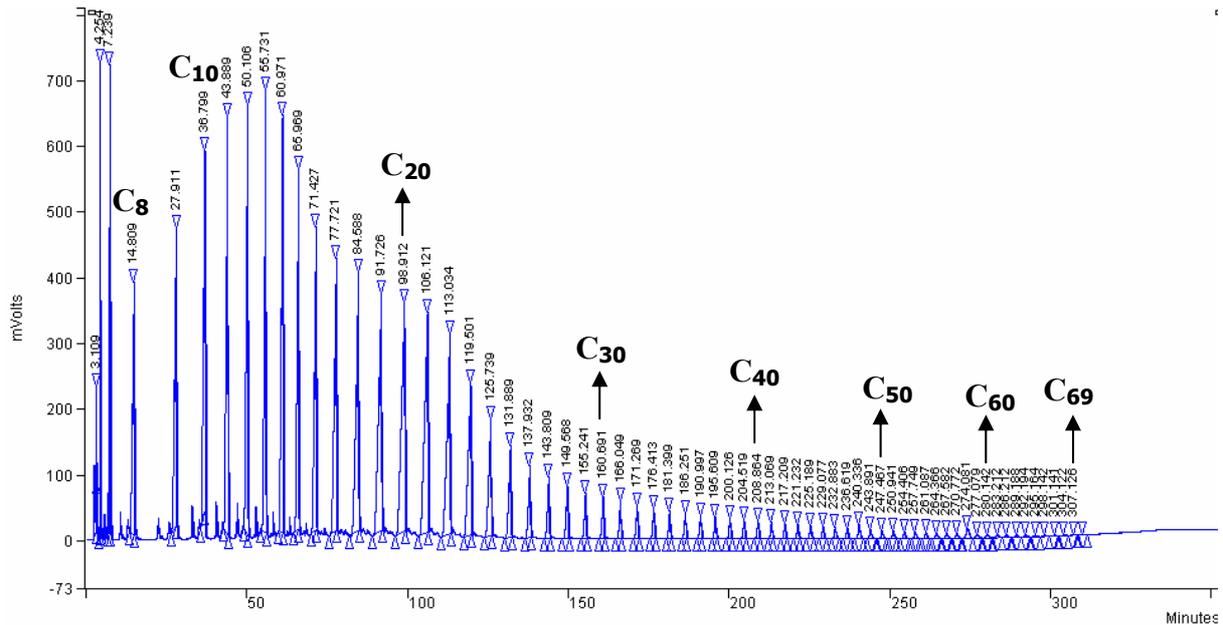


Figure 3.4. Exemple de chromatogramme de la partie liquide pour la colonne CP-simdist ultimeta.

3.2 Traitement des données

3.2.1 Calcul de la conversion de CO à un instant donné t

La concentration molaire des réactifs de départ a été mesurée avant chaque test par des analyses à blanc. Cette donnée permettra ensuite de calculer la conversion et le rendement des différents produits gazeux et liquides issus de la réaction. Les calculs sont réalisés de la manière suivante.

Le débit molaire initial de CO, en mole/min, est calculé de la façon suivante :

$$CO_{initial} (mol / min) = \frac{\text{Débit flux initial (cc/min)} \times RCO_{initial} (\%)}{24448 (cc/mol)} \quad (I)$$

(TPN : 25°C / 1 bar)

$RCO_{initial}$: Rapport molaire de CO dans flux = 1/3 = 33,3%

Le débit de gaz est mesuré à température ambiante et à la pression de travail par l'intermédiaire d'un débitmètre à bulle. Le débit de CO est fixé par les débitmètres massiques étalonnés par le débitmètre à bulle. Le pourcentage de CO contenu dans le flux avant réaction est vérifié par chromatographie en phase gaz par injection (avec une moyenne sur au moins quatre injections).

De la même manière, à un instant t , on calcule le nombre de mole/min de CO :

$$CO_t (\text{mol} / \text{min}) = \frac{\text{Débit flux}_t (\text{cc} / \text{min}) \times RCO_t (\%) }{24448 (\text{cc}/\text{mol})} \quad (\text{II})$$

$RCO_t (\%)$: Rapport molaire de CO dans flux, à un instant t , calculé d'après le chromatographe.

Par définition, la conversion au temps t est le rapport entre le flux de réactif transformé sur le flux de réactif initiale:

$$CO_{\text{conversion}} (\%) = \frac{CO_{\text{initial}} (\text{mol}/\text{min}) - CO_t (\text{mol} / \text{min})}{CO_{\text{initial}} (\text{mol} / \text{min})} \times 100 \quad (\text{III})$$

3.2.2 Calcul des sélectivités et des rendements en CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

La sélectivité d'une espèce chimique X est définie comme étant le rapport de la quantité du produit formé X sur la quantité de CO converti.

$$\text{Sélectivité } x_t (\%) = \frac{x_t (\text{mol}/\text{min}) \times nC_x}{CO_{\text{initial}} (\text{mol}/\text{min}) - CO_t (\text{mol}/\text{min})} \quad (\text{IV})$$

Le nombre de mole/min de X à l'instant t est calculé de la même façon que le nombre de mole/min de CO à l'instant t (équ. II). Ce dernier est ensuite multiplié par nC_x qui est le nombre de carbone contenu dans la molécule X , de manière à ramener le nombre de mole/min de X formé au nombre de mole/min de CO transformé. Ainsi, le numérateur correspond au nombre de mole/min de CO transformé en X . Le dénominateur correspond à la quantité totale de produits formés à partir du CO ce qui est équivalent aux nombres de CO qui a réagi.

Enfin, le rendement d'une espèce chimique X est calculé par équation suivante :

$$\text{Rendement } X_t (\%) = \text{Sélectivité } X_t \times \text{Conversion } X \quad (\text{V})$$

RX_t est égale à la conversion en CO lorsque SX_t est de 100%.

Les résultats des tests catalytiques sont reportés sous la forme d'un graphique Conversion CO (%) = f(t) sur lequel on reporte le rendement en CH₄, en CO₂, en C₂H₆-C₄H₁₀. La différence entre la courbe « Conversion CO » et la somme des rendements en CH₄, CO₂, C₂H₆-C₄H₁₀ est attribuée aux hydrocarbures ayant un nombre de C supérieur à 4 qui sont sous forme de liquide ou de solide (après avoir vérifié qu'il n'y avait pas d'alcool).

$$R_{HC>C_4(t)} = CO_{conversion} - R_{X(t)} (CH_4 + CO_2 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10}) \quad (VI)$$

3.2.3 Sélectivité en hydrocarbures liquides

A la fin de l'expérience, le mélange des liquides récupéré dans le piège HP est analysé en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme.

Le chromatogramme obtenu permet d'avoir les valeurs des aires brutes des pics des produits détectés. A partir de ces dernières, une première approximation du pourcentage molaire de chaque produit peut être calculée.

En effet, le nombre de moles N_i d'un produit i injecté est donné par l'expression :

$$N_i = \frac{A_i}{\alpha \times r_i \times M_i} \quad (VII)$$

- Où A_i est l'aire du pic correspondant au constituant i (en nombre de coups)
 α est le facteur de sensibilité du détecteur (en nombre de coups par gramme)
 r_i est le facteur de Dietz du constituant (sans dimension)
 M_i est la masse molaire du constituant i (en gramme par mole)

Le facteur de Dietz étant proche de 1 pour tous les hydrocarbures linéaires, ramifiés et oléfiniques, et le facteur de sensibilité étant constant, on a :

$$N_i = C \times \frac{A_i}{M_i} \quad (VIII)$$

avec C constante

Le pourcentage molaire de chaque produit est donc obtenu par l'expression :

$$n_i (\%) \text{ molaire} = \frac{\frac{A_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{A_i}{M_i}} \quad (\text{IX})$$

Il est à noter que les produits ont été séparés en deux catégories : les hydrocarbures « linéaires » parfaitement séparés et identifiés et les hydrocarbures « branchés et/ou oléfiniques ».

3.2.4 Bilan de matière

Les systèmes d'analyse, essentiellement par chromatographie en phase gazeuse, utilisés ont été conçus pour avoir une vue d'ensemble rapide et peu onéreuse des résultats tout en gardant un bilan de matière satisfaisant, i.e. $\geq 96\%$.

Le bilan de matière réalisé lors des expériences est un bilan en carbone où $n(C)_e = n(C)_s + n(C)_{\text{accumulé}}$ avec $n(C)_e$ le nombre de mole de carbone « entrant », $n(C)_s$ le nombre de carbone « sortant » et $n(C)_{\text{accumulé}}$ le nombre de carbone déposé sur le catalyseur.

Le monoxyde de carbone étant la seule source de carbone entrant, $n(C)_e$ correspond au nombre total de mole de monoxyde de carbone injecté pendant la durée de l'expérience, soit :

$$n(C)_e = n(CO)_e = \text{Débit molaire initial (cc/min)} \times CO_{\text{initial}} (\%) \times \int_{t=0}^T dt \quad (\text{XI})$$

Contrairement au carbone entrant, le carbone « sortant » se retrouve sous différentes formes : CO qui n'a pas réagi, CO₂ ainsi que CH₄ et autres hydrocarbures gazeux formés et analysés en ligne, hydrocarbures liquides (ou solides) formés et récupérés dans le piège haute pression. Ainsi,

$$n(C)_s = n(CO)_s + n(CO_2) + n(CH_4) + \sum_{j=2}^N j(C_j H_{2j+2}) \quad (\text{XII})$$

Avec	$n(CO)_s$	nombre de mole total de CO qui n'a pas réagi
	$n(CO_2)$	nombre de mole total de CO ₂ formé
	$n(CH_4)$	nombre de mole total de CH ₄ formé

$n(C_jH_{2j+2})$ nombre de mole total d'hydrocarbures à j atomes de carbone formé

Il est à noter que l'analyse des fractions liquides est celle qui a la plus grande marge d'erreur essentiellement à cause des problèmes de récupération et de miscibilité avec le solvant lors de l'analyse. Les problèmes de vaporisation des hydrocarbures lourds dans l'injecteur sont également à prendre en compte.

D'autres sources de carbone sont envisageables telles que les alcools mais leur présence n'a été détectée qu'en quantité inférieure à 1% de l'ensemble des produits lors des expériences réalisées.

3.2.5 Calcul de la performance des catalyseurs (Space-Time Yield)

La performance des catalyseurs pour chaque test est exprimée par l'équation de Space-Time Yield (STY) qui est proposée par Iglesia [Igl-1995] pour la synthèse de FT :

$$STY (h^{-1}) = \frac{\text{moles de CO transformées}}{\text{moles de Cobalt} \times \text{durée de réaction}} \quad (X)$$

Dans ce travail, la durée de réaction est mesurée après la stabilisation du catalyseur, i.e. après quelques heures du test.

3.2.6 Quelques remarques

La température, la pression et le temps de contact présentés dans les parties suivantes sont exprimés comme suit :

- La température présentée dans la condition, correspond à la température de consigne (le four). Ceci est dû au fait que la température indiquée par le thermocouple en tête du lit n'est pas représentative de la température dans l'ensemble du lit catalytique. Des modifications sont envisagées, eg. placement de cinq thermocouples le long du lit catalytique, afin de remédier à ce problème.
- La pression donnée est la pression totale absolue du test.
- Le temps de contact (t_c) est calculé avec la formule ci-dessous:

$$t_c (s) = \frac{\text{volume du catalyseur (cc)} \times 60}{\text{débit total du flux (cc/min)}} \quad (XI)$$

3.3 Les techniques de caractérisation des catalyseurs

3.3.1 Diffraction des rayons X

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux présents dans le catalyseur. Le diffractomètre utilisé dans ce travail est un diffractomètre à poudre de modèle Siemens D5000, équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,5406 \text{ nm}$) et fonctionnant en mode $\theta/2\theta$. Le faisceau de rayons X est émis par une source fixe et l'échantillon tourne autour de son axe de support. Après avoir broyé l'échantillon très finement, on étale la poudre obtenue sur un porte-échantillon en verre qui va être posé sur le support mobile. Les diagrammes de rayons X sont enregistrés à température ambiante pour un domaine 2θ variant de 10 à 100° avec un pas de mesure de $0,025^\circ$ et un temps de comptage de 5 secondes par pas. Les résultats de diffraction sont indexés à l'aide d'une base de données contenant les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0,1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon orienté ou non. Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions des radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté (Figure 3.3). De manière générale, la taille des différentes cristallites constituant un matériau peut être déterminée par la **relation de Debye-Scherrer** [Nuf-1966] :

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

d_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction [hkl], en nm

K : constante de Scherrer

λ : longueur d'onde du rayonnement incident, en nm

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, après correction de l'élargissement dû à l'ouverture instrumental du faisceau, en radians

θ : angle de diffraction de Bragg

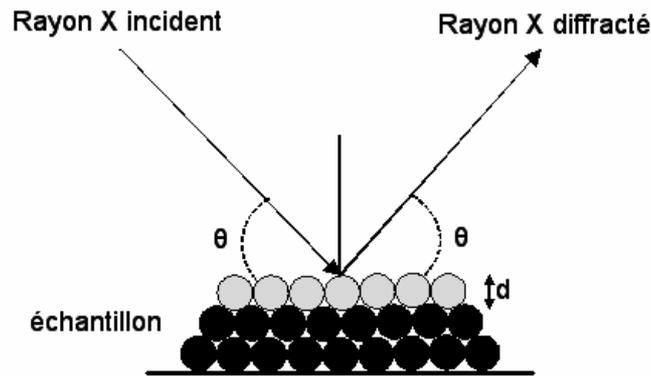


Figure 3.3. Principe de méthode de diffraction des rayons X.

La valeur de constante de Scherrer (K) est fixée à 0,9 lorsque b est considérée comme la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Cette équation ne permet pas de calculer la taille de petites particules (< 5 nm). Pour des particules ayant une faible taille (< 5 nm), la seule technique de mesure est la microscopie électronique à transmission.

3.3.2 BET (surface spécifique et porosimétrie)

La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption et la désorption d'un gaz (typiquement azote, argon ou krypton) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température. Ce phénomène est appelé physisorption. Les gaz en dessous de leur température critique (les gaz au-dessus de leur température critique ne peuvent se condenser par des variations de pression) ont tendance à être adsorbés sur un solide, résultant des forces de Van der Waals et/ou de l'interaction dipolaire. L'enthalpie de la physisorption est typiquement plus petite que 20 à 25 KJ/mol.

L'adsorption est l'augmentation de la concentration des molécules de gaz à la surface du solide par rapport à la quantité totale de gaz. Les molécules de gaz sont fortement immobilisées à la surface du solide (Figure 3.4). L'adsorption des molécules de gaz sur la surface du solide continue jusqu'à un équilibre. La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. Ce phénomène est similaire à la condensation d'une vapeur d'eau sur une fenêtre froide et est réversible.

L'adsorption est représentée par: V (quantité du gaz adsorbé par gramme du solide, cc/g) = $f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$

L'isotherme d'adsorption est définie par: $V = f(P, \text{gaz}, \text{solide})$

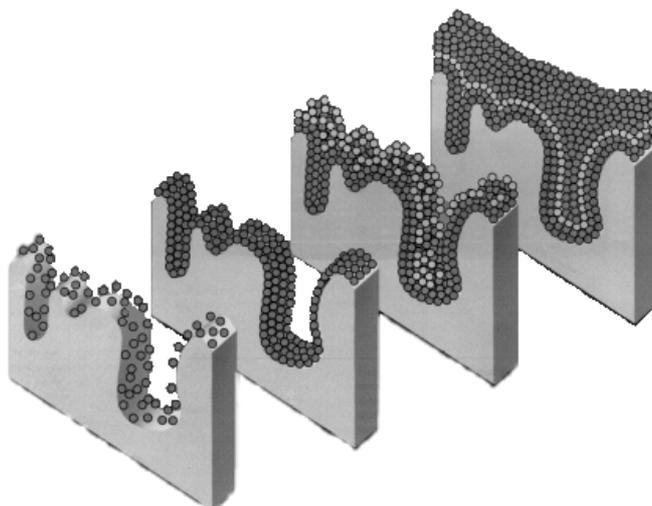


Figure 3.4. Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.

Dans ce travail, la mesure de la surface spécifique et de la porosimétrie des catalyseurs est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller). Cette méthode consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-196°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type «Coulter 3100 SA». Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à un dégazage à pression réduite (10^{-4} torr), à une température comprise entre 160 et 210°C (généralement à 200°C) pendant 60 minutes. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit -196°C.

Pour les adsorptions isothermes dans les cas d'adsorption physique sur des poudres avec des énergies de surface élevées, Brunauer, Emmett et Teller [Bru-1938] ont formulé l'approche mathématique expliquant le cas de multicouche. Dans ces cas, l'énergie d'adsorption ou la chaleur d'adsorption est différente pour la première couche de gaz adsorbée par rapport aux autres couches successives. L'équation de Brunauer, Emmett, Teller (BET) est:

$$P / V (P_0 - P) = 1 / CV_m + [(C-1) / (CV_m)] P / P_0$$

V_m : quantité (volume) de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat, exprimée par gramme d'adsorbant

V : quantité (volume) de vapeur adsorbé par gramme de solide à la pression P

P : pression d'équilibre

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure

C : constante caractéristique du système gaz/solide étudié

L'équation BET est valable pour un domaine de pression relative P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. En dehors de ce domaine, le caractère hétérogène de la surface aux faibles pressions relatives, ainsi que l'apparition d'interactions entre les molécules d'adsorbat lorsque la pression relative atteint une valeur élevée, ne sont plus en accord avec les hypothèses BET émises par Brunauer et coll. Celles-ci ne peuvent plus être négligées si l'on désire obtenir une valeur significative de la surface spécifique du matériau. Le tracé du premier membre de l'équation BET en fonction de P/P_0 dans le domaine de validité de l'équation permet d'accéder à la valeur du volume d'une monocouche.

On peut calculer la surface spécifique (S_{BET}) à l'aide de cette relation :

$$S_{\text{BET}} = (\sigma V_m N_A) / V_M$$

V_M : volume occupé par une mole de gaz (22414 cm³/mol)

N_A : nombre d'Avogadro (6,0224.10⁻²³/mol)

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² à -196°C pour l'azote)

La méthode du t-plot : Pour mesurer la surface spécifique des matériaux mésoporeux et la nature de ses pores, De Beer et Coll. [Boe-1958] ont trouvé une méthode d'exploitation des isothermes. Le couplage de cette méthode qui s'appelle t-plot (thickness-plot) avec la méthode BET permet d'obtenir une estimation de la surface microporeuse du matériau étudié. Le calcul du rapport V/V_M pour chaque pression P permet d'obtenir le nombre de couches moléculaires adsorbées sur le solide à la pression P . On peut mesurer l'épaisseur de couche (t) par cette relation :

$$t = V / V_M \times e$$

e : épaisseur statistique d'une couche monomoléculaire.

La méthode du BJH : Les études d'adsorption conduisant aux mesures de porosité et de répartition de pores utilisent généralement l'équation de Kelvin [Lec-1971] qui lie la pression de vapeur à l'équilibre d'une surface courbe (comme celle d'un liquide dans un capillaire ou un pore) à la pression d'équilibre de ce même liquide sur une surface plane. L'équation ci-dessous en est une forme pratique:

$$r_p = t + C_1 / \ln (P / P_0)$$

r_p : rayon de pore

t : épaisseur de la couche adsorbée

C_1 : constante caractéristique de la couche adsorbée

La méthode BJH (Barett, Joyner et Halenda) [Bar-1951] permet à l'aide de l'équation de Kelvin [Lec-1971], d'obtenir la distribution des pores mésoporeux. En fait, on trouve une relation entre le volume adsorbé à la pression P et le rayon des pores ($V = f(r_p)$). Par cette relation, le volume de gaz pour remplir tous les pores de rayon inférieur à r_p est calculé et finalement on obtient la distribution poreuse du matériau.

3.3.3 Oxydation en Température Programmée (OTP)

La technique d'oxydation en température programmée (OTP) consiste à chauffer selon une rampe de température un échantillon sous un mélange oxydant et suivre des signaux de CO_2 et CO en fonction du temps. L'analyse des produits dégagés lors des réactions en température programmée est réalisée par l'intermédiaire d'un spectromètre de masse à trappe ionique « Saturn III, Varian ». Le montage et la mise au point de cet appareillage ont été effectués au laboratoire. Le montage expérimental a déjà été exhaustivement décrit par Heinrich [Hei-1999] et Bouchy [Bou-1998].

Dans notre travail, nous avons utilisé la technique OTP pour mesurer la quantité de carbone et d'hydrocarbures déposés sur le catalyseur pendant la réaction. Le spectromètre de masse enregistre en continu plus particulièrement les masses $m/z=28$ (CO) et 44 (CO_2) correspondant aux produits dégagés lors de la réaction d'oxydation. L'étalonnage du spectromètre de masse a été fait avec des masses connues de carbure de molybdène (Mo_2C), ce qui permet de mesurer la quantité de C déposé en fonction des quantités de CO et CO_2 observées.

Les molécules sont ionisées par impact électronique et le piégeage des ions dans la trappe est assuré par l'application d'une tension continue entre deux électrodes et d'une tension radiofréquence à une troisième. Le confinement des ions dans la trappe est fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et de l'amplitude de la tension radiofréquence appliquée. Plus un ion présente un faible rapport m/z , moins il sera stable dans la trappe pour une tension donnée. Avec l'injection d'hélium dans la trappe à une pression égale à 10^{-3} torr, on peut améliorer le confinement. Cette pression relativement importante d'un gaz neutre permet de maintenir constante la tension d'ionisation du filament générateur d'électrons. Ceci permet des analyses transitoires à la fois qualitatives et quantitatives, ce qui présente un avantage par rapport à un spectromètre de masse conventionnel fonctionnant sous haut

vide. L'analyse des différents ions confinés est réalisée en les déconfinant graduellement par ordre de rapport m/z croissant, par augmentation de l'amplitude de la tension radiofréquence.

Un balayage en radiofréquence très rapide permet le balayage complet d'un spectre de masse de $m/z=1$ à $m/z=5600$ en une seconde. Les ions éjectés sont détectés par un multiplicateur d'électrons, le rapport minimal m/z détectable par le spectromètre étant fixé à 10 et 100 pour le maximum. Le temps d'ionisation est égal à 300ms avec une intensité du courant d'ionisation de 30mA et une accumulation des mesures par tranche de 5 secondes. La température pendant l'OTP varie de l'ambiante à 950°C avec une pente de 10°C/min. Le flux de gaz est fixé à 50cc/min et est composé de 10% d'O₂ dans de l'hélium.

3.3.4 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La caractérisation par la Microscopie Electronique à Transmission (MET) permet d'obtenir des images des matériaux analysés à très fort grossissement. Un faisceau d'électrons est émis par un canon d'électrons, focalisé sur la préparation à l'aide de lentilles électromagnétiques. Le mode d'utilisation employé dans le cadre de cette étude est un mode d'observation en champ clair où seuls les faisceaux transmis à travers l'échantillon, sans diffraction, contribuent à la formation de l'image.

Les échantillons analysés sont finement broyés puis ultra-soniqués dans l'éthanol. La suspension obtenue est ensuite recueillie sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, transparente aux électrons et capable de supporter les effets du faisceau. L'appareil utilisé est un microscope TOPCON EM-002B UHR équipé d'une lentille à haute résolution permettant d'atteindre un facteur de grossissement direct de plus de 590 000 et une résolution maximale de 0,18 nm.

3.3.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique de caractérisation [Ebe-1989] repose sur l'analyse des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon à l'aide d'un canon à électron soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV. L'origine de ces électrons est la couche superficielle de l'échantillon à étudier (environ quelques dizaines d'Angström).

La faible énergie des électrons secondaires réfléchis et des électrons rétrodiffusés nécessite néanmoins une amplification avant visualisation. Le phénomène de visualisation traditionnellement observé à l'écran s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue.

En d'autres termes, le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs en arêtes et en pointes.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un JEOL XL 30 FEG.

3.4 Préparation de catalyseur

3.4.1 Supports

Les supports qui ont été utilisés dans cette étude sont à base de β -SiC (code : 3425049) de surface spécifique moyenne ($25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et à base de γ - Al_2O_3 (code : CK-300B, Akzo) de surface spécifique moyenne ($200 \text{ m}^2/\text{g}$). Le β -SiC est fourni par les compagnies « Péchiney » et « Sicat ». Différentes formes de ce support ont été utilisées:

- 1- Des extrudés de SiC de 2 mm diamètre et d'une longueur d'environ 6 mm.
- 2- Des grains de SiC de taille de 0,4 à 1 mm. (Cette forme est obtenue après le broyage et le tamisage d'extrudés de SiC)
- 3- Des mousses de SiC (monolithe) sous forme de cylindres de 16 mm de diamètre (le même diamètre que le diamètre interne du réacteur) et de longueur d'environ 10 mm (la méthode de préparation de ces mousses a été expliquée dans le chapitre 2)

3.4.2 Catalyseurs

Le carbure de silicium est préalablement calciné sous air à 700°C pendant 2 heures afin de le débarrasser des traces de carbone qui n'ont pas réagi dans la matrice lors de la synthèse. La phase active est du cobalt avec des concentrations variables de 10 ± 1 , 20 ± 1 et 30 ± 1 % en masse par rapport à la masse du support (pour le catalyseur à base de SiC). Le cobalt est déposé sur le support par imprégnation d'une solution aqueuse du nitrate de cobalt suivant deux méthodes : la méthode du volume poreux (classique) et de celle « egg-shell ».

La méthode volume poreux (classique) : Cette méthode est basée sur l'imprégnation goutte à goutte de la solution du sel jusqu'à la saturation du support. Nous continuons à imprégner après séchage le support à la température ambiante. Ce mode d'imprégnation est celui le plus couramment rencontré dans la littérature.

Certains tests catalytiques ont été effectués sur des catalyseurs à base de cobalt, dopés avec le molybdène. La concentration de molybdène déposé varie entre 5 et 10 % en

masse par rapport à la masse totale du catalyseur. L'imprégnation a été faite avec une solution aqueuse de tétramolybdate d'ammonium. Des imprégnations successives ont été réalisées de manière à homogénéiser le dépôt de cobalt et de molybdène. Une première imprégnation est effectuée avec la solution de nitrate de cobalt jusqu'à saturation du support. Le solide est ensuite séché à température ambiante. On passe alors à l'imprégnation d'une partie de la solution de tétramolybdate d'ammonium jusqu'à saturation du support. Le solide est de nouveau séché à température ambiante et ainsi de suite jusqu'à épuisement des deux solutions.

La méthode egg-shell : Le support est placé dans un creuset, sur une plaque chauffante à environ 200°C. La solution contenant le sel est transférée dans une burette graduée située au-dessus du creuset. Il est fait en sorte que la solution tombe goutte à goutte. Lors du contact avec le support chaud, les gouttes de la solution s'évaporent et la phase active est figée après dissociation du sel. Ce mode d'imprégnation permet d'encroûter la phase active sur la surface externe du support [Pay-1985]. Dans ce travail, ce mode d'imprégnation a été utilisé pour les supports sous forme d'extrudés.

Traitement : Après imprégnation, le solide est séché à 110°C à l'étuve pendant 14 heures puis il est calciné sous air sec à 350°C pendant 2 heures afin de décomposer le sel en son oxyde correspondant. L'oxyde est ensuite réduit sous un flux d'hydrogène (environ 100 cc/min) à 400°C pendant encore 2 heures.

3.5 Caractérisations

3.5.1 DRX

Les caractérisations ont été réalisées sur les catalyseurs après réduction sous H₂ à 400°C pendant 2 heures. Le diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur à base de SiC pour les concentrations 10, 20 et 30 % du cobalt en masse est présenté sur la Figure 3.5. La diffraction représentant le support seul, montre la présence de raies de diffraction correspondant à la phase β -SiC, cristallisée dans le réseau cubique à faces centrées. Le très léger épaulement du pic principal détecté vers 43° est attribué à la phase α -SiC formée, en faible quantité, en raison de l'existence de nombreuses fautes d'empilement selon l'axe de croissance dans le matériau [Pha-2002]. Le cobalt est totalement réduit car seules les raies de diffraction correspondant à la phase métallique ont été observées. L'inertie chimique du support a probablement joué un rôle dans la réduction. En effet, sur les supports présentant une forte interaction avec la phase active tels que l'alumine ou la silice la réduction pourrait être incomplète à basse température et nécessiter des durées de réduction plus longues. Aucune autre phase (la silice ou le silicium) n'est détectée, indiquant que si de telles phases

sont présentes dans le matériau, elles ne peuvent l'être que sous forme amorphe ou en très faible quantité.

La taille moyenne des particules de cobalt déduite à partir de l'élargissement des raies de diffraction est de l'ordre de 50 nm pour une concentration égale à 10%, 80 nm pour 20% et 100 nm pour 30%.

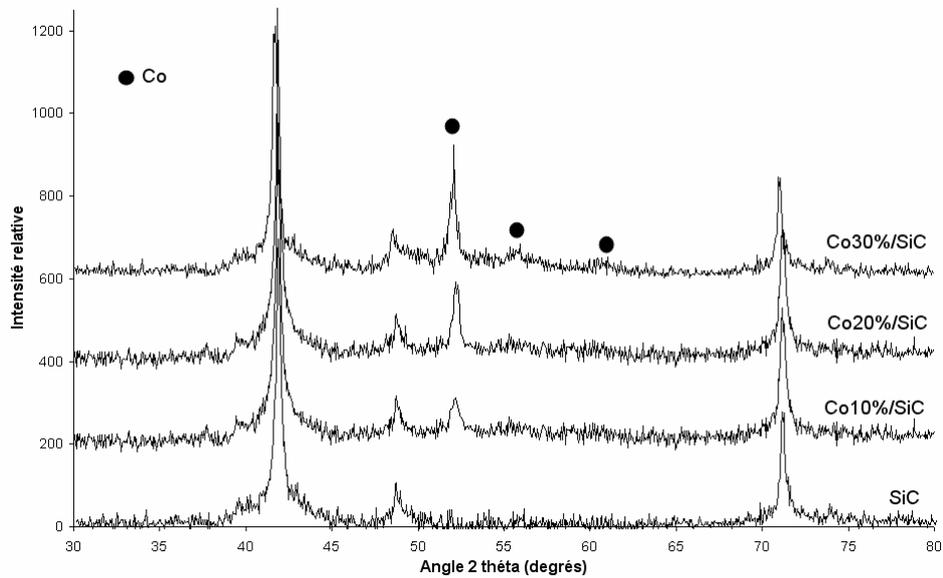


Figure 3.5. Diagramme de diffraction des rayons X des catalyseurs Co10, 20, 30%/SiC et le support SiC seul sous forme grains.

Les diagrammes de diffraction des rayons X pour les catalyseurs à base de SiC- α et Al₂O₃- γ sont présentés sur les Figures 3.6 et 3.7.

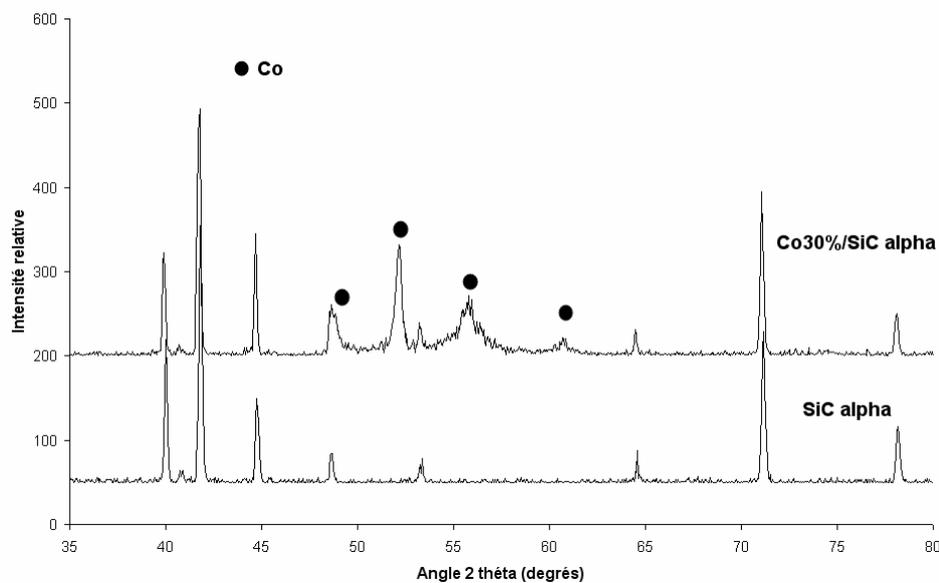


Figure 3.6. Diagramme de diffraction des rayons X des catalyseurs Co30%/SiC- α et le support SiC- α seul sous forme grains.

Nous remarquons qu'après le traitement thermique (calcination-réduction), le catalyseur à base de SiC- α ne contient que le cobalt métallique bien cristallisé (Figure-3.6) et nous n'observons pas de raies de diffraction correspondantes à la phase CoO sur le diagramme. La taille des particules de cobalt est de l'ordre de 300 nm.

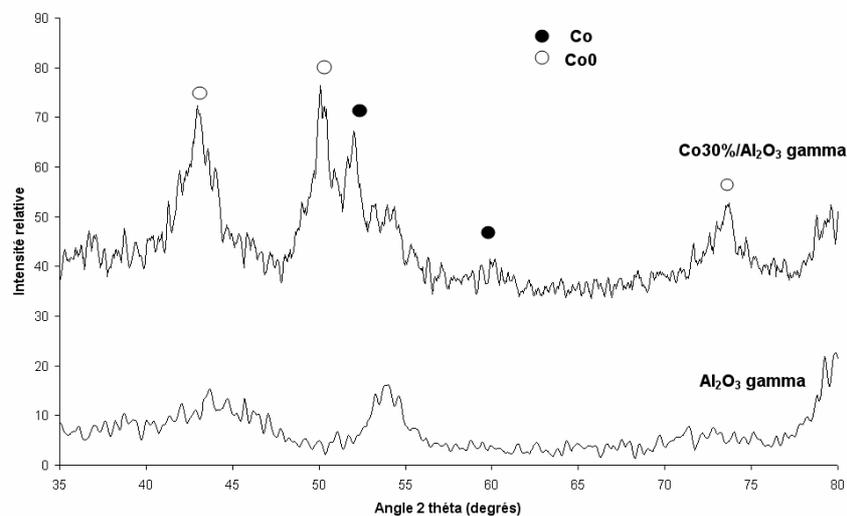


Figure 3.7. Diagramme de diffraction des rayons X des catalyseurs Co30%/Al₂O₃- γ et le support Al₂O₃- γ seul sous forme grains.

Le Figure 3.7 montre que le catalyseur à base d'alumine gamma contient de l'oxyde de cobalt et en plus le cobalt n'a pas cristallisé après le traitement thermique. Ce comportement est caractéristique des supports de la famille des oxydes ayant des fortes interactions avec la phase active. En effet ces supports sont difficiles à réduire et il est nécessaire d'utiliser un dopant pour les réduire complètement [Jag-1995]. Ceci n'est pas le cas pour le support à base de SiC grâce à son inertie chimique. La taille de particules de cobalt est difficile à mesurer avec le spectre de DRX.

3.5.2 Mesure de la surface spécifique et porosimétrie

Les résultats des mesures de la surface spécifiques par la méthode BET pour les catalyseurs utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau 3.4.

Catalyseur	Forme	Surface spécifique (m ² /g)
SiC	grains (0,4-1 mm)	25
Co10%/SiC	grains (0,4-1 mm)	21
Co20%/SiC	grains (0,4-1 mm)	19
Co30%/SiC	grains (0,4-1 mm)	17

SiC	extrudés (2×6 mm)	25
Co30%/SiC	extrudés (2×6 mm)	15
SiC	monolithe (500 µm)	14
Co10%/SiC	monolithe (500 µm)	12
Co20%/SiC	monolithe (500 µm)	11
Co30%/SiC	monolithe (500 µm)	10
Al ₂ O ₃ -γ	grains (0,4-1 mm)	189
Co30/Al ₂ O ₃ -γ	grains (0,4-1 mm)	124
SiC-α	grains (0,4-1 mm)	<1
Co30%/SiC-α	grains (0,4-1 mm)	<1

Tableau 3.4. Surface spécifique des catalyseurs utilisés dans ce travail.

Les distributions poreuses des supports et des catalyseurs utilisés pour la réaction FT, sont présentées dans les figures 3.8 et 3.9. Comme nous avons observé dans le chapitre 2, la distribution poreuse de support SiC seul, montre une mésoporosité allant de 4 à 40 nm et une absence totale de micropores. A partir de la figure 3.8, nous pouvons dire que la microporosité du catalyseur se forme en déposant du cobalt sur la surface. Il est à noter que la surface microporeuse augmente avec la charge de cobalt.

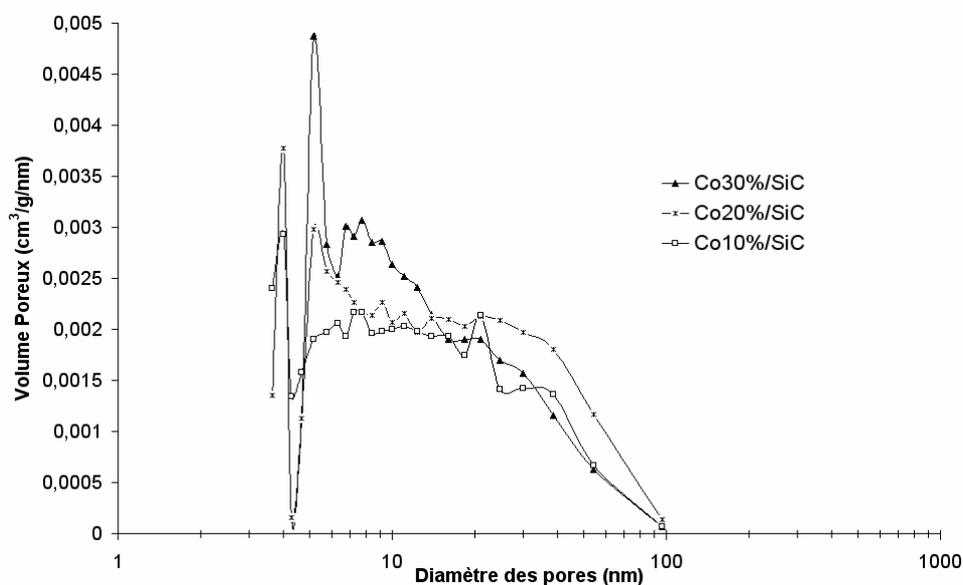


Figure 3.8. Distribution poreuse des catalyseurs à base de SiC sous forme de grains.

La Figure 3.9 montre les distributions poreuses pour le support gamma alumine sous forme de grains et ce même support imprégné de 30% de Co. Nous remarquons qu'après

imprégnation, le volume poreux assuré par les pores égaux et inférieurs à 9 nm diminue, tandis que les pores plus larges (> 10 nm) semblent inchangés.

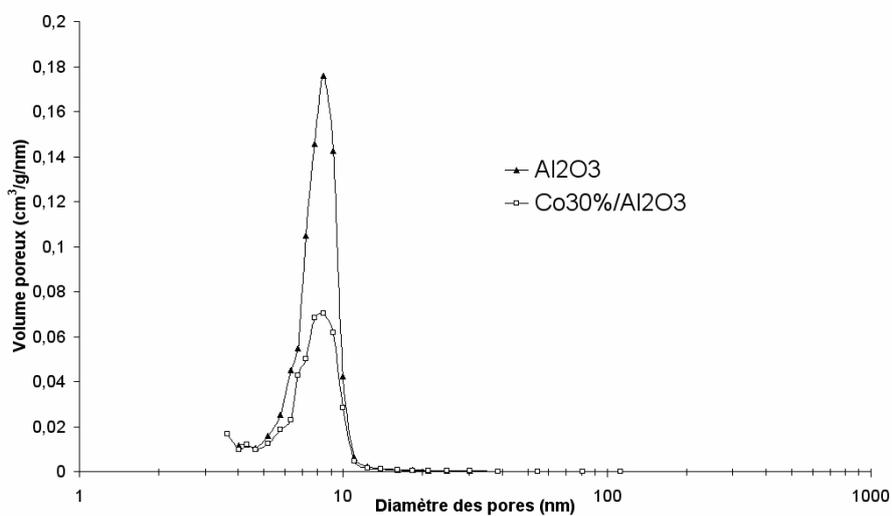


Figure 3.9. Distribution poreuse de catalyseur à base d'alumine sous forme des grains.

Les études sur la distribution des pores ci-dessus montrent que la distribution des tailles de pores des catalyseurs supportés sur SiC n'est pratiquement pas modifiée après imprégnation. Ceci n'est pas le cas pour ceux supportés sur l'alumine gamma.

Bibliographie

- [Bar-1951] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373, 1951.
- [Boe-1958] J.H. De Boer, *The Structure and Properties of Porous Materials*, D.H. Everett (Ed.), 1958.
- [Bou-1998] C. Bouchy, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1998.
- [Bru-1938] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
- [Ebe-1989] J. P. Eberhaue, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Ed. Dunod 1989.
- [Hei-1999] B. Heinrich, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1999.
- [Igl-1995] E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes, *Journal of Catal.*, 153, 108, 1995.
- [Jag-1995] B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today*, 23, 17, 1995.
- [Lec-1971] A. Lecloux, *Mém. Soc. Roy. Sci. Bel*, 8^{ème} série, 1(4), 169, 1971.
- [Nuf-1966] E.W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methodes*, John Willey and Sons Inc. (Eds.), 1966.
- [Pha-2002] C. Pham-Huu, N. Keller, M. J. Ledoux, *L'actualité chimique*, octobre 2002.
- [Pay-1985] V.L. Payne, C.H. Mauldin (Exxon Res.and Eng. Co.), *U.S. Pat* 4, 542, 122, 1985.

4

Synthèse de Fischer-Tropsch en mode lit fixe

sur catalyseur Co supporté sur grains de β -SiC

Influence des paramètres réactionnels

4.1 Introduction

La réaction de synthèse de Fischer-Tropsch (FT) est devenue de plus en plus intéressante durant les dernières années à cause de la forte réserve disponible de gaz et de charbon par rapport à celle du pétrole (1,5 sur 1 pour le gaz et 25 sur 1 pour le charbon) mais également à cause du prix du baril de pétrole toujours orienté vers la hausse. Un grand regain d'intérêt pour cette réaction a été initié dans les années 1970 et 1980, consécutivement aux chocs pétroliers successifs, il semble que cette réaction jouera certainement un rôle de plus en plus important dans l'approvisionnement d'énergie des grands pays industrialisés dans les décades à venir. L'hydrocraquage des hydrocarbures lourds issus de la synthèse de FT permet d'obtenir des sources d'énergies indispensables à notre évolution industrielle ainsi que de matière première pour de nombreuses réactions. Il est à noter que la réaction de FT doit idéalement se réaliser avec la conversion de CO plus élevée possible et la production d'hydrocarbures légers (entre C_1 et C_4) et des produits oxygénés la plus faible possible.

La réaction de synthèse de Fischer-Tropsch est connue pour être une réaction extrêmement complexe où le transport des réactifs (CO , H_2) vers les sites actifs et l'évacuation des produits formés (hydrocarbures et eau) en dehors des sites actifs jouent un rôle important. Il ne faudrait pas oublier que la réaction de FT est réalisée par l'hydrogénation du CO sur les sites actifs localisés à l'intérieur de la porosité du support qui est souvent recouvert par des produits liquides formés durant la réaction où les problèmes de diffusion sont exacerbés. La sélectivité des produits de réaction est par conséquence fortement influencée par les phénomènes de diffusion, qui sont gouvernés par divers paramètres de réaction tels que la pression totale, le temps de contact, la température et les caractéristiques structurales du catalyseur. D'un autre côté, la vitesse de réaction est gouvernée par la charge et l'accessibilité de la phase active. De plus, elle est favorisée par la température. Le contrôle de la chaleur formée lors de la réaction est aussi un paramètre important à maîtriser afin d'éviter la formation des points chauds sur la surface du catalyseur car ils sont néfastes à la sélectivité des produits de réaction. En effet, les réactions produisant des hydrocarbures à partir du mélange CO/H_2 sont extrêmement exothermiques générant ainsi une chaleur intense dans le lit catalytique qui doit être rapidement évacuée sous peine de voir une modification importante des produits de réaction vers des composés indésirables (CO_2 , CH_4 , etc.). Ce fort dégagement de chaleur rend plus complexe les installations des réacteurs industriels en mode lit fixe où les réacteurs multitubulaires avec refroidissement externe sont nécessaires afin de permettre une évacuation plus efficace de la chaleur formée [Dry-2002]. Cependant, la complexité d'un tel réacteur induit également

un coût non négligeable qui le rend moins attractif. La solution alternative à ce problème est l'utilisation d'un réacteur à lit agité ou lit fluidisé [Bia-1999] [Dav-2002]. Les réacteurs à lit agité ou fluidisé présentent un nombre relativement important d'avantages par rapport à ceux fonctionnant en mode lit fixe (*Chapitre 1*). Les plus gros efforts de recherche durant la dernière décade ont donc été essentiellement consacrés à résoudre les problèmes cités ci-dessus et l'optimisation des réacteurs fonctionnant en mode lit transporté ou lit agité [Dav-2002] [Sax-1995]. La preuve en a été donnée lorsque la société Sasol a décidé de remplacer directement l'unité FT en mode lit fixe prévue avec 5000 tubes par des réacteurs fonctionnant en mode lit agité en 1993.

Néanmoins, en mode lit agité les problèmes de séparation des catalyseurs et produits sont difficiles à cause de l'augmentation de la densité du milieu réactionnel par les hydrocarbures lourds formés [Dry-1996]. La séparation est encore de plus rendue difficile par des problèmes d'attrition de la phase active, surtout avec des catalyseurs à base de fer. Le catalyseur fonctionnant en mode lit fluidisé ou agité présente également une plus grande sensibilité vis-à-vis des problèmes d'empoisonnement par le soufre car il se trouve dans un milieu en constant d'agitation et homogène tandis qu'un catalyseur fonctionnant en mode lit fixe est moins sensible car les réactions avec les composés soufrés sont limitées à la première couche du lit catalytique.

Dans le présent chapitre nous allons étudier en détail l'influence des différents paramètres de réaction, i.e. charge en phase active, temps de contact, pression, température de réaction, sur la conversion et la sélectivité de la réaction de FT en mode lit fixe pour un catalyseur à base de cobalt supporté sur du carbure de silicium (β -SiC) sous forme de grains (0,4-1 mm). Ce type de support présente une bonne conductibilité thermique par rapport aux supports traditionnels à base d'alumine, silice, zéolithe, oxyde de titane ou oxyde de magnésium qui eux sont moins conducteurs [Vos-2001] [Bes-1993] [Ade-1996] [Bec-2001]. Le cobalt a été choisi à cause de sa forte réactivité pour la réaction de FT par rapport à son homologue, le fer. Nous étudierons également la stabilité du catalyseur en fonction des cycles de test et d'arrêt et aussi l'influence de la régénération oxydo-réductrice sur la morphologie et sur la stabilité du catalyseur. La nature des phases actives est caractérisée par diffraction des rayons X tandis que la morphologie du catalyseur, avant et après test ou après régénération, est suivie par microscopie électronique à balayage et à transmission.

4.2 Résultats et discussion

Catalyseur et préparation (rappel) : Les catalyseurs que nous avons utilisés dans ce chapitre sont à base de β -SiC sous forme de grains (0,4-1mm) et d'extrudés (2×6 mm) avec une surface spécifique de 25 m²/g. La phase active est imprégnée d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt par la méthode volume poreux ou classique. Le traitement thermique appliqué (calcination-réduction) est décrit en détail dans le Chapitre 3.

4.2.1 Influence de la concentration en Co

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la concentration de la phase active, en l'occurrence le cobalt, sur l'activité et la sélectivité en FT. Les résultats obtenus sur les deux catalyseurs chargés à 10 et 30 % en masse de cobalt sont présentés sur la Figure 4.1. Les tests sont réalisés dans les conditions suivantes : pression totale de 40 bars, température de réaction de 210°C, temps de contact de 12 secondes.

Activité. Lors du démarrage du test, l'activité catalytique en FT augmente rapidement avec le temps pour atteindre des valeurs relativement similaires, i.e. 90% pour le catalyseur chargé à 10% et 95% pour le catalyseur chargé à 30%. Cependant, une nette différence est observée entre les deux catalyseurs en terme de stabilité en fonction du temps sous flux. En effet, sur le catalyseur à plus faible charge l'activité en FT décroît rapidement avec le temps pour atteindre une valeur d'environ 30 % après une cinquantaine d'heures de test alors que l'activité en FT reste relativement stable en fonction du temps sur le catalyseur à plus forte charge.

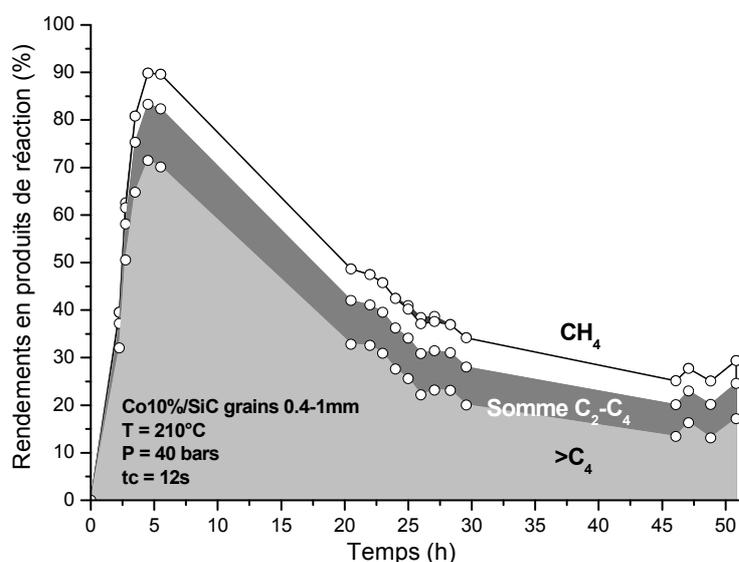
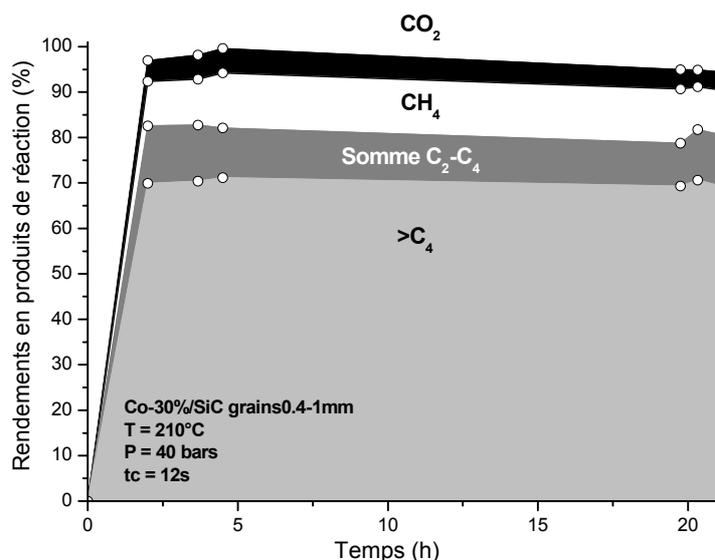


Figure 4.1.

Influence de la concentration du cobalt sur l'activité en synthèse de FT. Le support SiC est sous forme de grains (0,4-1 mm). Conditions réactionnelles : température de réaction : 210°C, pression totale : 40 bars, temps de contact : 12 secondes.



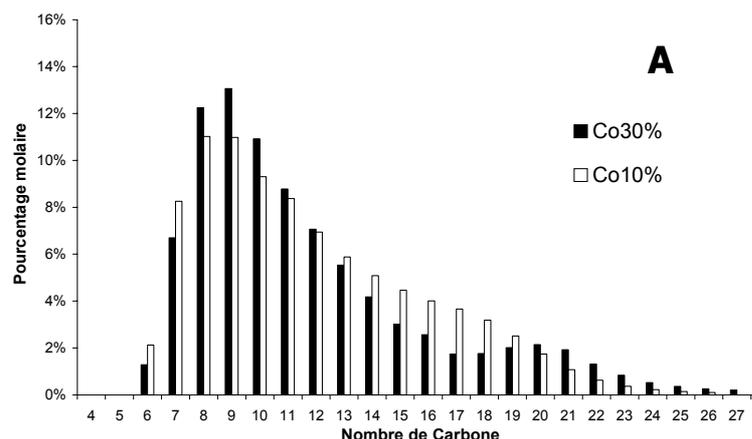
	Co10%	Co30%
STY [h ⁻¹]	0,66	0,70
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,46	0,50

Tableau 4.1. Performance catalytique (Space-Time Yield) pour les catalyseurs Co10 et Co30%/β-SiC sous forme de grains.

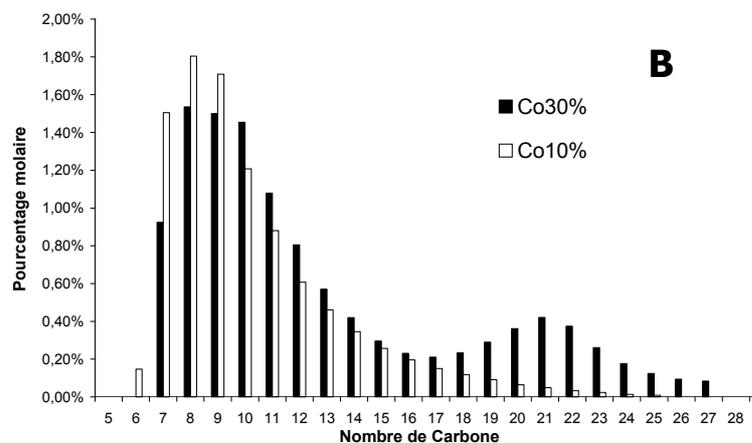
Il est à noter que comme le catalyseur chargé à 10% de cobalt n'est pas stable en fonction du temps et que nous avons une désactivation assez rapide, l'interprétation de ce test tels que la performance du catalyseur, la distribution des hydrocarbures et la courbe d'alpha est approximative mais pas rigoureuse.

Le Tableau 4.1 montre la productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au cobalt pour ces deux catalyseurs. Nous remarquons que la performance catalytique du catalyseur chargé à 30% en cobalt n'est que légèrement supérieure à la performance de son homologue à plus faible charge.

Distribution des hydrocarbures dans la fraction organique. La distribution des hydrocarbures, i.e. linéaires et oléfiniques, constituant la fraction organique liquide obtenue sur les deux catalyseurs est présentée sur la Figure 4.2. Nous constatons que la distribution des hydrocarbures linéaires demeure similaire quelle que soit la charge du cobalt tandis qu'une légère tendance à la formation des oléfines a été observée sur le catalyseur à plus forte charge en cobalt.

**Figure 4.2.**

Influence de la concentration en cobalt sur la distribution des hydrocarbures (linéaires saturés (A) et oléfiniques (B)) à l'intérieure de la fraction organique récupérée après test.



Les valeurs des facteurs de croissance (α) sont présentées sur la Figure 4.3. La première remarque est que les réactions de croissance de chaîne qui ont eu lieu sur le catalyseur ne peuvent pas être expliqués par une seule valeur de α comme prédit par les calculs théoriques de Anderson-Schultz-Flory (courbes ASF) et qu'il est nécessaire de faire intervenir deux valeurs de α , i.e. α_1 et α_2 , pour décrire ses phénomènes. Les mêmes remarques ont déjà été publiées par Puskas et Hurlbut [Pus-2003] par simulation sur les catalyseurs de FT. Les auteurs ont attribué ce phénomène à une déviation des concentrations entre les réactifs sur la surface des sites actifs au fur et à mesure que la réaction procède le long du lit catalytique. **Il est à noter que quel que soit le catalyseur testé il est nécessaire de faire intervenir au moins deux α pour décrire le processus de croissance des chaînes dans ce travail.** Dans notre cas il semblerait qu'il soit nécessaire d'utiliser trois facteurs de croissance pour décrire le processus de formation des hydrocarbures liquides sur le catalyseur Co-10%/SiC-grains. A partir des valeurs des facteurs de croissance nous pouvons dire que le catalyseur le moins chargé présente une probabilité de croissance des chaînes plus importante que son homologue plus chargé. Ceci

implique une formation d'hydrocarbures plus lourds sur le catalyseur à faible charge. L'influence de ce phénomène sur la stabilité de l'activité sera discutée plus loin.

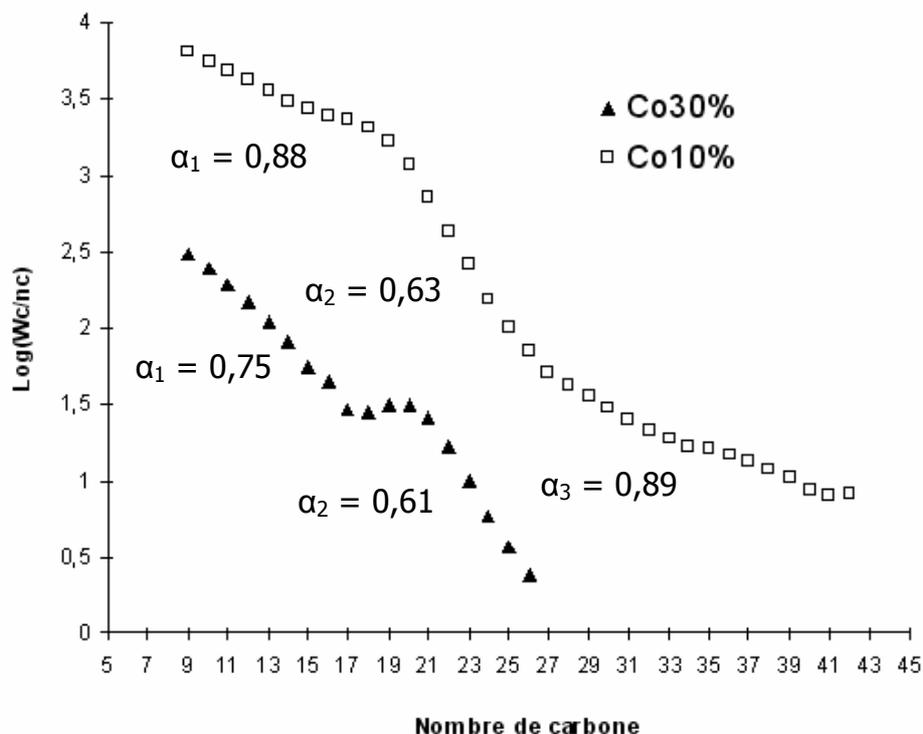
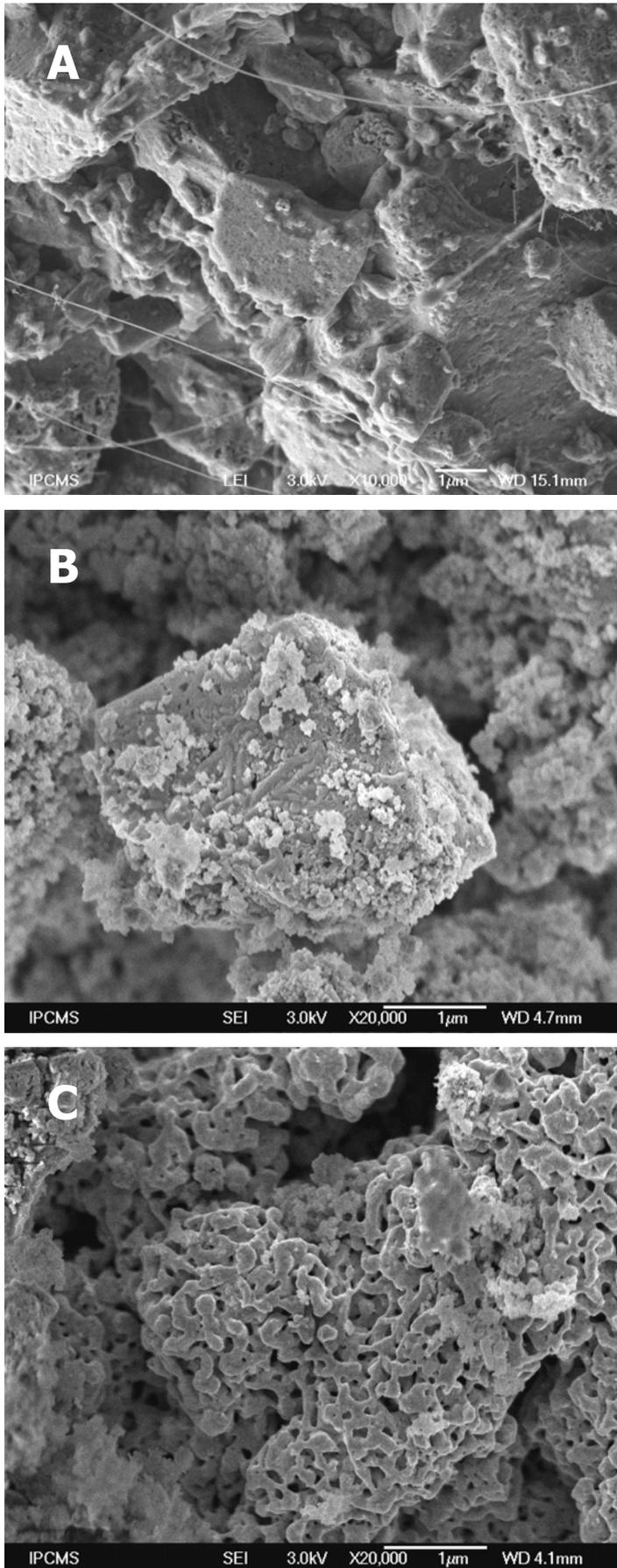


Figure 4.3. Evolution des facteurs de croissance (α) en fonction de la charge de la phase active. Il est à noter que sur le catalyseur chargé à 10% en cobalt il est nécessaire de faire intervenir trois facteurs de croissance pour décrire les phénomènes de propagation des chaînes.

Morphologie du catalyseur. La morphologie du support à base de β -SiC (Figure 4.4.A) et des catalyseurs frais, après calcination et réduction, sont observées par microscopie électronique à balayage et les micrographes sont présentés sur la Figure 4.4. Sur le catalyseur chargé à 10% en cobalt celui-ci se présente sous forme de petites particules dispersées d'une manière hétérogène sur la surface du support (Figure 4.4B) tandis que sur le catalyseur chargé à 30% en cobalt le métal se trouve sous forme d'agrégats de taille plus importante (Figure 4.4C).

**Figure 4.4.**

Micrographes MEB du support à base de β -SiC (A) et des catalyseurs Co-10%/SiC (B) et Co-30%/SiC (C) après calcination et réduction à 400°C. A faible charge le cobalt se trouve sous forme de petites particules dispersées aléatoirement sur la surface du support alors qu'à forte charge il est sous forme d'agrégats de taille plus importante.

Discussion. La chute en activité de FT observée sur le catalyseur à faible charge en cobalt peut être expliquée par une **encapsulation progressive des petites particules** constituantes la phase active au fur et à mesure de la formation des hydrocarbures lourds sur la surface du catalyseur réduisant ainsi le nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. La Figure 4.5, montre que les particules de cobalt du catalyseur Co-10% sont en grande partie recouvertes par les produits lourds déposés sur la surface après le test, alors que sur le catalyseur Co-30%, les phases actives sont partiellement disponibles. Sur le catalyseur plus chargé, la taille plus importante des particules et la formation d'agrégats pourraient rendre la désactivation par encapsulation des sites actifs moins probable expliquant la plus grande stabilité de ce catalyseur en fonction du temps par rapport à son homologue moins chargé.

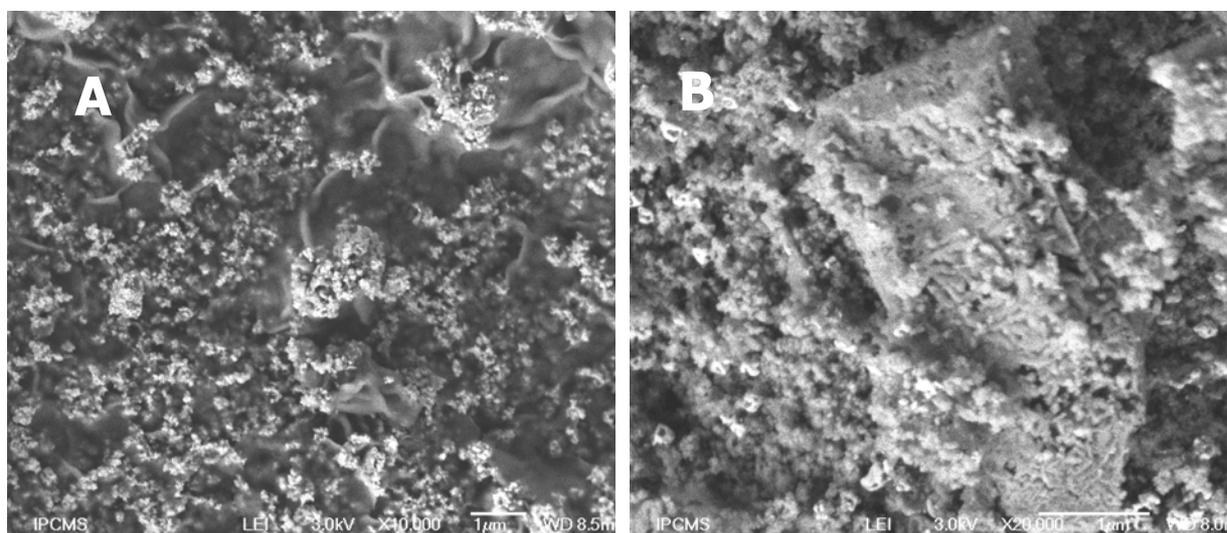


Figure 4.5. Micrographe MEB des catalyseurs Co-30%/SiC (A) et Co-10%/SiC (B) sous forme de grains après test.

La petite taille des particules de cobalt sur le catalyseur moins chargé les rend également plus **sensibles à des problèmes de désactivation**, i.e. oxydation superficielle par l'eau formée durant la réaction. En effet, l'oxydation des sites actifs par l'eau est un problème connu dans la réaction de FT [Jag-1995] [Ber-2000]. Il est à noter que ce phénomène est plus marqué sur un catalyseur à base de fer que sur un catalyseur à base de cobalt [Esp-1999]. Or, l'oxydation procède par extérieur puis se propage ensuite vers le cœur du catalyseur (Figure 4.6). Selon le modèle présenté, la vitesse d'oxydation des petites particules est plus rapide que celle des grosses particules [Sch-1995]. Ceci permet peut être d'expliquer la désactivation observée sur le catalyseur le moins chargé en phase active. En effet, un catalyseur où le cobalt est bien dispersé a comme avantages une plus forte activité

à cause d'une surface métallique plus disponible par unité de surface du catalyseur mais il est aussi plus sensible à des phénomènes de désactivation par l'oxydation. Ce phénomène devrait encore être plus marqué dans un réacteur fonctionnant en mode lit agité où le temps de séjour des molécules d'eau formées est plus long.

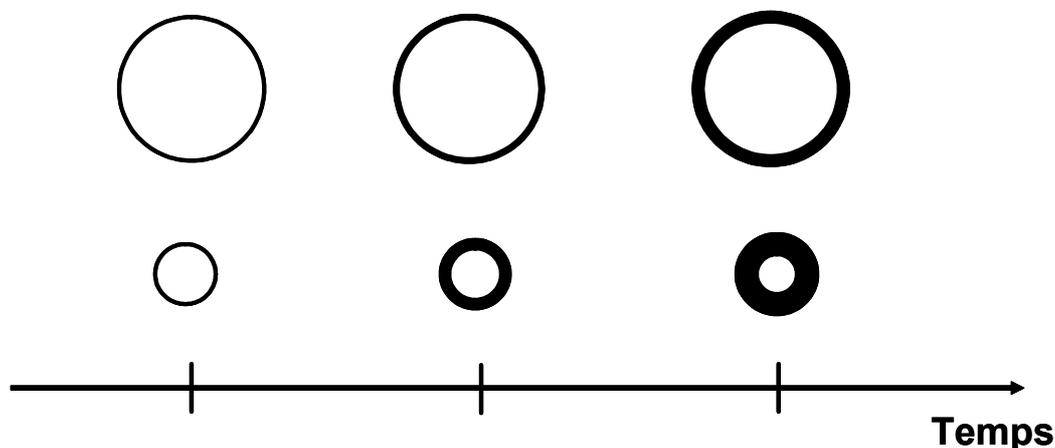


Figure 4.6. Modèle proposé (*Shrinking Core Model*) pour la réaction d'oxydation des particules de cobalt par de l'eau formée durant la réaction de FT [Sch-1995].

L'absence des raies de diffraction des rayons X des phases oxydes de cobalt (vérifié par le diagramme de diffraction représenté en Figure 4.22) conforte plus l'hypothèse d'une désactivation par encapsulation des sites actifs et non à une oxydation de la phase active elle-même par l'eau formée dans la réaction. Ceci est en bon accord également avec les résultats de la littérature qui ont reporté que le cobalt est nettement moins sensible à des problèmes d'oxydation par l'eau formée que le fer. **Néanmoins, il est à noter que la technique de diffraction des rayons X ne permet pas de détecter la présence des phases superficielles** et qu'il est possible que la désactivation observée sur le catalyseur Co-10% soit la résultante des deux phénomènes.

Cependant, il est à noter que l'activité en FT lors du démarrage du test (dans les cinq premières heures du test) est similaire entre les deux catalyseurs malgré la forte différence de charge de la phase active, i.e. 10% au lieu de 30%. Les résultats observés semblent indiquer que l'activité d'une phase de cobalt supportée sur du SiC est relativement élevée et qu'une conversion raisonnable pourrait être obtenue sur un catalyseur faiblement chargé si les problèmes de désactivation étaient résolus afin de permettre l'obtention d'un catalyseur stable en fonction du temps sous flux réactionnel.

Par contre, il a été observé qu'un catalyseur chargé à 20% de cobalt présente également une bonne activité en FT et qu'il n'y a pas de problème de désactivation en fonction du temps comme c'est le cas avec un catalyseur chargé à 10% (Figure 4.7). Il

semblerait que sur un catalyseur chargé à 20% l'adéquation, entre la taille optimale des particules de cobalt et leur résistance vis-à-vis des problèmes d'encapsulation par les hydrocarbures lourds, ait été atteinte.

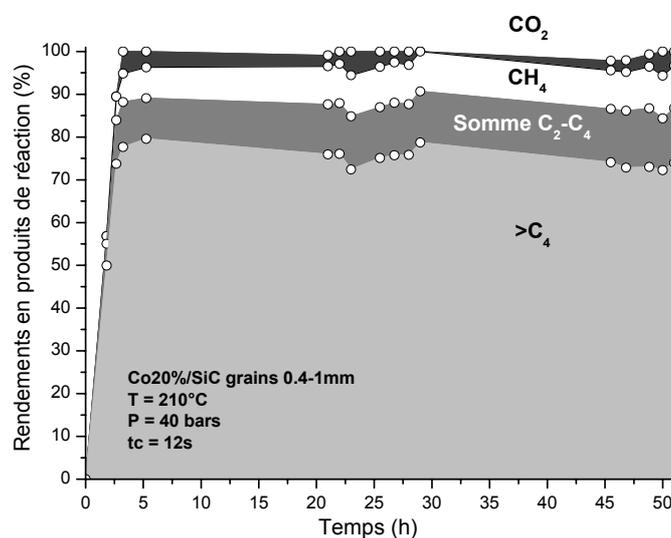


Figure 4.7. *Activité et distribution des produits de réaction en FT sur un catalyseur Co-20%/SiC sous forme de grains.*

La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur sont respectivement de 0,81 et 0,61 h⁻¹. En comparant ces valeurs avec celles obtenues sur les catalyseurs Co30% et Co10%, nous remarquons que la productivité sur le catalyseur chargé à 20% de cobalt est plus grande que ses homologues. Ceci peut être expliqué par le fait que, à nombre de moles de CO converti par heure sur le catalyseur identique, plus le nombre de mole de cobalt rapporté à la masse du catalyseur est faible, plus le rendement global est élevé. A conversion égale la meilleure productivité devrait être obtenue sur un catalyseur le moins chargé. Or, ceci n'est pas le cas sur le catalyseur chargé à 10% à cause de la désactivation.

Les Figures 4.8A et 4.8B présentent les distributions des hydrocarbures dans la fraction liquide et les facteurs de croissance pour les tests effectués sur les catalyseurs à base du Co 30%, 20% et 10% supportés sur SiC sous forme de grains.

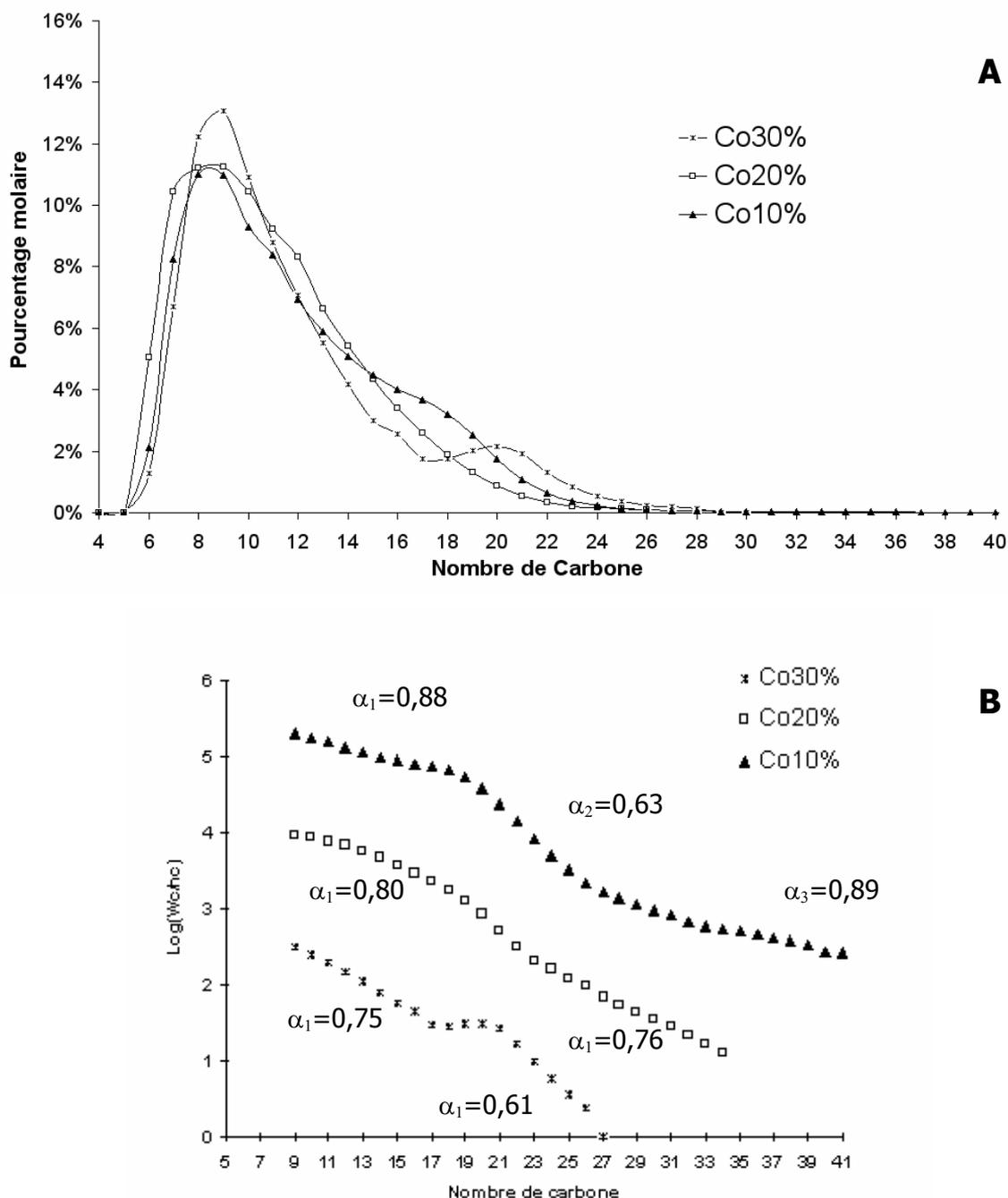
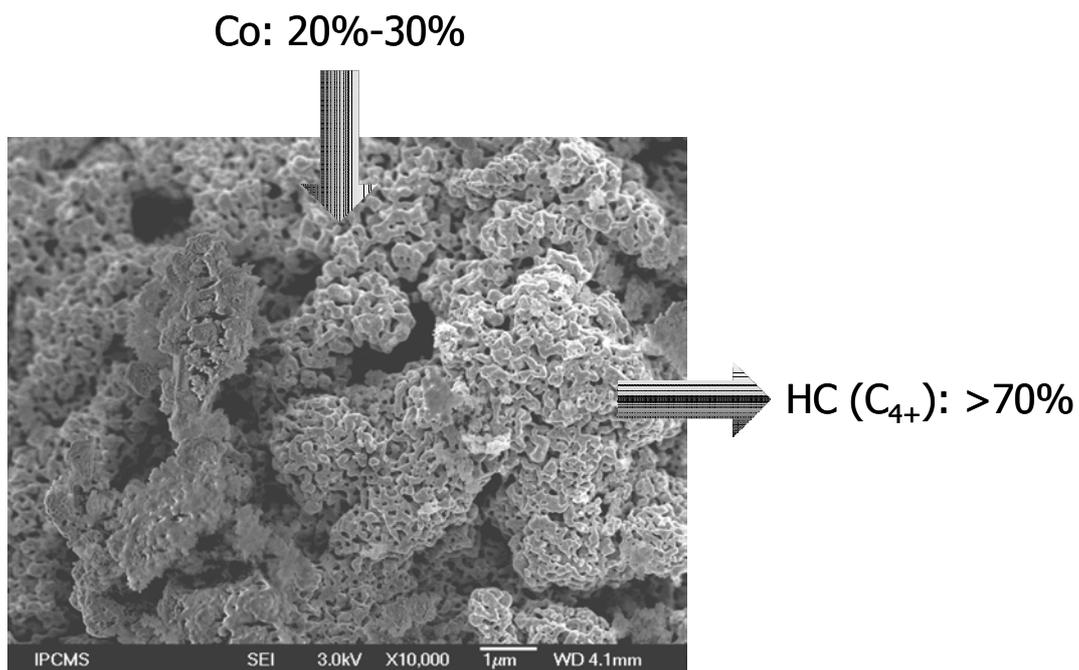


Figure 4.8. Distribution des hydrocarbures linéaires (A) et les courbes d'alpha (B) sur les catalyseurs Co30, Co20 et Co10%/SiC sous forme de grains.

Les courbes d'alpha confirment la formation la plus élevée des hydrocarbures lourds sur le catalyseur 10% chargé en cobalt. Il est à noter que les valeurs des facteurs de croissance décroissent lorsque la concentration en Co augmente. Les résultats observés sont également en bon accord avec ceux de la distribution des hydrocarbures à l'intérieur de la fraction liquide. En effet, à faible charge de Co, la fraction liquide contient plus d'hydrocarbures lourds par rapport à celui observé sur catalyseur de plus en plus chargé.

Il semblerait que dans notre cas la charge optimale pour l'obtention d'un catalyseur stable en fonction du temps est plus proche de 20-30% en poids par rapport au poids du catalyseur.

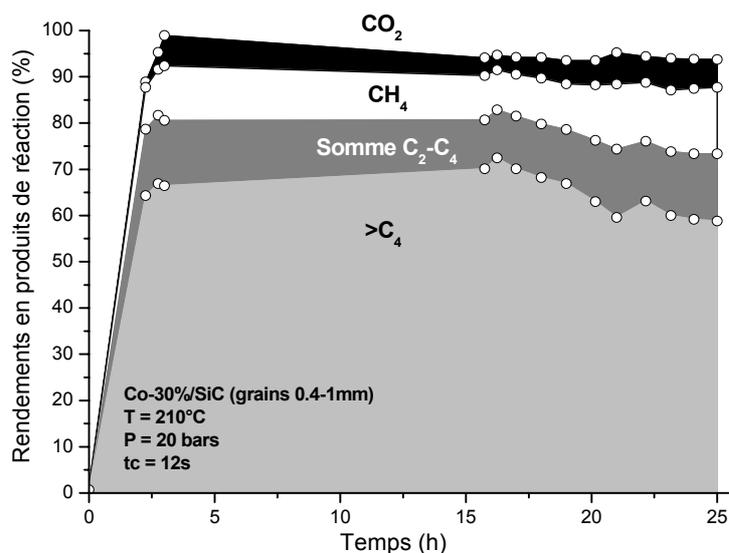
Conclusion : En tenant compte des résultats obtenus sur les tests effectués, il semble que la concentration entre 20 et 30% est favorable sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. En plus la charge $\geq 20\%$ de cobalt favorise la stabilité du catalyseur en fonction du temps.



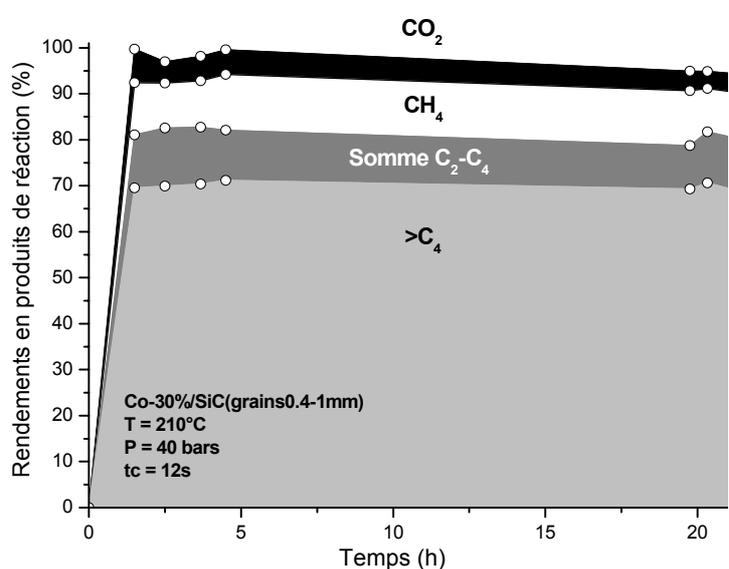
4.2.2 Influence de la pression totale

L'influence de la pression totale est étudiée sur un catalyseur chargé à 30 % en poids de cobalt. Pour cette étude nous avons évalué les performances en synthèse FT du catalyseur sous deux pressions: 20 et 40 bars en gardant les autres conditions réactionnelles identiques, à savoir: température de réaction 210 °C, temps de contact de 12 secondes.

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.9. L'augmentation de la pression totale de 20 à 40 bars n'a qu'une faible influence sur l'activité en tenant compte du fait que la conversion totale est déjà > 90% pour le test réalisé sous une pression de 20 bars. Par contre, une augmentation de la pression de travail a une influence sur la distribution des produits de la réaction, i.e. le rendement de la fraction C₄₊ est passée d'environ 65% à 70% lorsque la pression totale du test passe de 20 à 40 bars.

**Figure 4.9.**

Influence de la pression totale sur l'activité en FT d'un catalyseur Co-30%/SiC. Le rendement des produits C_{4+} augmente légèrement en augmentant la pression de travail de 20 à 40 bars et le catalyseur reste plus stable à 40 bars.



	20 bars	40 bars
STY [h^{-1}]	0,68	0,70
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,47	0,50

Tableau 4.2. Performance catalytique pour le catalyseur Co-30%/β-SiC sous forme de grains testé sous la pression totale de 20 et 40 bars.

La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur à 20 et 40 bars sont présentées dans le Tableau 4.2. Nous observons qu'à 40 bars, la productivité du catalyseur est légèrement meilleure qu'à 20 bars. La pression totale semble avoir un effet bénéfique sur l'activité FT du catalyseur.

L'augmentation de la pression totale a une influence plus marquée sur la distribution des hydrocarbures à l'intérieur de la fraction organique. On observe en effet un léger

déplacement des hydrocarbures vers les longues chaînes lorsque la pression passe de 20 à 40 bars.

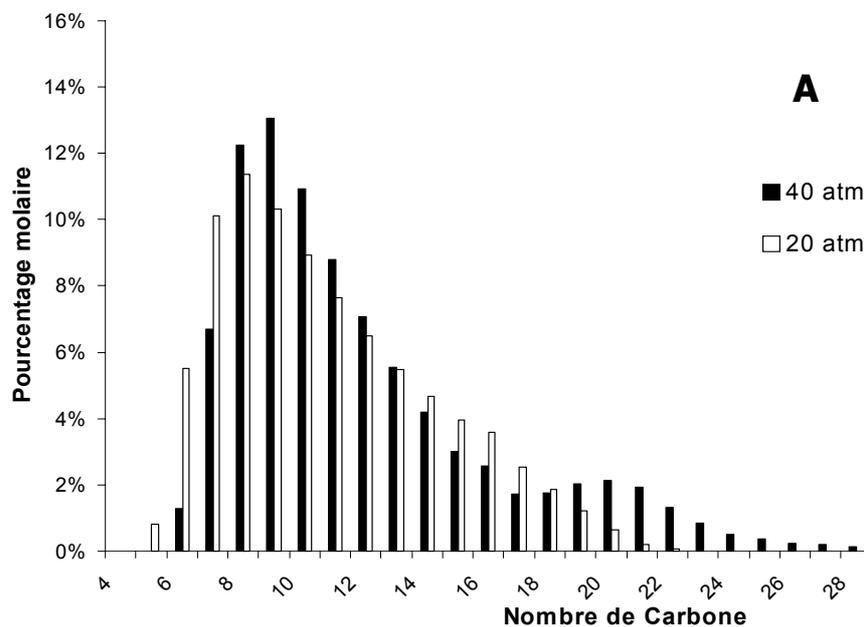
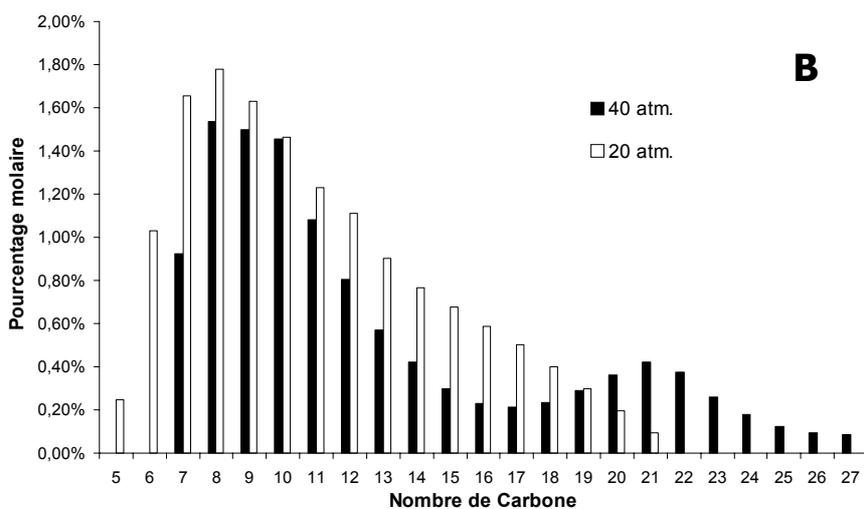


Figure 4.10.
Influence de la pression totale sur la distribution des hydrocarbures liquides (linéaires saturés (A) et oléfiniques (B)) sur un catalyseur Co-30%/SiC.



Le même phénomène est observé avec les oléfines. La même tendance mais plus marquée se traduit également sur les valeurs des α calculées à partir de l'analyse chromatographique de la fraction liquide récupérée après le test sur les catalyseurs. Il semblerait d'après les résultats observés que l'élévation de la pression totale favorise la croissance des chaînes longues.

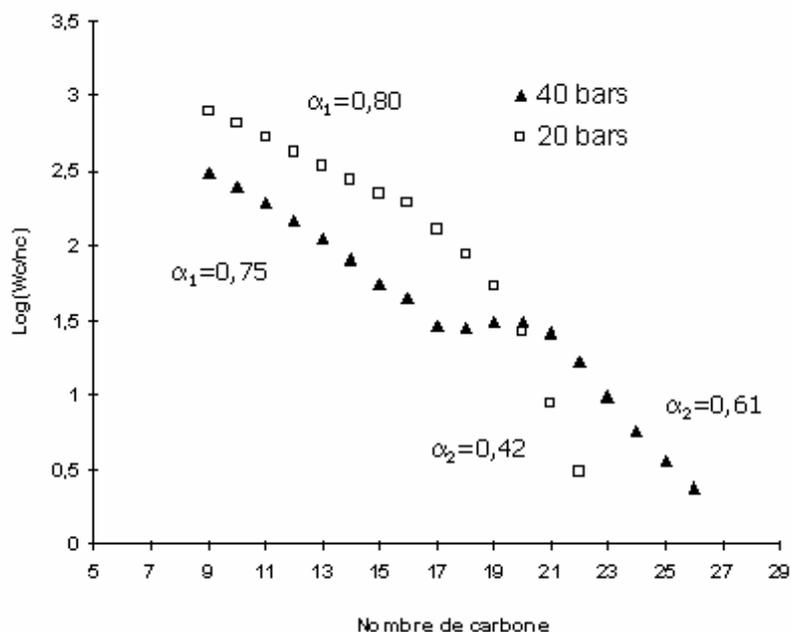


Figure 4.11. Evolution du facteur de croissance α en fonction de la pression totale de travail sur le catalyseur Co-30%/SiC-grains.

La modification dans la distribution des hydrocarbures liquides lorsque la pression augmente peut être expliquée par le fait qu'à forte pression le CO s'adsorbe plus fortement sur la surface du catalyseur et inhibe de ce fait les réactions secondaires telles que l'hydrogénation, l'hydroformylation ou l'oligomérisation des α -oléfines. Il est à noter que le rôle d'inhibiteur que joue le CO n'a pas lieu lorsque l'on travaille sous pression atmosphérique et de ce fait, sous faible pression de travail, les α -oléfines ont une plus forte tendance à s'hydrogéner au lieu de s'impliquer dans la réaction de propagation de chaîne avec comme conséquence une plus faible probabilité de former des cires. La réaction d'hydrogénation des oléfines est également inhibée par l'eau formée durant la réaction [Igl-1991] [Fri-1950] [And-1978]. De ce fait, la vitesse des réactions d'hydrogénation secondaires devient pratiquement négligeable à des conversions $>5\%$ et sous pression totale >50 atmosphère. Ceci explique pourquoi sous forte pression de travail nous détectons dans les produits de réaction une contribution plus importante des oléfines à longues chaînes.

Par contre, sur un catalyseur moins chargé, i.e. 20% au lieu de 30%, la pression totale joue un rôle non négligeable dans l'activité du catalyseur. En effet, sur un catalyseur à faible charge une diminution de la pression de travail de 40 à 20 bar entraîne une chute significative dans la conversion du CO, celui-ci passe de $> 90\%$ à $< 70\%$ en gardant les conditions réactionnelles identiques (Figure 4.12). L'origine de ce comportement n'a pas encore été élucidée à l'heure actuelle. Néanmoins, il semblerait que la disposition des

particules de cobalt sur la surface du catalyseur et leurs tailles pourraient être responsables des résultats observés.

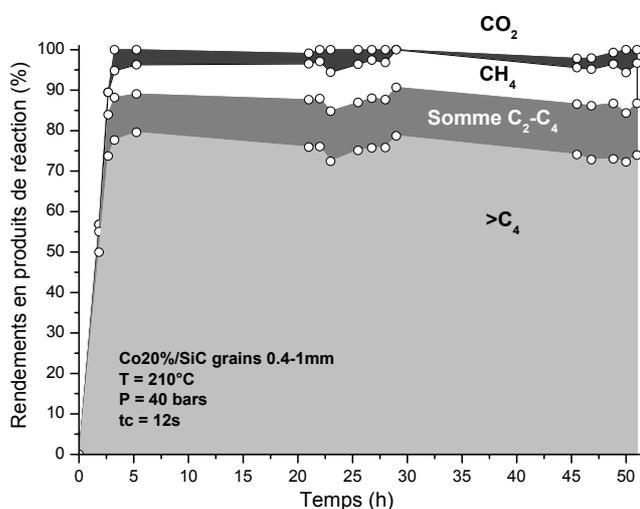
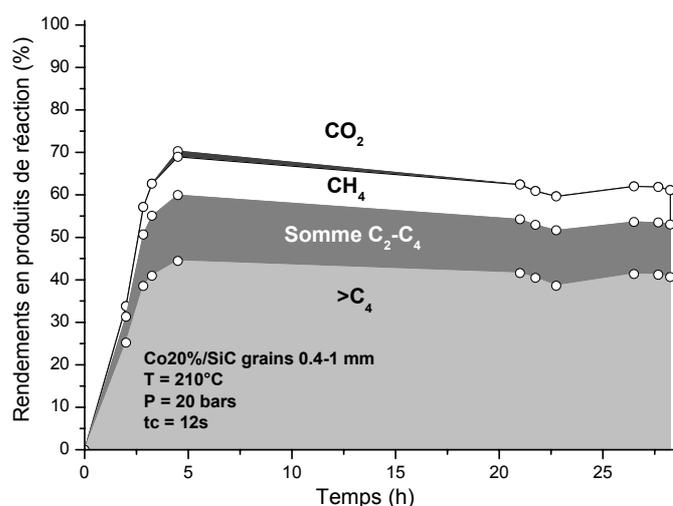


Figure 4.12.

Influence de la pression totale sur la distribution des hydrocarbures liquides sur un catalyseur Co-20%/SiC. Nous pouvons constater que contrairement à un catalyseur plus chargé, i.e. 30%, la pression totale joue ici un rôle non négligeable sur l'activité du catalyseur.



	40 bars	20 bars
STY [h ⁻¹]	0,81	0,45
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,61	0,30

Tableau 4.3. Performance catalytique pour le catalyseur Co-20%/β-SiC sous forme de grains testé sous la pression totale de 40 et 20 bars.

Nous avons calculé la productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur le catalyseur Co20%/β-SiC à 40 et 20 bars (Tableau 4.3). Nous remarquons que la productivité du catalyseur à 40 bars est environ 2 fois plus grande par

rapport à celle à 20 bars. Ces résultats confirment que le catalyseur avec une faible concentration de cobalt est très sensible à la pression totale.

La distribution des hydrocarbures dans la fraction liquide reste similaire (Figure 4.13A). Cependant, à faible pression de travail nous constatons une chute significative du α pour des hydrocarbures à longues chaînes (Figure 4.13B). Il est intéressant de noter que malgré une perte significative dans l'activité catalytique sous faible pression, le catalyseur présente une tendance plus forte dans la formation des hydrocarbures à longue chaîne comme en témoigne les valeurs d'alpha (Figure 4.13B). Les résultats obtenus semblent indiquer qu'il est plus intéressant de travailler avec un catalyseur peu chargé à condition de pouvoir contrôler l'activité et la stabilité.

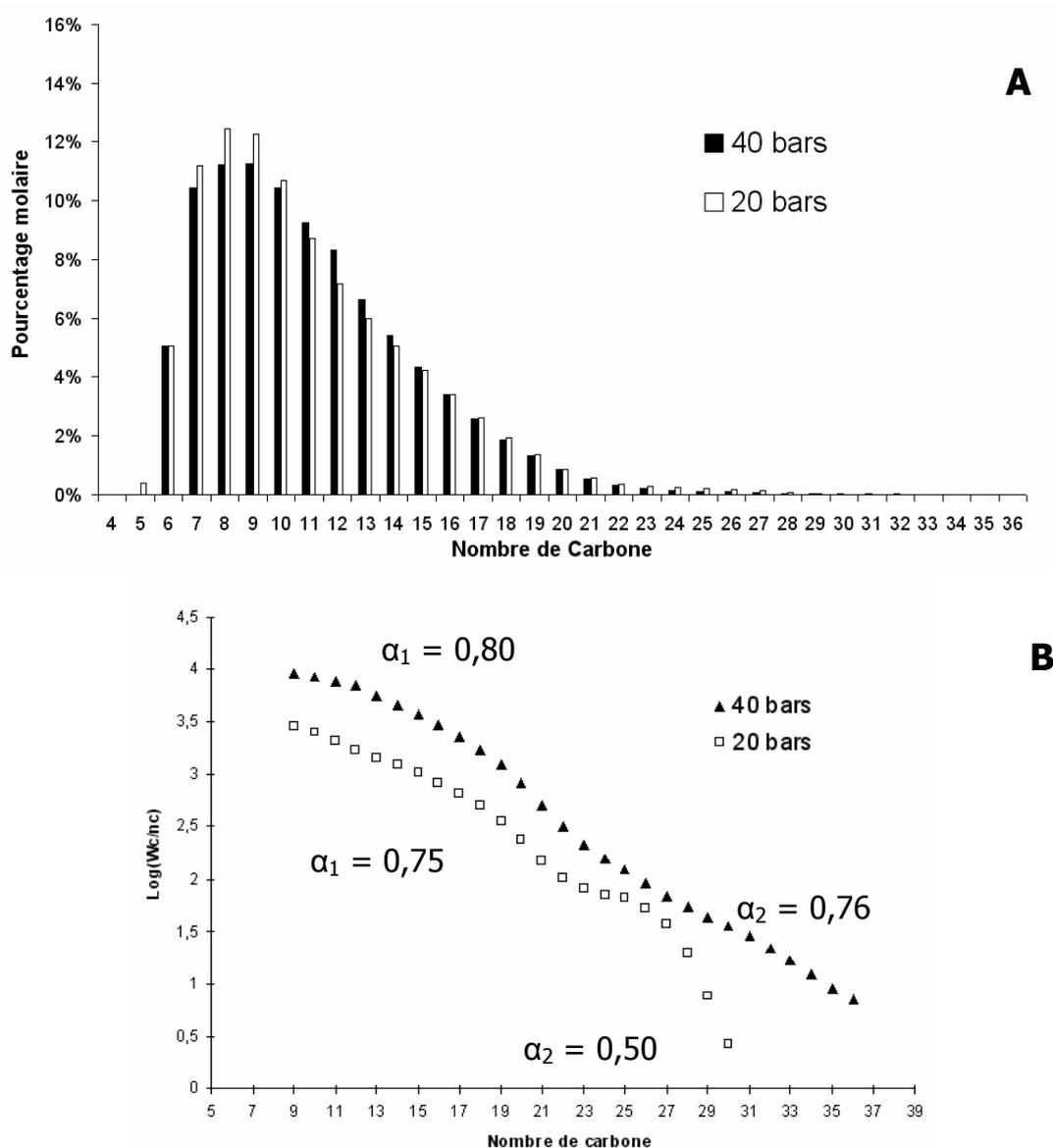
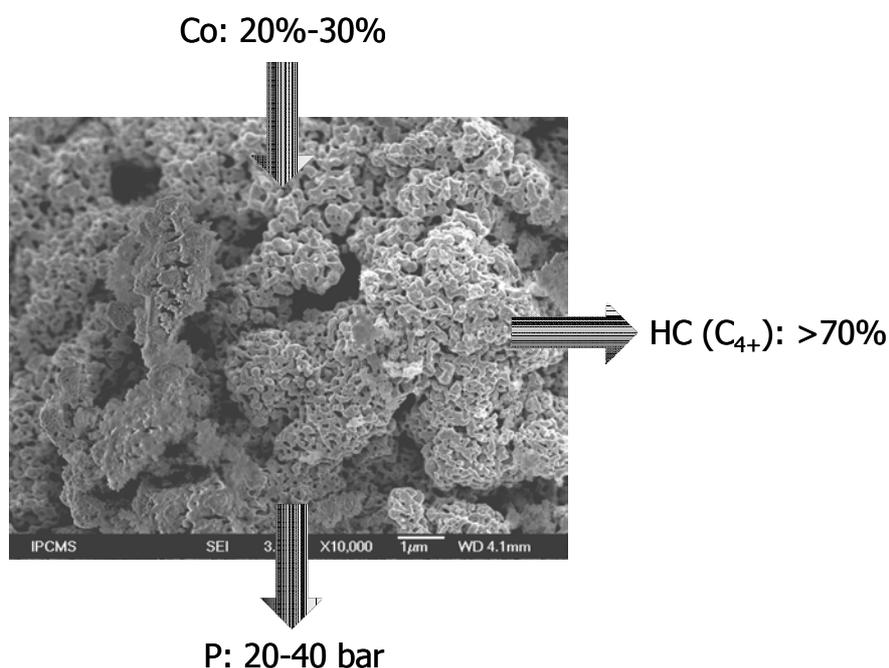


Figure 4.13. Distribution des hydrocarbures dans la fraction liquide (A) et évolution du facteur de croissance (B) en fonction de la pression totale de travail sur le catalyseur Co-20%/SiC-grains.

Conclusion : Les résultats obtenus montrent que la pression optimale pour la synthèse de FT en mode fixe pour ce type de catalyseur est entre 20 et 40 bars. La pression de 40 bars est préférable car à cette pression: le catalyseur chargé à 30% de cobalt reste plus stable en fonction du temps et nous avons la formation des hydrocarbures plus lourds. La forte pression de travail permet également au catalyseur chargé à < 30% de cobalt d'être plus actif et la formation des hydrocarbures à longue chaîne est plus élevée. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Dry-2002] [Ber-1997]. La forte pression permet également de travailler avec les catalyseurs moins chargés en vue d'améliorer les rendements totaux.



4.2.3 Influence du temps de contact

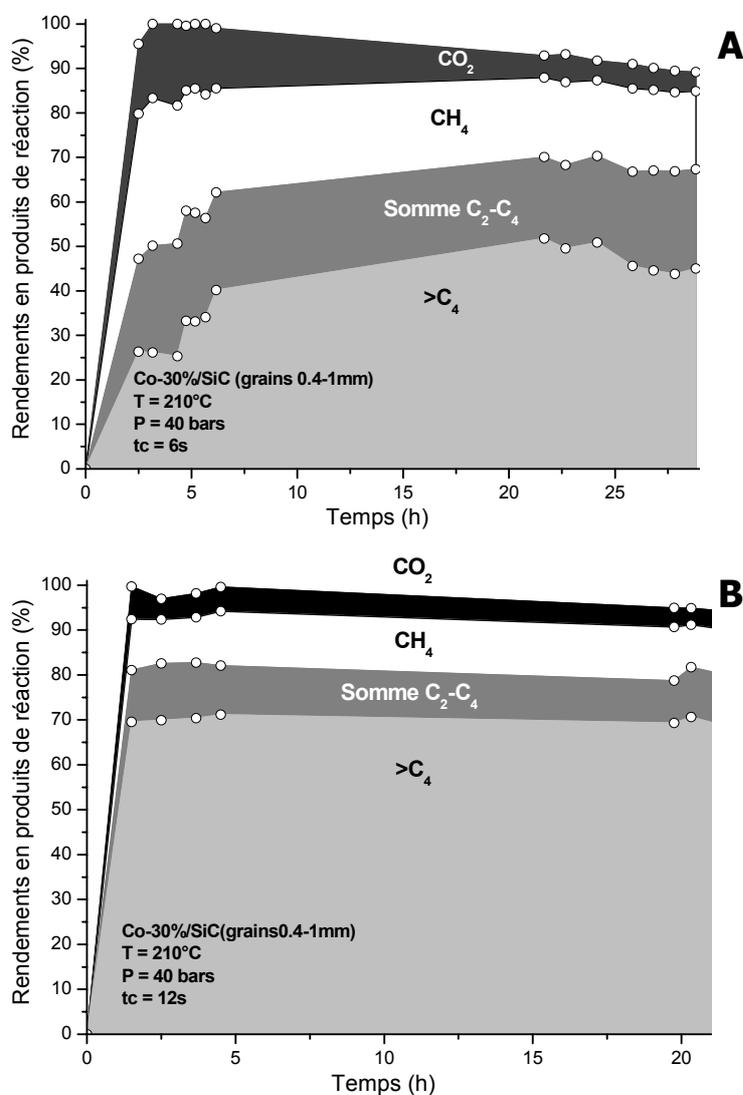
La synthèse de FT est une réaction extrêmement sensible à des problèmes de diffusion à cause de la présence d'un film d'hydrocarbures lourds sur la surface ou à l'intérieur des pores du catalyseur lors du test. Ce film d'hydrocarbures pourrait également être présent même dans l'espace situé entre les grains du catalyseur en fonction de la configuration du réacteur et des conditions hydrodynamiques de la réaction. Ce film d'hydrocarbures rend difficile l'accès des réactifs aux sites actifs mais aussi à l'évacuation des produits formés hors des pores du catalyseur dû au fait que la vitesse de diffusion des molécules à travers un liquide est plus faible que celle de la molécule dans un milieu gazeux [Rei-1977]. Le temps de contact est difficile à apprécier car il dépend des conditions de formation de ce film liquide, dont on conçoit qu'elles sont dépendantes de l'hydrodynamique (caractéristiques d'écoulement) du réacteur. En effet, à cause des problèmes de diffusion la

vitesse d'approvisionnement des réactifs est faible à travers la matrice du catalyseur et ne peut plus satisfaire la cinétique de la réaction diminuant ainsi l'efficacité du catalyseur, modifiant quelque fois la distribution des produits de réaction. Les problèmes de diffusion rendent également difficile l'évacuation des produits des sites actifs vers la surface du catalyseur et modifiant ainsi la distribution des produits de réaction par l'intermédiaire des réactions secondaires entre les produits. La faible vitesse de diffusion des produits liquides vers la surface est un des facteurs d'inhibition des catalyseurs de FT et devrait être maîtrisée en vue de l'obtention d'un catalyseur stable.

Dans cette partie nous étudions l'influence du temps de contact sur l'activité et la sélectivité à l'intérieure de la fraction organique $> C_4$. Les tests réalisés montrent que le temps de contact a une influence non négligeable sur la conversion du mélange de gaz de synthèse (Figure 4.14). Dans les deux cas, la conversion reste élevée autour de 98 %. A un temps de contact court, i.e. 6 secondes, nous constatons cependant, une légère chute de l'activité en FT avec le temps alors qu'avec un temps de contact de l'ordre de 12 secondes l'activité en FT reste relativement stable. Le temps de contact a par contre une influence non négligeable sur la distribution des produits de réactions (CO_2 , CH_4 et C_2-C_4): pour un temps de contact court les produits légers sont majoritaires par rapport aux hydrocarbures $> C_4$ (Figure 4.14A) tandis que pour un temps de contact plus long, i.e. 12 secondes, les hydrocarbures $> C_4$ sont les produits majoritaires de la réaction (Figure 4.14B). Les résultats similaires ont été observés par Iglesia et coll. [Igl-1993] lors des tests de FT sur les catalyseurs à base de Ru et de Co. Les auteurs ont observé que lorsque le temps de contact est augmenté, la sélectivité vers le méthane diminue tandis que celle des hydrocarbures $> C_4$ augmente d'une manière sensible. Apparemment, l'allongement du temps de contact permet une formation plus importante des hydrocarbures lourds. Les résultats observés peuvent être expliqués par le fait que les réactions secondaires entre les intermédiaires du type α -oléfines sont favorisées à fort temps de contact à cause des phénomènes d'adsorption successifs. Les phénomènes de ré-adsorption des α -oléfines sont encore plus marqués à cause de la pression du travail élevée, i.e. 40 bars, qui permet de diminuer d'une manière sensible les réactions d'hydrogénation de ses derniers à cause des phénomènes d'adsorption compétitifs avec le CO.

Iglesia et coll. [Igl-1993] ont remarqué qu'à fort temps de contact le rapport α -oléfines/n-paraffines diminue d'une manière significative indiquant qu'il y a une forte ré-adsorption des α -oléfines sur la surface du catalyseur avec initiation de réactions secondaires pour donner des hydrocarbures plus lourds. Les auteurs ont également remarqué que les réactions d'hydrogénolyse des α -oléfines n'ont pas eu lieu en tenant compte du fait que la

sélectivité vers le méthane ou des hydrocarbures légers n'a pas été augmentée en augmentant le temps de contact. Il semblerait qu'une augmentation du temps de contact, en gardant les autres conditions réactionnelles identiques par ailleurs, favorise d'une manière sensible la formation des hydrocarbures $> C_4$ par l'effet combiné des ré-adsorptions et les phénomènes de propagation de chaînes par les oléfines légères qui sont ré-adsorbées puis réagissent avec les autres fragments. Les mêmes auteurs ont également remarqué que la sélectivité des hydrocarbures $> C_4$ reste sensiblement identique pour des temps de contact plus élevés pour lesquels la totalité du CO a été converti. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à la température de la synthèse de FT les réactions d'hydrogénolyse ou autres réactions secondaires de n-paraffines formés sont très lentes et ne perturbent pas la distribution des hydrocarbures liquides formés.



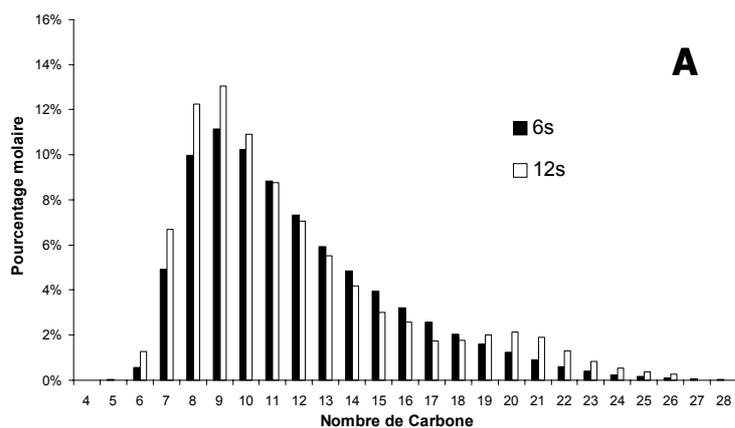
L'eau formée en grande quantité lorsque la conversion de CO est élevée, joue également le rôle d'inhibiteur des réactions secondaires et préserve ainsi les α -oléfinés pour la croissance des chaînes à condition que la vitesse de diffusion des réactifs entre eux soit identique. Il semblerait au travers des résultats obtenus qu'un temps de contact relativement long ait une influence positive sur les performances en FT. Les seuls inconvénients pourraient se trouver dans les réactions d'oxydation des sites actifs par l'eau et une plus faible productivité par unité de temps.

	6 s	12 s
STY [h^{-1}]	1,10	0,70
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,54	0,50

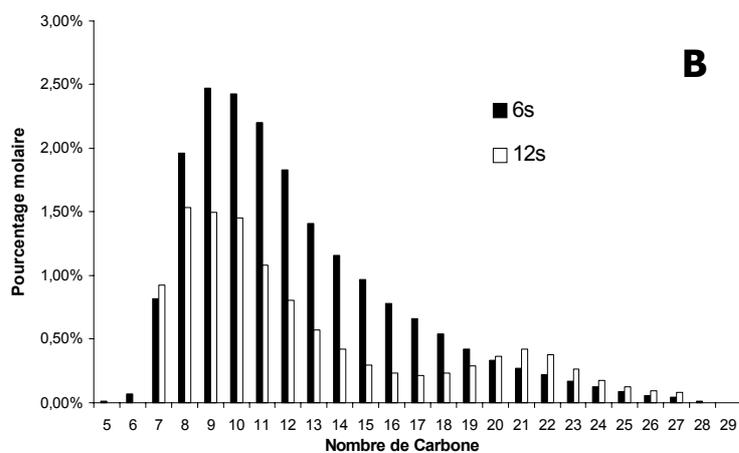
Tableau 4.4. Performance catalytique pour le catalyseur Co-30%/ β -SiC sous forme de grains testé avec les temps de contact de 6 et 12s.

Le Tableau 4.4 montre la productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur à 6 et 12s de temps de contact. A 6s, la productivité du catalyseur est plus élevée car pour une conversion similaire, le nombre de mole de CO passant sur le catalyseur par unité de temps est plus élevé. Par contre la productivité en C_{4+} est similaire quelque soit le temps de contact. Néanmoins, compte tenu de la faible sélectivité du catalyseur à faible temps de contact, la proportion de C_{4+} formée par CO convertie est plus faible. Ceci confirme ces explications précédentes sur la diminution des fractions liquides à cause de problème de diffusion des réactifs sur les sites actif à faible temps contact et un plus faible taux de ré-adsorption des α -oléfinés intermédiaires.

La distribution des hydrocarbures liquides à l'intérieur de la fraction organique $> \text{C}_4$ est présentée sur la Figure 4.15. Nous constatons qu'à un temps de contact de 12s, la formation des hydrocarbures à plus longue chaîne est favorisée. Ceci est en relativement bon accord avec les hypothèses avancées précédemment où seules les réactions d'initiation de chaînes n'ont pas été affectées par les temps de contact courts à cause d'un appauvrissement en CO sur les sites actifs, dû au fait que la diffusion du CO est plus lente que celle de l'hydrogène lorsqu'il y a présence d'un film d'hydrocarbure liquide sur la surface du catalyseur. Nous notons également qu'à 12s, la contribution des hydrocarbures oléfiniques est également plus faible indiquant que les phénomènes de ré-adsorption des α -oléfinés sont plus marqués en bon accord avec les hypothèses énoncées et les résultats de la littérature.



A *Influence du temps de contact sur la distribution des hydrocarbures linéaires saturés (A) et oléfiniques (B) dans la fraction organique > C₄ sur un catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains (0,4-1 mm).*



B

L'évolution du facteur α en fonction du temps de contact est présentée sur la Figure 4.16. Nous constatons que les valeurs d' α obtenues sont relativement proches quelque soit le temps de contact. Ce résultat semble indiquer que les réactions de propagation restent tout de même moins sensibles dans les fourchettes de temps de contact testées.

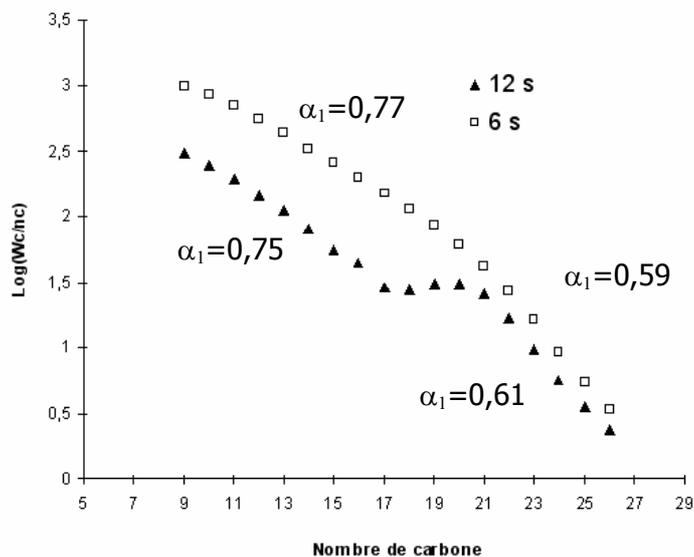
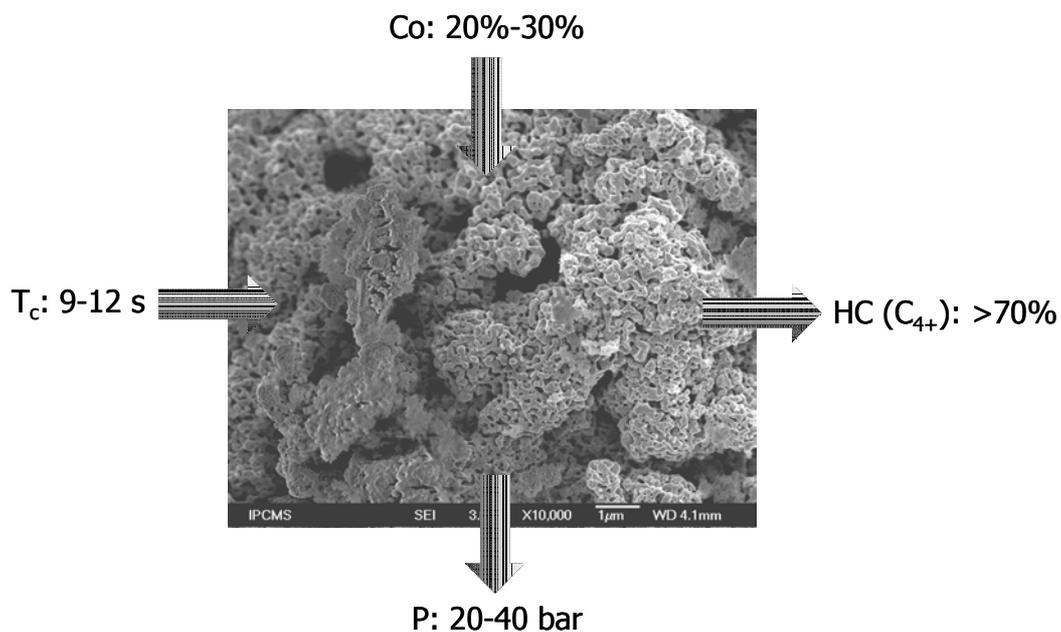


Figure 4.16. Distribution des hydrocarbures dans la fraction liquide et évolution du facteur de croissance en fonction du temps de contact sur le catalyseur Co-30%/SiC-grains.

Conclusion : À partir des résultats obtenus, nous concluons qu'avec le temps de contact entre 9 et 12 seconde, nous pouvons optimiser la sélectivité du catalyseur pour augmenter la formation des hydrocarbures liquides. Les conditions réactionnelles permettant l'obtention d'un catalyseur actif, stable et sélectif pour les hydrocarbures lourds sont schématisées ci-dessous.



4.2.4 Comparaison avec un catalyseur à base d'alumine

Le carbure de silicium est un support présentant une excellente conductibilité thermique permettant d'évacuer efficacement la chaleur formée lors de la réaction sur les sites actifs vers l'ensemble du grain puis ensuite vers l'ensemble du lit catalytique évitant ainsi la formation des points chauds sur la surface du catalyseur. Ceci n'est pas le cas pour les supports isolants tels que l'alumine ou la silice d'où la nécessité de forcer l'évacuation de la chaleur formée au niveau du catalyseur soit par échange avec la phase gaz soit par convection forcée vers les parois du réacteur, i.e. réacteur tubulaire avec un faible diamètre de réacteur afin de mieux évacuer la chaleur sur les parois qui sont refroidit par une circulation d'eau. Dans cette partie, **une étude comparative sera entreprise entre le catalyseur à base du carbure de silicium et un catalyseur supporté sur un support isolant comme l'alumine.**

Les images de microscopie électronique à balayage des deux catalyseurs supportés sur β -SiC et γ -Al₂O₃ et chargés à 30% en poids de cobalt sont présentées sur les Figures 4.17 et 4.18. Le cobalt est sous forme d'agrégats constitués par des particules de taille d'environ 100 nm sur le catalyseur à base de SiC. Sur le catalyseur à base d'alumine les particules de cobalt adoptent une morphologie totalement différente : elles se trouvent sous forme de cubes bien régulier dispersés sur l'ensemble de la surface du support. L'image à plus fort grandissement montre que les cubes sont constitués par un ensemble de grains de cobalt de diamètre moyen autour de 50 nm.

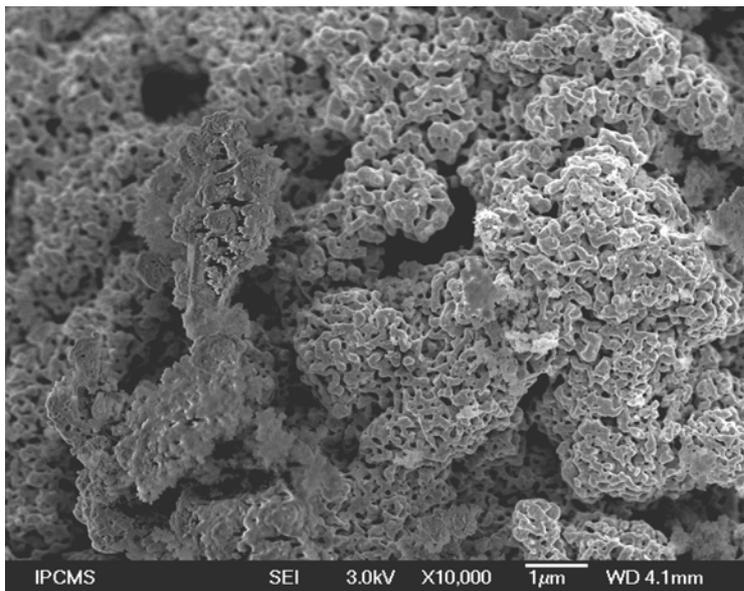
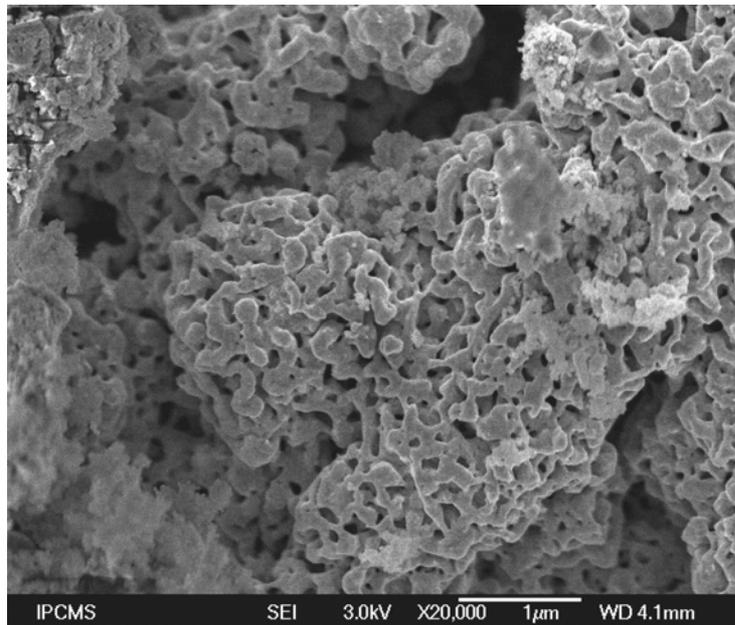
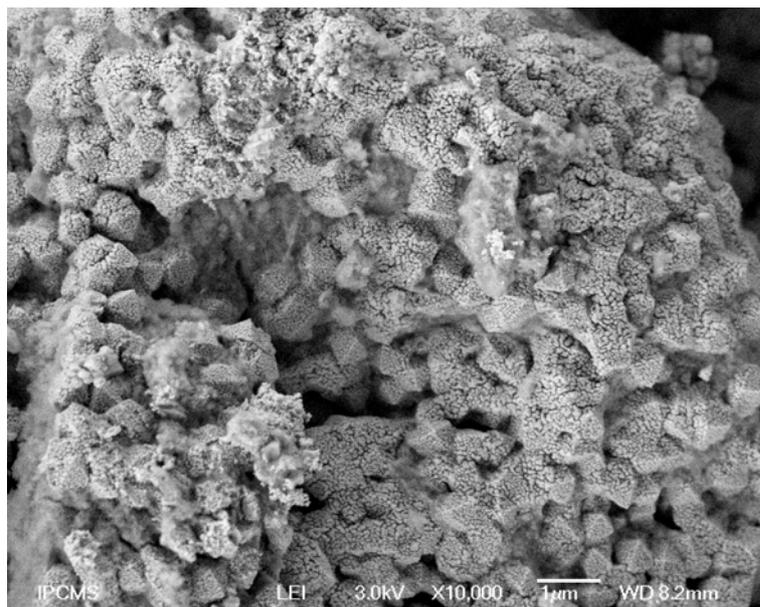


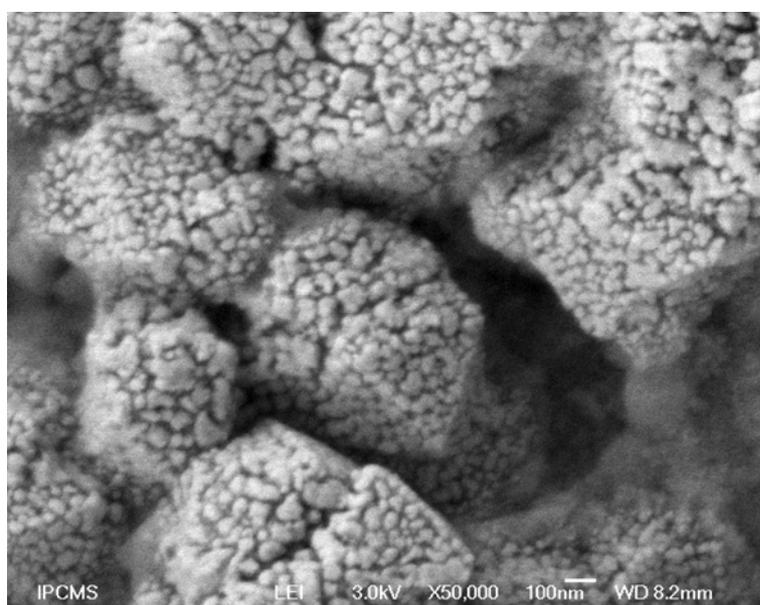
Figure 4.17.

Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs à base de cobalt supportés sur du carbure de silicium (support conducteur). La charge en cobalt est fixée à 30% en poids du catalyseur.



**Figure 4.18.**

Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine (support isolant). La charge en cobalt est fixée à 30% en poids du catalyseur.



Les performances catalytiques en synthèse de FT sur les deux catalyseurs en fonction du temps sont présentées sur la Figure 4.19. Nous observons une distribution de produits de réaction complètement différente entre les deux catalyseurs et ce dans les mêmes conditions réactionnelles. En effet, le catalyseur à base d'alumine montre une nette tendance pour la formation des produits légers, i.e. CH_4 et CO_2 , tandis que les fractions $\text{C}_2\text{-C}_4$ et C_{4+} ne représentent qu'environ 37% de la totalité des produits formés. Sur le catalyseur à base de SiC la tendance inverse est observée, à savoir, une forte sélectivité vers les produits C_{4+} . Il est à noter également que la température à l'intérieur du lit catalytique, relevée par un thermocouple immergé en tête du lit catalytique, est également différente entre les deux catalyseurs : 211°C au lieu de 210°C (température du four) dans le cas du catalyseur à base de SiC alors qu'elle est de 243°C au lieu de 210°C pour celui à base d'alumine. Cependant, il

est à noter que la température ainsi relevée n'est pas totalement représentative de la température réelle sur la surface du catalyseur à cause des problèmes de contact entre le thermocouple et les grains du catalyseur, néanmoins, elle semble indiquer que sur le catalyseur à base d'alumine il y a formation de points chauds due à l'incapacité du support à évacuer la chaleur formée lors de la réaction. Ceci n'est pas le cas sur un catalyseur à base de SiC où la bonne conductibilité thermique du support permet une rapide homogénéisation de la chaleur formée dans l'ensemble du grain et une partie du lit catalytique. **D'après les résultats observés il semblerait que ce soit la formation des points chauds sur la surface du catalyseur à base d'alumine qui a conduit à la forte tendance à former des produits légers.**

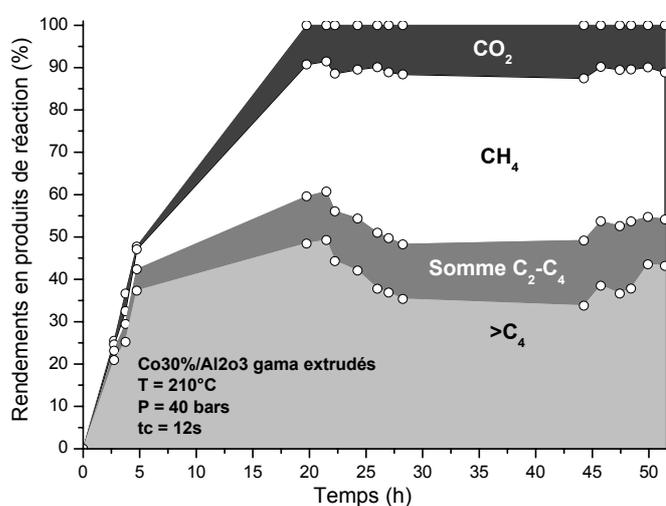
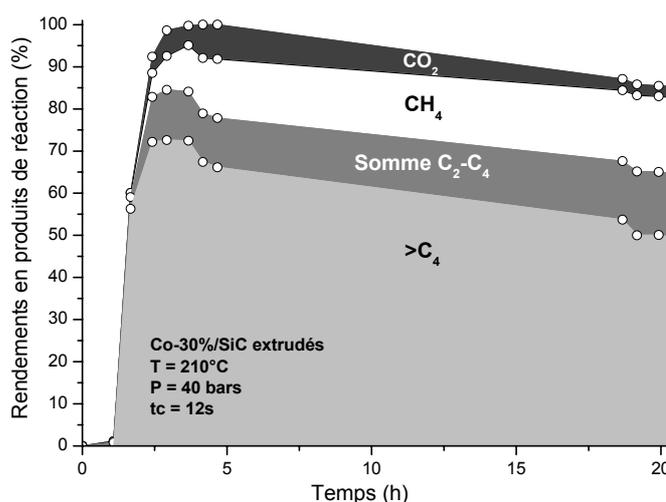


Figure 4.19.

Activité en synthèse de FT sur des catalyseurs Co-30%/Al₂O₃. La faible sélectivité des produits C₅₊ observés sur le catalyseur à base d'alumine est attribuée à un emballement de la température de surface du catalyseur due à l'incapacité du catalyseur à évacuer la chaleur formée.



Il est à noter que la vitesse de mise en route du catalyseur sur alumine est plus lente que celle du catalyseur sur SiC. Ceci peut être attribué à la présence d'oxyde de cobalt sur catalyseur à base d'alumine (Figure 4.22) qui se réduit au fur à mesure sous mélange

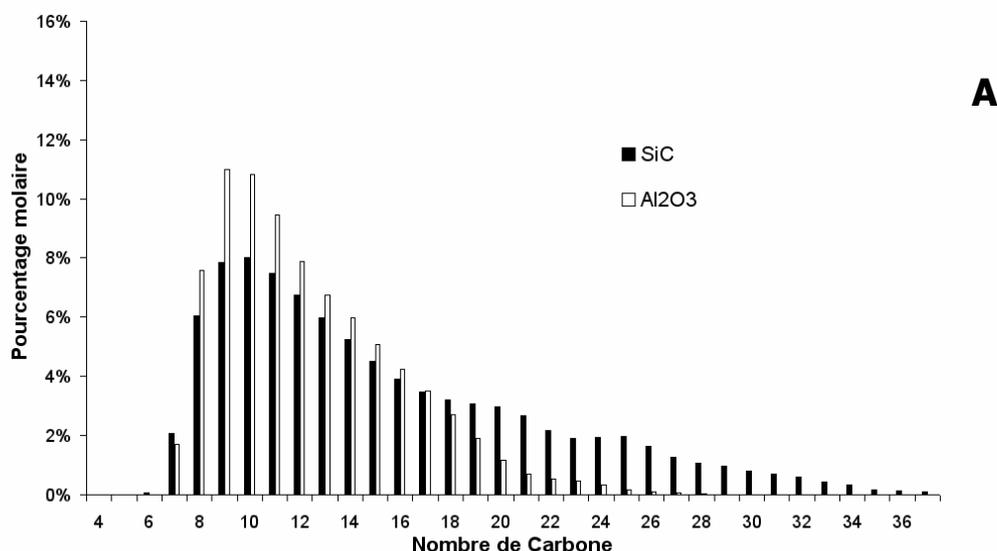
réactionnel en phase métallique, alors que sur le SiC le cobalt est déjà sous forme métallique dès le début du test.

	Al ₂ O ₃	SiC
STY [h ⁻¹]	0,41	0,43
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,14	0,28

Tableau 4.5. Performance catalytique pour les catalyseurs Co-30%/Al₂O₃ et β-SiC sous forme d'extrudés.

La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt ont été calculées sur ces deux types de catalyseur (Tableau 4.5). Comme nous pouvons observer, la productivité en fraction liquide pour le catalyseur à base de β-SiC est plus importante que celle de l'alumine. Nous avons expliqué ce comportement par le problème d'évacuation de chaleur pour les supports isolants comme l'alumine qui favorise la formation des produits légers.

La distribution des hydrocarbures dans la phase liquide et les courbes exprimant le paramètre alpha obtenues pour les tests sur les catalyseurs supportés sur SiC et sur alumine sous forme d'extrudés sont présentées sur les Figures 4.20A et 4.20B. Nous avons remarqué que la distribution des hydrocarbures est déplacée vers des composés plus lourds sur le catalyseur supporté sur SiC. Ceci n'est pas le cas pour le catalyseur à base d'alumine. Ces résultats peuvent s'expliquer par le craquage plus important des produits primaires sur des points chauds éventuellement formés sur la surface du catalyseur à base d'alumine. Les fragments CH_x formés par dissociation du CO suivie d'une hydrogénation subissent ensuite une hydrogénation totale pour former du CH₄ et diminuent ainsi d'une manière significative le rendement des hydrocarbures C₄₊.



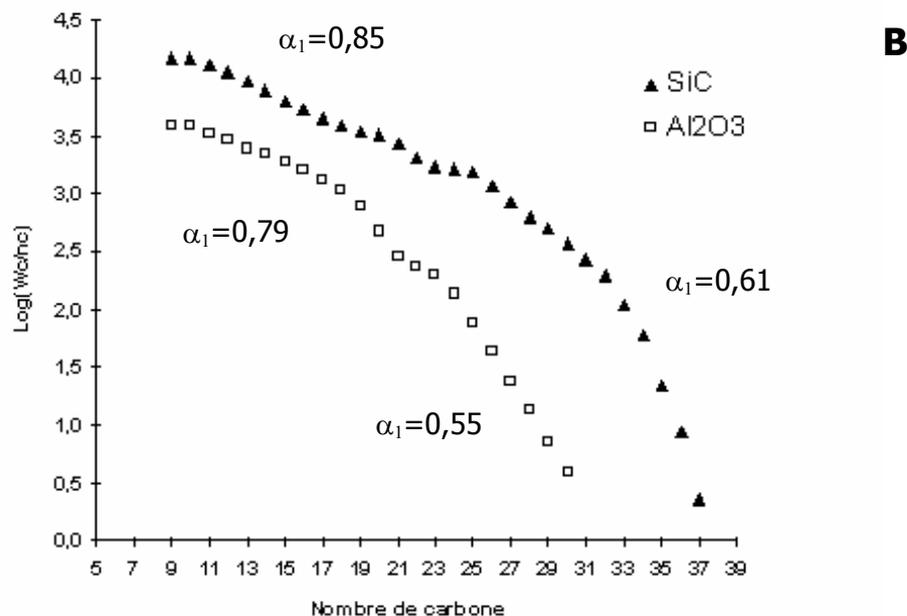


Figure 4.20. Distribution des hydrocarbures linéaires (A) et les courbes d'alpha (B) sur les catalyseurs Co-30% supporté sur SiC et alumine sous forme d'extrudés.

La plus faible tendance du catalyseur à base d'alumine à former des hydrocarbures à longue chaîne est également observée sur les valeurs des facteurs de croissance. Cette tendance est vraie pour l'ensemble des hydrocarbures considérés.

Les catalyseurs après test sont caractérisés ensuite par oxydation en température programmée (TPO) afin de voir la quantité de carbone déposé lors du test. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.21. Nous constatons qu'il n'y a pas de dépôt de carbone sur le catalyseur à base de SiC indiquant que les réactions conduisant à la formation du carbone solide sont soit très lentes soit inexistantes sur ce type de catalyseur. Le pic de TPO observé à 300°C est attribué à l'oxydation des hydrocarbures lourds adsorbés soit dans les pores soit à la surface du catalyseur à base de SiC. **Par contre, sur le catalyseur à base d'alumine la quantité de carbone déposée est d'environ 6% en poids par rapport au poids du catalyseur.** Sur l'alumine nous observons plusieurs pics de TPO qui ont été attribués à la combustion de diverses espèces carbonées se trouvant à la surface du catalyseur. Le pic situé vers 200°C et l'épaule vers 300°C peuvent être attribués à la combustion des fractions d'hydrocarbures adsorbés similaires aux résultats observés sur SiC. Le pic important situé vers 400°C peut être attribué à la combustion des espèces de carbone plus fortement déshydrogénées qui peuvent être un précurseur du coke. Le carbone observé sur le catalyseur à base d'alumine est supposé formé à partir de la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) ou par aromatisation des fragments hydrocarbonés avec une formation de produits carbonés qui se déposent sur la surface du catalyseur [Dry-1981] [Dry-1990].

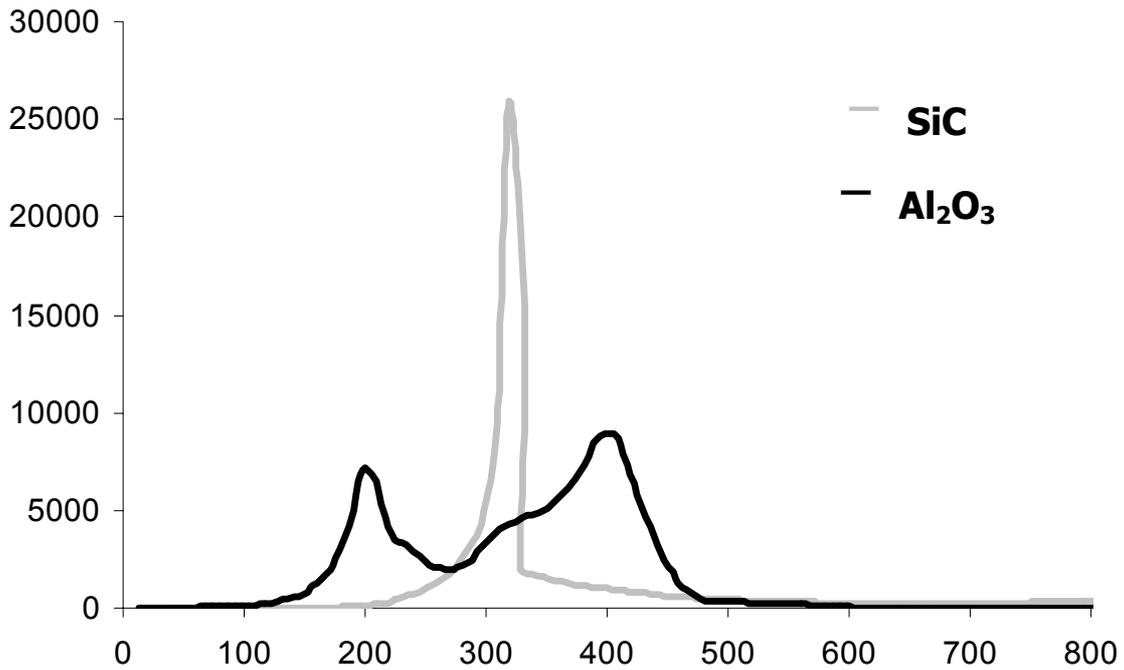
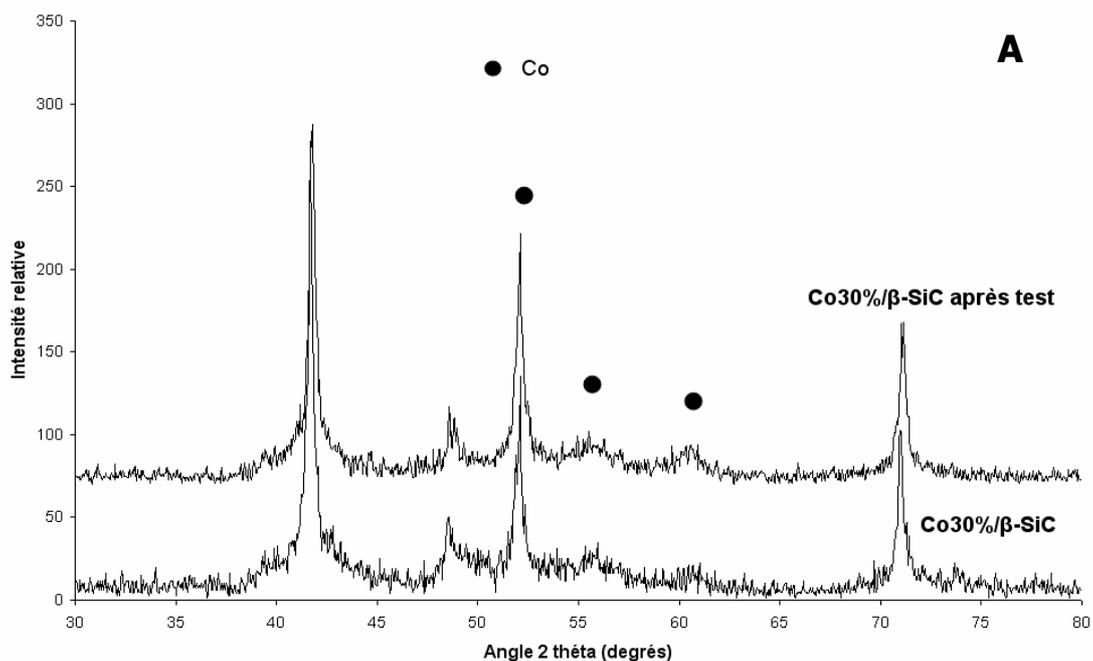


Figure 4.21. Spectres d'OTP des catalyseurs Co/SiC et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ après test de FT à 210°C . Il est à noter que le carbone est présent sur le catalyseur à base d'alumine sous différentes formes alors que sur SiC la nature du carbone semble être plus homogène.

La nature des phases actives avant et après test est caractérisée par diffraction des rayons X pour le catalyseur à base de SiC et à base d'alumine et les diagrammes sont présentés sur la Figure 4.22.



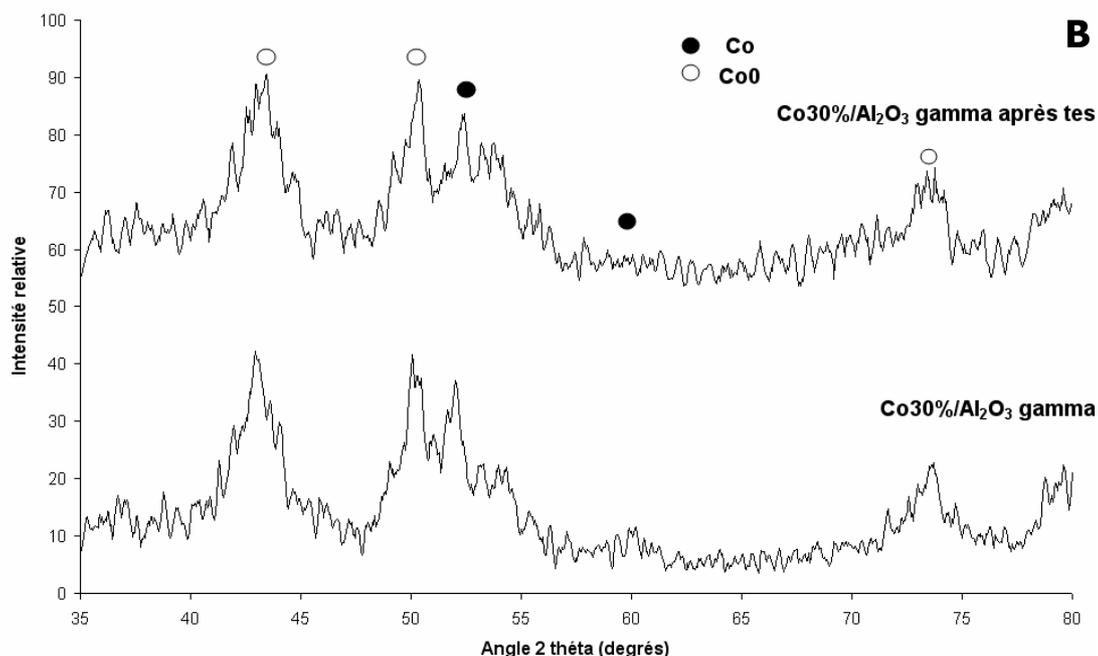


Figure 4.22. Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs Co/SiC (A) et Co/Al₂O₃ (B) avant et après test de FT à 210°C.

Nous remarquons que le catalyseur Co-30%/β-SiC après test n'a pas été modifié, alors que sur le diffractogramme du catalyseur Co-30%/γ-Al₂O₃ après test, nous observons que l'intensité des raies d'oxyde de cobalt est augmentée par rapport à celle du cobalt. Ceci peut être expliqué par l'oxydation de cobalt par l'eau formée durant le test à cause d'emballement de la température qui est plus important dans le cas de l'alumine.

La formation des points chauds avancée précédemment est de nouveau indirectement confirmée sur les catalyseurs à base d'alumine lors l'étude de l'influence de la pression de travail. **En effet, sur le catalyseur à base d'alumine une augmentation de la pression de travail (en gardant le même débit) entraîne une chute significative dans la formation de la fraction C₄₊ avec une augmentation de CH₄ dans les produits de réaction** (Figure 4.23). Ce comportement est complètement différent de celui déjà observé sur le catalyseur supporté sur du β-SiC où une augmentation de la pression totale entraîne toujours une amélioration dans la formation des hydrocarbures liquides. Il semblerait que sur un support isolant la densité des réactifs par unité de volume augmente d'une manière sensible lorsque la pression du travail augmente et de ce fait, un plus fort dégagement de chaleur a eu lieu sur le catalyseur générant ainsi des points chauds qui modifient la sélectivité des produits de réaction. Lorsque la pression totale diminue (**en gardant le même débit**) la quantité de chaleur formée par unité de temps est moindre

sur un catalyseur à base d'alumine, ou tout autre support isolant, permettant ainsi l'obtention d'une meilleure sélectivité vers les produits C_{4+} et une diminution de la quantité de CH_4 formée. Apparemment, les phénomènes d'emballement thermique ont pris le pas sur la cinétique de réaction dans le cas d'un support isolant lorsque la conversion du CO est élevée.

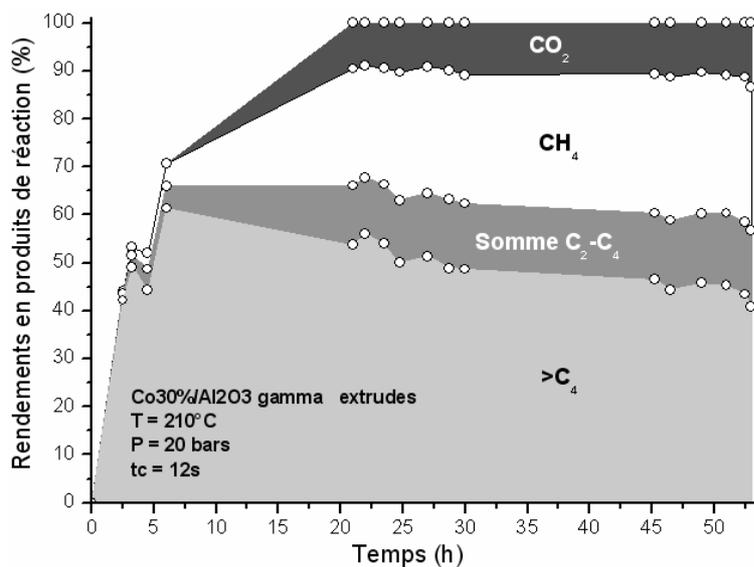
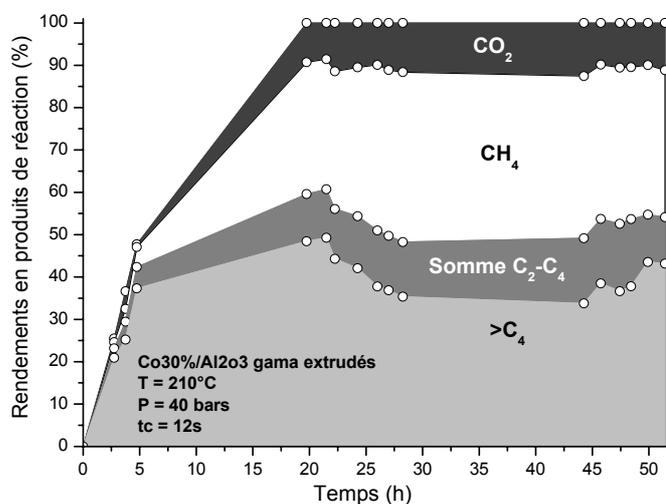


Figure 4.23.

Produits de réaction obtenus sur un catalyseur Co-30%/Al₂O₃ sous une pression totale de 20 et 40 bars.



La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur à 20 et 40 bars sont présentées dans le Tableau 4.6. Nous observons qu'à 20 bars, la productivité en fraction liquide du catalyseur est plus importante qu'à 40 bars.

	20 bars	40 bars
STY [h^{-1}]	0,40	0,41
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,20	0,14

Tableau 4.6. Performance catalytique pour le catalyseur $Co-30\%/Al_2O_3$ sous forme d'extrudés testé à la pression totale de 20 et 40 bars.

Ceci est également confirmé par les valeurs des facteurs α qui sont inversés par rapport à ce que l'on attendait (Figure 4.24). En effet, les valeurs de α sont inversées en fonction de la pression, i.e. 0,73 au lieu de 0,55, dans la zone des hydrocarbures lourds. Apparemment, sous forte pression de travail et avec une conversion élevée en CO la chaleur dégagée a entraîné la formation des points chauds qui ont, à leur tour, modifié d'une manière significative la distribution des produits de réaction sur le catalyseur à base d'alumine.

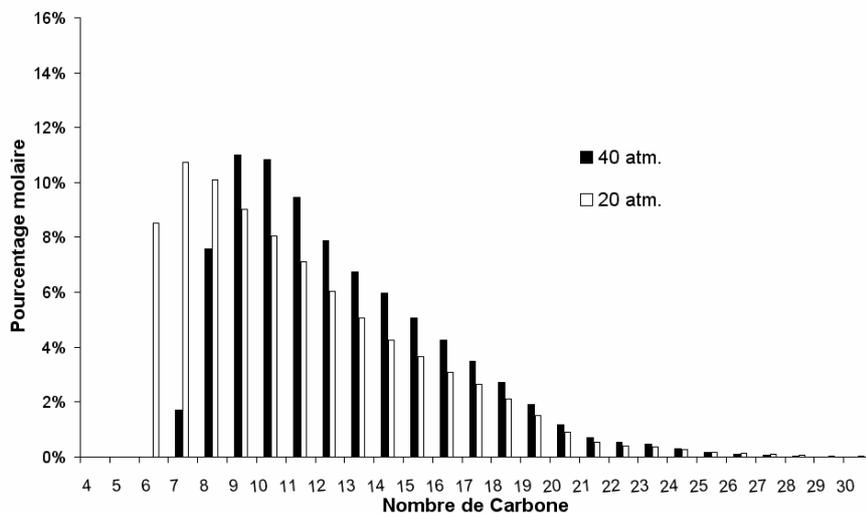
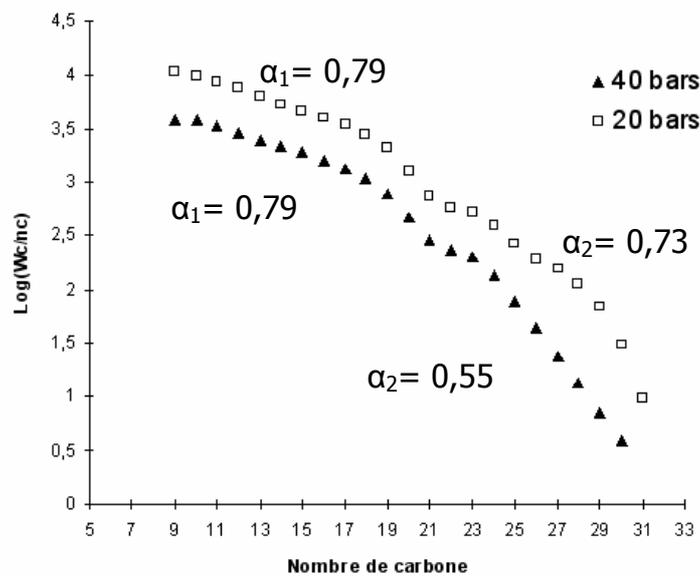


Figure 4.24. Evolution des facteurs α sur un catalyseur à base d'alumine en fonction de la pression de travail (A) et la distribution des produits liquides (B). Il est à noter que sur un support alumine l'influence de la pression totale est inversée par rapport aux catalyseurs supportés sur du β -SiC à cause de l'emballement thermique induisant ainsi une formation important de points chauds sur la surface du catalyseur qui ont contribué à modifier le processus de croissance de chaînes, i.e. $\alpha_{40bar} < \alpha_{20bar}$.

Les images de microscopie électronique à balayage du catalyseur Co-30%/Al₂O₃ sont présentées sur la Figure 4.25. Comme nous pouvons le constater l'emballement thermique qui a eu lieu sur le catalyseur à base d'alumine a entraîné une forte coalescence des particules de cobalt sur le catalyseur. **Les particules de cobalt ont perdu leur aspect pyramidal pour celui des particules de morphologie plus arrondie indiquant que lors de la réaction il y a frittage important des particules de la phase active.**

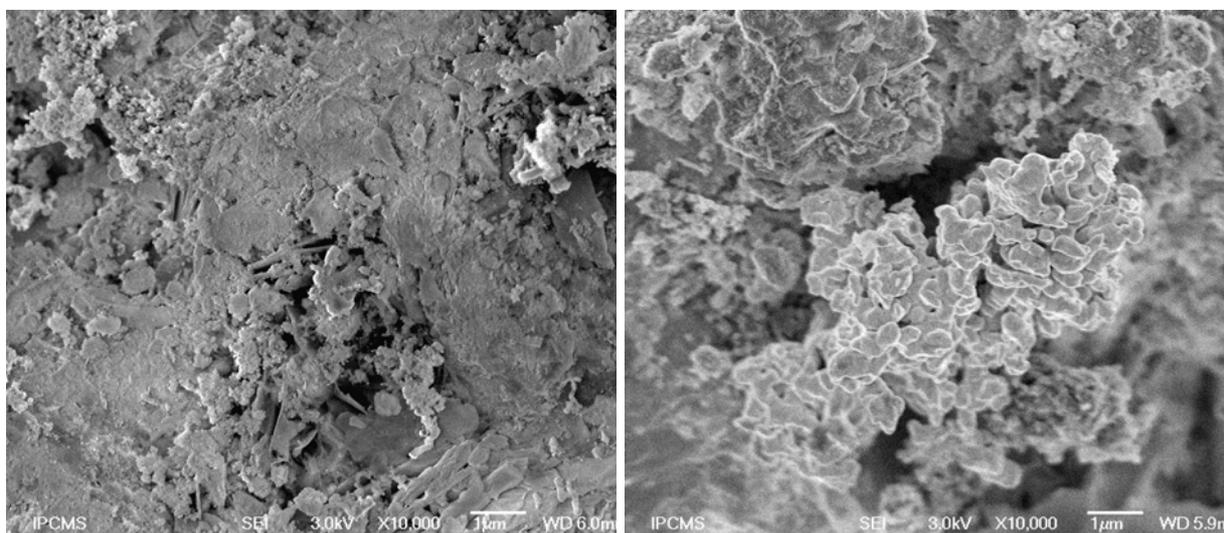
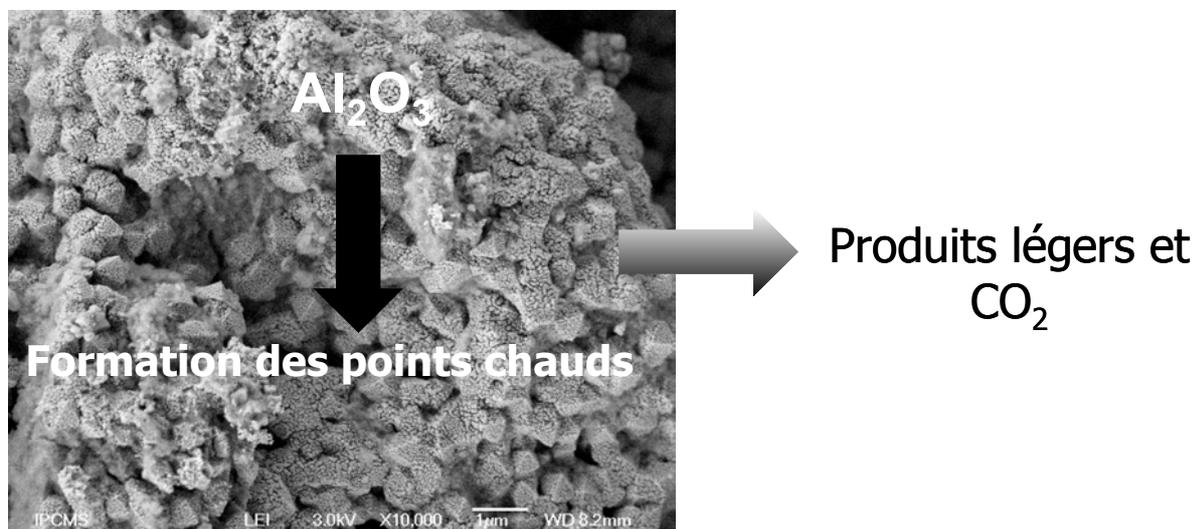


Figure 4.25. Images de MEB du catalyseur Co-30%/Al₂O₃ après test de Fischer-Tropsch à 210°C. Les particules de cobalt ont adopté un aspect fondu comparé à celui du catalyseur de départ probablement à cause des problèmes d'emballement de la température de surface durant le test.

Sur le catalyseur supporté sur alumine il est important de préciser que l'élévation de la température de réaction enregistrée est probablement plus faible que celle ayant lieu réellement sur la surface du catalyseur à cause des problèmes de transfert de chaleur entre la surface du catalyseur et le thermocouple, i.e. points chauds locaux. Il est à noter également que sur un catalyseur à base d'alumine nous ne détectons pas de présence d'hydrocarbures solides sur la surface du catalyseur après test de FT comme c'est le cas pour les catalyseurs à base de β -SiC (voir ci-dessous). L'absence des dépôts d'hydrocarbures solides sur la surface du catalyseur à base d'alumine est attribuée à un emballement de la température de surface du catalyseur lors de la réaction empêchant ainsi le dépôt des

hydrocarbures lourds comme c'est le cas sur des catalyseurs à base de cobalt supportés sur β -SiC. Il est à noter que Vieira et coll. ont déjà observé les phénomènes de frittage similaires sur un catalyseur à base d'iridium supporté sur alumine lors des tests de décomposition catalytique de l'hydrazine [Vie-2005a] [Vie-2005b]. La réaction étant réalisée à une température plus élevée, i.e. 800°C, par rapport à celle rencontrée lors d'un test de FT, i.e. autour de 210°C. Néanmoins, il est à rappeler que la réaction de FT est réalisée sous une pression totale de 40 atmosphères d'où une forte densité de réactifs par unité de volume de gaz passant sur le catalyseur et de ce fait, un emballement important de la température de surface pourrait avoir lieu avec comme conséquence un frittage important de la phase active.

Conclusion : Nous avons remarqué que les supports isolant comme alumine, ne peuvent pas évacuer la chaleur dégagée lors de la transformation du mélange CO/H₂ en hydrocarbures. Ceci a pour conséquence directe la formation des points chauds locaux sur la surface du catalyseur qui sont à l'origine de la faible sélectivité observée et au frittage de la phase active. A faible pression, cet emballement thermique diminue et le rendement des produits liquides augmente.



Sur le catalyseur à base de SiC la bonne conductivité thermique du support a permis probablement une inhibition des points chauds favorisant une bonne sélectivité vers les hydrocarbures liquides.

4.2.5 Influence de la régénération sur la stabilité d'un catalyseur Co-30%/SiC-grains

Cette étude concerne la stabilité du catalyseur à base du carbure de silicium lors des cycles de test et de redémarrage. Pour cela nous avons évalué l'activité en synthèse de FT d'un catalyseur Co-30%/SiC grains après un premier test suivi d'un balayage à la température de réaction sous flux d'azote pendant 14 h puis un refroidissement jusqu'à température ambiante avant de redémarrer le deuxième test dans les mêmes conditions que celui précédemment. Les résultats obtenus indiquent clairement qu'il y a une désactivation importante lors de la phase d'arrêt refroidissement du catalyseur (Figure 4.26).

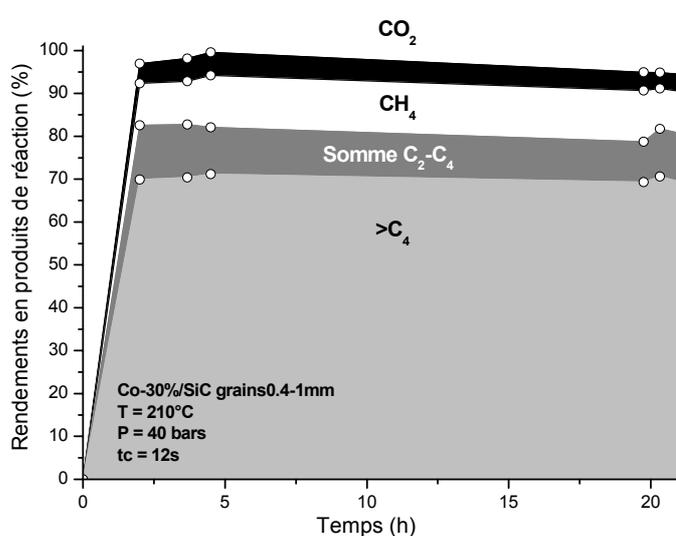
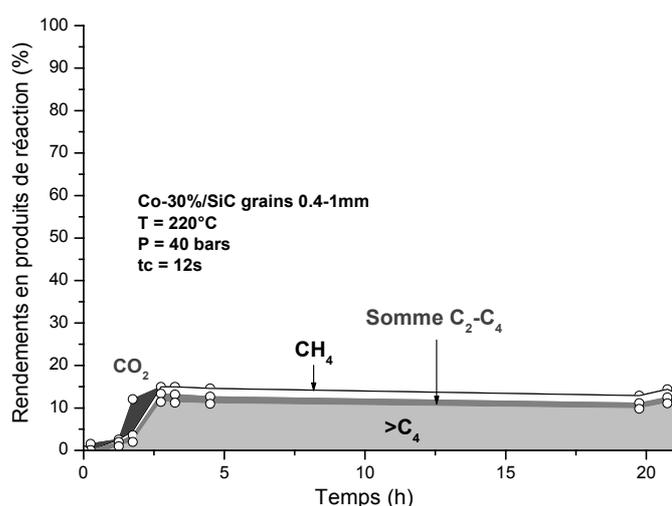


Figure 4.26.

Activité en synthèse de FT sur un catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains (0,4-1 mm) en fonction des cycles de test-arrêt-redémarrage.



La sélectivité des hydrocarbures dans la fraction organique liquide reste cependant similaire indiquant que la désactivation observée ne concerne à priori que l'activité, i.e. densité ou l'accessibilité des sites actifs, et non la nature même de la phase active.

	Catalyseur frais	redémarrage
STY [h^{-1}]	0,70	0,06
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,50	0,05

Tableau 4.7. Performance catalytique pour le catalyseur Co-30%/ β -SiC sous forme de grains pour un catalyseur frais et après redémarrage.

Nous avons calculé la productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur le catalyseur Co30%/ β -SiC frais et après redémarrage (Tableau 4.7). Nous remarquons que la productivité du catalyseur frais est environ 12 fois plus grande par rapport à celle obtenue après redémarrage.

Les valeurs du facteur de croissance α calculées sur le catalyseur, avant et après redémarrage à 220°C et sous une pression totale de 40 bars, sont pratiquement identiques confirmant que la désactivation observée n'est pas due à une modification de la nature de la phase active mais plutôt à une perte de sites actifs sur le catalyseur.

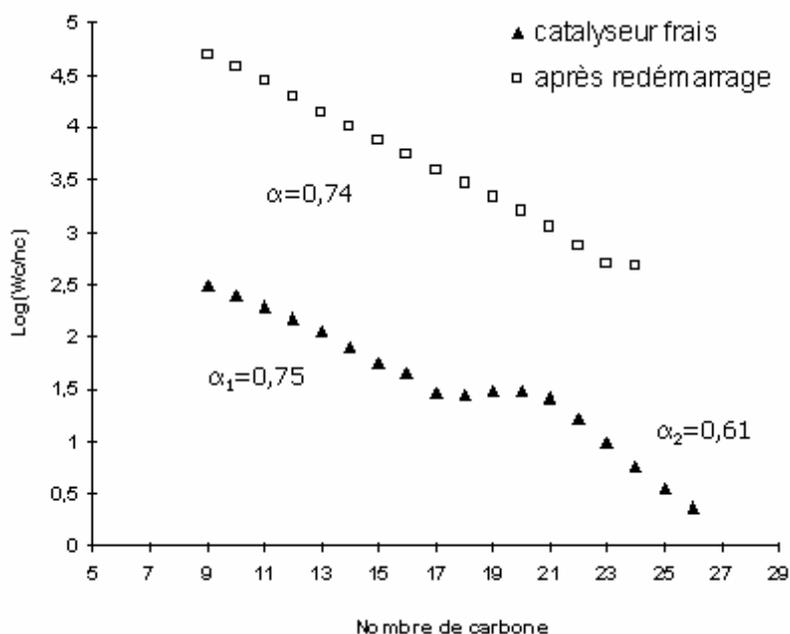


Figure 4.27. Evolution des facteurs α sur un catalyseur Co-30%/SiC-grains avant et après re-démarrage à 220°C et sous une pression totale de 40 bars. Il est à noter que lorsque la réaction est réalisée à une température élevée, i.e. 220°C, comme dans ce cas la formation des hydrocarbures liquides peut être directement décrit par un seul facteur de croissance.

Afin de mieux comprendre le phénomène, nous avons effectué une analyse de la morphologie du catalyseur après le premier test par microscopie électronique à balayage. Les images présentées sur la Figure 4.28 du catalyseur après test suivi d'une période de balayage sous flux d'azote à la température de réaction montrent qu'une grande partie de la

surface du catalyseur est recouverte par des cires diminuant ainsi fortement l'accès des réactifs aux sites actifs et permet d'expliquer la cause de la désactivation observée lors du redémarrage du test. En effet, le bouchage partiel des sites actifs ne permet pas à la réaction d'atteindre une conversion totale et de ce fait, la température de surface du catalyseur reste faible et les cires déposées ne pourraient pas être fondues d'où la faible activité observée.

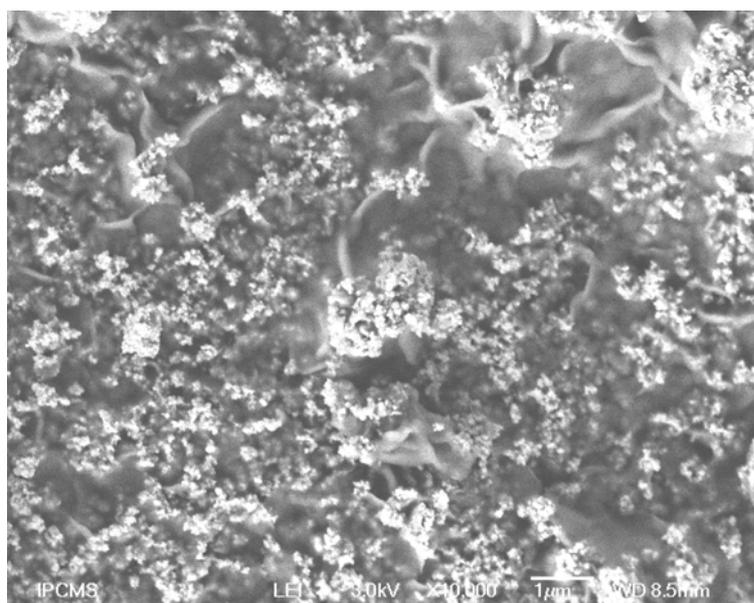
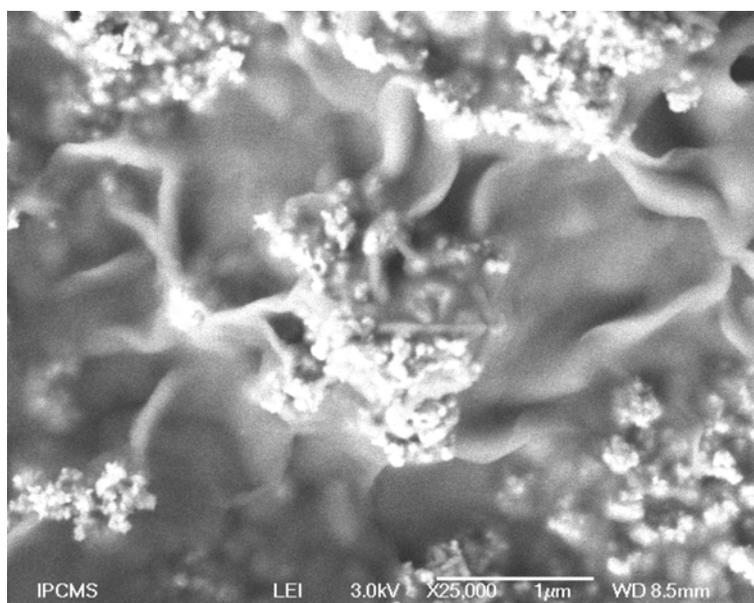


Figure 4.28.

Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains (0,4-1 mm) après un test de FT suivie d'une période sous balayage d'azote à 210°C pendant 14 h. L'analyse montre clairement la présence d'une quantité importante de cires solides sur la surface du catalyseur après test encapsulant en partie les sites actifs. Ceci permet d'expliquer la forte désactivation observée lors du redémarrage du test car le nombre de sites actifs a été fortement diminué.



La microstructure du catalyseur avant et après test de FT est également observée par microscopie électronique à transmission (Figure 4.29). L'image de coupe montre clairement qu'il y a encapsulation des particules de cobalt par des hydrocarbures solides après test de FT. L'épaisseur de la couche d'hydrocarbures est d'environ 25 nm. Une analyse statistique

par MET a montré que pratiquement la totalité des particules de cobalt est encapsulée par cette couche amorphe de cires. Nous avons exclu l'existence d'une couche d'oxyde de cobalt inactive dans l'échantillon à cause de l'absence totale des raies de diffraction des rayons X correspondantes à cette phase.

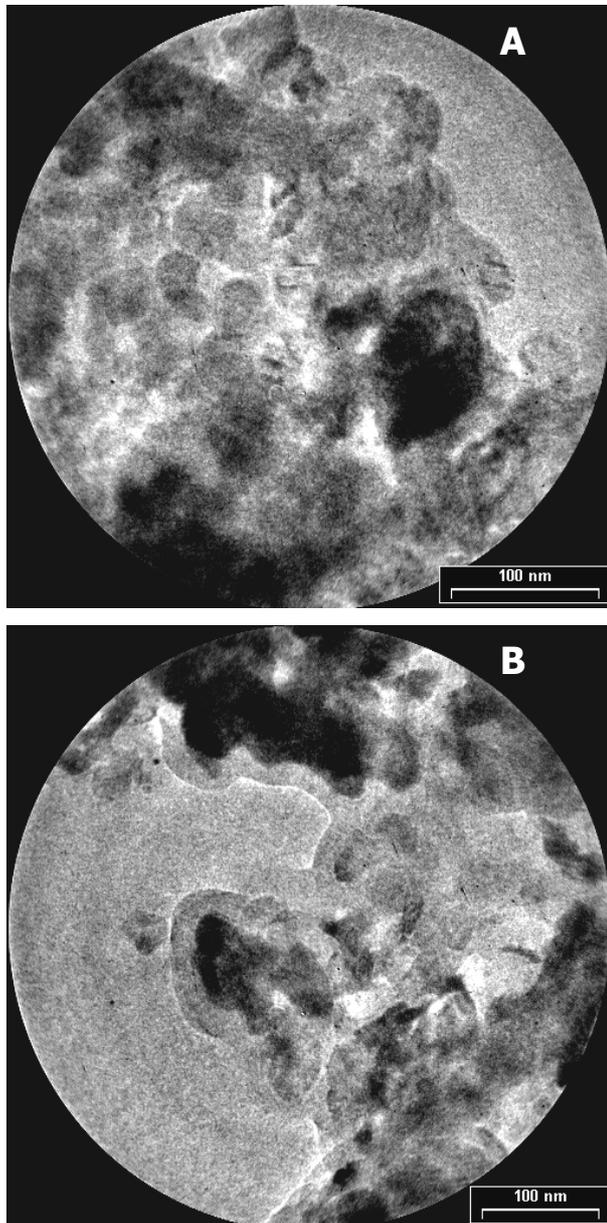


Figure 4.29.

Images de microscopie électronique à transmission du catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains (0,4-1 mm) frais (A) et après test de FT suivie d'une période de balayage sous flux d'azote à la température de réaction pendant 14 h (B).

Les résultats observés pourraient être expliqués de la manière suivante : lors de la réaction la température réelle de surface du catalyseur est plus élevée que la température affichée par le thermocouple, permettant une meilleure fluidisation des hydrocarbures lourds formés et leurs évacuation au fur et à mesure de leur formation hors du lit catalytique, évitant une désactivation en fonction du temps de réaction. Lorsque la réaction est arrêtée et que le flux de CO:H_2 est remplacé par un flux d'azote, il n'y a plus de réaction

exothermique, la température réelle de surface du catalyseur chute fortement. Ce qui entraîne une condensation des hydrocarbures lourds qui n'ont pas encore été évacués de la surface du catalyseur d'où la désactivation importante observée lors du re-démarrage du test due au bouchage important des sites actifs. Un schéma récapitulatif des phénomènes ayant lieu lors des phases de test et d'arrêt du catalyseur est présenté sur la Figure 4.30.

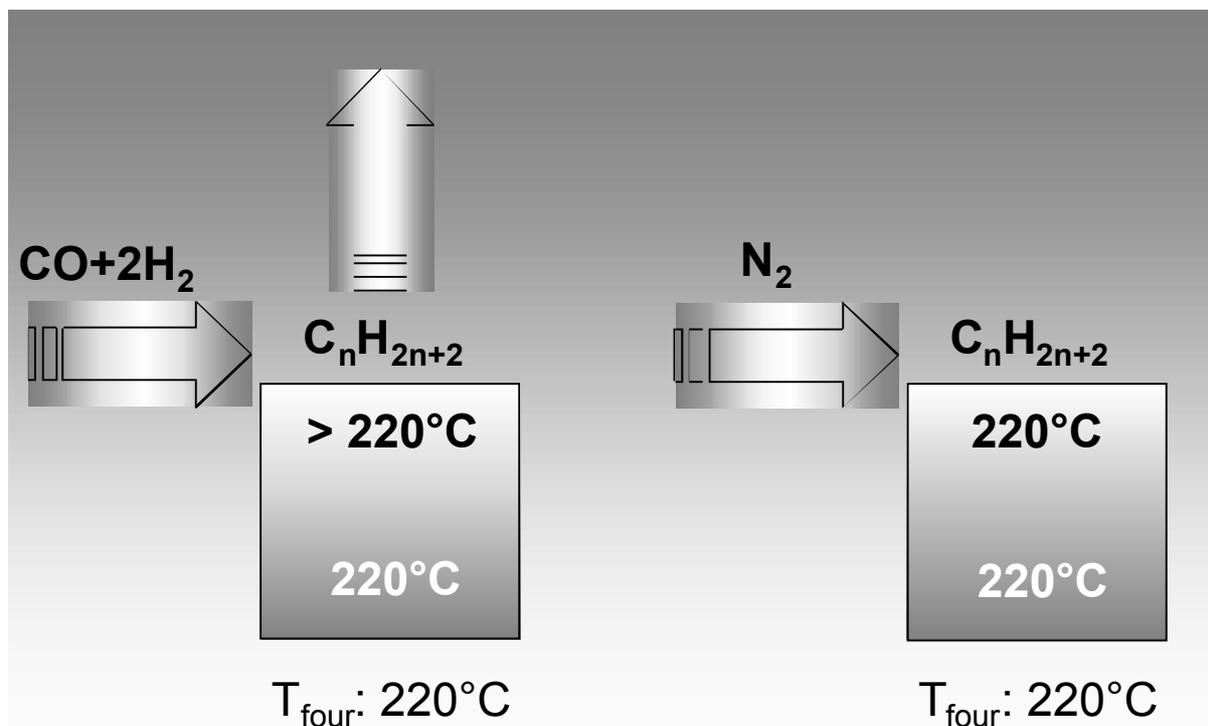


Figure 4.30. Schéma récapitulatif expliquant la condensation des hydrocarbures lourds sur la surface du catalyseur après test de FT lors de la phase d'arrêt du test avec balayage sous flux d'azote à la température de réaction.

Ce résultat confirme l'importance de la capacité du catalyseur à évacuer la chaleur formée durant le test de FT. Il semblerait que même sur un support conducteur comme le SiC ne permet pas d'une évacuation totale de la chaleur formée pour permettre un maximum de transformation du CO : H_2 en hydrocarbures liquides.

Le catalyseur encapsulé par les cires est régénéré de la manière suivante : (i) un traitement thermique sous hélium à 400°C pendant 2 h afin d'éliminer les hydrocarbures solides du catalyseur, (ii) une calcination sous air à 350°C pendant 2 h afin d'éliminer les cires sur la surface du catalyseur, (ii) une réduction sous flux d'hydrogène à 400°C pendant 2 h afin de re-réduire la phase oxyde de cobalt en son homologue métallique. Il est à noter que la morphologie du catalyseur régénéré est fortement modifiée comme le montrent les images de microscopie électronique présentées sur la Figure 4.31. En effet, les particules de

cobalt sous forme de petits grains dispersés d'une manière homogène sur la surface du catalyseur ont été transformées en deux populations avec des morphologies légèrement différentes : (1) une phase constituée par des petites particules mais avec un plus fort degré d'agglomération (Figure 4.31A) et (2) une phase nettement plus compacte constituée par des particules de cobalt de forme nodulaire et de taille plus importante que celle de la phase précédente, i.e. 1 μm (Figure 4.31B). **L'image en insert de la Figure 4.31B montre que les nodules de cobalt sont en fait constitués par un réseau dense et homogène de grains de cobalt de taille d'environ 100 nm.**

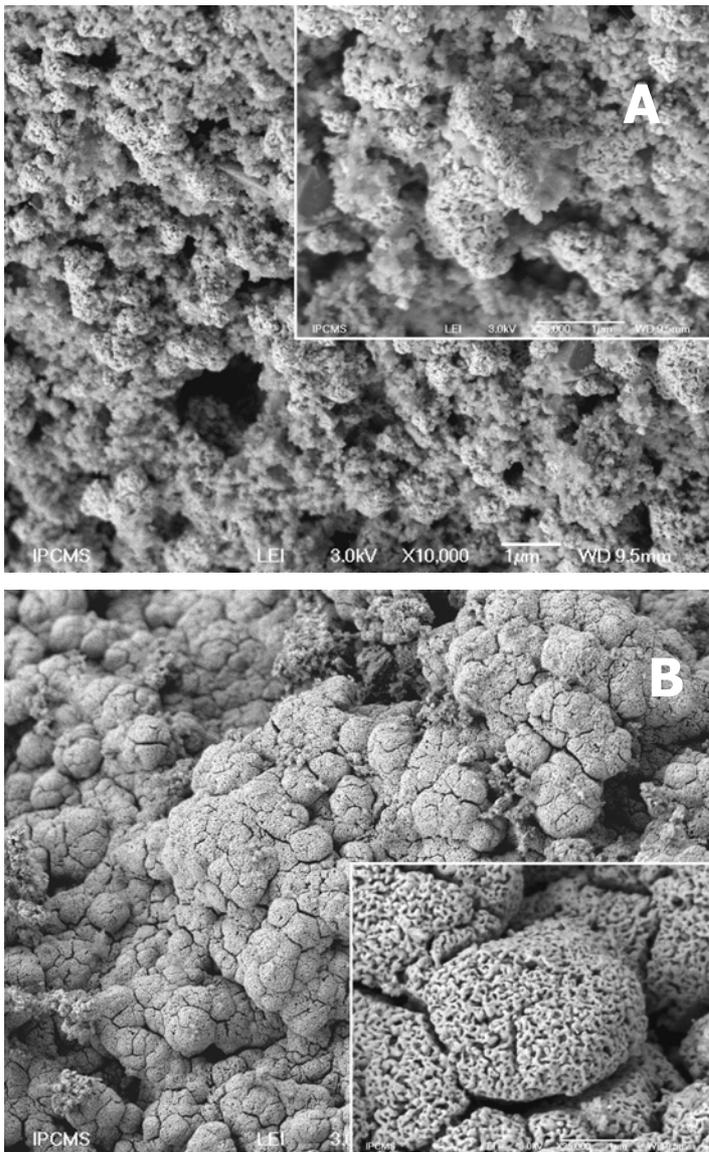


Figure 4.31.

Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains (0,4-1 mm) après régénération oxydo-réductrice à 400°C. Les cires ont été éliminées. Nous constatons également qu'il y a une modification importante au niveau de la morphologie et la taille des particules de cobalt sur le catalyseur régénéré.

La transformation observée pourrait être expliquée par le fait que toute la cire déposée n'a pas été éliminée du catalyseur et lors d'une régénération oxydante la combustion des restes de cires provoque une élévation importante de la température autour

des grains de cobalt induisant ainsi un frittage local donnant naissance à ces formes nodulaires observées. Schanke et coll. [Sch-1995] ont déjà reporté que la taille moyenne des particules sur un catalyseur frais est toujours plus petite que celle d'un catalyseur ayant subi des cycles de réduction, oxydation et réduction. Il a été également reporté par d'autres auteurs que les cycles de réduction, oxydation contrôlée et re-réduction ont un effet bénéfique sur la dispersion du cobalt (US Patent No. 4 729 981 (**1988**), US Patent No. 4 605 676 (**1986**)). Il semblerait que le traitement utilisé dans ce travail a permis de mûrir la phase active formant ainsi une nouvelle phase active avec une taille de particules et une dispersion adéquate pour réaliser la réaction de FT dans de bonnes conditions comme nous allons voir plus loin.

Après régénération les observations par MET confirme également l'élimination d'une grande partie de la cire formée malgré que sur quelques zones isolées nous observons encore une faible couche de cire recouvrant les particules de cobalt (Figure 4.32).

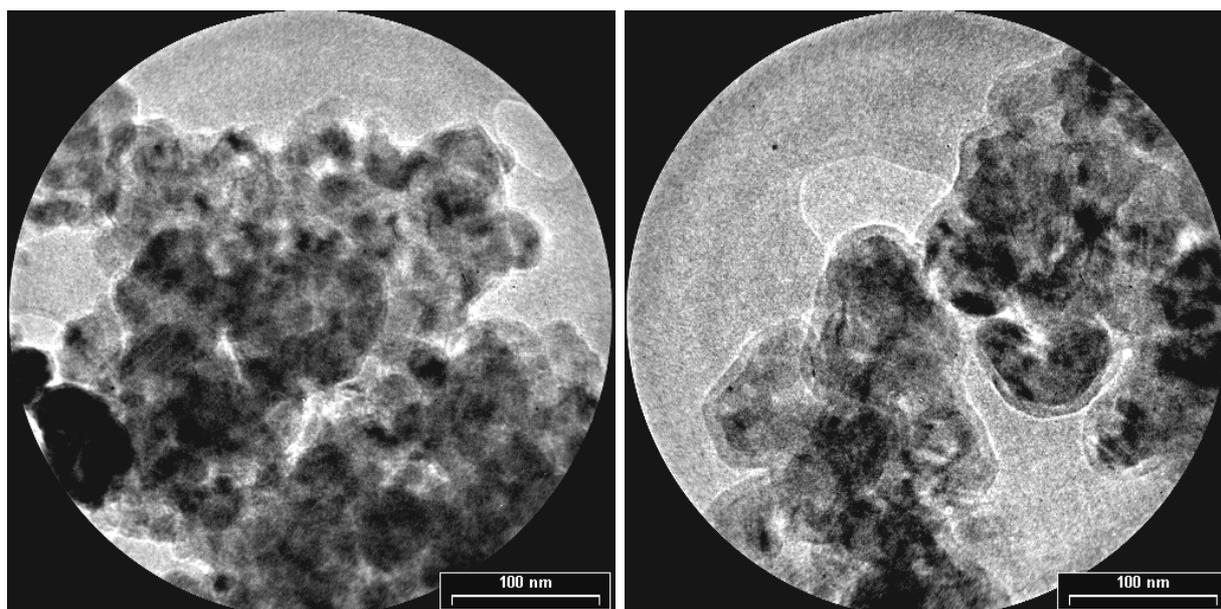


Figure 4.32. Images de MET d'un catalyseur Co-30%/SiC-grains après une régénération oxydo-réductrice à 400°C.

Le catalyseur après régénération est testé ensuite en synthèse de FT sous les conditions réactionnelles identiques que celles du premier test. Nous constatons que l'activité en FT du catalyseur régénéré est totalement récupérée (Figure 4.33) indiquant que **la désactivation observée précédemment est bien due à une encapsulation des sites actifs et non à une modification profonde la phase active elle-même et que cette désactivation est totalement réversible**. Il est à noter également que la sélectivité en

produits C_{4+} a légèrement augmenté en fonction des cycles de régénération et de test passant de 70% à environ 80%. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que sur le catalyseur régénéré les sites de cobalt sont plus proches les uns des autres favorisant aussi les réactions de ré-adsorption des α -oléfines qui à leur tour initié les réactions de propagation des chaînes. Ce phénomène a déjà été observé par Iglesia et coll. [Igl-1995] lors des tests de FT sur des catalyseurs à base de cobalt supportés sur de la silice imprégnée par la méthode egg-shell où la proximité des sites actifs favorise une formation plus importante d'hydrocarbures liquides.

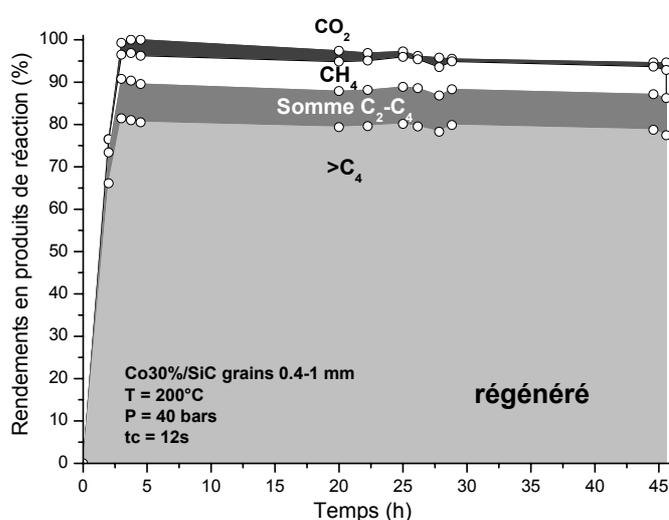


Figure 4.33.

Activité en synthèse de FT d'un catalyseur Co-30%/SiC grains après régénération oxydo-réductrice à 400°C. Le catalyseur régénéré reste stable lors du re-démarrage indiquant que la modification de la morphologie de la phase active a une influence non négligeable sur la stabilité du catalyseur.

	Catalyseur frais	Catalyseur régénéré
STY [h^{-1}]	0,70	0,72
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,50	0,60

Tableau 4.8. Performance catalytique pour le catalyseur Co-30%/ β -SiC sous forme de grains pour un catalyseur frais et régénéré.

Le Tableau 4.8 montre la productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ces deux catalyseurs. Nous remarquons que la productivité en fraction liquide pour le catalyseur Co30% après la régénération est plus élevée que celle de catalyseur frais. Ceci montre l'influence positive de la régénération sur la sélectivité du catalyseur améliorant la formation des produits liquides.

Nous avons également comparé les valeurs α obtenues sur les catalyseurs frais et régénéré par un traitement oxydo-réducteur (Figure 4.34) afin de confirmer l'hypothèse d'une plus grande probabilité de croissance de chaîne sur les catalyseurs régénérés. Comme

nous pouvons le constater les facteurs de croissance sur le catalyseur régénéré ont été totalement modifiés **passant d'un modèle utilisant deux facteurs de croissance à un nouveau modèle n'ayant plus qu'un seul facteur de croissance**. Il semblerait, d'après les résultats observés, qu'un traitement oxydo-réducteur d'un catalyseur frais après test de FT a entraîné une modification significative dans la capacité du catalyseur à former des hydrocarbures lourds comme en témoigne la forte augmentation du facteur de croissance présenté ci-dessus. Les résultats observés semblent indiquer que sur un catalyseur régénéré l'accessibilité des réactifs aux sites actifs se fait d'une manière plus homogène sans qu'il n'y ait un appauvrissement ou déséquilibre entre les réactifs favorisant la formation des produits légers. Il semblerait d'après la littérature que ce déséquilibre entre les concentrations des réactifs sur le site actif conduise à l'obtention de plusieurs facteurs de croissance. Le rapport de oléfines/paraffines plus faible pour le catalyseur régénéré par rapport au catalyseur frais (0,05 au lieu de 0,13) montre que la réadsorption des α -oléfines pour le catalyseur régénéré est plus importante ce qui favorise la formation des hydrocarbures plus lourds.

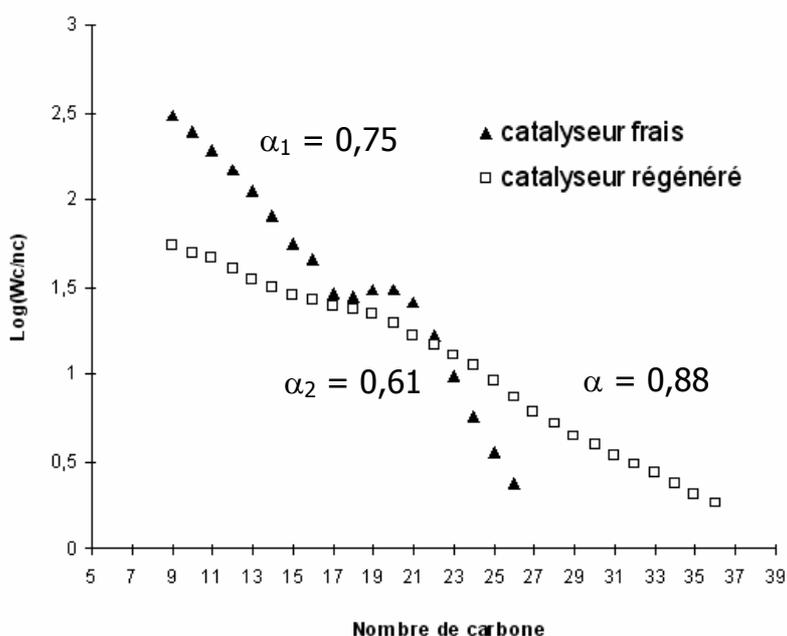


Figure 4.34. Evolution des facteurs α sur un catalyseur Co-30%/SiC-grains après test et après régénération oxydo-réductrice. Les conditions réactionnelles sont identiques entre les deux tests permettant ainsi de bien prendre en compte la forte modification des facteurs de croissance avant et après régénération.

Le catalyseur régénéré est re-testé ensuite dans les mêmes conditions afin de voir si la forte désactivation observée après le premier arrêt du test se reproduit à nouveau. Les résultats obtenus indiquent clairement que sur un catalyseur régénéré la désactivation par

encapsulation des sites actifs par les hydrocarbures solides n'a pas eu lieu après arrêt du test et lors du re-démarrage du test (Figure 4.35).

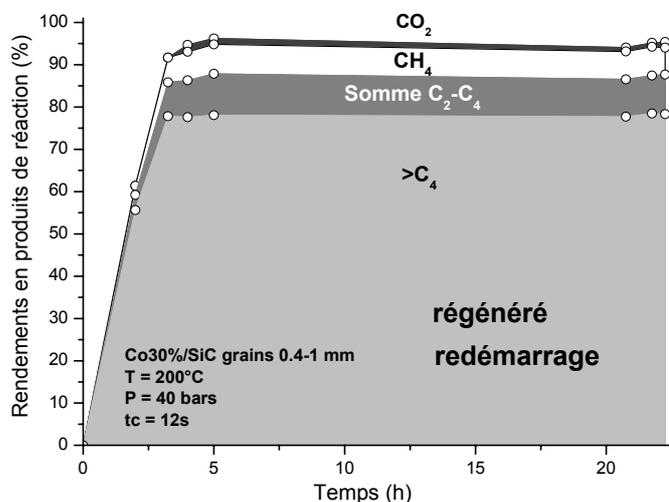


Figure 4.35.

Activité en synthèse de FT d'un catalyseur Co-30%/SiC grains après régénération oxydo-réductrice à 400°C. Le catalyseur régénéré reste stable lors du re-démarrage indiquant que la modification de la morphologie de la phase active a une influence non négligeable sur la stabilité du catalyseur. Il est à noter également que la régénération a permis un gain non négligeable dans la sélectivité des produits C₄₊.

La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur sont 0,72 et 0,58 h⁻¹. Nous observons que la performance du catalyseur n'a pas changé après le redémarrage (en comparant avec les valeurs de Tableau 4.8). Ceci n'est pas le cas pour un catalyseur frais après le redémarrage.

Nous reportons sur la Figure 4.36 l'évolution du facteur de croissance entre le catalyseur régénéré et le même après un test de FT puis un re-démarrage dans les conditions réactionnelles similaires.

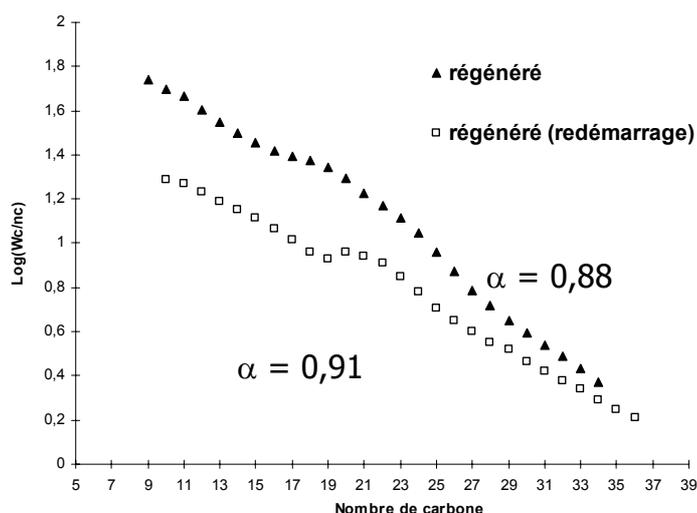
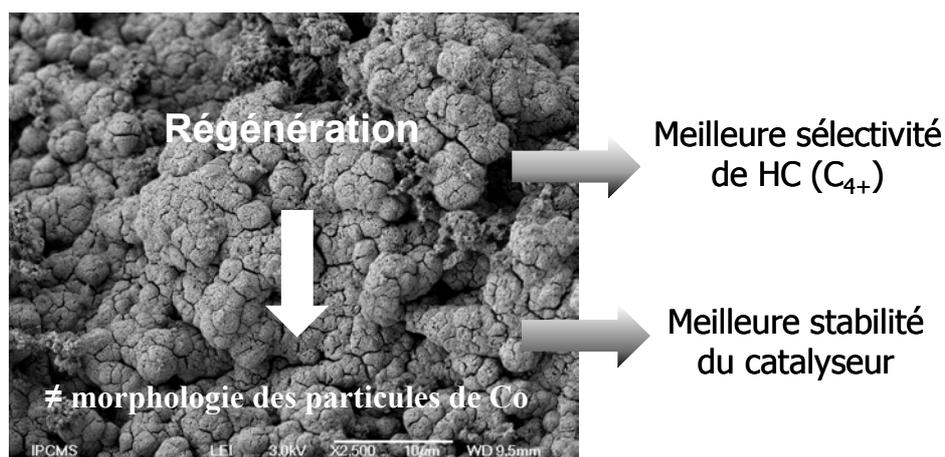


Figure 4.36. Evolution des facteurs α sur un catalyseur Co-30%/SiC-grains après régénération et après redémarrage sans exposition à l'air. Il est à noter que le facteur de croissance semble être légèrement amélioré en fonction des cycles de test passant ainsi d'une valeur de 0,88 à une valeur de 0,91.

Apparemment, la nature de la phase active est stabilisée et n'est plus modifiée entre les tests comme en témoignent les valeurs d'alpha pratiquement identiques obtenues sur le catalyseur durant les deux tests. **De nouveau, il est observé que sur le catalyseur régénéré la formation des hydrocarbures liquides peut être exprimée à l'aide d'un seul facteur de croissance et non de deux comme c'était le cas sur un catalyseur frais après réduction.**

Conclusion : Nous avons observé qu'après régénération l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur sont améliorées. Nous avons expliqué ce comportement par le changement de la morphologie des particules de cobalt après la régénération permettant une meilleure évacuation de la chaleur générée et une moindre tendance à retenir les hydrocarbures lourds. Ceci a permis la stabilisation de l'activité FT du catalyseur entre les tests.



4.2.6 Influence des traitements thermiques

Nous avons remarqué qu'après la régénération d'un catalyseur usé, l'activité et la sélectivité du catalyseur sont améliorées. Nous avons expliqué que cette amélioration de la performance du catalyseur vient de la modification de l'arrangement des particules de cobalt. L'objectif de cette partie est de faire les mêmes traitements réalisés sur un catalyseur après test mais cette fois sur un catalyseur frais (non utilisé). Nous voulons étudier le comportement du catalyseur et la modification de la morphologie des phases actives après ce traitement en comparant deux catalyseurs, le premier régénéré après test, le deuxième ayant subi le même traitement thermique mais sans test préalable.

Nous avons choisi le catalyseur Co-20%/β-SiC sous forme de grains. La Figure 4.37A montre le résultat obtenu sur un catalyseur frais. Le même catalyseur est traité de la

manière suivante : calcination-réduction puis re-calcination-re-réduction. Le catalyseur ainsi traité est testé ensuite en FT. L'activité de ce catalyseur est présentée sur la Figure 4.37B.

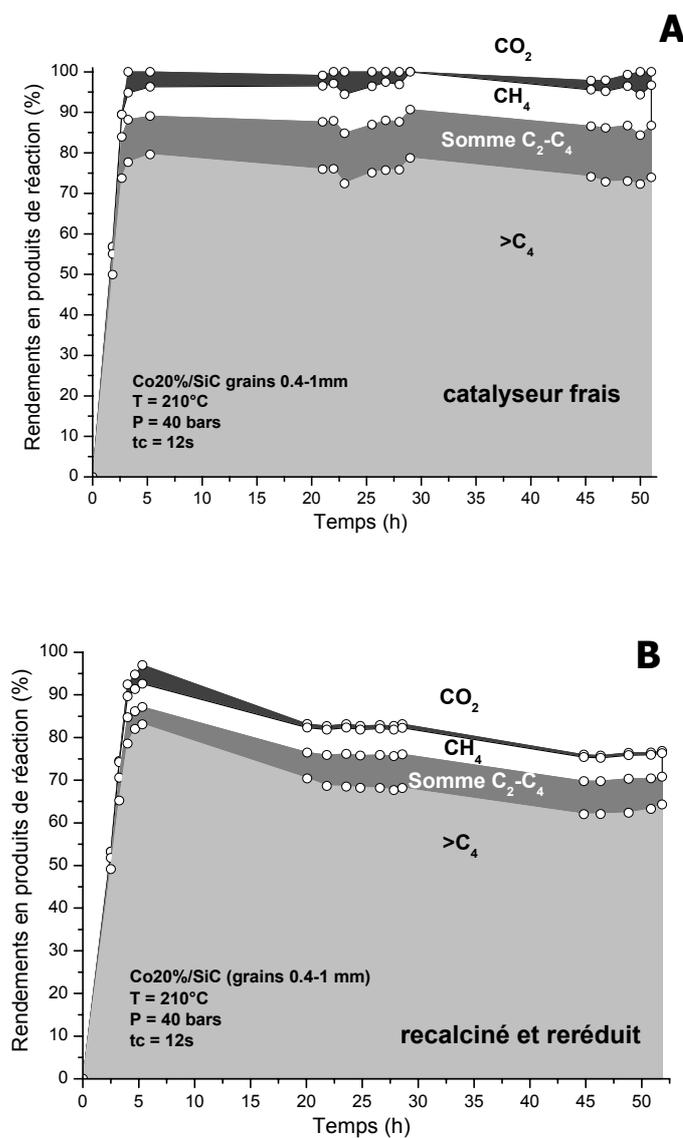


Figure 4.37.

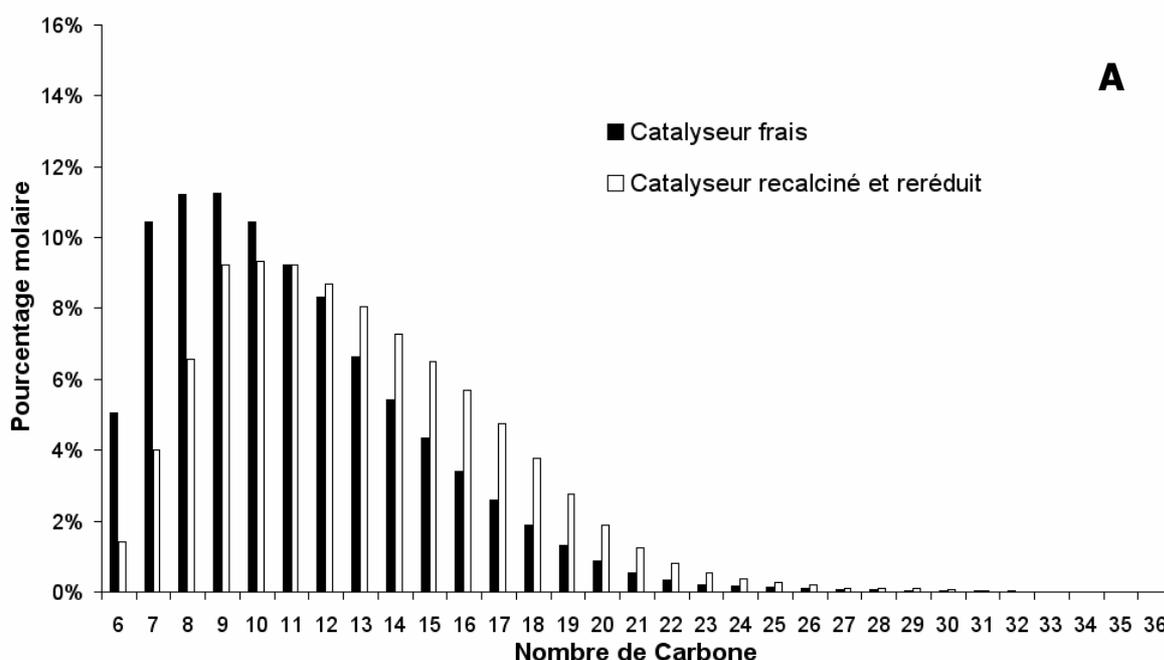
Influence du traitement thermique sur l'activité de catalyseur Co-20%/β-SiC sous forme de grains (0,4-1mm). Conditions réactionnelles : Température de réaction : 210°C, Pression totale : 40 bars, temps de contact : 12 secondes.

Nous pouvons observer que le catalyseur n'ayant pas subi deux traitements de calcination et de réduction, a une activité proche de 100%, alors que le catalyseur ayant subi le double traitement (re-calcination-re-réduction) semble moins performant et se désactive après quelque heures de test pour se stabiliser à une conversion de CO d'environ 80%. Il est à noter également que le catalyseur ayant subi les calcination-réduction successives est légèrement plus sélectif que son homologue ayant subi qu'une seule calcination et qu'une seule réduction.

	Catalyseur frais	Catalyseur recalciné-reréduit
STY [h^{-1}]	0,81	0,66
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,61	0,52

Tableau 4.9. Performance catalytique pour le catalyseur Co-20%/β-SiC sous forme de grains pour un catalyseur frais et après le traitement thermique.

La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ces deux catalyseurs sont présentées dans le Tableau 4.9. Comme nous observons, la performance du catalyseur après recalciné-reréduit est diminuée. Cette diminution de la productivité montre que la double calcination et réduction n'a pas d'effet favorable comme celui observé lors de la régénération après test. La Figure 4.38 illustre la distribution des produits liquides et les courbes d'alpha. L'analyse de la partie liquide, montre qu'après le traitement thermique la formation des hydrocarbures est plus favorable, comparé au catalyseur non utilisé. Pour un catalyseur dit frais, nous avons un seul alpha qui est égale à 0,74, alors que pour le catalyseur ayant subi le traitement thermique, nous obtenons deux valeurs d'alpha (0,73 et 0,92) dont la deuxième est plus importante que pour le catalyseur dit frais. Nous pouvons dire que le traitement thermique (recalcination-reréduction) comme la régénération peut augmenter la tendance du catalyseur à rallonger les chaînes hydrocarbonées mais l'activité du catalyseur n'est pas améliorée (même diminué) après le traitement thermique ce qui n'est pas le cas pour un catalyseur frais testé puis régénéré.



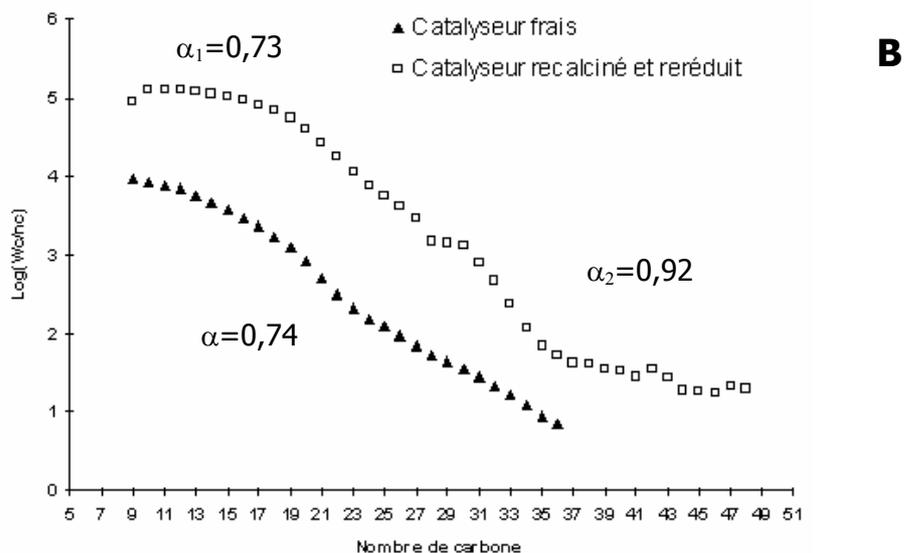


Figure 4.38. Influence des traitement thermique sur la distribution des hydrocarbures à l'intérieure de la fraction liquide (A) et les courbes d'alpha (B).

Les images de microscopie électronique à balayage sont effectuées pour étudier la morphologie du catalyseur après le traitement (Figure 4.39).

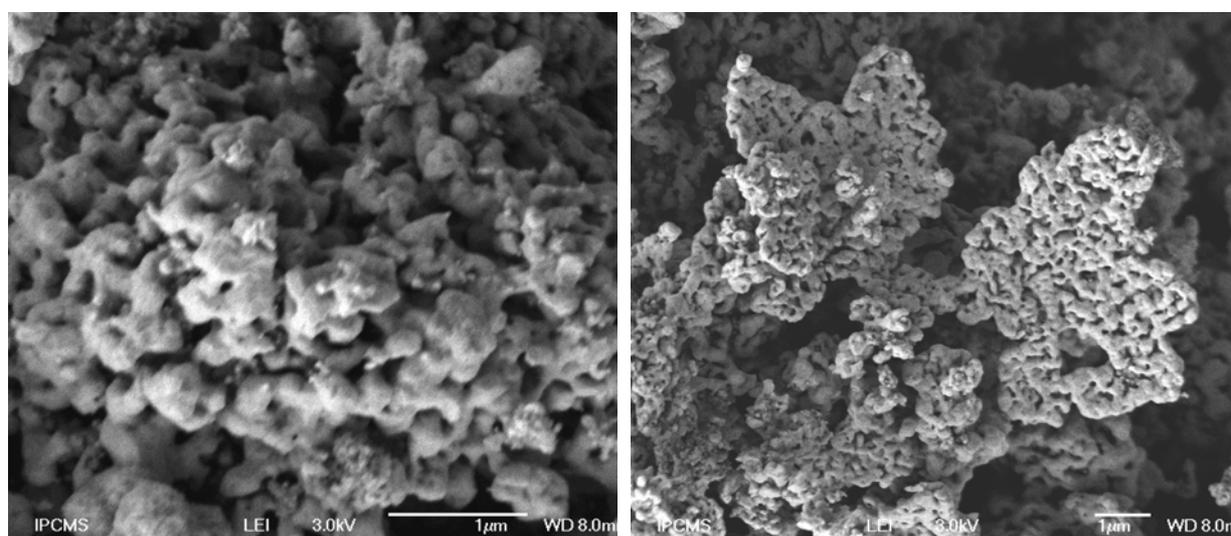


Figure 4.39. Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur Co-20%/β-SiC sous forme de grains (0,4-1mm) après le traitement thermique.

La Figure 4.39 montre que la morphologie des phases actives n'est pas identique à celle que nous avons obtenu pour un catalyseur frais après test puis régénération. Il semble que les particules de cobalt aient fusionnées pour donner naissance à des agrégats de plus grande taille. Les plus grandes particules favorisent la formation d'hydrocarbures lourds. Nous pouvons proposer l'hypothèse suivante : pour le cas du catalyseur régénéré, l'existence

des cires qui sont déposées sur la surface du catalyseur, induit un arrangement de la phase active lors de la régénération d'une manière différente de ce que nous avons obtenu après le traitement thermique répété.

Afin de voir si l'activité en FT du catalyseur recalciné-reréduit pourrait être améliorée, nous avons régénéré le catalyseur recalciné et reréduit après le test et le résultat obtenu est présenté sur la Figure 4.40.

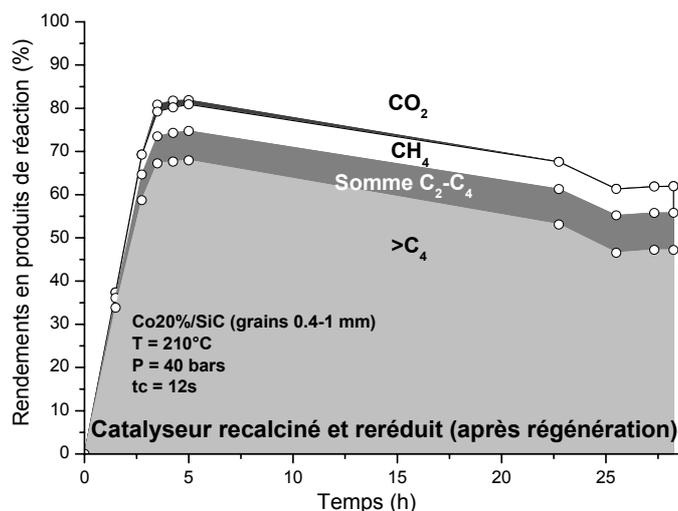


Figure 4.40. Influence de la régénération sur l'activité du catalyseur Co-20%/β-SiC recalciné et reréduit sous forme de grains (0,4-1mm).

Nous observons que l'activité du catalyseur régénéré a encore diminuée et nous n'arrivons pas au niveau de l'activité initiale. Le processus de traitement thermique successif semble modifier d'une manière irréversible la morphologie de la phase active et pour cette raison, même après la régénération, l'activité du catalyseur est faible. La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur ce catalyseur sont 0,44 et 0,34 h⁻¹. En comparant avec les valeurs de Tableau 4.9, nous remarquons que la performance du catalyseur est diminuée après la régénération. La sélectivité des produits liquides et les courbes d'alpha sont présentées dans la Figure 4.41.

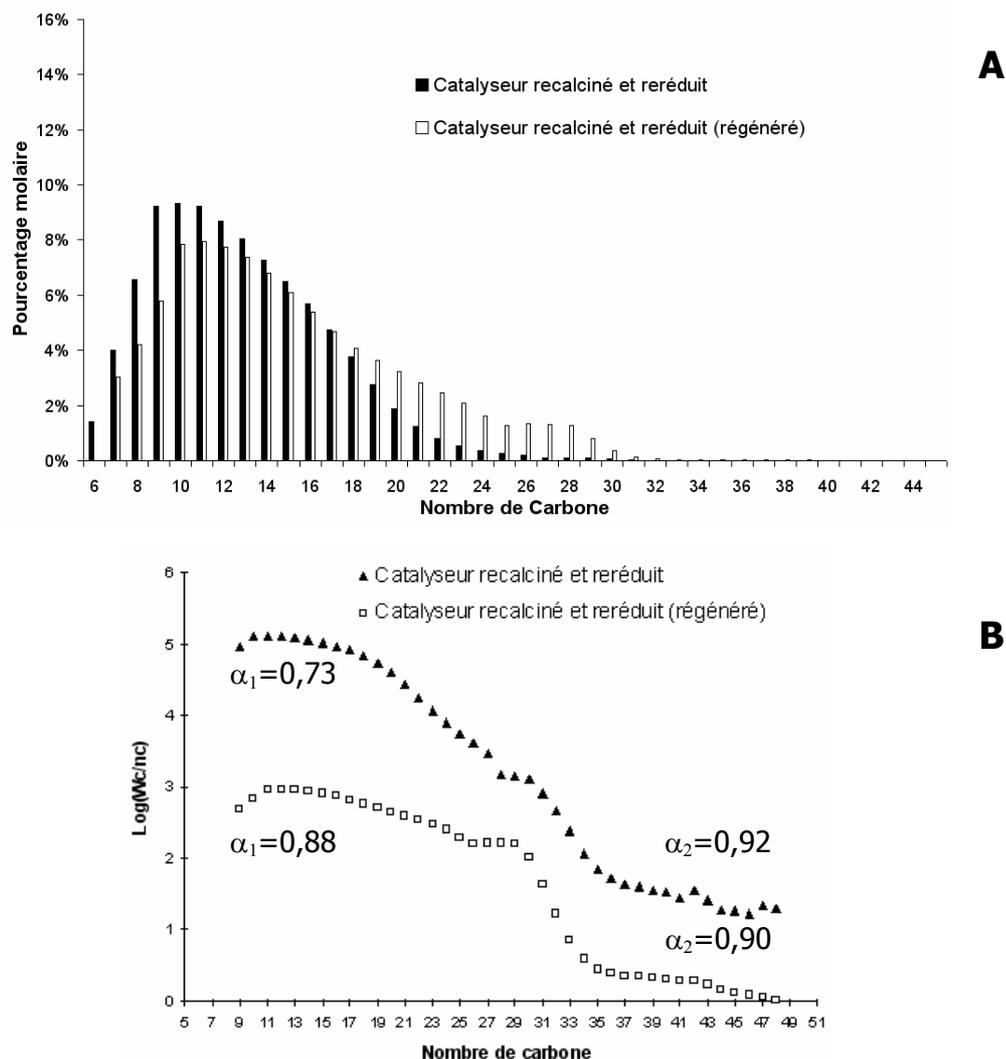
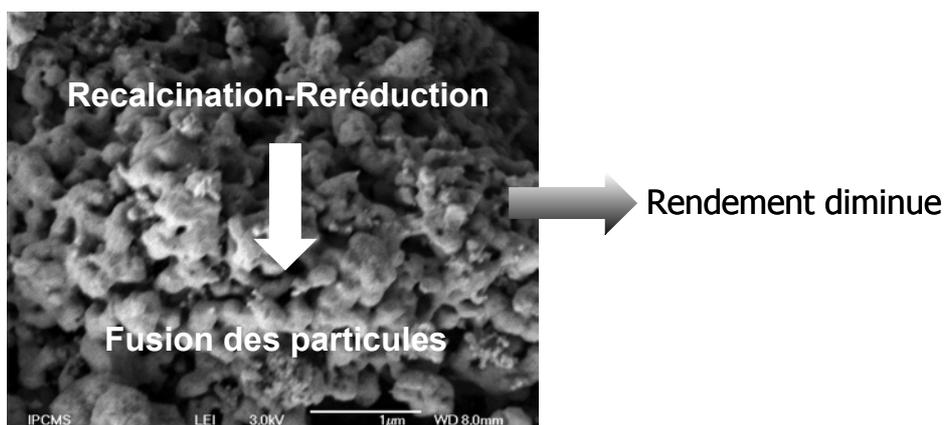


Figure 4.41. Influence de la régénération sur la distribution des hydrocarbures liquides (B) et les courbes d'alpha (A) pour le catalyseur Co-20%/β-SiC recalciné et reréduit sous forme de grains (0,4-1mm).

La Figure 4.41 montre qu'après la régénération, la distribution des hydrocarbures dans la partie liquide n'est pas modifiée. Ceci peut confirmer le fait que l'arrangement des particules de cobalt ait changé après le traitement thermique et cela n'est pas réversible ou modifiable même après la régénération.

Conclusion : Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur à base de SiC se désactive lors de la phase d'arrêt à cause de la présence de cires bloquant l'accès des sites actifs. Néanmoins, l'activité catalytique est totalement récupérée après un traitement de régénération (calcination-réduction). La régénération a induit un changement profond sur la morphologie de la phase active avec la formation des nodules au lieu des particules faiblement agrégées. De plus, le catalyseur régénéré présente une excellente stabilité en

fonction des cycles d'arrêt et redémarrage probablement grâce à la morphologie de la phase active. Nous avons également testé l'influence d'un traitement plus classique sur la stabilité du catalyseur, à savoir : calcination-réduction puis recalcination-reréduction directement sur un catalyseur frais. Ce traitement a induit une perte d'activité par rapport à un catalyseur n'ayant subi qu'un seul cycle de calcination et réduction. Il semblerait que sur un catalyseur à base de SiC le meilleur traitement est celui de test-régénération-test.



4.2.7 Influence de la nature du support : β -SiC par rapport à α -SiC

Dans cette partie nous allons comparer les activités en synthèse de FT sur deux types de supports à base de carbure de silicium : un support de surface spécifique moyenne compris entre 15 et 25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (β -SiC) et un support de surface spécifique de 0,5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (α -SiC). Les deux supports sont imprégnés de la même manière, i.e. méthode de dépôt par volume poreux, et ont subi les mêmes traitements thermiques. La morphologie de la phase active déposée est caractérisée par microscopie électronique à balayage et les images sont présentées sur la Figure 4.42.

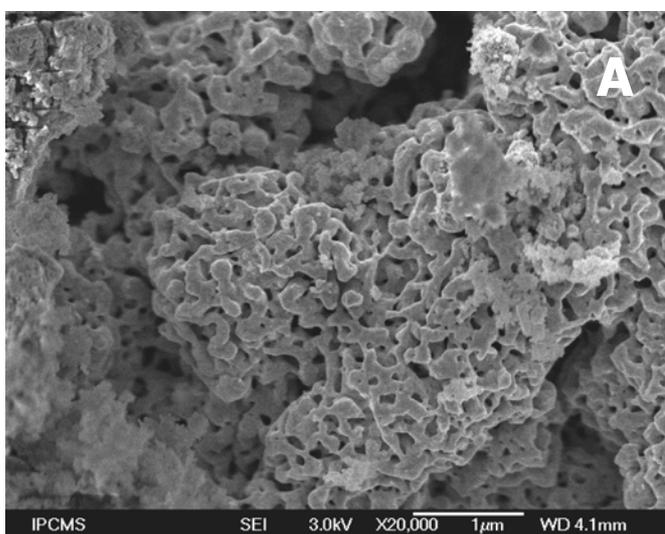
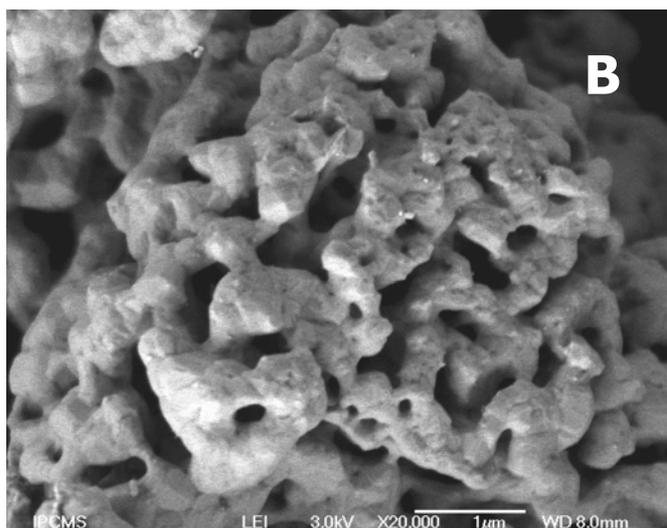


Figure 4.42.

Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs à base de cobalt supporté sur du β -SiC (A) et α -SiC (B).



Les particules de cobalt déposées sur le support à base d' α -SiC ont une taille plus importante que celles déposées sur le support à base de β -SiC probablement à cause de la plus faible surface spécifique de ce dernier. Sur β -SiC la présence d'une couche d'oxycarbure de silicium sur la surface du support a probablement joué ainsi un rôle en favorisant les interactions entre le sel précurseur et le support.

Les résultats en synthèse de FT obtenus sur les deux catalyseurs sont présentés sur la Figure 4.43. Nous remarquons que pour les conditions opératoires identiques, l'activité du catalyseur à base de α -SiC est plus faible que celle du catalyseur à base de β -SiC. Par contre, il est à noter que la sélectivité en hydrocarbures liquides est plus élevée sur le catalyseur à base d' α -SiC. Les résultats obtenus semblent indiquer que la sélectivité en hydrocarbures liquides est intimement liée à la taille des particules de la phase active comme nous avons déjà constaté lors des études précédentes.

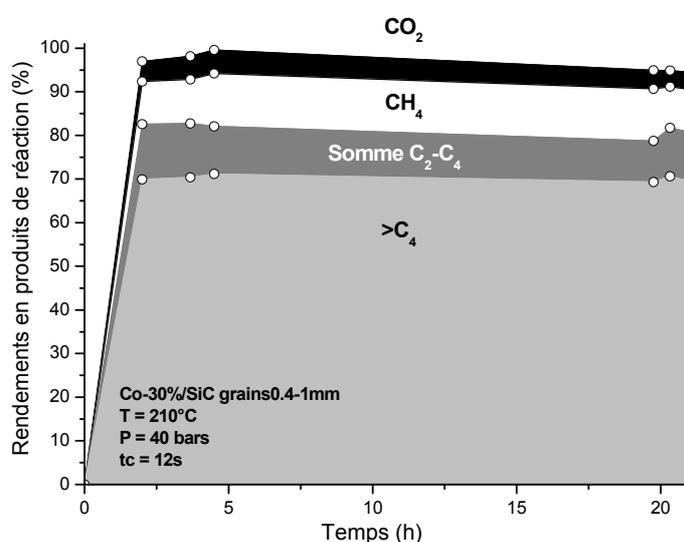
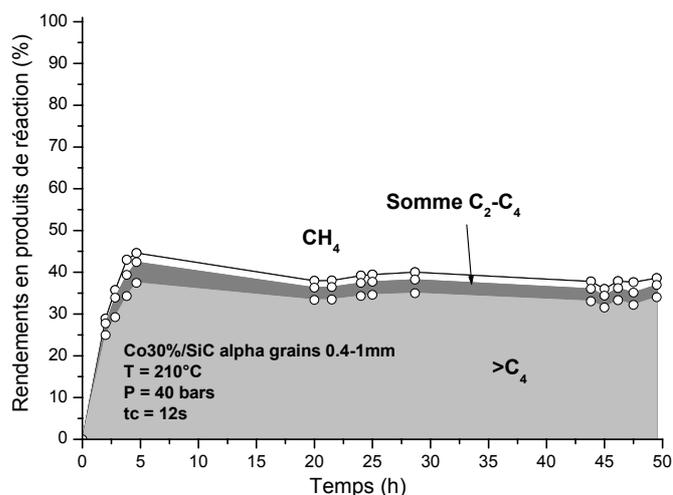


Figure 4.43.

Activité en synthèse de FT des catalyseurs Co-30% supportés sur du β -SiC et du α -SiC.



La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur ces deux types de catalyseur ont été calculées (Tableau 4.10). La performance catalytique pour la catalyseur à base de β-SiC est environ 4 fois plus grande que celle de α-SiC.

	β-SiC	α-SiC
STY [h ⁻¹]	0,70	0,20
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,50	0,17

Tableau 4.10. Performance catalytique pour les catalyseurs Co30%/β-SiC et α-SiC sous forme de grains.

Les Figures 4.44A et 4.44B illustrent la sélectivité des hydrocarbures dans la partie liquide et les courbes d'alpha pour les tests sur les catalyseurs à base de SiC β et α. En comparant les distributions des produits obtenues, nous observons que le catalyseur à base de SiC alpha favorise la formation des produits lourds dans la phase liquide. Cette observation est aussi mise en évidence par les valeurs d'alpha obtenues. En effet, sur le catalyseur supporté sur SiC-alpha à faible surface spécifique, nous trouvons donc des particules du cobalt plus grandes. Ce type de catalyseur est moins actif mais favorise la formation des hydrocarbures lourds. Par contre, le catalyseur à base de bêta-SiC disposant de la surface spécifique plus importante, nous avons donc une meilleure dispersion des particules du cobalt. Cette meilleure dispersion conduit à former des particules avec des tailles moyennes : plus actif mais présente une tendance plus faible pour la formation des produits lourds.

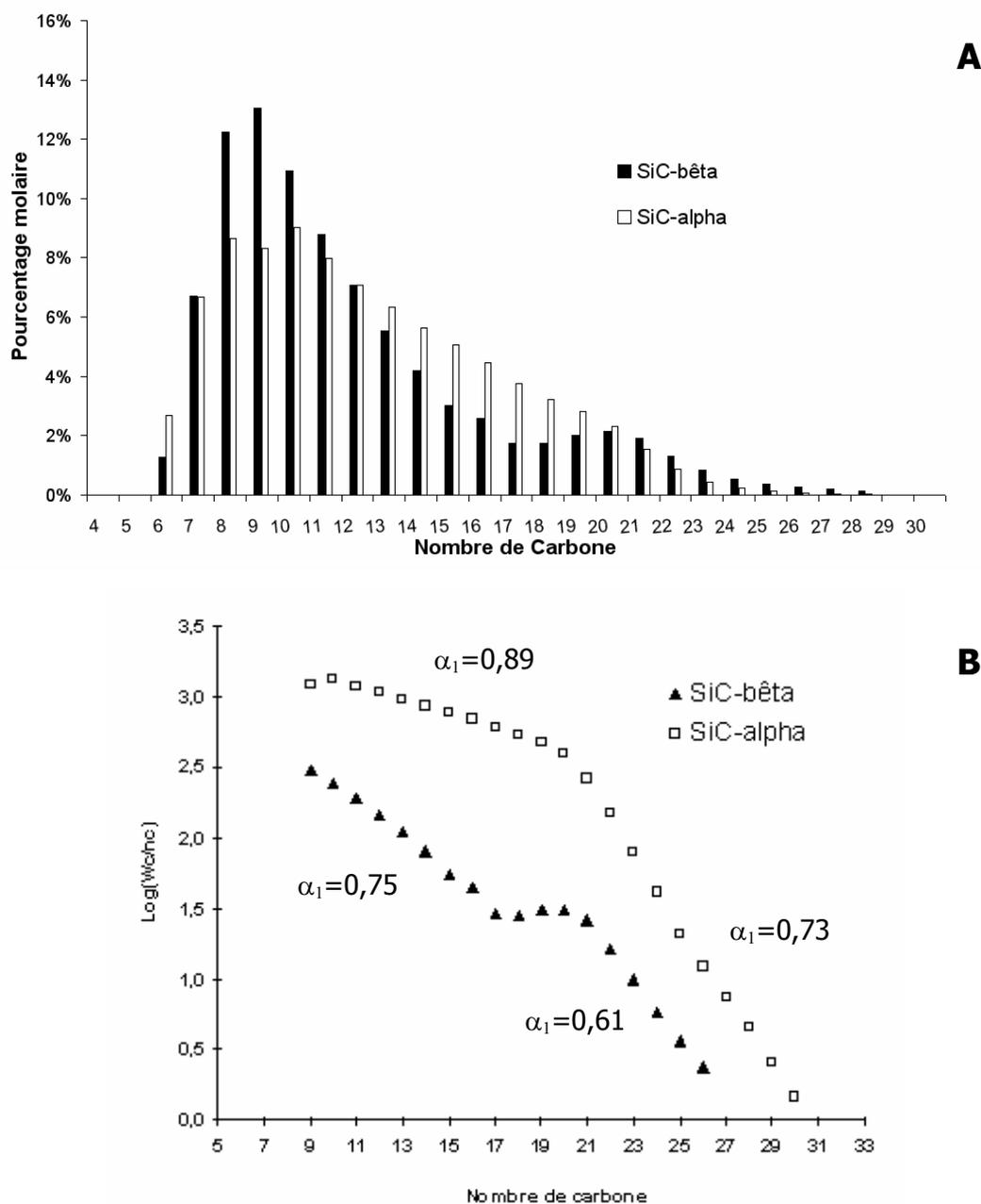


Figure 4.44. *Distribution des produits liquides (A) et les courbes d'alpha (B) pour le catalyseur Co30%/SiC-alpha et SiC-Bêta-grains.*

4.3 Conclusion finale

Les résultats obtenus ont montré que le carbure de silicium est un bon candidat pour se substituer aux supports traditionnels utilisés dans la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch. La bonne conductibilité thermique du β -SiC permet de dissiper rapidement la chaleur générée durant la réaction de FT sur l'ensemble du lit catalytique évitant ainsi un emballement de la réaction comme c'est le cas avec un catalyseur supporté sur un support

isolant comme l'alumine. Les conditions réactionnelles pour avoir une conversion en CO proche de 100% avec un rendement en produits C_{4+} autour de 80% sont récapitulées sur la Figure 4.45.

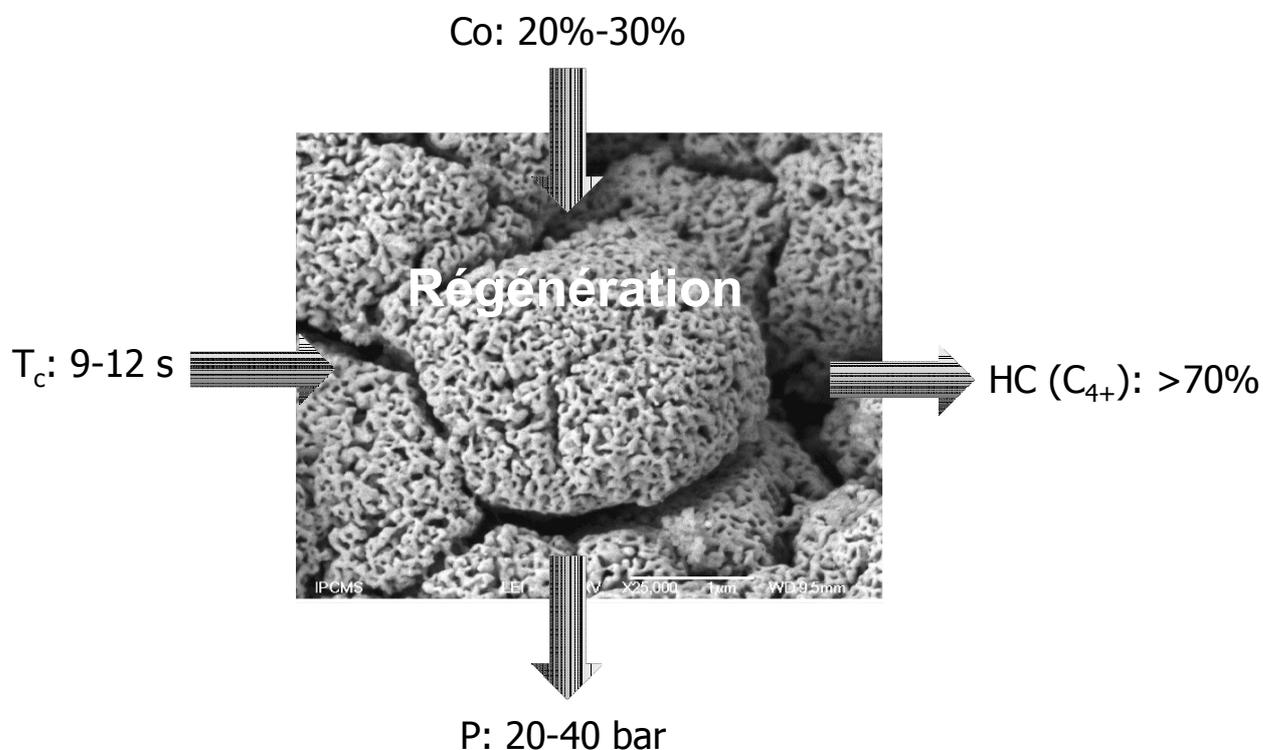


Figure 4.45. Conditions réactionnelles optimales déterminées sur un catalyseur Co-30%/SiC sous forme de grains ayant subi une régénération oxydo-réductrice à 400°C.

Bibliographie

- [Ade-1996] A.A. Adesina, Appl. Catal. A 138, 345, 1996.
- [And-1978] R.B. Anderson, J. Catal., 55, 114, 1978.
- [Bec-2001] R. Bechara, D. Balloy, D. Vanhove, Appl. Catal. A 207, 343, 2001.
- [Ber-1997] P.J. van Berge, Natural gaz conversion IV, in: Studies in Surface Science and Catalysis, 107, 207, 1997.
- [Ber-2000] P.J. van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas, A.M. van der Kraan, Catal. Today 58, 321, 2000.
- [Bes-1993] S. Bessel, Appl. Catal. 96, 253, 1993.
- [Bia-1999] G. Biardi, G. Buldi, Catal. Today 52, 223, 1999.
- [Dav-2002] B.H. Davis, Catal. Today 71, 249, 2002.
- [Dry-1981] M.E. Dry, in "Catalysis Science and Technology", Anderson J. R., Boudart M., Eds., Vol. 1, Springer, Berlin, p. 159, 1981.
- [Dry-1990] M.E. Dry, Catal. Lett. 7, 241, 1990.
- [Dry-1996] M.E. Dry, Appl. Catal. A: General 138, 319, 1996.
- [Dry-2002] M.E. Dry, Catal. Today 71, 227, 2002.
- [Esp-1999] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo, Appl. Catal. A 186, 13, 1999.
- [Fri-1950] R.A. Friedel, R.B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 1212, 1950.
- [Igl-1991] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, J. Catal., 129, 238, 1991.
- [Igl-1993] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, Adv. Catal. 39, 221, 1993.
- [Igl-1995] E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes, J. Catal., 153, 108, 1995.
- [Igl-1997] E. Iglesia, Appl. Catal. A 161, 59, 1997.
- [Jag-1995] B. Jager, R. Espinoza, Catal. Today 23, 17, 1995.
- [Pus-2003] I. Puskas, R.S. Hurlbut, Catal. Today 84, 99, 2003.
- [Rei-1977] R. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, in « *The Properties of Gases and Liquides* », 3rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
- [Sax-1995] S.C. Saxena, Catal. Rev.-Sci. Eng. 37, 227, 1995.
- [Sch-1995] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen, Catal. Lett. 34, 269, 1995.
- [Vie-2005a] R. Viera, C. Bastos-Netto, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, Appl. Catal. A, In press.

- [Vie-2005b] R. Viera, P. Bernhardt, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Jap. J. Appl. Phys.*, In press.
- [Vos-2001] A.C. Vosloo, *Fuel Proc. Technol.* 71, 149, 2001.

5

Influence de la structure du support et du mode d'imprégnation sur les performances de la synthèse de Fischer-Tropsch

5.1 Introduction

Généralement, les catalyseurs utilisés en synthèse de FT en mode lit fixe doivent présenter un diamètre au moins supérieur à 1 mm afin de réduire au maximum les problèmes de perte de charge lors de la réaction [Sie-1999]. Or, la réaction de FT est notamment rendue complexe par l'évolution de plusieurs phases à l'intérieur du lit catalytique : (1) phase gaz constituée par les réactifs (CO et H₂), l'eau et les hydrocarbures légers formés, (2) phase liquide constituée par les hydrocarbures lourds non vaporisables formés à la température de réaction et (3) phase solide constituée par le catalyseur. De plus, l'activité en FT dépend étroitement de la structure de la phase active, eg. petites particules/grandes particules, arrangement en forme de sphères/arrangement en forme d'aiguilles ou de plaquettes, etc... [Igl-1995]. Elle dépend également du système poreux du support et de la capacité de ce dernier à évacuer les produits de réaction hors du catalyseur permettant ainsi de maintenir une bonne accessibilité des réactifs vers les sites actifs. Il a été observé que les profils de température à l'intérieur d'un lit catalytique fonctionnant en mode lit fixe varient d'une manière significative et ce malgré les précautions prises concernant le diamètre du tube et la turbulence des flux gazeux traversant le lit catalytique. Du fait de la forte pression utilisée lors de la réaction les quantités de réactifs et de produits formés qui doivent transiter à travers les différentes phases citées ci-dessus sont extrêmement élevées. De ce fait, l'efficacité du système dans les transports de matière est un paramètre important à maîtriser afin de mieux optimiser l'activité et la sélectivité de la réaction.

La première partie de ce Chapitre sera consacrée à l'utilisation des extrudés de β -SiC (diamètre moyen de 2 mm et longueur moyenne de 6 mm) au lieu des grains de β -SiC (0,4 à 1 mm de diamètre) afin de voir l'influence de la granulométrie du catalyseur sur l'activité et la stabilité en FT.

Le deuxième axe de développement concerne l'utilisation des supports à base de mousse de β -SiC à la place des grains et/ou extrudés de β -SiC. Les structures à base de mousse avec une grande tortuosité et une probabilité de chocs élevée ont reçu un intérêt croissant durant les dernières années comme support de catalyseur pré-structuré [Twi-2001] [Ric-2003]. Les mousses sont constituées par un réseau interconnecté avec des cellules vides d'où une porosité ouverte qui varie de 80 à 90% du volume total [Gib-1988]. La totalité des études de la littérature porte sur l'utilisation de mousses non conductrices. La présente étude portant sur l'utilisation d'une mousse de β -SiC constitue une première dans l'utilisation de mousse conductrice pour les réactions chimiques autres que celles ayant lieu dans la dépollution des gaz d'échappement d'automobile. L'utilisation des structures mousse

avec un préformage, i.e. cylindre à la taille des réacteurs pour des tests sur des équipements laboratoire ou sous forme de cubes facilement empilables pour pouvoir être utilisés directement dans les réacteurs à plus grand volume, présente des avantages intéressants par rapport à l'utilisation d'extrudés ou barillets : facilité de chargement et de déchargement, réduction substantielle des problèmes de perte de charge grâce à la porosité plus ouverte, surface géométrique élevée permettant un meilleur transfert de masse et de chaleur ainsi qu'une meilleure accessibilité. Les avantages cités ci-dessus rendent l'utilisation des supports à base de mousse attractive pour la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch où en plus des problèmes de transfert de chaleur dus à la forte exothermicité de la réaction, on limite les problèmes de diffusion des réactifs et des produits dans la porosité du catalyseur. En général, la surface spécifique des mousses céramiques est relativement faible de l'ordre de quelques mètres carrés par gramme et souvent l'application d'une couche de wash-coat est nécessaire afin d'augmenter l'adhérence et la dispersion des phases actives déposées sur le support [Ric-2003] [Xu-1998]. Ceci n'est pas le cas des mousses en β -SiC où la surface spécifique d'une dizaine de mètre carré permet d'éviter l'utilisation d'un wash-coat.

Les résultats obtenus dans les parties précédentes ont montré que l'accessibilité de la phase active a un rôle primordial sur les activités en synthèse de FT indépendamment des paramètres réactionnels utilisés. Les phénomènes de diffusion des réactifs vers les sites actifs peuvent être partiellement réduits en remplaçant le catalyseur sous forme de grains ou d'extrudés avec un réseau poreux plus tortueux par des supports à base de monolithes en forme de nid d'abeille. Les structures en forme de monolithe nid d'abeille ont une porosité plus accessible à cause de la faible épaisseur des parois et permettent ainsi une meilleure accessibilité des réactifs sur les sites actifs et une meilleure évacuation des produits vers l'extérieur. Cependant, la structure en canaux droits de ses supports modifie d'une manière importante le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur à cause des problèmes de passage de flux préférentiels. Une autre solution consiste à remplacer les structures monolithiques en forme de nid d'abeille par des structures monolithiques en forme de mousse.

5.2 Résultats et discussion

5.2.1 FT sur catalyseur à base d'extrudés

Comme nous l'avons rappelé précédemment, la réaction de FT est une réaction extrêmement sensible à la granulométrie du support apparemment à cause des problèmes de diffusion entre les réactifs et les produits à travers le film liquide formé par des

hydrocarbures lourds sur la surface ou dans les pores du catalyseur. Dans cette partie nous étudions l'influence de deux granulométries du support à base de SiC, i.e. grains (0,4-1 mm) et extrudés (2 x 5 mm) (Figure 5.1), sur l'activité en FT dans les conditions réactionnelles optimisées dans les études précédentes. La synthèse des supports utilisés est déjà présentée d'une manière détaillée dans le Chapitre 2. Brièvement, la phase active est déposée sur le support par la méthode d'imprégnation du volume poreux avec une solution aqueuse contenant le sel de la phase active qui est du nitrate de cobalt. A cause de la forte concentration en phase active, 30% en poids, l'imprégnation est réalisée en plusieurs fois avec une étape de séchage intermédiaire à 100°C.

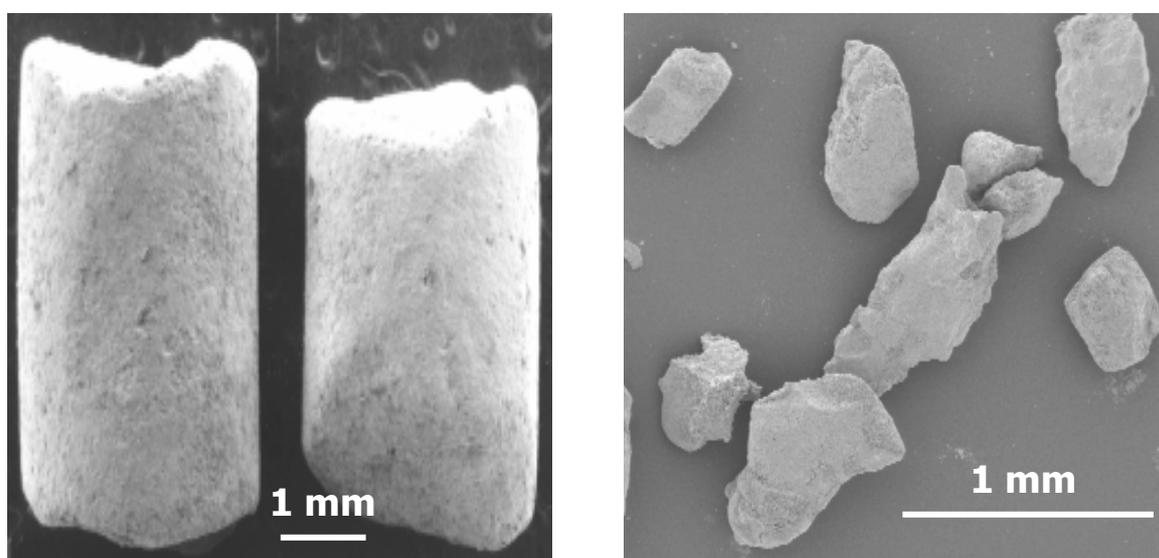
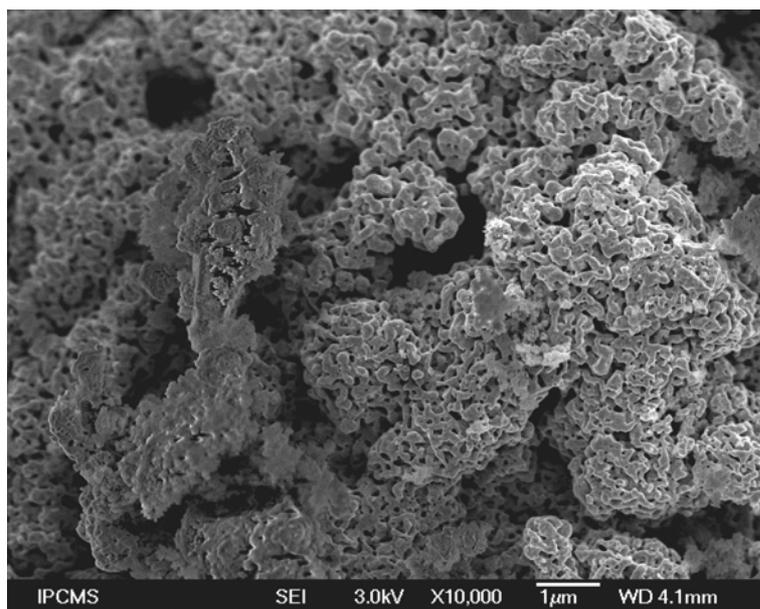
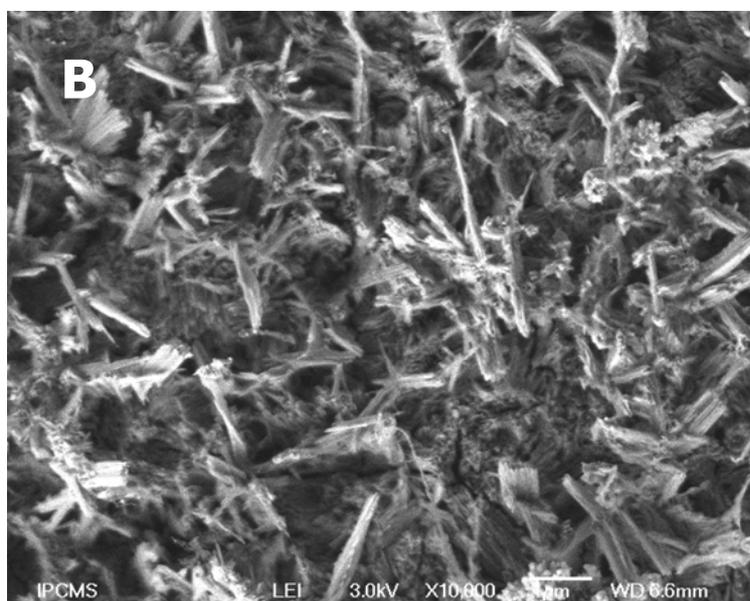


Figure 5.1. Image de microscopie électronique à balayage des supports à base de β -SiC sous forme d'extrudés et de grains, synthétisés par la méthode de mémoire de forme, utilisés dans la synthèse de FT.

La morphologie des catalyseurs sous forme de grains et d'extrudés est observée par microscopie électronique à balayage et les images sont présentées sur la Figure 5.2. Nous remarquons que pour le catalyseur Co-30% supporté sur du β -SiC sous forme de grains, les particules du cobalt se trouvent sous forme d'agrégats constitués par des sphères agglomérées les unes aux autres avec une taille relativement homogène comprise entre 100 et 200 nm. Par contre, la morphologie des particules de cobalt déposées sur le support sous forme d'extrudés est complètement différente et ce malgré la similitude dans le mode d'imprégnation des deux supports. En effet, les particules de cobalt se trouvent sous forme d'aiguilles de taille plus ou moins longue et moins compactée que celle des particules de cobalt observées sur le support sous forme de grains.

**Figure 5.2.**

Images de microscopie électronique à balayage des catalyseurs Co-30% supporté sur du β -SiC sous forme de (A) grains (0,4-1 mm) et sous forme (B) d'extrudés (2 x 5 mm). La phase active est déposée par la méthode d'imprégnation du volume poreux.



Ces images montrent que la granulométrie du support joue un rôle important sur la morphologie des phases actives déposées. Les autres paramètres d'imprégnation sont la structure poreuse, le mode d'imprégnation et séchage et les traitements thermiques. Il semblerait que durant les étapes d'imprégnation-séchage le sel de la phase active est cristallisé d'une manière différente en fonction de la taille du support ou plutôt en fonction de la vitesse de séchage à travers la matrice du support. Les premiers germes ainsi formés vont ensuite influencer et orienter par leurs présences la formation et la cristallisation du sel déposé par la suite pour aboutir finalement à des morphologies différentes de la phase active après calcination et réduction.

Les résultats obtenus indiquent que l'activité en FT est extrêmement sensible à la granulométrie du support en gardant les autres conditions réactionnelles identiques exceptée

la température de réaction qui est de 210°C dans le cas du catalyseur en grains et de 220°C dans le cas du catalyseur sous forme d'extrudés (Figure 5.4). **La conversion du CO est identique entre les deux catalyseurs indiquant que la réactivité des sites de cobalt n'a pas été altérée en passant de la forme grains à celle des extrudés.** Les résultats obtenus indiquent que la conversion du CO est plus ou moins indépendante de la morphologie des particules de la phase active, eg. sphères ou aiguilles, et de la granulométrie du support, eg. grains de 0,4 à 1 mm ou extrudés de 2 x 5 mm.

Cependant, nous notons une forte dégradation dans la sélectivité des produits de réaction sur le catalyseur supporté sur les extrudés où la contribution des hydrocarbures C_{4+} ne représente environ plus que 10% alors qu'elle est de l'ordre de 70% sur le catalyseur sous forme de grains. Ce phénomène pourrait être expliqué par une forte diminution de la vitesse de diffusion des réactifs vers les sites actifs dans le cas d'un support à base d'extrudés par rapport à celui sous forme de grains. En présence des phénomènes de diffusion le milieu confiné est toujours plus riche en H_2 à cause de la différence de diffusion entre le CO et l'hydrogène. Ce dernier, étant plus petit, diffuse nettement plus vite que le CO, modifiant ainsi la concentration locale des réactifs sur le site catalytique. Il a été observé (Iglesia et coll., 1993) que lorsque la taille du catalyseur augmente et dépasse 0,9 mm la concentration du CO n'est plus suffisamment importante sur les sites actifs et par conséquent, la réaction de FT favorise la formation du CH_4 au lieu des hydrocarbures lourds. Le milieu riche en hydrogène et pauvre en CO engendre une rapide hydrogénation des fragments primaires suivie d'une désorption sous forme de CH_4 (Figure 5.3). En effet, il est communément accepté dans la littérature que la probabilité de croissance de chaînes dépend fortement du degré de recouvrement de la surface active par des fragments primaires $-CH_2$ [Dry-1996] et que ces derniers dépendent à leur tour de la concentration en surface des espèces carbonées. De ce fait, la probabilité de croissance des chaînes dépend fortement du rapport H_2/CO sur la surface du site actif.

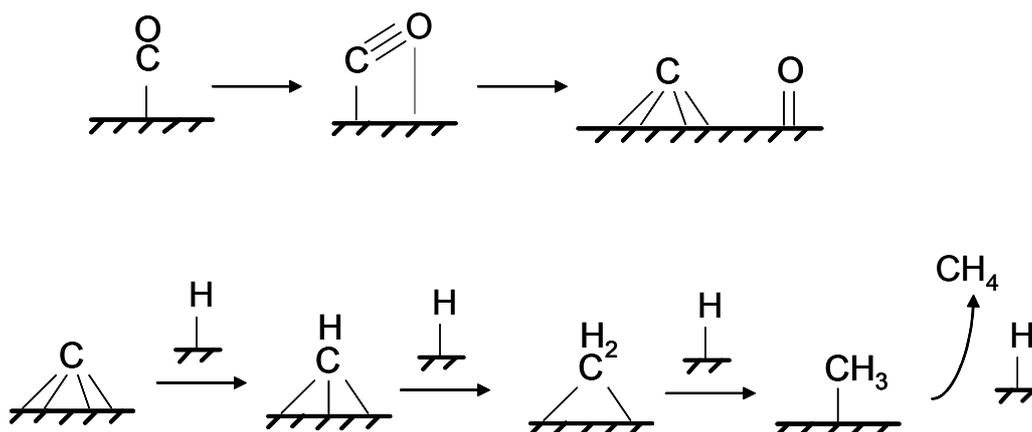


Figure 5.3. Hydrogénation des fragments primaires en milieu riche en hydrogène qui suit une désorption sous forme de CH_4 [Mai-1999].

L'augmentation des problèmes de diffusion avec la taille du support induit également des difficultés dans l'évacuation de l'eau formée sur les sites actifs. Le temps de résidence des molécules d'eau augmente avec l'augmentation de la taille du support et induit ainsi une plus forte contribution des réactions de gaz-à-l'eau avec comme conséquence directe observable une forte augmentation de la concentration du CO_2 dans les produits de réaction. En effet, l'eau formée au cours du test pourrait réagir à son tour avec les fragments primaires $-\text{CH}_2$ ou par la réaction inverse du gaz-à-l'eau pour former du CO_2 . Les conséquences sur la performance en FT induits par un catalyseur sous forme d'extrudés et imprégné par la méthode du volume poreux sont relativement proches de celles déjà observées lorsque l'on diminue de temps de contact (Chapitre 4). Dans les deux cas l'activité en FT n'est plus gouvernée par les caractéristiques intrinsèques de la phase active mais elle est directement contrôlée par les phénomènes de diffusion des réactifs vers le site catalytique.

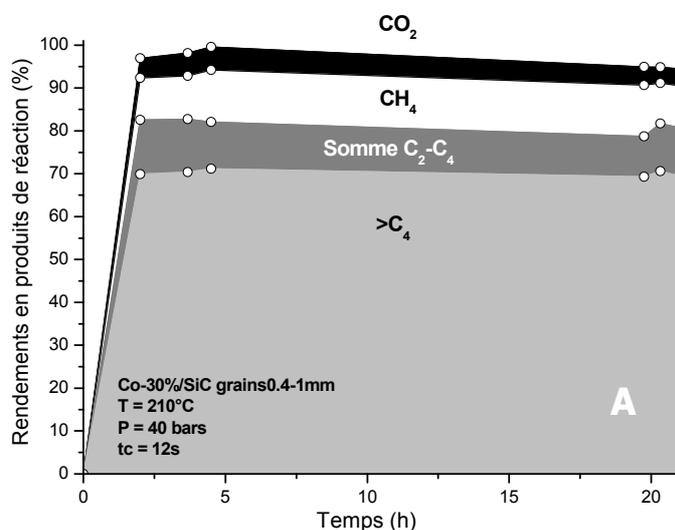
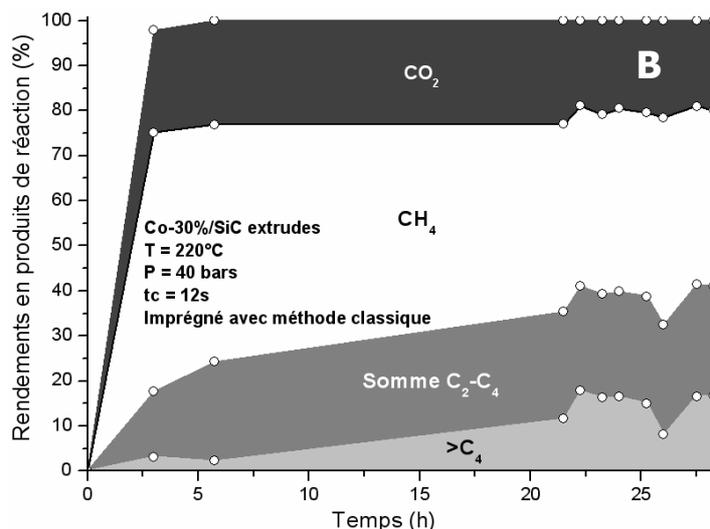


Figure 5.4.

Influence de la granulométrie du support sur l'activité en FT d'un catalyseur Co-30%/SiC.
 (A) Grains de 0,4 à 1 mm,
 (B) Extrudés de 2 x 5 mm.

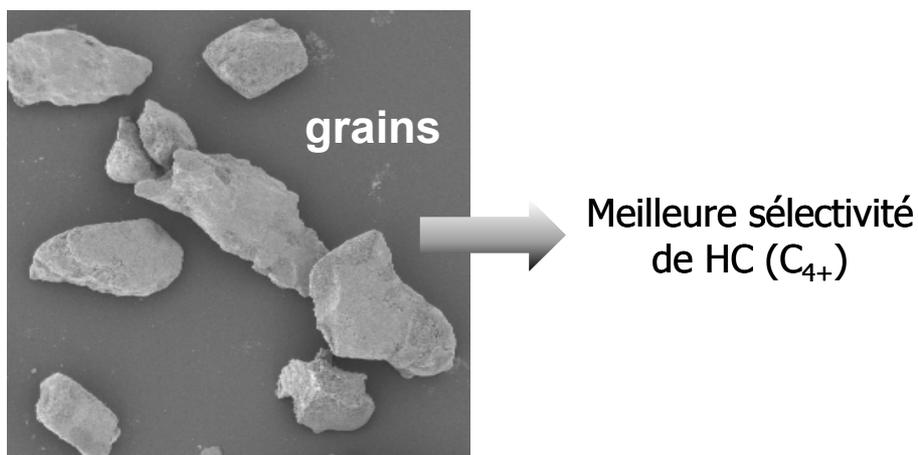


	grains	extrudés
STY [h ⁻¹]	0,70	0,38
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,50	0,04

Tableau 5.1. Performance catalytique pour les catalyseurs Co30%/β-SiC sous forme de grains et d'extrudés.

Le Tableau 5.1 montre la productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur les deux types de catalyseurs (il est à noter que la masse utilisée pour le catalyseur sous forme de grains est plus faible que celle d'extrudés).

Conclusion : Les résultats obtenus montrent que l'activité des catalyseurs qu'ils soient sous forme de grains ou d'extrudés est identique, mais la sélectivité des hydrocarbures liquides pour le catalyseur à base de grains est nettement meilleure que celle des extrudés.



La forte dégradation en sélectivité observée sur le catalyseur à base d'extrudés est apparemment due à des problème de diffusion des réactifs vers le site actif : d'une part, un

milieu riche en H_2 favorise les réactions de craquage, et d'autre part, un problème d'évacuation de l'eau hors des sites catalytiques, eg. oxydation des fragment intermédiaires avec formation de CO_2 . La morphologie en forme d'aiguilles de la phase active déposée sur les extrudés pourrait aussi jouer un rôle non négligeable dans la sélectivité des produits de réaction observée.

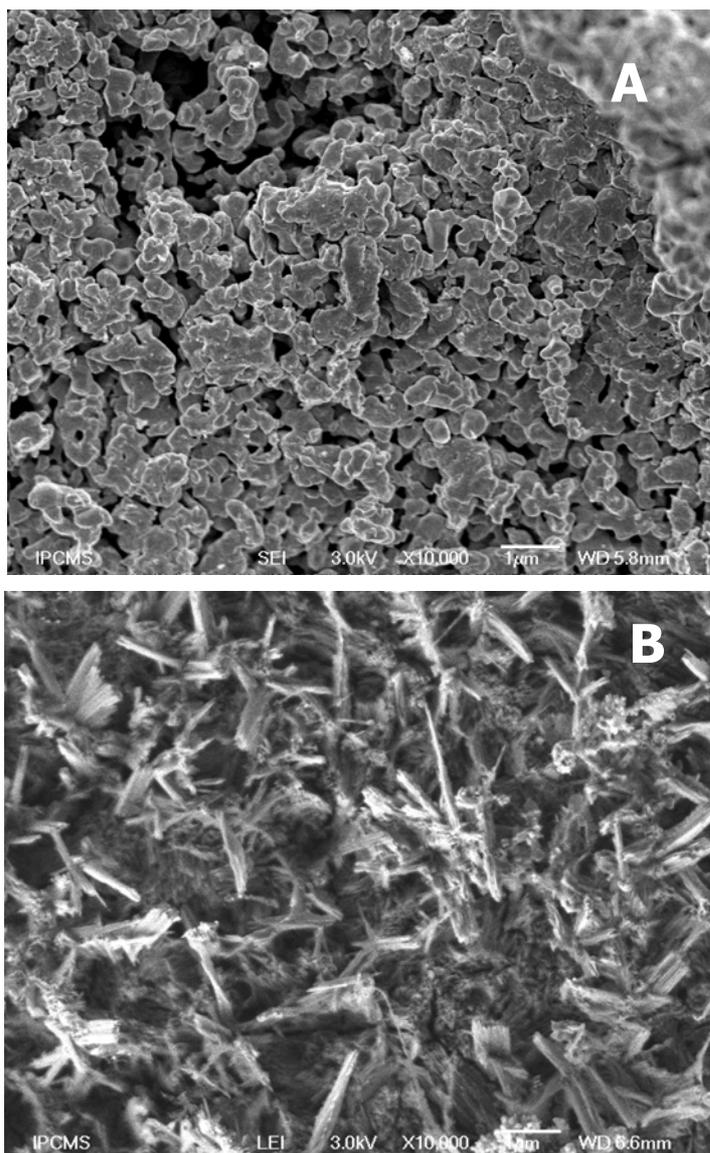
5.2.2 Influence du mode de dépôt de la phase active

Les résultats obtenus précédemment ont montré que la morphologie du support, eg. grains ou extrudés, joue peu de rôle dans la conversion du mélange $CO:H_2$. Par contre elle joue un rôle prépondérant dans la sélectivité des produits de réaction. L'utilisation des extrudés au lieu des grains a un effet désastreux sur la sélectivité du catalyseur où les hydrocarbures C_{4+} ne représente plus qu'environ 10% des produits de réaction au lieu d'environ 70% dans le cas d'un catalyseur sous forme de grains en gardant les conditions réactionnelles similaires. Il est à noter également que la structure des particules de la phase active pourrait également jouer un rôle important dans la sélectivité des produits formés.

L'objectif du présent travail consiste à étudier l'influence du mode de dépôt de la phase active et sa structure sur un support à base d'extrudés sur les activités en SFT. Pour cela, nous avons modifié le mode d'imprégnation en passant d'un mode d'imprégnation par volume poreux à un mode d'imprégnation par évaporation instantanée appelée mode FLASH ou egg-shell modifié.

Le support à base d'extrudés (2 x 5 mm) est chauffé à 250°C et la solution contenant du nitrate de cobalt est versée goutte à goutte sur le support chauffé. Au contact de la surface du support la solution contenant le sel de la phase active est évaporée instantanément laissant le dépôt solide sur la surface externe du support. Le solide après imprégnation est séché sous air à 100°C pendant une nuit et puis calciné sous air à 350°C pendant 2 h afin de décomposer le sel précurseur en son oxyde correspondant. La forme métallique de la phase active est obtenue par réduction du solide sous flux d'hydrogène à 400°C pendant 2 h. Le catalyseur est déchargé sous air à température ambiante sans aucune précaution particulière.

La morphologie de la phase active déposée par volume poreux et par egg-shell est observée par microscopie électronique à balayage et les résultats sont présentés sur la Figure 5.5.

**Figure 5.5.**

Images de microscopie électronique à balayage du catalyseur Co-30% supporté sur du β -SiC-extrudés préparé par la méthode d'imprégnation egg-shell (A) et volume poreux (B).

Pour le catalyseur Co-30%/SiC imprégné par la méthode egg-shell, les particules de cobalt sont arrangées sous forme d'agrégats (Figure 5.5A) avec une taille relativement homogène entre 100 et 400 nm alors que par imprégnation du volume poreux les particules de cobalt adoptent une morphologie en forme d'aiguilles. Ceci est similaire à ce que nous avons observé sur le catalyseur sous forme de grains imprégné par la méthode volume poreux (Figure 5.2A) avec une taille entre 100 et 200 nm. La plus forte taille des particules de cobalt obtenue par la méthode d'imprégnation egg-shell pourrait être attribuée à un frittage primaire lors du contact entre la solution contenant le sel précurseur et la surface chaude du support. Les résultats obtenus indiquent clairement que le mode d'imprégnation a une influence non négligeable sur la morphologie des particules de la phase active après traitement thermique, eg. aiguilles lors d'une imprégnation par volume poreux et sphères agglomérées lors d'une imprégnation par egg-shell.

La synthèse de FT est réalisée en mode lit fixe sous les conditions réactionnelles identiques à celles utilisées pour le test FT avec des extrudés imprégnés par la méthode du volume poreux où la majorité de la phase active se trouve dans les pores du support et sous forme d'aiguilles. Les résultats obtenus vont nous permettre de comparer directement l'influence de la morphologie des particules constituant la phase active et de leur localisation sur l'activité et la sélectivité en synthèse de Fischer-Tropsch. Les résultats en termes de conversion du CO et la distribution des produits de réaction obtenus sont présentés sur la Figure 5.6.

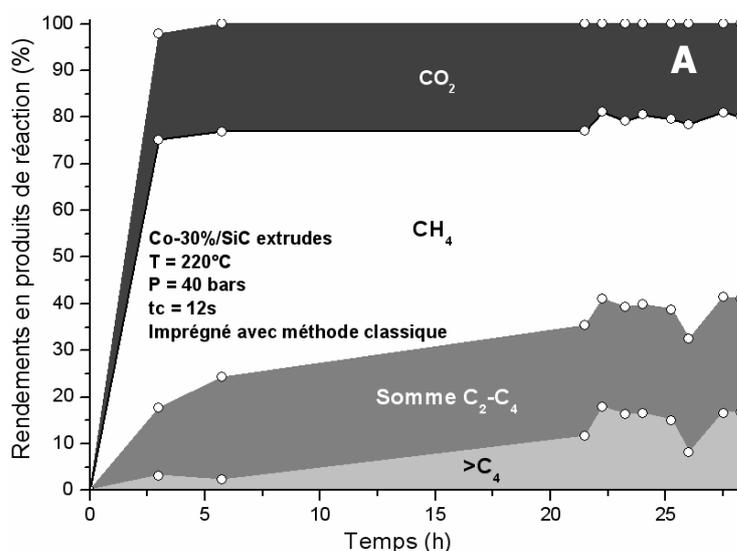
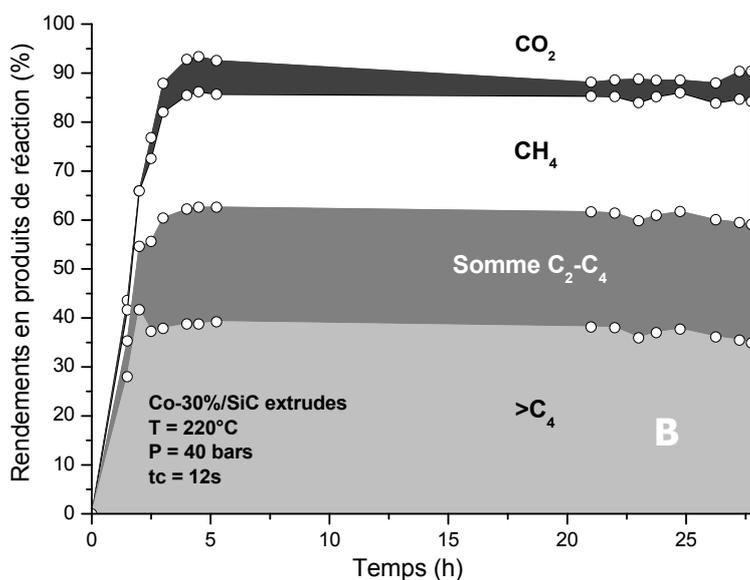


Figure 5.6. Influence du mode d'imprégnation, i.e. (A) **volume poreux** et (B) **egg-shell**, sur les performances en SFT d'un catalyseur Co-30%/SiC-extrudé.



Nous constatons que l'activité du catalyseur imprégné par la méthode volume poreux est légèrement plus élevée que celle d'imprégné par la méthode egg-shell (100 au lieu de

90%) en gardant les conditions réactionnelles identiques par ailleurs. Par contre, la sélectivité du catalyseur imprégné par la méthode egg-shell pour les produits liquides (C_{4+}) est plus importante (environ 40% au lieu de 10%). Ce comportement peut confirmer l'hypothèse de la localisation des phases actives sur la surface externe du support avec la méthode egg-shell. Grâce à ce mode de dépôt, nous pouvons diminuer le problème de diffusion des réactifs vers les sites actifs ce qui favorise l'allongement des chaînes hydrocarbonées. Comme nous remarquons sur le Figure 5.6, avec l'imprégnation egg-shell, nous formons moins de CH_4 par rapport à celle de volume poreux. Les fragments $CH_2=$ intermédiaires formés ne sont pas directement hydrogénés comme dans le cas du catalyseur imprégné avec la méthode du volume poreux mais réagissent pour donner des hydrocarbures plus lourds. En diminuant la distance de diffusion, nous pouvons évacuer l'eau formée sur les sites actifs et donc nous avons moins de CO_2 avec le catalyseur imprégné par la méthode egg-shell. Cependant, il est à noter que la sélectivité en C_{4+} demeure plus faible sur un catalyseur à base d'extrudés que sur un catalyseur à base de grains de diamètre plus petit (à méthode d'imprégnation identique). Ceci pourrait être liée à la plus faible surface géométrique des extrudés par rapport aux grains. De ce fait, il est possible que l'extraction de la chaleur formée par le flux gazeux soit moindre dans le cas des extrudés que dans celui des grains. Ceci entraîne une température interne plus élevée sur le support à base d'extrudés et par conséquent une plus forte tendance à la formation des produits légers. Il est à noter également que les phénomènes de diffusion pourraient subsister entraînant une plus faible sélectivité par rapport au catalyseur sous forme de grains. A l'heure actuelle nous ne pouvons pas encore conclure quant à l'influence de la localisation de la phase ou de la morphologie de cette dernière sur les résultats catalytiques.

	Volume poreux (classique)	Egg-shell
STY [h^{-1}]	0,38	0,38
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,04	0,16

Tableau 5.2. Performance catalytique (Space-Time Yield) pour les catalyseurs Co-30%/β-SiC sous forme de d'extrudés imprégné par la méthode volume poreux et egg-shell.

La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur les deux catalyseurs sont présentées dans le Tableau 5.2. Nous observons que la productivité totale est identique pour les deux types d'imprégnation. Par contre, la productivité en fraction C_{4+} est 4 fois plus grande pour l'imprégnation volume poreux par rapport à celle d'egg-shell.

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la charge de la phase active sur l'activité et la sélectivité des produits en synthèse de Fischer-Tropsch sur un support SiC à base d'extrudés à une température plus basse, 210°C (imprégnation par la méthode egg-shell). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.7. Une activité légèrement meilleure, en terme de conversion du CO, est observée sur le catalyseur plus chargé. Cependant, il est à noter que la sélectivité des produits de réaction est différente entre les deux catalyseurs avec une meilleure sélectivité vers les hydrocarbures C_{4+} dans le cas du catalyseur le moins chargé. En effet, la sélectivité vers les hydrocarbures liquides est passé de 63% sur le catalyseur chargé à 30% à environ 73% pour le catalyseur chargé à 10% grâce à une forte réduction des produits légers tels que C_2-C_4 et CO_2 .

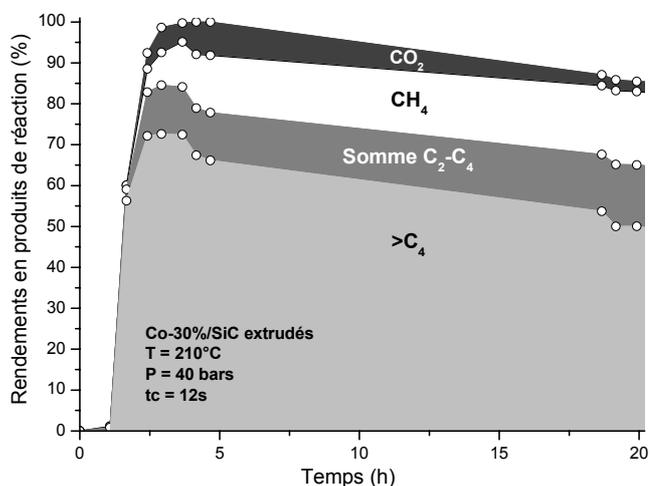
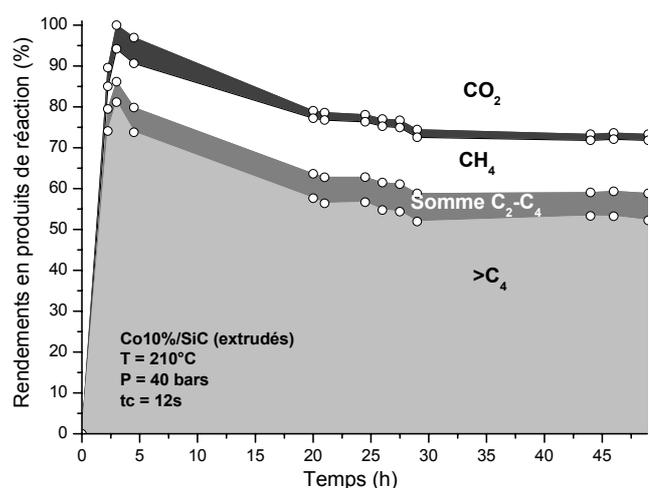


Figure 5.7.

Influence de la charge de cobalt supporté sur des extrudés de SiC pour la synthèse de FT.



L'hypothèse suivante pourrait être avancée pour tenter d'expliquer les résultats observés. Dans le cas d'un catalyseur plus chargé une partie des pores du support a été

partiellement bouchée par les particules de la phase active rendant ainsi plus difficile la diffusion des réactifs vers les sites actifs localisés en profondeur dans la matrice du support. Les problèmes liés à la diffusion des réactifs vers les sites actifs ont comme conséquence un déséquilibre dans la concentration des réactifs entre eux favorisant ainsi la formation des produits légers au lieu des hydrocarbures lourds. Ce phénomène a déjà été observé par Iglesia et coll. [Igl-1993]. Lorsque la charge de cobalt est réduite de 30 à 10% le bouchage des pores du support est moins important permettant probablement une meilleure diffusion des réactifs vers l'ensemble des sites actifs réduisant ainsi la tendance du catalyseur à former des produits légers.

La Figure 5.8 illustre les images microscopiques à balayage pour les catalyseurs Co30 et Co10%/ β -SiC.

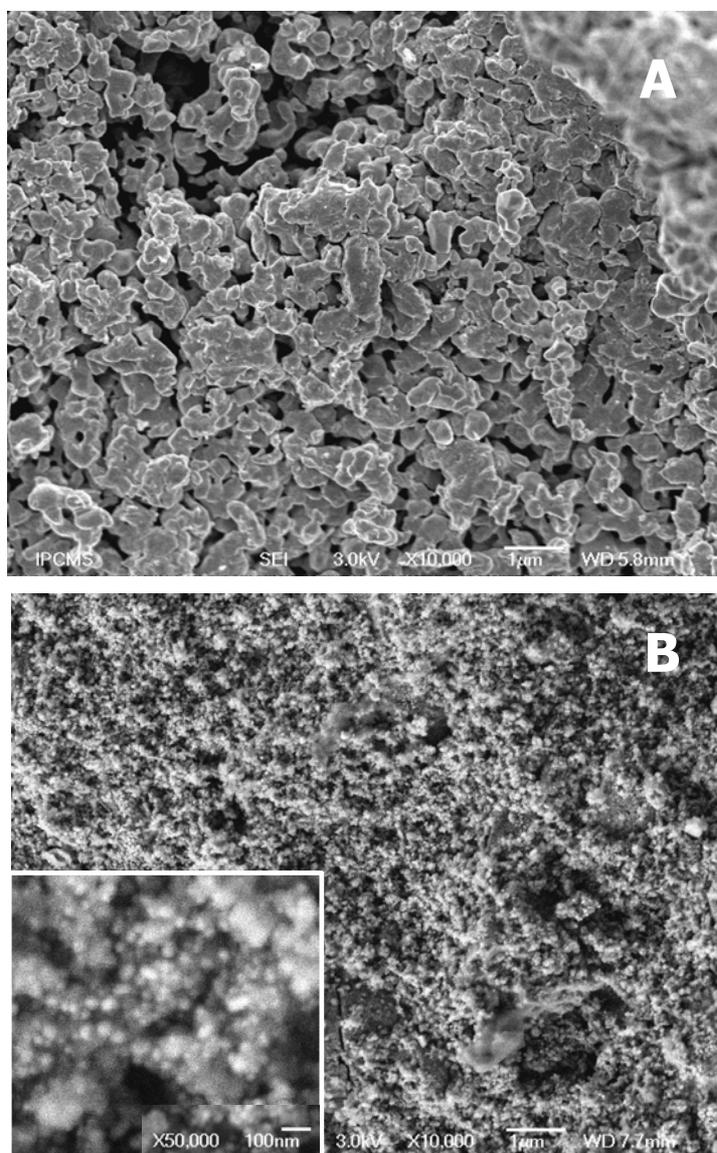


Figure 5.8.

Images des microscopies électroniques à balayage pour les catalyseurs Co30 (A) et Co10% (B) / β -SiC sous forme d'extrudés imprégnés par la méthode egg-shell.

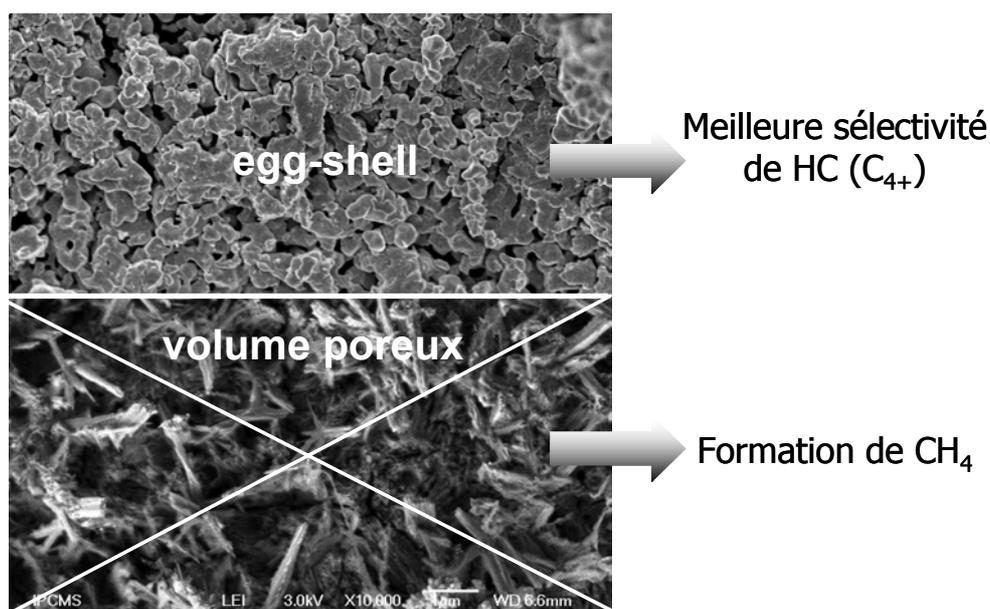
Comme nous pouvons observer, à 30% de cobalt, les particules sont plus grandes par rapport au Co10%. Cependant, il est à noter que l'activité en FT chute d'une manière plus marquée sur le catalyseur à faible charge indiquant que les phénomènes de désactivation y sont plus importants. La désactivation pourrait être due à une encapsulation progressive des sites actifs par les cires formées lors de la réaction.

	Co30%	Co10%
STY [h^{-1}]	0,43	1,52
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,28	1,06

Tableau 5.3. Performance catalytique exprimée en Space Time Yield pour les catalyseurs Co30 et Co10%/ β -SiC sous forme de d'extrudés imprégné par la méthode egg-shell.

La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur les deux catalyseurs sont présentées dans le Tableau 5.3. Nous pouvons constater qu'à faible charge en cobalt les valeurs de la productivité ont fortement été augmentées.

Conclusion : nous avons remarqué que la méthode d'imprégnation egg-shell favorise la formation des hydrocarbures liquide, alors qu'avec la méthode volume poreux (classique), la formation des fractions légers, méthane et CO_2 est plus important. La morphologie des particules de cobalt joue un rôle important dans ce comportement. Nous avons observé parallèlement qu'à faible concentration de cobalt (Co10%), la sélectivité des produits lourds (C_{4+}) est meilleure qu'à forte charge (Co30%).



5.2.3 Influence de la surface spécifique

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les variations de l'activité/sélectivité catalytique en fonction de la surface spécifique des supports utilisés. Le support retenu pour cette étude est sous forme d'extrudés avec des surfaces spécifiques variant de 11, 25 et 29 m²/g. Les catalyseurs sont imprégnés avec 10% de cobalt par la méthode egg-shell dont les avantages ont été cités précédents. Les conditions opératoires ont été les mêmes pour les trois tests réalisés à savoir une température de 210°C, une pression de 40 bars et un temps de contact de 12s. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5.9.

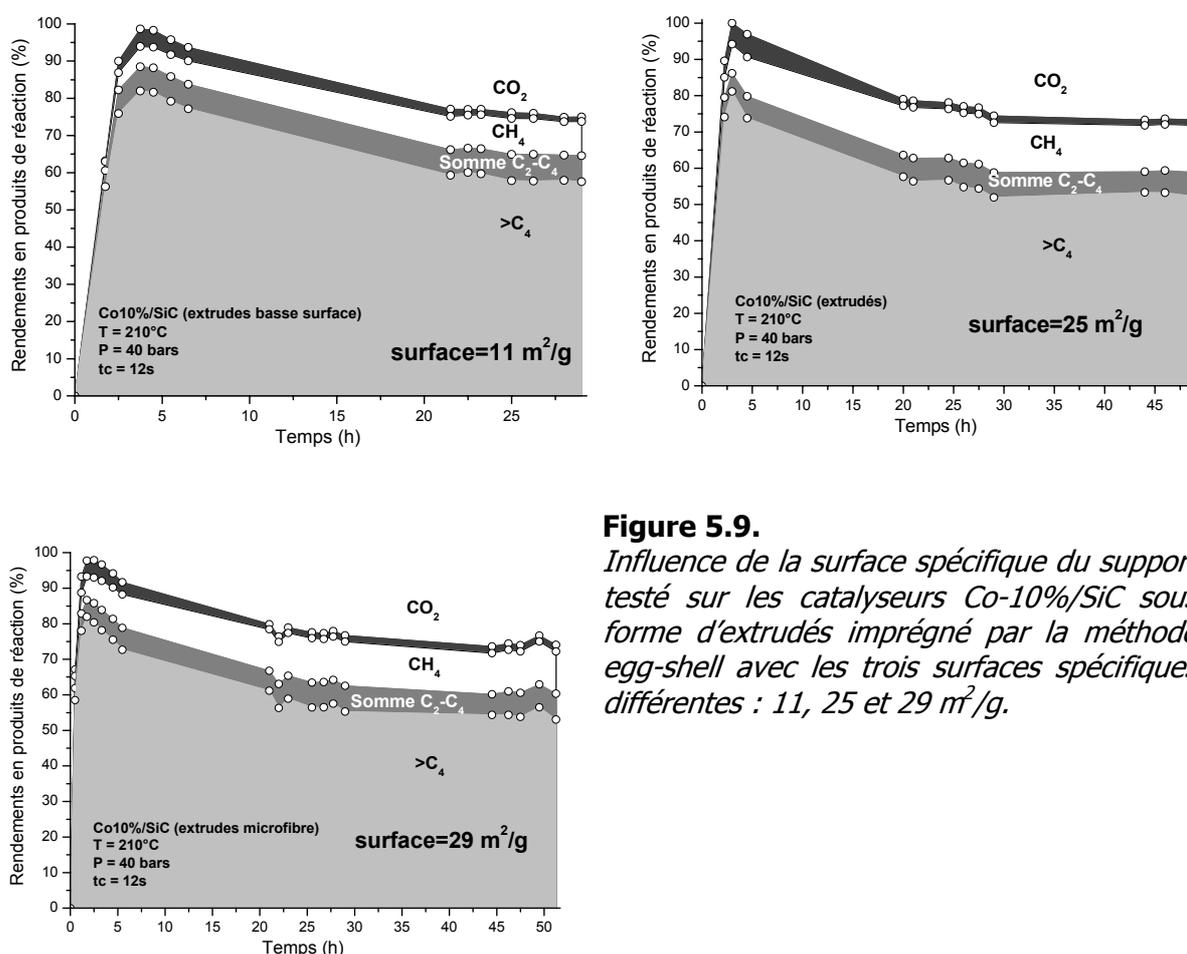


Figure 5.9.

Influence de la surface spécifique du support testé sur les catalyseurs Co-10%/SiC sous forme d'extrudés imprégné par la méthode egg-shell avec les trois surfaces spécifiques différentes : 11, 25 et 29 m²/g.

	11m ² /g	25m ² /g	29m ² /g
STY [h ⁻¹]	1,55	1,52	1,62
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	1,29	1,06	1,27

Tableau 5.4. Performance catalytique exprimée en Space Time Yield pour les catalyseurs Co-10%/β-SiC sous forme de d'extrudés imprégné par la méthode egg-shell avec des surfaces spécifiques de 11, 25 et 29 m²/g.

Nous avons donc pu mettre en évidence que la surface spécifique du support n'a que très peu d'influence sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. La **productivité** totale et la **productivité** en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur les trois catalyseurs qui sont présentées dans le Tableau 5.4, montre que la performance catalytique est relativement similaire pour ces trois catalyseurs. Il en est de même pour la formation des produits liquides qui n'est pratiquement pas affectée par une variation de surface spécifique du support, comme nous l'indique la Figure 5.10 qui montre la distribution des produits formés et les courbes d'alpha. Ceci pourrait être expliquée par le fait que probablement la dispersion de la phase active n'est pas suffisamment modifiée pour induire un changement sur l'activité FT.

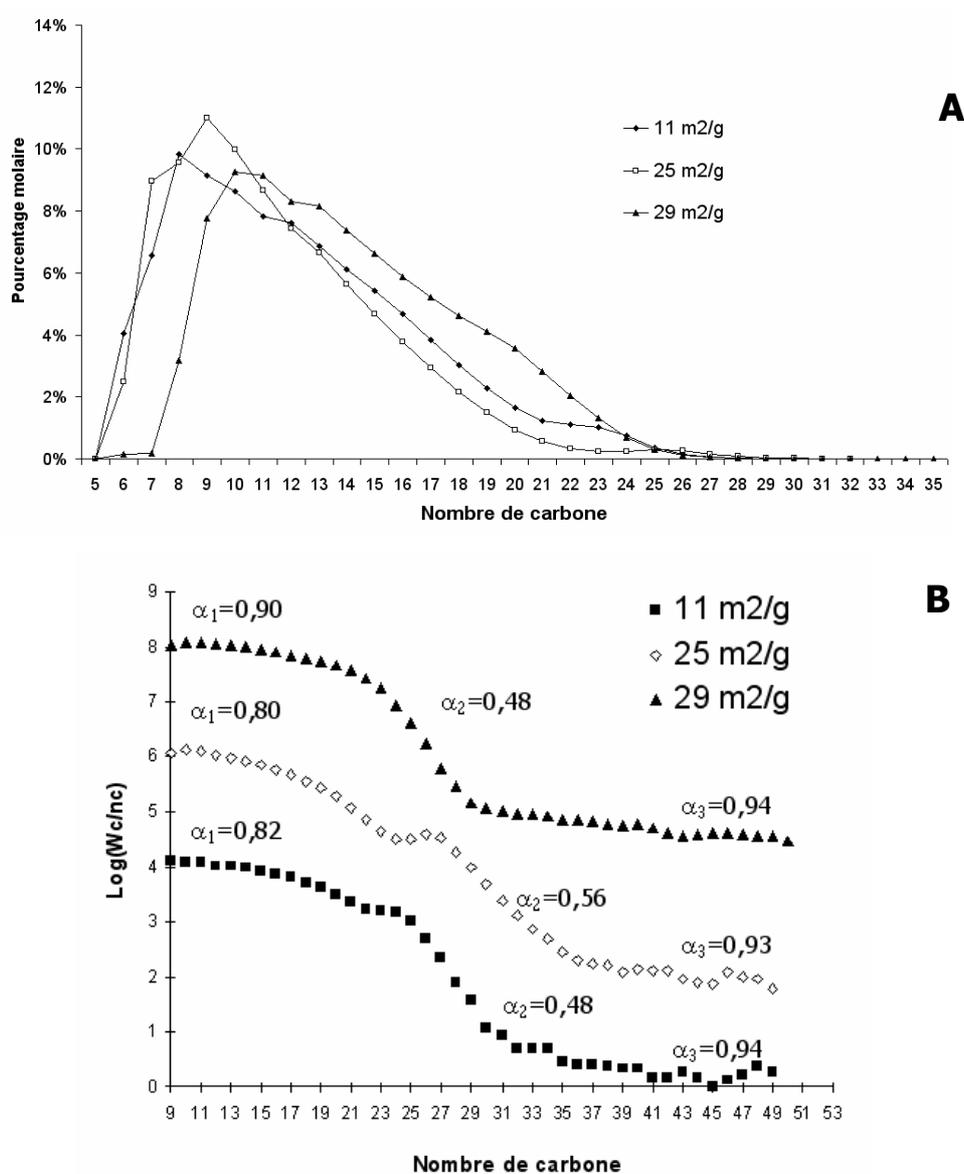


Figure 5.10. Distributions des hydrocarbures formés dans la phase liquides (A) et les courbes d'alpha (B) pour les catalyseurs Co-10%/SiC sous forme d'extrudés imprégnés par la méthode egg-shell avec les différentes surfaces spécifiques.

Conclusion : Le catalyseur Co/SiC-extrudé présente une activité moindre en FT par rapport à son homologue sous forme de grains. Ce phénomène a été attribué à des problèmes de diffusion des réactifs vers les sites actifs. Les phénomènes de diffusion jouent également un rôle important sur la sélectivité des produits formés en rendant le milieu plus riche en hydrogène d'où une formation importante de CH₄ par hydrogénation des fragments CH₂=. Il semblerait d'après les résultats observés qu'un catalyseur performant pour la SFT nécessite les caractéristiques suivantes : (i) une bonne accessibilité afin de réduire les problèmes de diffusion, (ii) une taille relativement grande afin de réduire les problèmes de perte de charge inhérents à un réacteur fonctionnant en mode lit fixe et (iii) une activité en SFT élevée par rapport à la masse du catalyseur.

5.2.4 Synthèse de FT sur un catalyseur à base de mousse de β -SiC

Les résultats obtenus par Post et coll. [Pos-1989] ont montré que les phénomènes de diffusion intragrain commencent à jouer un rôle important lorsque le diamètre des grains dépasse 0,5 mm. Or, en mode lit fixe afin d'éviter les problèmes de perte de charge importants le diamètre minimum des grains du catalyseur ne doit pas être inférieur à 1 mm. Il semblerait qu'en tenant compte de ces deux résultats, un catalyseur supporté sur une mousse pourrait être utilisé d'une manière efficace pour la synthèse de FT. La faible paroi, i.e. généralement $\leq 0,5$ mm, et la forte porosité ouverte des mousses permettent d'éviter ou de réduire d'une manière importante les phénomènes de diffusion intragrain et des problèmes de perte de charge lors de la réaction tout en maintenant une efficacité élevée dans l'évacuation des produits lourds formés lors de la réaction hors du lit catalytique. L'objectif de cette étude est de tester l'activité d'un catalyseur à base de mousse pour la réaction de Fischer-Tropsch en mode lit fixe.

Les images de microscopie optique d'une mousse de β -SiC synthétisée par la méthode de mémoire de forme (Sicat SA, France [Pri-1993]) sont présentées sur la Figure 5.11. La méthode de synthèse développée a permis d'obtenir des mousses de β -SiC avec une porosité variable et contrôlable et une surface spécifique relativement importante de l'ordre de 10 à 15 m².g⁻¹. Cette surface spécifique moyenne permet d'utiliser directement les mousses de β -SiC sans besoin l'introduction d'une couche de wash-coat sur sa surface comme c'est généralement le cas avec les structures nid d'abeilles à base de cordiérite ou d' α -SiC à basse surface spécifique. La macroporosité est déterminée par le nombre de pentagones par unité de surface. Elle reflète ainsi la tortuosité du système.

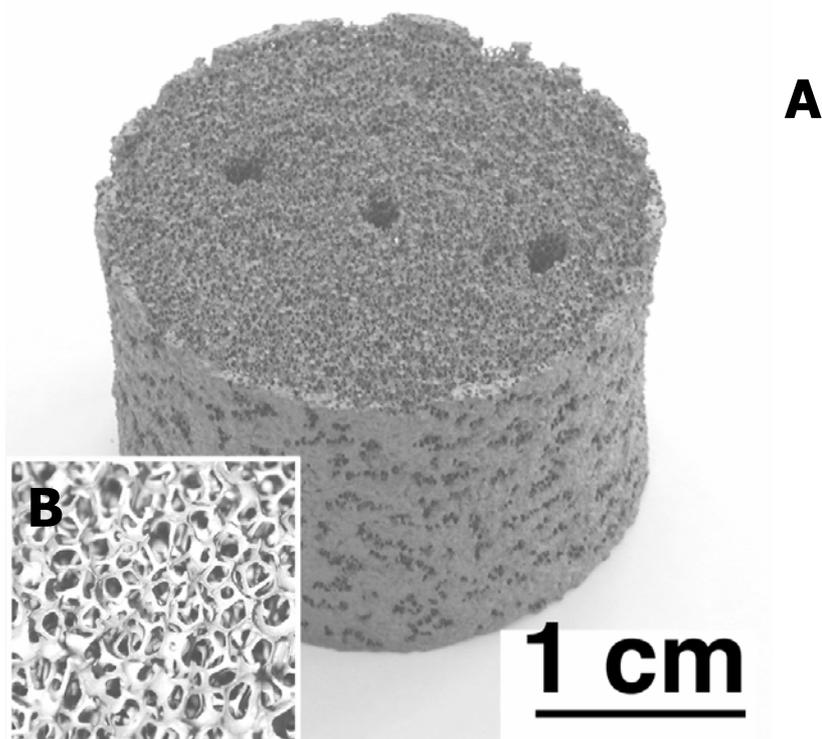
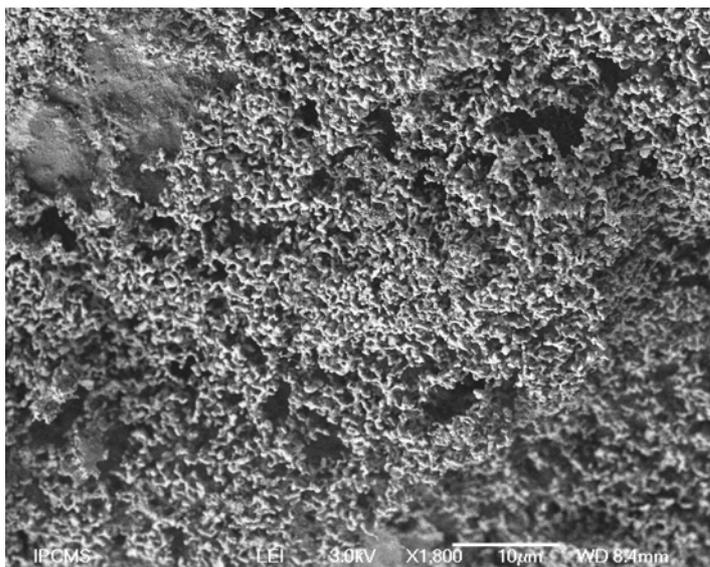


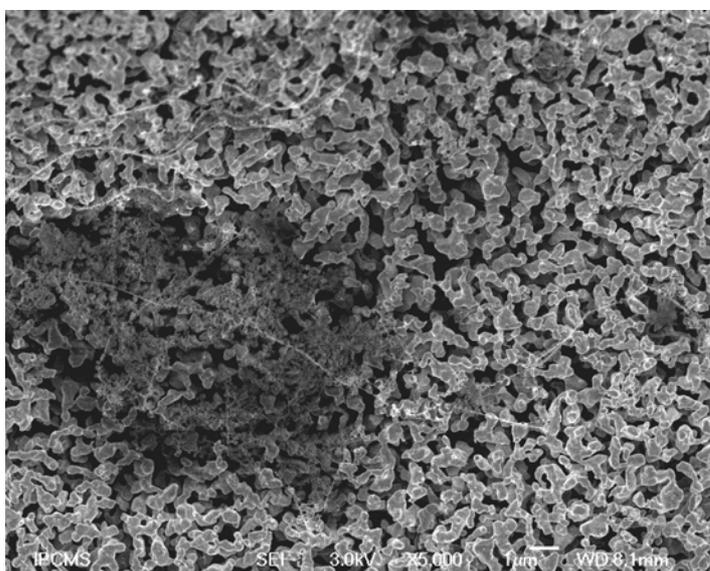
Figure 5.11.

(A) Image de microscopie optique d'une mousse de β -SiC formée par un réseau tridimensionnel de pentagones reliés entre eux par des ponts. La porosité ouverte du support est de l'ordre de 85% du volume total. (B) Image MEB montrant une vue détaillée des pentagones ouverts constituant la mousse et l'épaisseur des parois.

Le cobalt est déposé sur les mousses de β -SiC par la méthode du volume poreux. L'emploi de la méthode d'imprégnation egg-shell s'avère non nécessaire dans ce cas en tenant compte du fait que le réseau poreux du support est extrêmement accessible et qu'il est réparti sur une épaisseur souvent inférieure à 1 mm. La morphologie des particules de cobalt en fonction de la charge (**10 et 30% en poids du catalyseur**) et leurs localisation par rapport au support sont étudiées par microscopie électronique à balayage et les images obtenues sont présentées sur la Figure 5.12 et 5.13.

**Figure 5.12.**

Images de microscopie électronique à balayage qui montre la morphologie des particules du cobalt sur le catalyseur Co-10%/SiC sous forme de mousse.



Les images MEB du catalyseur Co-10%/SiC-mousse (5.12) montrent que le cobalt est dispersé sous forme de particules de taille relativement importante, de l'ordre du micromètre et ce malgré la faible charge en cobalt. Les particules de cobalt sont dans l'ensemble assez homogènes en taille. Il semblerait que sur ce catalyseur la taille optimale des particules métalliques ait été atteinte. Il est à noter également que les particules de cobalt sont arrangées sous la forme d'une mousse métallique avec des distances interparticulaires assez régulières. La faible dispersion des particules de cobalt sur la mousse de SiC pourrait être expliquée par la faible interaction entre le sel précurseur et la surface du support. En effet, la méthode de préparation des mousses est légèrement différente de celle des grains (extrusion pour les extrudés et infiltration pour les mousses) et de ce fait, elle pourrait générer un état de surface différent. Les études plus détaillées sont en cours afin de mieux comprendre ce phénomène.

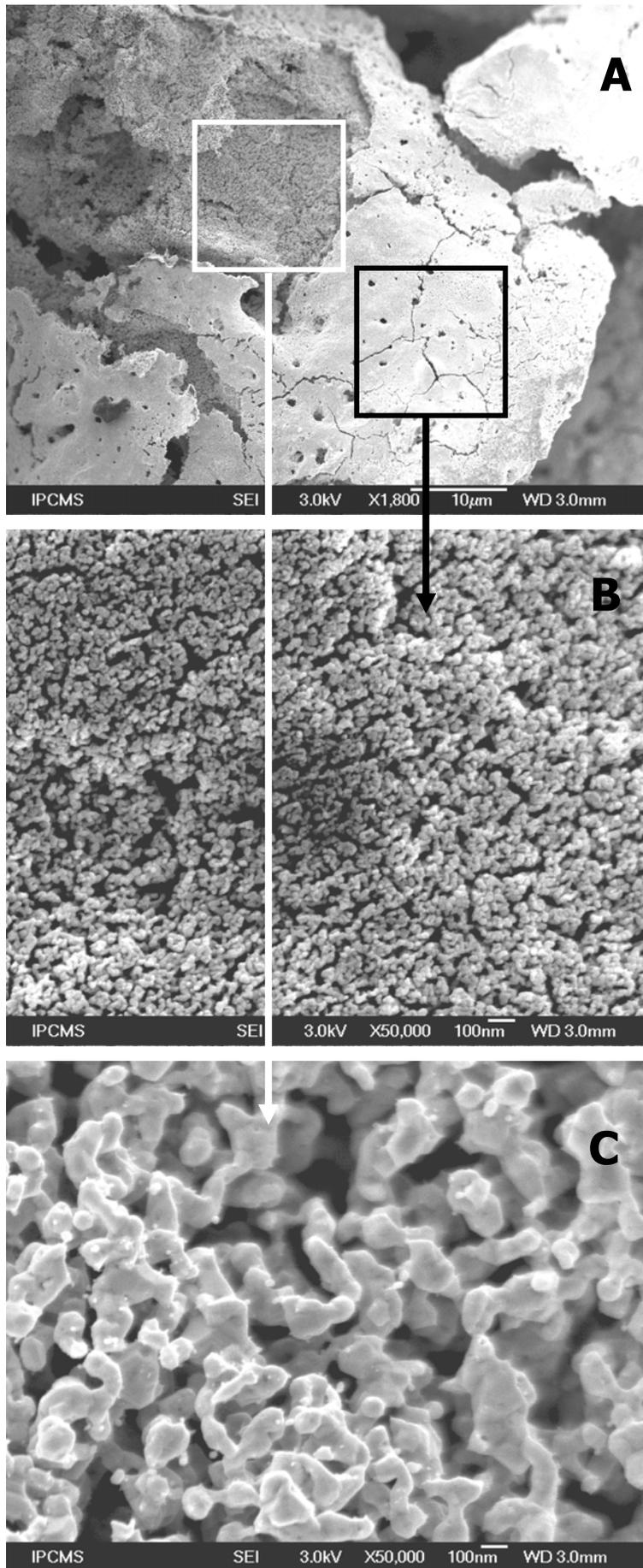
**Figure 5.13.**

Image de microscopie électronique à balayage de la phase active (Co-30%) déposée sur une mousse de β -SiC formée par un réseau tridimensionnel de pentagones reliés entre eux par des ponts. Les particules de cobalt adoptent deux morphologies différentes : agrégats de taille importante (C) entourés par une couche constituée par de petites particules (B).

Sur le catalyseur chargé à 30% en cobalt les observations par MEB montrent clairement que le cobalt existe sous forme de deux populations bien distinctes en taille avec une localisation particulière (Figure 5.13A) : une partie du cobalt se trouve sous forme de petites particules de taille moyenne situant entre 30 et 50 nm (Figure 5.13B) et une autre partie se trouve sous forme d'agrégats de taille plus importante, d'environ 100 nm (Figure 5.13C). Les analyses statistiques par MEB semblent indiquer que la population constituée par des petites particules de cobalt est prédominante sur le catalyseur. Il semblerait que sur le catalyseur plus chargé les phénomènes de nucléation et de germination ont conduit à une phase active avec des particules en général plus petites que celle préparée avec une solution et une charge moins concentrées de cobalt comme nous avons montré auparavant. Néanmoins, pour le moment aucune explication détaillée n'a pu être avancée pour expliquer les phénomènes observés.

Synthèse de FT sur catalyseur chargé avec 10% de Co : Nous avons comparé le catalyseur Co10%/SiC sous forme de mousse avec une ouverture des pores de 500 μm chargé à 10% de cobalt avec le même catalyseur supporté sur SiC sous forme de grains (0,4-1mm). L'imprégnation a été effectuée par la méthode du volume poreux, et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.14. Nous observons que le catalyseur sous forme de grains est actif au début du test, s'en suit une désactivation assez rapide après quelques heures. Par contre, le catalyseur sous forme de mousse est moins actif par rapport à celui sous forme de grains mais reste stable en fonction du temps. Nous remarquons parallèlement que sur le test avec la mousse, nous avons une bonne sélectivité au niveau des hydrocarbures liquides (C_{4+}).

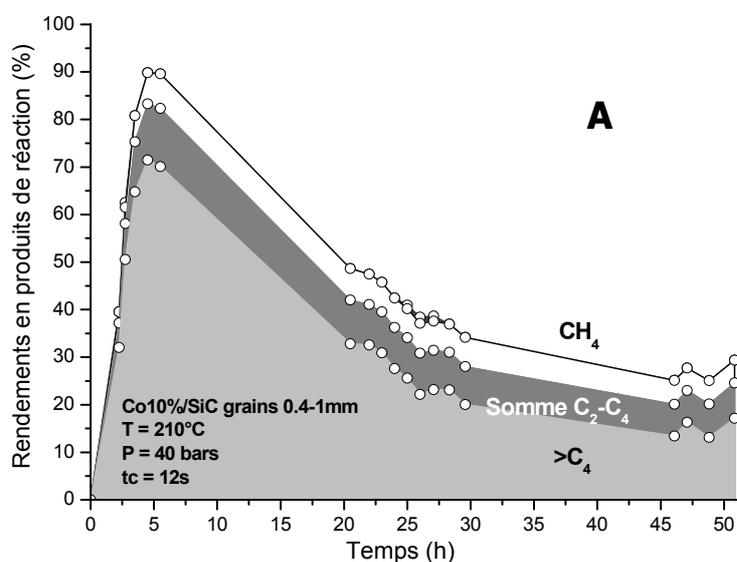
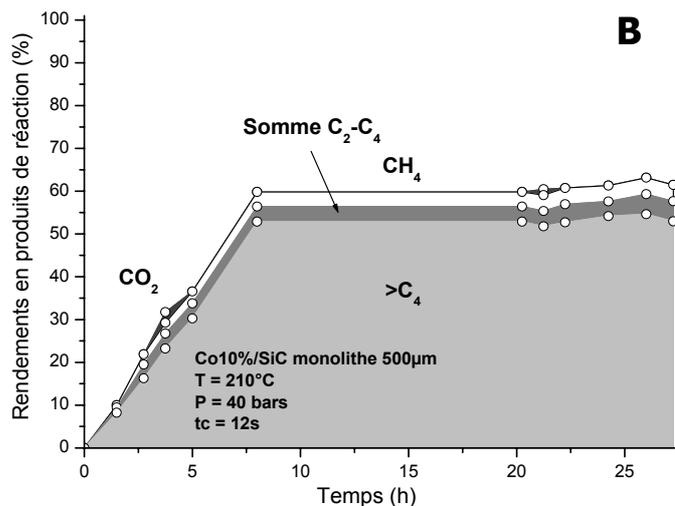
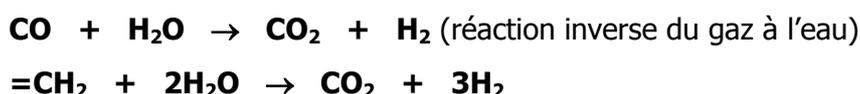


Figure 5.14.

Sélectivité des produits formé pour les test sur le catalyseur Co-10/SiC sous forme de grains (A) et de mousse (B).



La formation des produits légers est faible et nous n'avons pratiquement pas de CO₂ dans les produits formés. L'absence du CO₂ dans les produits de réaction observée sur les deux catalyseurs pourrait être expliquée par le fait qu'à cause de la structure ouverte du support l'eau formée est rapidement évacuée hors du catalyseur diminuant ainsi les réactions secondaires telles que la réaction inverse de gaz à l'eau ou l'insertion de H₂O dans les fragments carbènes (voir équations ci-dessous). Comme c'est le cas avec des supports à base d'extrudés.



Le Tableau 5.5 montre la productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur ces deux types de catalyseur. Nous observons que la performance catalytique pour le catalyseur à base de mousse est environ 6 fois plus importante que celle de grains.

	grains	mousse
STY [h ⁻¹]	0,66	4,00
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,46	3,36

Tableau 5.5. Performance catalytique exprimée en Space Time Yield pour les catalyseurs Co-10%/β-SiC sous forme de grains et de mousse.

Cette différence d'activité entre la mousse et les grains peut être expliquée par la taille des particules du cobalt. Dans la Figure 5.15, nous observons que les particules de cobalt sur les grains sont plus petites que celles sur les mousses et sont dispersées d'une manière aléatoire sur la surface du support. Les petites particules sont plus sensibles au phénomène d'encapsulation par les hydrocarbures lourds par rapport aux grandes particules (comme nous l'avons remarqué dans le Chapitre 4). Les particules de petites tailles sont également plus sensibles à l'oxydation superficielle par l'eau formée durant la réaction malgré la forte résistance du cobalt vis-à-vis des problèmes d'oxydation. Ce phénomène qui a été expliqué dans le Chapitre 4, peut désactiver le catalyseur.

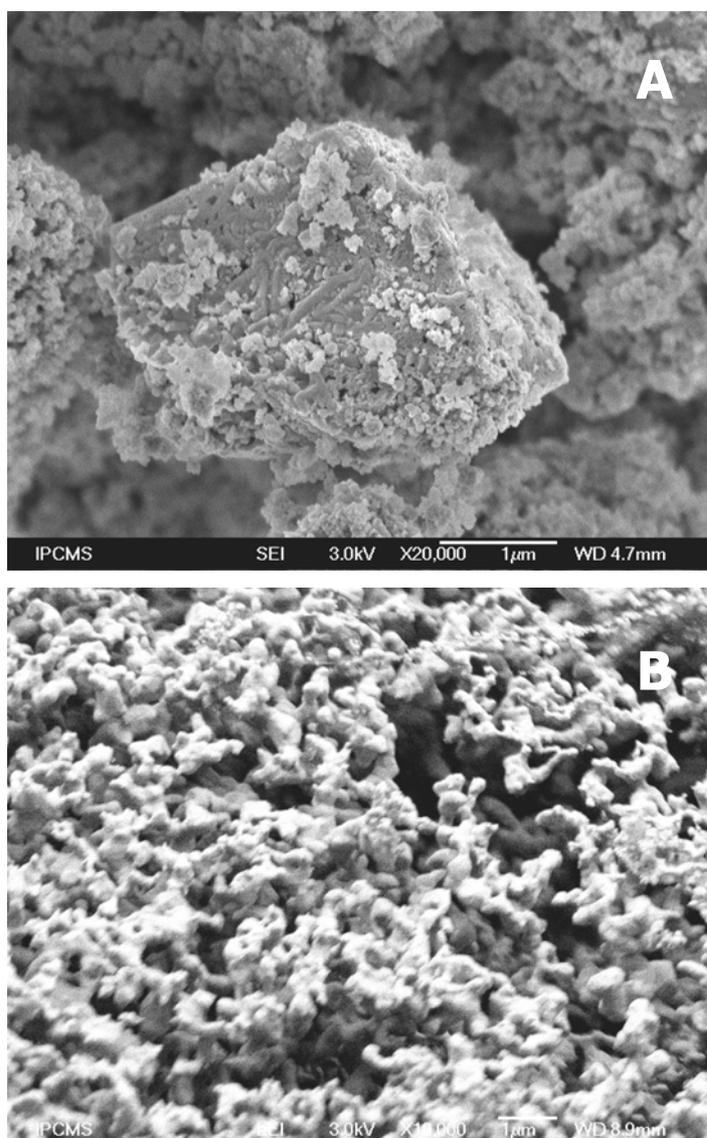


Figure 5.15.

Images de microscopie électronique à balayage de la phase active (Co-10%) déposée sur des grains (A) et une mousse (B) de β -SiC.

Il est également à rappeler qu'à cause de la présence d'une très grande portion de vide dans la mousse, **à volume de catalyseur égal il y a une forte différence dans la masse effective du catalyseur dans le réacteur : pour un volume apparent de 20**

cm³ la masse du catalyseur sous forme de grains est de 16 g (1,6 g de Co) alors qu'elle n'est que de 5 g (0,5 g de Co) pour le catalyseur à base de mousse. Il en résulte ainsi que la masse de la phase active dans le réacteur est d'environ 4 fois moins dans le cas du catalyseur sous forme de mousse. Les résultats observés indiquent que l'activité en FT ramenée à la masse de la phase active est d'environ 4 fois plus élevée que celle du catalyseur en grains d'où une productivité plus élevée. Ceci pourrait être expliqué par le fait que sur un support à base de mousse les réactifs ont un meilleur accès aux sites actifs à cause de la faible épaisseur des parois constituant la structure de la mousse par rapport à celle des supports à base de grains ou d'extrudés.

La distribution des hydrocarbures dans la fraction liquide et l'évaluation du facteur de croissance en fonction des catalyseurs mousse et grains est présentée sur la Figure 5.16.

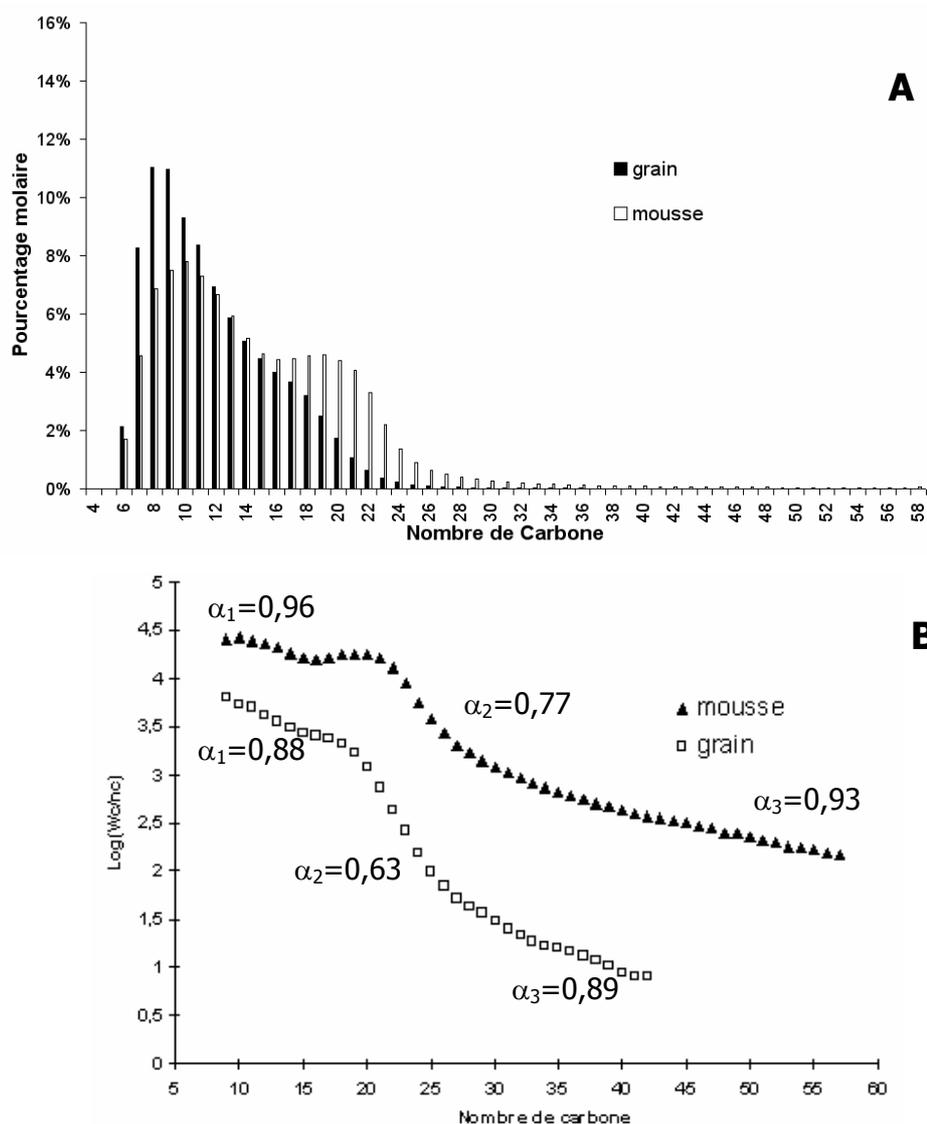
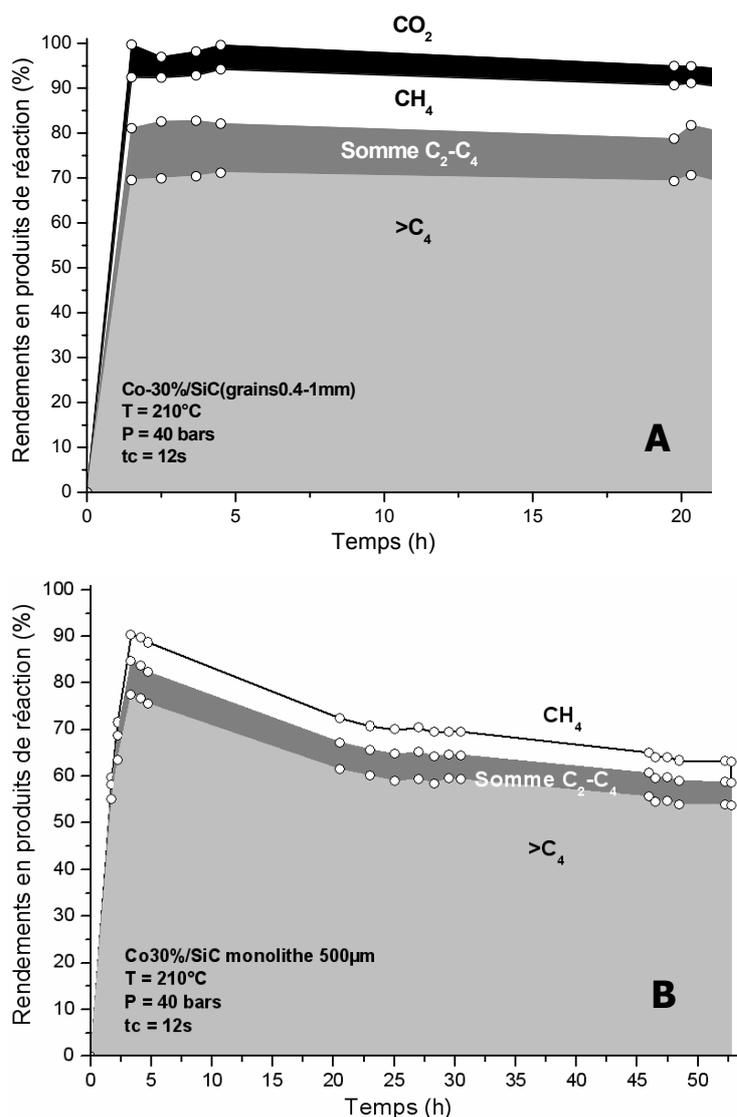


Figure 5.16. Distribution des hydrocarbures liquides (A) et les courbes d'alpha (B) pour les catalyseurs Co-10%/SiC sous forme de grains et de mousse.

Nous constatons que les facteurs de croissance obtenus sur un catalyseur à base de mousse sont meilleurs que ceux obtenus sur grains et ce quel que soit le nombre de carbones constituant la chaîne. Ce phénomène pourrait être expliqué par la plus grande accessibilité des réactifs vers les sites actifs localisés sur la mousse par rapport à celle sur un catalyseur en forme de grains. Les premiers résultats obtenus semblent indiquer que le support à base de mousse pourrait représenter une alternative intéressante pour la SFT en mode lit fixe.

Catalyseur chargé à 30% en poids de cobalt. Les performances en synthèse de FT des catalyseurs à base de mousse de β -SiC avec une taille d'ouverture de cellules d'environ 500 μm sont comparées avec celles obtenues sur un catalyseur sous forme de grains (0,4-1 mm) qui est jusqu'à maintenant le meilleur catalyseur pour la réaction visée (Figure 5.17).



	grains	mousse
STY [h^{-1}]	0,70	1,53
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,50	1,31

Tableau 5.6. Performance catalytique exprimée en Space Time Yield pour les catalyseurs Co-30%/ β -SiC sous forme de grains et de mousse.

Comme nous pouvons le constater l'activité en FT demeure stable sur un catalyseur à base de grains alors qu'elle chute légèrement en fonction du temps sur un catalyseur sous forme de mousse pour une charge équivalente de phase active, i.e. 30%.

Au point de vue de la sélectivité des produits nous observons également une forte différence mais cette fois ci en faveur du catalyseur supporté sur la mousse de SiC. En effet, sur le catalyseur à base de mousse la sélectivité des produits tels que CH_4 et CO_2 est fortement diminuée par rapport à celle observée sur le catalyseur sous forme de grains (Figure 5.18). Les résultats observés confirment de nouveau les hypothèses avancées plus haut sur la meilleure accessibilité des sites actifs par les réactifs permettant de maintenir une concentration des réactifs identique en tout point du lit catalytique favorisant la formation des hydrocarbures plus lourds au détriment des produits légers. La faible concentration du CO_2 est attribuée à une rapide évacuation de l'eau formée durant le test évitant ou réduisant ainsi les réactions secondaires.

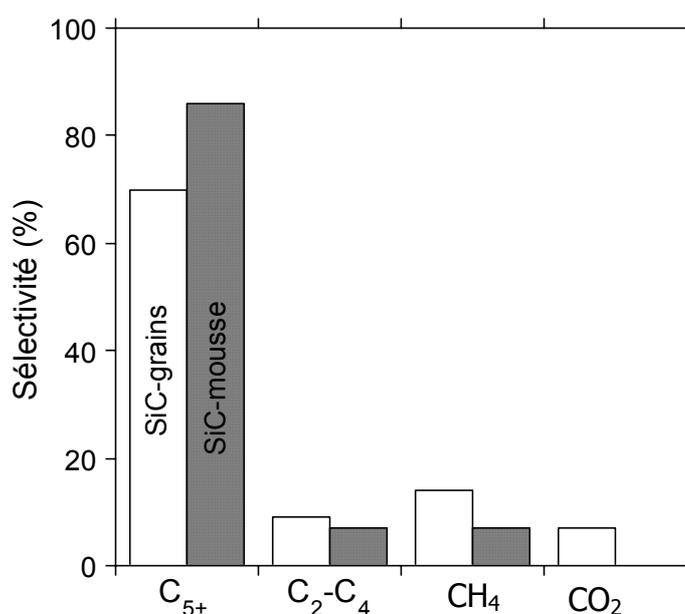


Figure 5.18. Distribution des produits de réaction sur les catalyseurs à base de Co (30%) supporté sur du β -SiC sous forme (A) de grains (0,4-1 mm) et (B) de mousse (500 μm d'ouverture de ponts).

Concernant la désactivation observée sur le catalyseur à base de mousse l'hypothèse suivante pourrait être avancée : à cause de l'interconnectivité dans la structure de mousse on devrait s'attendre à une bonne dispersion de la chaleur formée sur l'ensemble du lit catalytique et la grande porosité disponible sur la mousse permet un meilleur contact avec le gaz passant à travers le lit. Sur un catalyseur à base de grains la chaleur formée sur un grain est plus difficilement évacuée vers les autres grains à cause des vides intergranulaires et ne peut être évacuée que par convection avec le gaz réactionnel. En se basant sur cette hypothèse il se pourrait que **la température de surface lors de la réaction FT soit plus élevée sur un catalyseur à base de grains que sur son homologue à base de mousse**. La forte chaleur dégagée sur le catalyseur à base de grains permet une élimination plus facile des hydrocarbures lourds formés sur la surface du catalyseur réduisant ainsi le risque de l'encapsulation alors que sur le catalyseur à base de mousse, le risque d'encapsulation est nettement plus élevé à cause d'une meilleure évacuation de la chaleur formé faisant ainsi chuter la température de surface du catalyseur.

La désactivation observée pourrait être également attribuée à des problèmes d'oxydation de la phase active lors du test due à la présence d'une population de cobalt de petite taille, i.e. 30-40 nm, qui est plus sensible à l'oxydation que des particules de cobalt de taille plus importante [Sch-1995]. Néanmoins, compte tenu de la forte résistance du cobalt vis-à-vis des phénomènes d'oxydation, il semblerait que cette hypothèse pourrait être rejetée.

La productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ces deux types de catalyseur sont présentées dans le Tableau 5.6. La productivité de catalyseur à base de mousse est supérieure au double de celle des grains.

La morphologie du catalyseur après test est suivie par microscopie électronique à balayage et les images sont présentées sur la Figure 5.19. Nous constatons que sur le catalyseur à base de mousse la quantité de cobalt accessible semblerait moindre que sur le catalyseur à base de grains confirmant ainsi l'hypothèse d'une désactivation par encapsulation des sites actifs. L'image à plus fort grandissement (Figure 5.12C) semble également montrer que seule la population de cobalt ayant une taille moyenne > 100 nm demeure accessible après test.

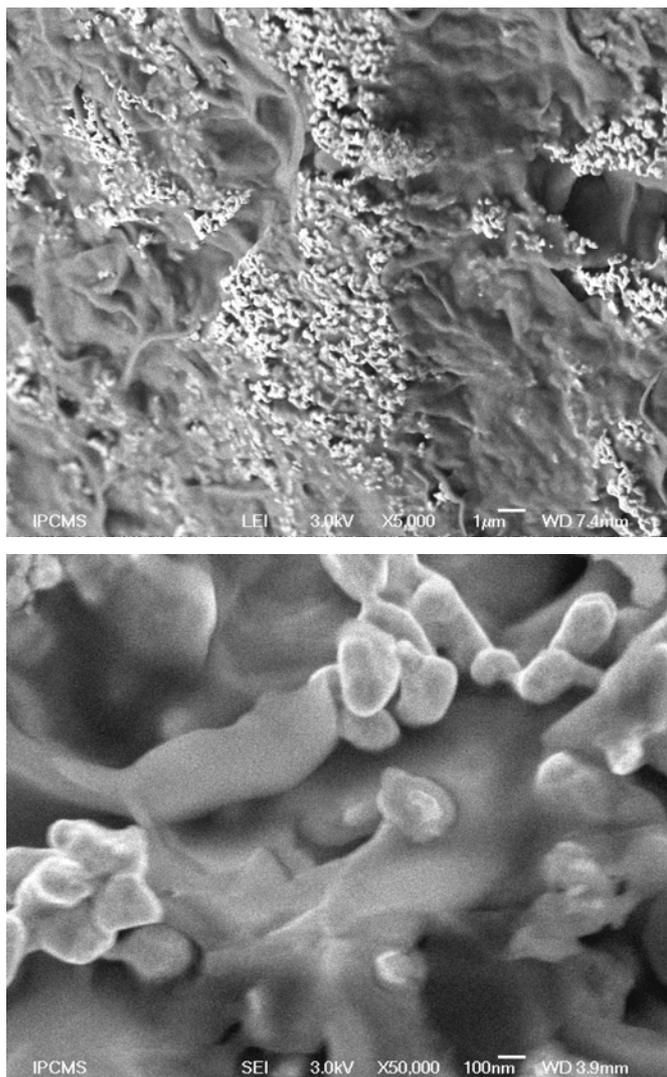
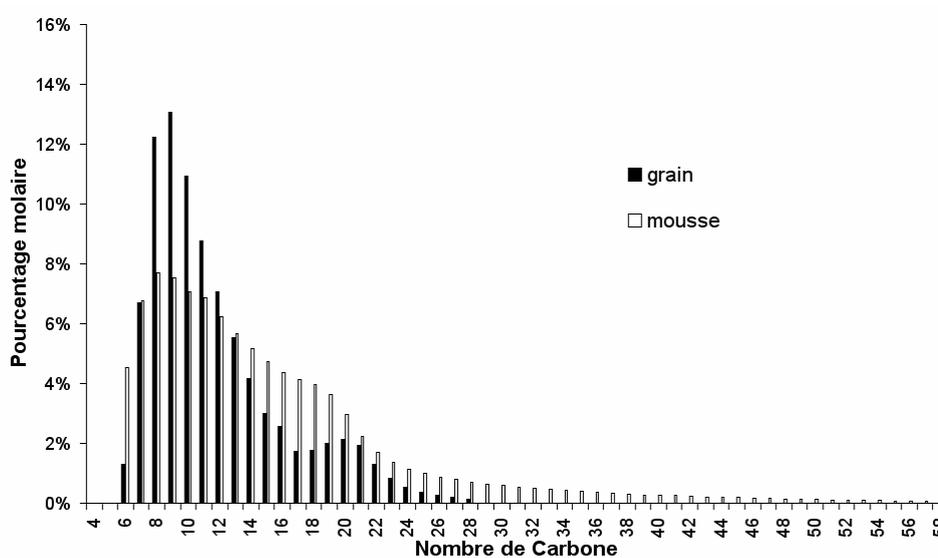


Figure 5.19.

Images de microscopie électronique à balayage d'un catalyseur Co-30%/SiC-mousse après test de FT. Notons que la majorité des sites de taille < 100 nm de cobalt est encapsulée par de la cire et seuls les sites de taille > 100 nm sont encore visibles après test de FT.

La Figure 5.20 montre la distribution des hydrocarbures liquides et les courbes d'alpha pour les catalyseurs Co-30%/SiC sous forme de grains et mousse.



A

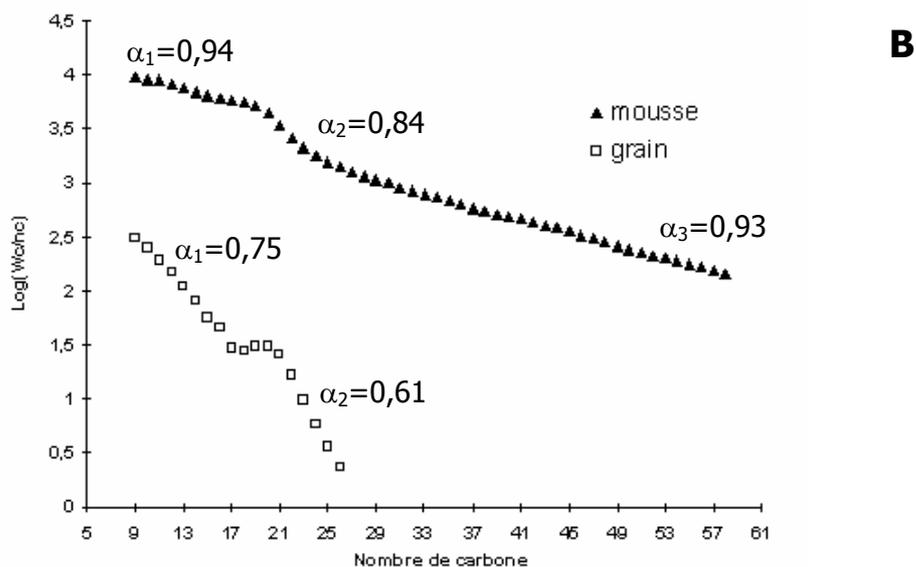


Figure 5.20. Sélectivité des hydrocarbures liquides (A) et l'évaluation des facteurs de croissance (B) pour les catalyseurs Co-30%/SiC sous forme de grains et de mousse.

Nous observons que la valeur de alpha pour le catalyseur sous forme de mousse est nettement plus importante que celle de son homologue grains. Ceci peut s'expliquer par la porosité particulière de la mousse. Les résultats obtenus sont en tout point similaires à ceux déjà obtenus sur le catalyseur à base de mousse avec une charge de 10% et confirment la meilleure sélectivité des catalyseurs à base de mousse pour réaliser la SFT en mode lit fixe.

Nous avons aussi comparé les catalyseurs Co-30% et Co-10%/SiC sous forme de mousse avec une ouverture de 500 µm. Les résultats de ces deux tests sont présentés sur la Figure 5.21.

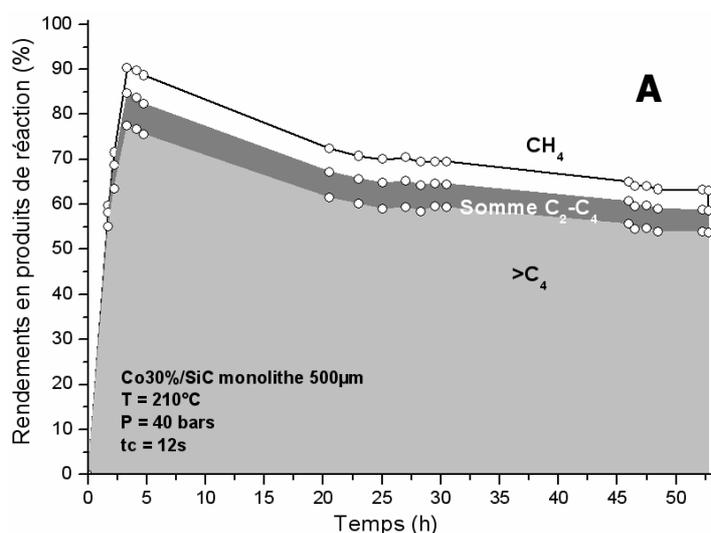
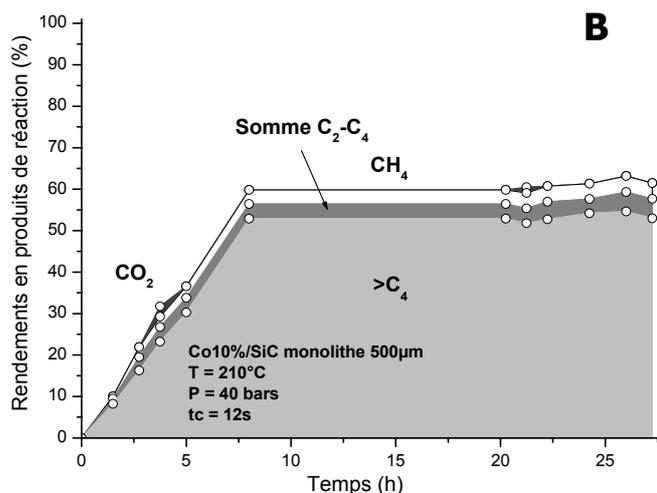


Figure 5.21. Sélectivité des produits formés pour les catalyseurs Co-30% (A) et Co-10% (B) /SiC sous forme de mousse.



Comme nous le remarquons, à 30% de charge en cobalt, le catalyseur est plus actif par rapport au catalyseur chargé à 10% au démarrage du test, mais il s'ensuit une période de désactivation lente en fonction du temps sous flux. Par contre à 10%, l'activité est stable en fonction du temps. Donc, la concentration du cobalt n'a pas le même effet que nous avons avec les catalyseurs sous forme de grains. Nous rappelons que les grains chargés à 10% de cobalt n'avaient plus d'activité après quelques heures de test. Nous avons expliqué ce comportement par la différence de dispersion et de taille des particules de cobalt sur les supports à base de grains et le phénomène d'encapsulation par les hydrocarbures lourds.

Un comportement différent est observé sur le catalyseur chargé à 10% en cobalt sur le support à base de mousse (Figure 5.21B). En effet, sur le catalyseur chargé à 10% l'activité de FT nécessite un temps d'activation plus long pour atteindre sa valeur de palier comparée à celle du catalyseur plus chargé, i.e. 7 h sur le catalyseur chargé à 10% au lieu de 4 h pour les catalyseurs chargés à 20 et à 30%. L'activité obtenue demeure stable ensuite avec le temps alors que celle des catalyseurs plus chargés diminue légèrement avec le temps (Figure 5.21A). Les observations par MEB ont montré que la taille moyenne des particules de cobalt sur le catalyseur chargé à 10% et sur celui chargé à 30% est significativement différente : à faible charge la taille moyenne des particules de cobalt est d'environ 200 nm alors qu'à forte charge, i.e. 30%, la taille moyenne des particules de cobalt se trouvent sous deux formes distinctes, i.e. petites particules de diamètre moyen d'environ 30-40 nm et grosses particules avec un diamètre moyen autour de 100 nm. L'existence d'une population constituée exclusivement par des grosses particules sur le catalyseur chargé à 10% permet d'expliquer la stabilité du catalyseur en fonction du temps. En effet, les grosses particules sont moins sensibles à la désactivation par encapsulation que des petites

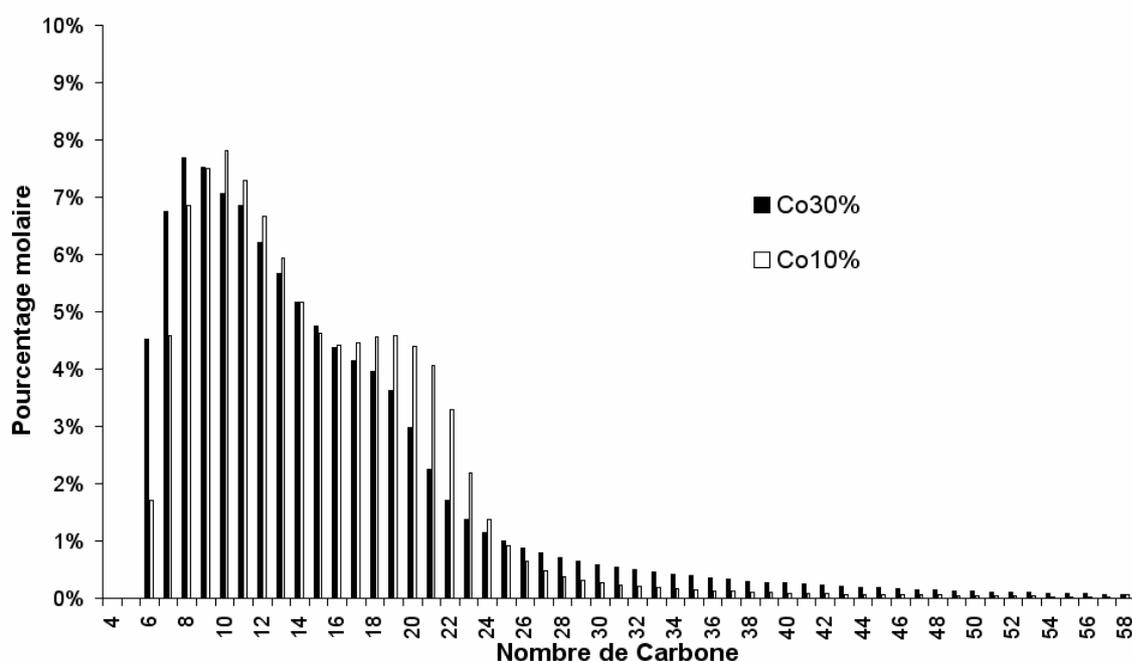
particules d'où la meilleure stabilité du catalyseur chargé à 10% en fonction du temps par rapport à celles observées sur ses homologues plus chargés.

Nous pouvons observer la productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur ces catalyseurs (Tableau 5.7). Nous remarquons qu'à faible concentration de cobalt (10%), la productivité est environ 3 fois plus grande que celle de forte concentration (30%). Ceci confirme des intérêts de catalyseur à 10% de cobalt.

	Co30%	Co10%
STY [h^{-1}]	1,53	4,00
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	1,31	3,36

Tableau 5.7. Performance catalytique exprimée en Space Time Yield pour les catalyseurs Co30 et Co10%/ β -SiC sous forme de mousse.

La distribution des hydrocarbures formés dans la partie liquide et l'évaluation des facteurs de croissance en fonction de la concentration du cobalt pour ces deux tests sont présentées sur la Figure 5.22. Comme nous pouvons l'observer, la concentration de cobalt n'a pas d'influence sur la sélectivité dans la fraction liquide et les valeurs d'alpha pour ces deux tests avec les différents pourcentages du cobalt sont relativement identiques.



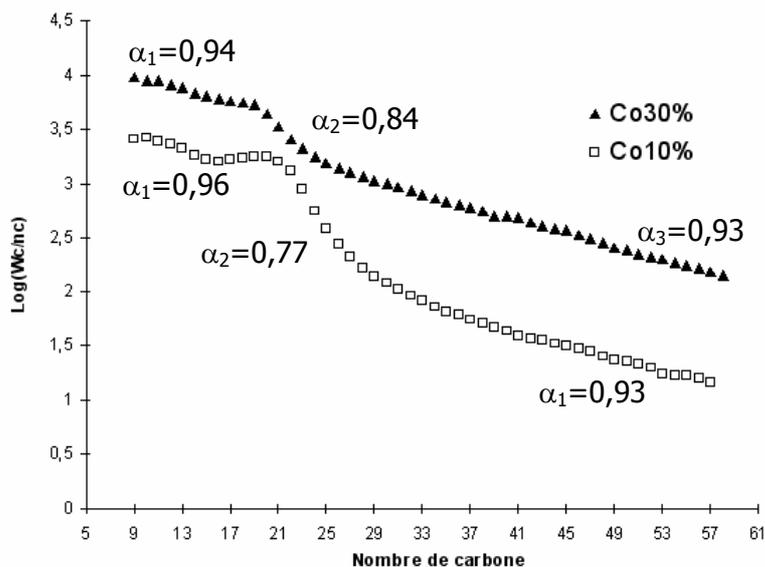
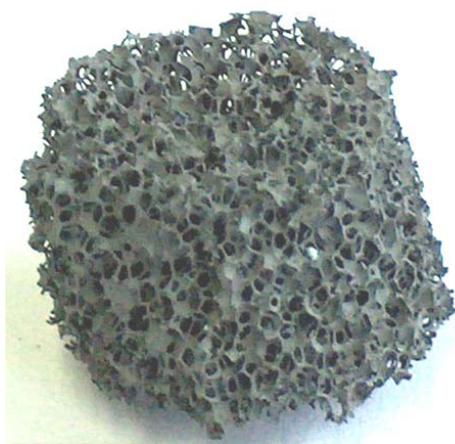


Figure 5.22. Distribution des hydrocarbures liquides et les courbes d'alpha pour les catalyseurs Co-30% et Co-10%/SiC sous forme de mousse.

Conclusion : Les catalyseurs à base de mousse de SiC présentent la plus grande activité et la meilleure sélectivité par rapport aux supports à base de grains et d'extrudés. A 10% de charge en cobalt, le catalyseur sous forme de mousse reste stable en fonction du temps ce qui n'est pas le cas pour celle de grains. De plus, la formation des hydrocarbures lourds est plus importante si on compare avec d'autres supports utilisés dans ce travail. Nous avons expliqué ce phénomène par la structure et la porosité spéciale de la mousse permettant une meilleure accessibilité des réactifs vers les sites actifs et aussi à une meilleure évacuation de la chaleur formée au sein du lit catalytique.



Meilleure activité du catalyseur
Meilleure sélectivité de HC (C₄₊)
Stabilité du catalyseur
Formation de HCs plus lourds

5.3 Conclusion finale

Dans ce chapitre, nous avons remarqué que la granulométrie du support a une influence non négligeable sur la sélectivité des produits formés. Lorsque la taille du

catalyseur est important, i.e. extrudé, la concentration du CO n'est pas suffisamment importante sur les phases actives et donc nous avons la formation du méthane au lieu des hydrocarbures lourds à cause de l'hydrogénation des fragments $=\text{CH}_2$ par H_2 . L'augmentation des problèmes de diffusion avec la taille du support cause également des difficultés dans l'évacuation de l'eau formée sur les sites actifs. En augmentant la taille du support, les molécules d'eau peuvent rester sur les phases actives et favorisent la réaction de gaz à l'eau inverse. Ceci explique la formation de CO_2 en quantité assez importante dans les produits formés.

Nous avons conclu que pour les supports à base d'extrudés le mode de dépôt des phases actives joue un rôle important sur la sélectivité du catalyseur. Avec la méthode d'imprégnation egg-shell, nous pouvons déposer les particules de cobalt sur la surface externe du support. Les sites actifs obtenus avec cette méthode de dépôt sont plus accessibles au mélange réactionnel. Ceci permet d'augmenter la formation des produits liquides et d'allonger les chaînes hydrocarbonées. Par contre, avec la méthode volume poreux, les sites actifs sont localisés dans les pores et nous avons le problème de diffusion des réactifs à travers les hydrocarbures lourds formés favorisant la formation de produits légers.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la surface spécifique du support sur l'activité/sélectivité du catalyseur sous forme d'extrudés. Nous avons remarqué que la surface spécifique du support n'avait pratiquement pas d'influence sur la performance du catalyseur.

Une meilleure alternative a été trouvée avec les catalyseurs supportés sur la mousse de SiC. La forte porosité des mousses permet de diminuer les problèmes de diffusion des réactifs sur les sites actifs et de perte de charge favorisant ainsi la formation des produits plus lourds au détriment des produits légers tels que CH_4 et CO_2 . Grâce à cette porosité ouverte de mousse, les produits primaires peuvent être évacués plus facilement hors de lit catalytique et nous évitons le problème de craquage. A cause de l'interconnectivité dans la structure des mousses, la température dans le lit catalytique est homogène et inférieure à celle de grains ceci permet d'éviter le problème d'emballement de chaleur et le craquage des produits lourds. En plus, la masse du catalyseur dans le réacteur est environ 4 fois plus faible que celle des grains. Donc l'activité du catalyseur sous forme de mousse ramenée à la masse de la phase active est environ 4 fois plus importante que celle de grains. Les résultats obtenus permettent de dire qu'un catalyseur à base de mousse de SiC avec une faible charge en cobalt semblerait être le catalyseur idéal pour effectuer la SFT en mode lit fixe.

Bibliographie

- [Dry-1996] M.E. Dry, Appl. Catal. A: general, vol 138, 319, 1996.
- [Gib-1988] L.J. Gibson, M.F. Ashby, « *Cellular Solids, Structures and Properties* », Pergamon Press, Oxford 1988.
- [Igl-1993] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, Adv. Catal. 39, 221, 1993.
- [Igl-1995] E. Iglesia, S.L. Soled, J.E. Baumgartner, S.C. Reyes, J. Catal., 153, 108, 1995.
- [Mai-1999] P. Maitlis, R. Quyoum, H.C. Long, M.L. Turner, Appl. Catal. A : General 186, 363, 1999.
- [Pos-1989] M.F.M. Post, A.C. van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, AIChE Journal 35, 1107, 1989.
- [Ric-2003] J.T. Richardson, D. Remue, J.K. Hung, Appl. Catal. A 250, 319, 2003.
- [Pri-1993] M. Prin, G. Baluais, Brevet Français N° 93 06015, assigné à Pechiney Recherche, 1993.
- [Sie-1999] S.T. Sie, R. Krishna, Appl. Catal. A : General 186, 55, 1999.
- [Sch-1995] D. Schanke, A.M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Adnanes, A. Holmen, Catal. Lett. 34, 269, 1995.
- [Twi-2001] M.V. Twigg, J.T. Richardson, IChemE Trans. A 80, 183, 2001.
- [Xu-1998] X. Xu, J.A. Moulijn, in « *Structured Catalysts and Reactors* », A. Cybulski, J.A. Moulijn (Eds.), Marcel Dekker, New York, p. 599, 1998.

6

Influence du dopage par le molybdène

6.1 Introduction

Les résultats obtenus dans les études précédentes ont montré qu'un support avec une bonne conductibilité thermique, en l'occurrence du β -SiC, pourrait être un bon candidat pour la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch où les problèmes d'élévation thermique sont la cause principale de la faible sélectivité en produits C_{4+} observée. En effet, le SiC, grâce à sa bonne conductivité thermique permet de réduire probablement la formation des points chauds sur la surface du catalyseur, évitant ainsi les phénomènes d'emballement de température indésirables qui font chuter fortement la sélectivité des produits de réaction. Les résultats obtenus montrent que sur un catalyseur à base de cobalt supporté sur SiC, la proportion des hydrocarbures C_{4+} est relativement élevée, de l'ordre de 70 à 80%, et ce sur une plage de température relativement large allant de 200 à 220°C. En catalyse, il est généralement admis que l'activité catalytique pourrait être améliorée ou stabilisée en présence de dopants ou de promoteurs.

L'objectif de ce présent travail est d'initier une étude exploratoire sur l'influence de la présence d'un deuxième élément dans le catalyseur à base de cobalt supporté sur SiC ainsi que sur l'activité et la sélectivité en synthèse de Fischer-tropsch.

6.2 Résultats et discussion

6.2.1 Influence du dopage par du molybdène (Support SiC sous forme de grains 0,4 à 1 mm)

Le molybdène est utilisé régulièrement en catalyse pour de nombreuses réactions telles que l'isomérisation sélective des hydrocarbures linéaires saturés [Pha-1997] ou l'aromatization directe du méthane [Bas-2001]. Il est également utilisé comme co-catalyseur avec le cobalt dans les réactions d'hydrodésulfurisation et d'hydrodésazotation où sa présence permet d'obtenir une phase hybride ayant d'excellentes performances pour cette réaction [Bat-2001] [Vak-2001] [Tra-2000] [Sul-1997]. Le dopage du molybdène pour les catalyseurs à base du cobalt permet d'améliorer de manière significative l'activité du catalyseur [Jag-1995] et d'augmenter la formation des alcènes [Dun-1986]. Dans l'industrie, le dopage au molybdène est utilisé pour améliorer le caractère anti-cokage ainsi que la résistance du catalyseur contre la désactivation par les composés sulfurés [Che-1997].

Dans ce travail, l'influence du molybdène sur la performance catalytique est étudiée sur le catalyseur à base du cobalt supporté sur β -SiC sous la forme de grains de diamètre compris entre 0,4 et 1 mm. Celui-ci est imprégné par la méthode de volume poreux avec une

solution aqueuse contenant le sel nitrate de cobalt et une solution aqueuse contenant un sel molybdate d'ammonium. La méthode de préparation du catalyseur dopé au molybdène a été présentée dans le Chapitre 3. Nous nous attendons dans cette étude que l'introduction du molybdène dans la phase active à base de cobalt entraîne une modification significative des propriétés de la phase cobalt permettant par conséquent une modification dans la distribution des produits de réaction.

La nature des phases cristallines présentes sur le catalyseur avec une concentration de molybdène de 5 et 10% est caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 6.1).

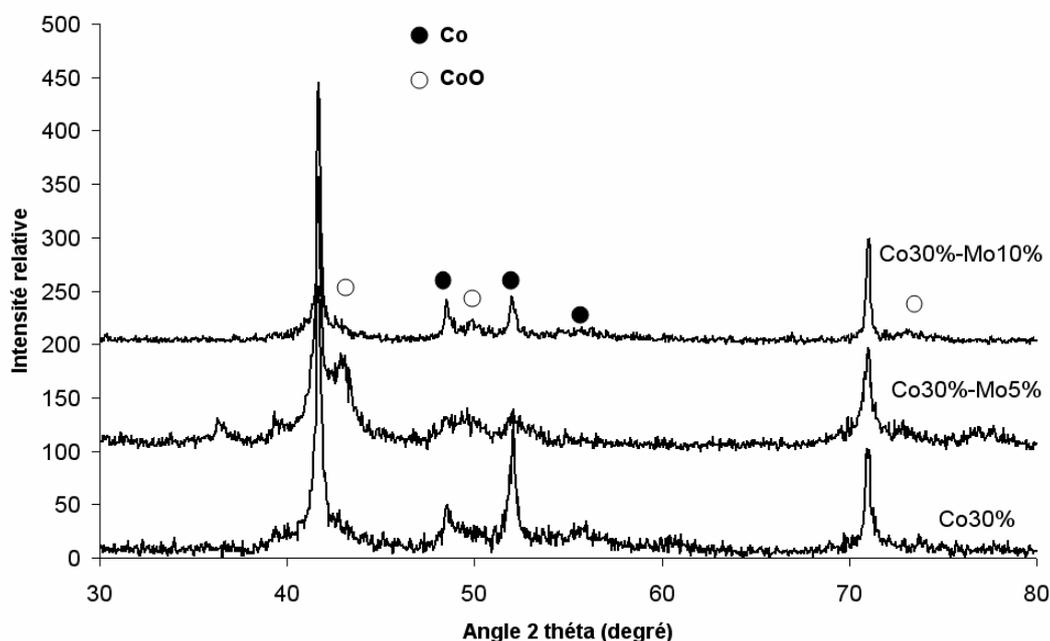


Figure 6.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des catalyseurs Co-30% dopés avec 5% et 10% de molybdène. Il est à noter que les raies de diffraction de la phase molybdène ne sont pas visibles sur le diagramme de diffraction des RX et ce quelque soit la charge en molybdène. Notons la présence des raies de diffraction diffuses provenant d'une phase oxyde de cobalt CoO qui n'a pas été observée sur le catalyseur à base de cobalt seul.

Le diagramme de diffraction des RX révèle des raies caractéristiques du support et du cobalt métallique ainsi que quelques raies de diffraction plus diffuses, correspondantes à une phase CoO. Il est à noter qu'aucune raie de diffraction correspondante à une phase de molybdène n'a été observée malgré une charge relativement élevée en molybdène. La taille moyenne des particules de cobalt, déduite par la méthode d'élargissement des raies de Scherrer, est de l'ordre de 100 nm pour Co30%, de 75 nm pour Co30%-Mo5% et de 50 nm pour Co30%-Mo10%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par microscopie électronique à balayage. L'introduction du molybdène dans le catalyseur semble modifier de manière significative la dispersion de la phase cobalt. Ceci pourrait être attribué à un effet de

décoration des particules de cobalt par le molybdène bloquant ainsi le processus de frittage lors des étapes de calcination-réduction. Il semblerait, qu'en présence du molybdène, la réduction complète de la phase de cobalt n'a pas eu lieu et une partie de cobalt déposé sur le catalyseur reste sous forme d'oxyde. Pour le moment, aucune explication valable n'a pu être avancée pour expliquer le phénomène observé.

La morphologie de la phase active observée par microscopie électronique à balayage est présentée sur la Figure 6.2. L'introduction du molybdène a profondément modifié la morphologie des particules de cobalt. En effet, lorsque le cobalt est seul, il est présenté sous la forme de petites particules plus ou moins sphériques alors qu'en présence du molybdène, les particules ont adopté une morphologie plus ou moins facettée avec une anisotropie assez marquée indiquant qu'il y a un axe de croissance préférentiel lors de la cristallisation. Il semblerait que l'introduction du molybdène dans le catalyseur a modifié d'une manière notable la nature et la morphologie de la phase cobalt. Ce phénomène pourrait être attribué à la morphologie en forme de plaquette du MoO_3 qui pourrait induire une croissance des particules de cobalt avec une direction préférentielle. Les études sur des supports plans sont actuellement en cours afin d'avoir plus de renseignements sur le mode de croissance de ces phases.

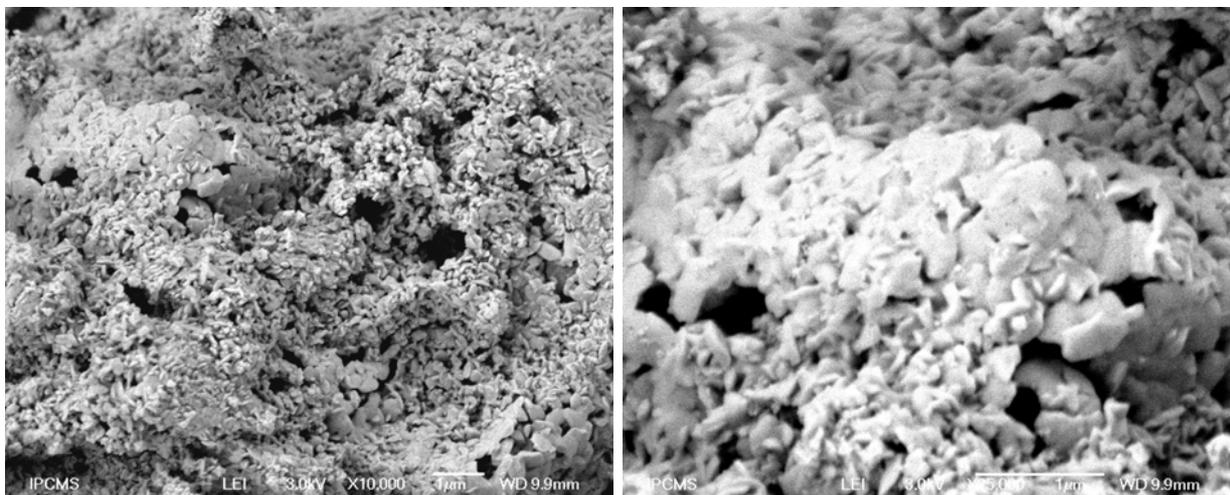


Figure 6.2. Image de microscopie électronique à balayage d'un catalyseur au cobalt dopé avec 10% de molybdène après calcination et réduction sous hydrogène à 400°C. Les particules de la phase active sont nettement plus facettées que celles observées sur un catalyseur à base de cobalt pur indiquant que l'introduction du molybdène a profondément modifié la nucléation et la cristallisation des particules de cobalt.

Pour comprendre l'effet du molybdène sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur, nous avons effectué trois tests avec les catalyseurs Co30, Co30%-Mo5% et Co30%-Mo10 supportés sur SiC sous forme des grains dans des conditions réactionnelles

optimisées ($T=200^{\circ}\text{C}$, $P=40\text{bar}$, $t_c=12\text{s}$). Les résultats en synthèse de FT en fonction du pourcentage de molybdène dans la charge sont présentés sur la Figure 6.3.

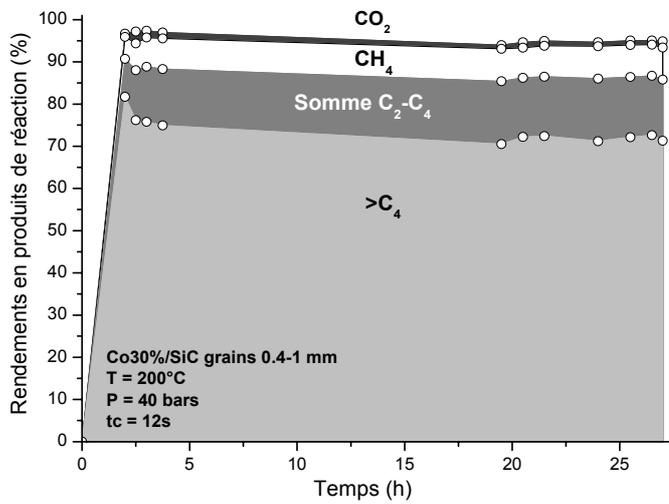
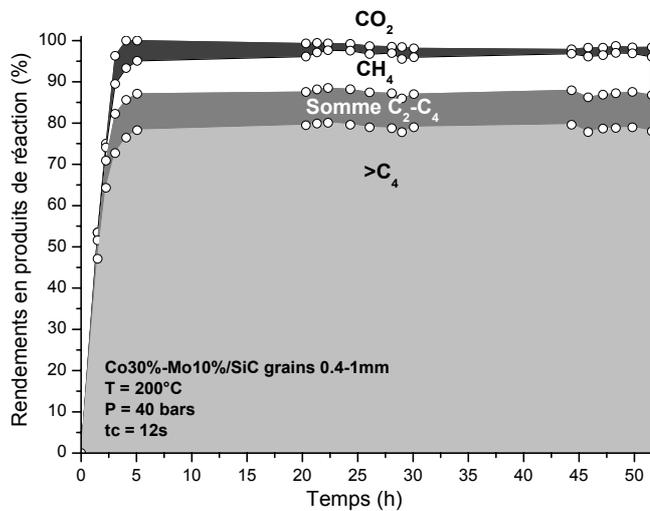
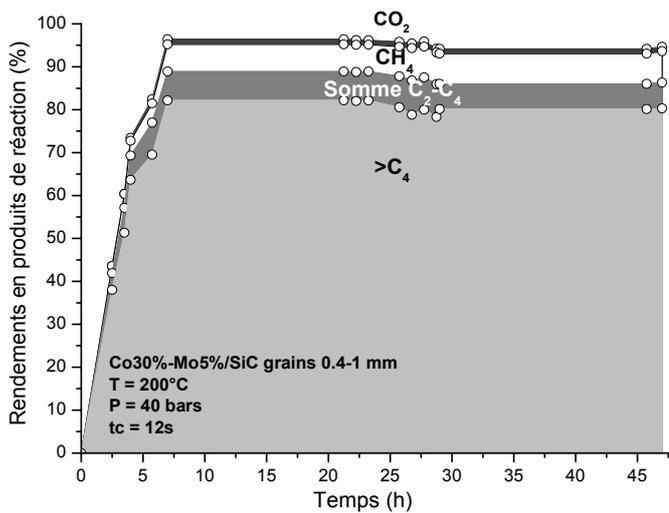


Figure 6.3.

Activité en FT des catalyseurs Co-30%/SiC-grains, Co-30%-Mo-5%/SiC-grains et Co-30%-Mo-10%/SiC-grains.



Dans la Figure 6.4, nous avons comparé le rendement des produits formés pour les trois catalyseurs présentés sur la Figure 6.3.

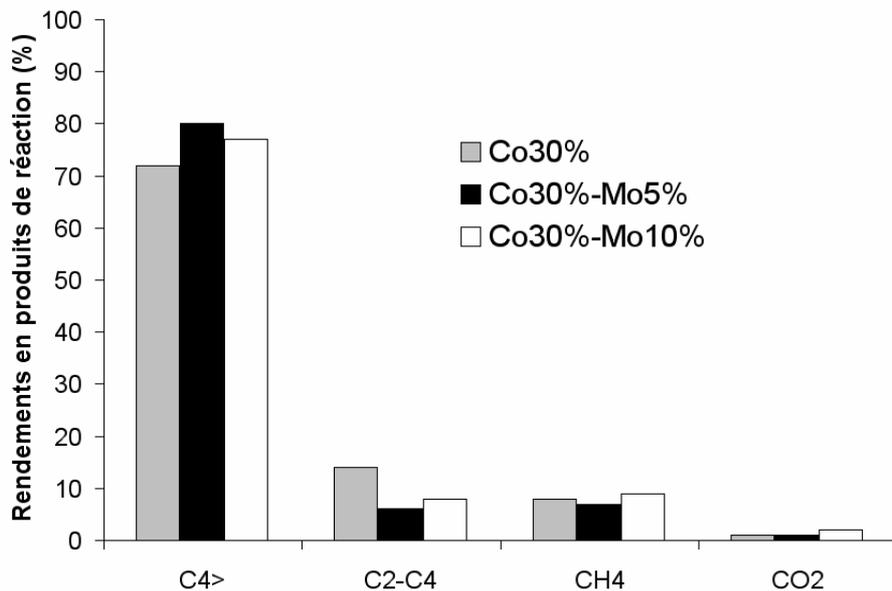


Figure 6.4. Distribution des produits de réaction sur les catalyseurs: Co-30%/SiC-grains, Co-30%-Mo-5%/SiC-grains et Co-30%-Mo-10%/SiC-grains.

Nous remarquons que la sélectivité en produits liquides est augmentée d'environ 10% en présence du molybdène tandis que l'activité en FT demeure similaire. Cette augmentation pourrait être attribuée à la formation d'un alliage entre le cobalt et le molybdène. Cet alliage permet de former un ensemble de sites actifs favorables à la transformation du CO:H₂ en hydrocarbures liquides. En effet, la diminution de l'intensité des raies du cobalt sur le diagramme de diffraction des rayons X peut être utilisée pour expliquer la formation de l'alliage. Il est également possible que l'augmentation en produits liquides pourrait être due à la présence de deux phases de cobalt, eg. Co et CoO, qui permettent d'obtenir une morphologie adéquate de la phase active pour former des hydrocarbures liquides. Les études en cours nous permettront probablement d'avoir plus de renseignements sur la modification de la sélectivité en produits liquides en présence du molybdène.

D'autre part, nous remarquons dans la Figure 6.4, qu'en augmentant le pourcentage du molybdène (de 5 à 10%), la formation des produits légers (C₁-C₄) augmente légèrement. Cette observation peut s'expliquer par l'augmentation de l'effet du craquage lorsque le catalyseur est plus chargé en molybdène. En effet, il est possible qu'au cours de la réaction, une partie du molybdène soit transformée superficiellement en carbure ou oxycarbure qui

ont une tendance au craquage, comme nous avons pu observer lors des tests d'isomérisation sélective des alcanes réalisés au laboratoire [Pha-1997].

Le Tableau 6.1, montre la productivité totale et la productivité en fraction C_{4+} par rapport au nombre de cobalt sur les trois catalyseurs testés. La meilleure productivité en C_{4+} est obtenue avec le catalyseur de 5%. Lorsque la charge de molybdène augmente, il y a une légère diminution de la productivité en produits C_{4+} à cause des réactions de craquage.

	Co30%	Co30%-Mo5%	Co30%-Mo10%
STY [h^{-1}]	0,70	0,71	0,71
STY (C_{4+}) [h^{-1}]	0,50	0,61	0,58

Tableau 6.1. Performance catalytique pour les catalyseurs Co30%, Co30-Mo5% et Co30-Mo10%/β-SiC sous forme de grains.

La distribution des produits de réaction et les courbes d'alpha obtenues sur un catalyseur à base de cobalt pur et sur les catalyseurs à base de cobalt dopés avec différentes charges en molybdène sont présentées sur la Figure 6.5.

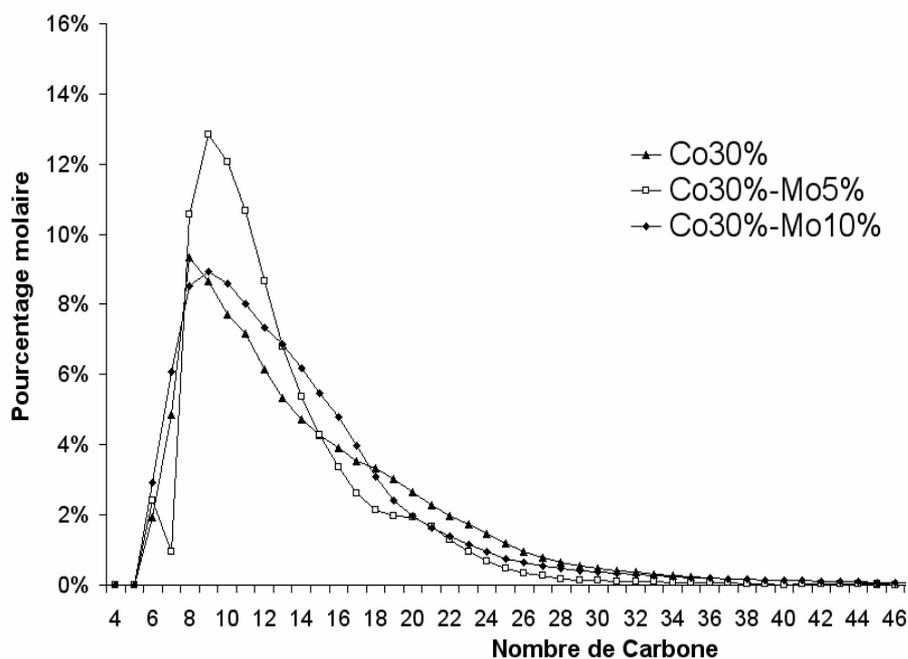
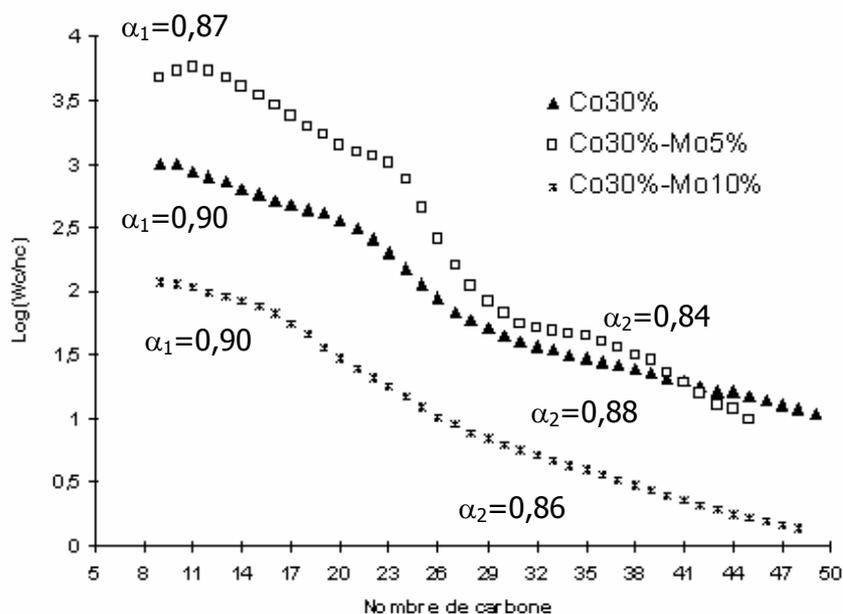


Figure 6.5. Distribution des hydrocarbures liquides et les courbes d'alpha obtenues sur des catalyseurs Co-30%, Co-30%-Mo-5%/SiC-grains et Co-30%-Mo-10%/SiC-grains.



La tendance de production des hydrocarbures légers en présence du molybdène est illustrée par la courbe de l'alpha (Figure 6.5). Les valeurs de l'alpha pour les catalyseurs dopés par molybdène sont plus petites que celles obtenues sur le catalyseur à base du cobalt seul. Nous pouvons constater à partir de ces courbes que la distribution des hydrocarbures dans la fraction liquide sur les catalyseurs dopés au molybdène est décalée vers les hydrocarbures plus légers. Nous pouvons supposer qu'il y a eu formation de Mo_2C considéré comme une source pour le craquage intensif [Pat-2003].

La Figure 6.6 illustre les digrammes de diffraction des rayons X pour le catalyseur Co30%-Mo5% avant et après test. Nous ne remarquons pas de changement sur les diagrammes de diffraction pour les deux catalyseurs. Les raies de l'oxyde du cobalt sont toujours présentes sur le catalyseur après le test tandis que les raies de la phase Co sont fortement diminuées. Il semblerait que les particules de cobalt ont été oxydées durant le test. L'intensité de ces raies est plus importante après le test. Nous pouvons supposer que l'oxydation des particules de cobalt pendant la réaction de FT en présence de molybdène a été réalisée par des oxydants comme l'eau. Il semblerait qu'en présence de molybdène, l'oxydation du catalyseur durant la réaction est plus importante. Il s'agit pour l'instant d'une hypothèse à vérifier.

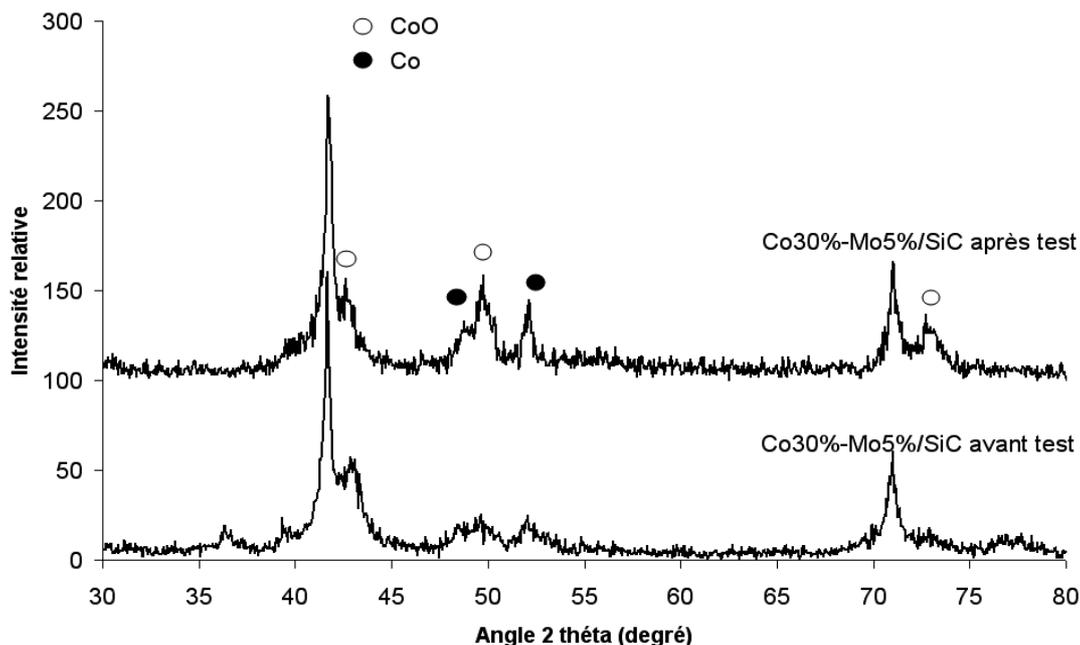


Figure 6.6. Diagramme de diffraction des rayons X du catalyseur à base de cobalt dopé avec du molybdène avant et après test de FT. Il est à noter qu'en présence du molybdène, la phase active est constituée d'un mélange de cobalt métallique et d'oxyde de cobalt et que la concentration de la phase CoO a été augmentée après test.

En conclusion, on pourrait dire que le molybdène permet une amélioration sensible de la sélectivité vers les hydrocarbures C_{4+} tout en gardant une activité en FT similaire. Il semblerait que la charge nominale en molybdène est autour de 5% en poids par rapport au poids du catalyseur avec une charge de 30% en poids de cobalt. En présence du molybdène, les hydrocarbures liquides constituant la fraction C_{4+} sont légèrement moins longs que ceux obtenus sur un catalyseur à base de cobalt seul. Ceci est attribué au fait que le molybdène a une tendance plus marquée pour les réactions de craquage. Finalement, il a été observé que la phase de Co est plus sensible à l'oxydation en présence du Mo.

6.2.2 Influence de la température

Nous allons étudier maintenant l'influence de la température de réaction sur le catalyseur dopé par du molybdène. Les tests sont réalisés sur le catalyseur Co30%-Mo5%/SiC sous forme de grains de 0,4-1 mm de diamètre à différentes températures telles que 200, 210 et 220°C (les autres conditions réactionnelles sont identiques : $P=40\text{bar}$, $t_c=12\text{s}$). Les résultats obtenus en fonction de la température de réaction sont présentés sur la Figure 6.7.

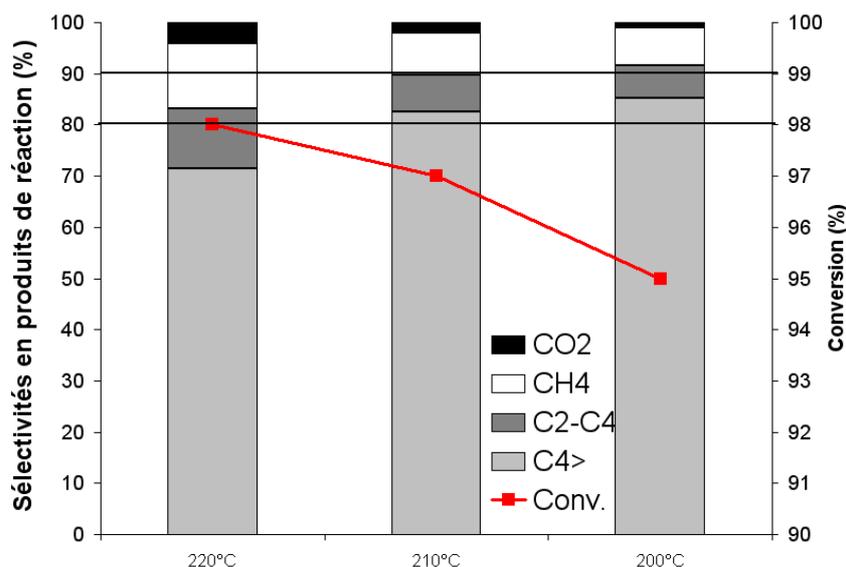


Figure 6.7. Influence de la température de réaction sur la distribution des produits de réaction sur un catalyseur Co-30%/Mo-5%/β-SiC sous forme de grains (0,4 à 1 mm).

L'activité exprimée en terme de conversion demeure relativement stable entre 200 et 220°C. Il est à noter que la sélectivité reste peu influencée par la température de réaction en présence du molybdène. En effet, la sélectivité en C₄₊ passe de 85% à 82% lorsque la température de test passe de 200°C à 210°C. A une température de réaction plus élevée, i.e. 220°C, une chute plus importante de la sélectivité est à noter. L'effet de la température sur l'activité et la sélectivité du catalyseur à base cobalt a été observé parallèlement dans la littérature [Sch-1999] [Dry-1996] [Pus-2003] [Jag-1995].

La productivité totale et la productivité en fraction C₄₊ par rapport au nombre de cobalt sur le catalyseur pour ces trois tests sont présentées dans le Tableau 6.2. En montant la température, la productivité totale augmente mais la productivité en fraction liquide diminue. Ceci montre l'effet non négligeable de la température sur la performance de catalyseur.

	220°C	210°C	200°C
STY [h ⁻¹]	0,73	0,72	0,71
STY (C ₄₊) [h ⁻¹]	0,52	0,60	0,61

Tableau 6.2. Performance catalytique pour le catalyseur Co30-Mo5% sous forme de grains aux températures 220, 210 et 200°C.

La Figure 6.7 illustre l'évaluation des courbes d'alpha en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Co30%-Mo5%/β-SiC.

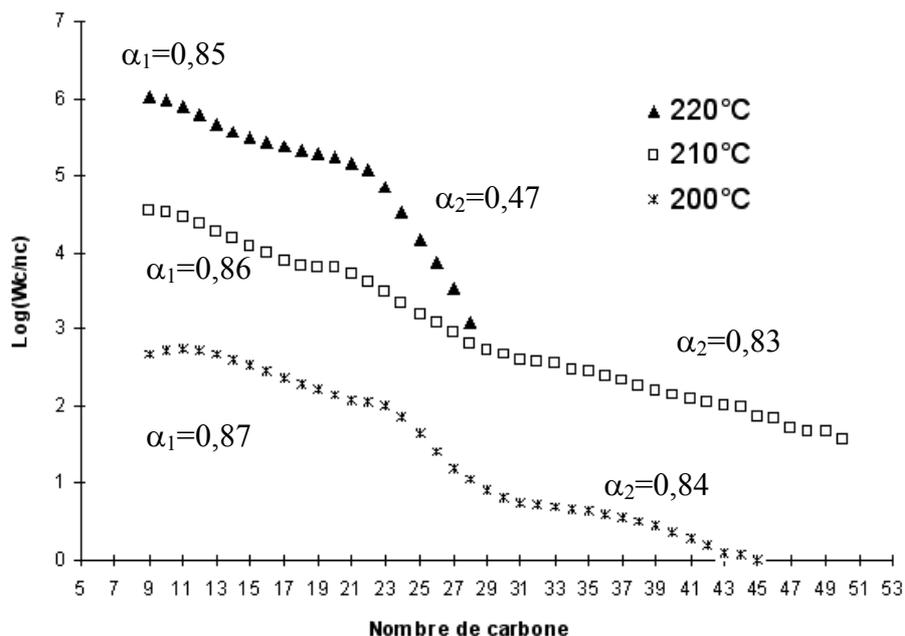


Figure 6.7. Influence de la température de réaction sur la probabilité de croissance des chaînes sur un catalyseur Co-30%/Mo-5%/SiC.

L'évolution des courbes d'alpha suit la même tendance que celle déjà observée précédemment. Nous notons qu'il y a peu de modification entre 200 et 210°C mais une modification significative, spécialement pour les coupes $> C_{20}$, lorsque la température de réaction passe à 220°C.

6.3 Conclusion



Nous pouvons conclure qu'en présence du molybdène, le rendement de la fraction contenant des hydrocarbures liquides est toujours plus élevé que celui obtenu sur le catalyseur à base du cobalt sans dopage quelque soit la température de réaction. La

présence du molybdène a permis de diminuer de manière significative la formation des produits légers tels que CO_2 , CH_4 et $\text{C}_2\text{-C}_4$. Il est à noter également qu'en présence du molybdène, le catalyseur présente une activité en Fischer-Tropsch plus élevée et plus stable qu'en absence de molybdène. La sélectivité des hydrocarbures dans la partie liquide est parallèlement influencée par le dopage de molybdène. Nous observons la formation des hydrocarbures plus légers dans la fraction liquides en présence de molybdène.

Bibliographie

- [Bas-2001] S. Basso, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 2001.
- [Bat-2001] F. Bataille, J.L. Lemberon, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, K. Marchal, S. Kasztelan, *Appl. Catal. A: General*, vol 220, 191, 2001.
- [Che-1997] H. Chen, A.A. Adesina, *Appl. Catal. A: General*, vol 162, 47, 1997.
- [Dry-1996] M.E. Dry, *Appl. Catal. A: General*, vol 138, 319, 1996.
- [Dun-1986] J.W. Dun, E. Gulari, *C. J. Chem. Eng.*, 64, 260, 1986.
- [Igl-1993] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Adv. Catal.* 39, 221, 1993.
- [Jag-1995] B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today*, 23, 17, 1995.
- [Pha-1997] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P. Del.Gallo, M.J. Ledoux, *Catal. Today*, 35, 51, 1997.
- [Pat-2003] P.M. Patterson, T.K. Das, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General*, vol 251, 449, 2003.
- [Pus-2003] I. Puskas, R.S. Hurlbut, *Catal. Today*, 84, 99, 2003.
- [Sch-1999] H. Schulz, *Appl. Catal. A: General*, vol 186, 3, 1999.
- [Sul-1997] D.L. Sullivan, J.G. Ekerdt, *Journal of catal.* Vol 172, 64, 1997.
- [Tra-2000] J. Trawczynski, *Appl. Catal. A: General*, vol 197, 289, 2000.
- [Vak-2001] J. Vakros, C. Kordulis, *Appl. Catal. A: General*, vol 217, 287, 2001.

7

Conclusions et perspectives

7.1 Conclusions

Dans ce travail, nous avons étudié un nouveau support pour la synthèse de Fischer-tropsch : le carbure de silicium (SiC). Ce support possède plusieurs avantages par rapport aux supports traditionnels comme l'alumine et la silice tels que la conductivité thermique, une faible interaction avec la phase active permettant une réduction plus aisée de cette dernière et une absence totale de micropores. Le plus grand intérêt de ce support réside dans sa conductivité thermique élevée par rapport aux supports isolants tel que l'alumine ou la silice. Etant donné que la synthèse de Fischer-tropsch est une réaction exothermique, ce caractère particulier du SiC permet une évacuation rapide de la chaleur formée lors de la réaction évitant ainsi la formation de points chauds sur les sites actifs ce qui provoque un craquage des produits formés. Le SiC possède d'autres caractéristiques intéressantes telles que la forte résistance mécanique et l'inertie chimique. Nous avons testé ce support sous différentes formes : grains, extrudés et mousse. Cette dernière n'a jamais été testée dans la réaction de FT et représente une ouverture intéressante dans le procédé étudié. A partir des résultats obtenus lors de ce travail nous pouvons présenter les conclusions suivantes. Les perspectives de développement à court et à moyen terme sont également proposées dans une deuxième partie.

7.1.1 Influence des paramètres réactionnels

Concentration en cobalt : les tests effectués sur le catalyseur à base de grains montrent qu'à faible concentration en cobalt ($\leq 10\%$), le catalyseur se désactive au cours du test alors qu'à forte charge de cobalt l'activité FT reste stable. Nous avons expliqué ce comportement par la différence de taille des particules de cobalt entre la faible et la forte charge de cobalt. En effet, à faible charge de cobalt la taille des particules est plus petite permettant d'initier la réaction avec une vitesse élevée. Cependant, les petites particules sont encapsulées plus facilement par les hydrocarbures lourds et sont plus sensibles à l'oxydation superficielle par l'eau formée durant la réaction d'où la désactivation observée. Ceci n'est pas le cas pour le catalyseur à forte concentration de cobalt ($\geq 20\%$) qui reste stable durant le test probablement grâce à la présence de particules de Co de taille plus importante.

Pression totale : à forte charge de cobalt ($\geq 30\%$), la pression n'a pas d'influence sur l'activité du catalyseur. Par contre, elle a une forte influence sur la sélectivité vers les hydrocarbures liquides. En effet la pression élevée favorise une concentration plus importante de CO sur les sites actifs. Lorsque l'adsorption de CO augmente, les réactions

secondaires (l'hydrogénation, l'hydroformylation) sont plus difficiles à réaliser favorisant ainsi la réaction de propagation de chaîne. Le catalyseur à faible charge de cobalt ($\leq 20\%$) est plus sensible à la pression. La raison de ce comportement n'est pas encore totalement élucidée à l'heure actuelle.

Temps de contact : le temps de contact joue un rôle non négligeable sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Dans la SFT nous avons le problème de diffusion des réactifs sur les sites actifs limité par présence d'un film d'hydrocarbures lourds déposé sur la surface des phases actives. Il semblerait qu'à faible temps de contact, il y a déséquilibre dans l'approvisionnement des réactifs sur les sites catalytiques favorisant la formation du CH_4 au lieu des hydrocarbures liquides. Avec un temps de contact élevé (de l'ordre de 12s), le problème de diffusion peut être diminué. Les α -oléfines, qui sont les produits primaires, se ré-adsorbent donc plus facilement et favorisent la propagation des chaînes hydrocarbonées. A partir des résultats obtenus, il est possible de dire que le temps contact idéal observé dans le cadre de ce travail est situé entre 9 et 12 secondes.

Comparaison avec alumine : l'étude comparative entre le support à base de SiC et un support isolant comme l'alumine montre que le catalyseur à base de SiC est nettement plus sélective que celui à base d'alumine. En fait, le catalyseur à base d'alumine, à cause de sa faible conductivité thermique, n'est pas capable d'évacuer la chaleur formée lors de la réaction de FT. L'emballement de la température en tête du lit catalytique favorise la formation des points chauds qui conduisent à la formation d'hydrocarbures légers tels que CH_4 et $\text{C}_2\text{-C}_4$. A basse pression (20 bars), le rendement de la fraction C_{4+} augmente pour le catalyseur à base d'alumine. En effet, en diminuant la pression, la densité des réactifs diminue et nous avons une plus faible conversion de CO. Ceci permet de diminuer d'emballement thermique et d'augmenter parallèlement la formation des hydrocarbures liquides. Sur le SiC la forte conductivité thermique du support permet d'éviter en grande partie la formation des points chauds sur la surface du catalyseur favorisant ainsi la formation des hydrocarbures liquides et ce malgré une conversion proche de 100%.

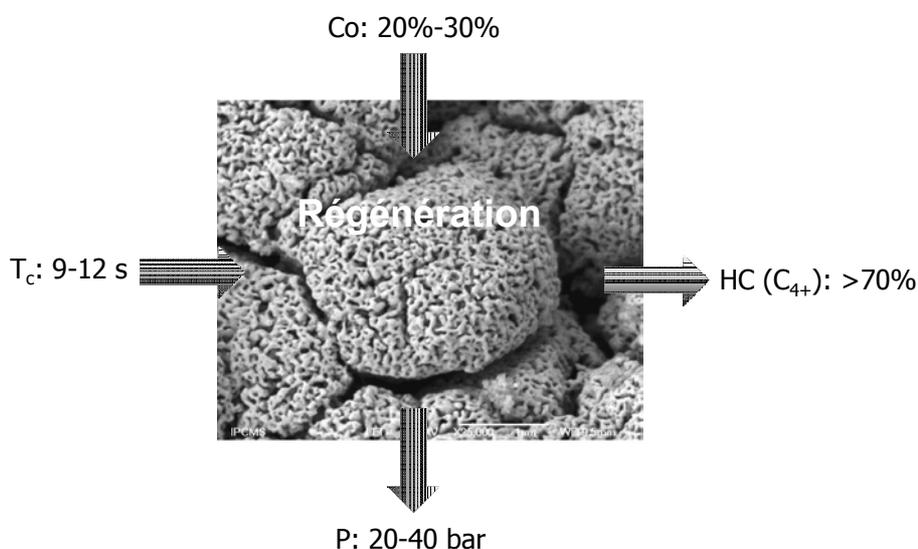
Régénération : la régénération du catalyseur peut améliorer la performance du catalyseur. Le catalyseur après la régénération est plus actif, sélectif et stable en fonction du temps. La longueur des chaînes hydrocarbonées est également augmentée avec la régénération (alpha plus important). Il a été également observé qu'après régénération, la morphologie des particules de cobalt est modifiée passant d'une forme de petites particules faiblement agrégées à une forme nodulaire plus compacte. Grâce à cette nouvelle forme, la performance du catalyseur est améliorée. D'autre avantage de la régénération est le pouvoir

de redémarré du test sans perdre d'activité initiale du catalyseur. Ceci n'est pas le cas pour un catalyseur frais (non utilisé).

Traitement thermique (recalcination-reréduction) : après le traitement thermique (recalcination et reréduction d'un catalyseur frais) nous n'obtenons pas le même résultat qu'après test-régénération (voir résultats précédents). De plus, le catalyseur traité est moins actif par rapport au catalyseur frais. En fait, la morphologie des particules de cobalt n'est pas identique pour un catalyseur régénéré et traité. Ceci pourrait être la raison de ce comportement différent.

Nature du support (SiC- α et SiC- β) : la comparaison entre ces deux types de support montre que le catalyseur à base de SiC- β est nettement plus actif que celle de SiC- α . Le SiC- α possède une faible surface spécifique (<1 m²/g) par rapport au SiC- β qui a une surface spécifique moyenne (25 m²/g). Grâce à cette surface spécifique plus importante du SiC- β , les particules de cobalt sont mieux dispersées sur la surface du catalyseur par rapport au SiC- α . La meilleure dispersion des particules de Co sur SiC- β augmente la capacité à re-adsorber les α -oléfines. Cependant, la moins bonne dispersion sur SiC- α provoque une augmentation de la taille des particules ce qui limite l'encapsulation des sites actifs.

Conclusion : à partir des résultats obtenus nous pouvons constater que les paramètres réactionnels les plus importants dégagés dans le cadre de ce travail sont les suivants : support à base de carbure silicium (SiC) de type β sous forme de grains, concentration de cobalt entre 20 et 30%, pression de travail entre 20 et 40 bars, temps de contact entre 9 et 12 s et régénération du catalyseur après le test.



7.1.2 Influence de la structure du support et du mode d'imprégnation

7.1.2.1 Catalyseur à base d'extrudés : en passant du support à base de grains au support sous forme d'extrudés, la conversion de CO reste inchangée pour les deux types de supports, cependant, la sélectivité des produits légers et du CO₂ augmente nettement dans le cas des extrudés par rapport aux grains. Il semblerait que dans le cas du catalyseur supporté sur extrudés à cause d'une granulométrie plus importante, les problèmes de diffusion des réactifs sont plus importants. En présence des problèmes de diffusion, le milieu réactionnel proche des centres actifs s'enrichit en hydrogène et favorise la formation du CH₄ au lieu des hydrocarbures liquides. Ceci favorise l'hydrogénation des α -oléfinés et limite donc la longueur des chaînes. De plus, le temps de séjour de la molécule d'eau augmente en augmentant la taille du support ce qui cause l'oxydation des fragments intermédiaires (-CH₂) et la formation de CO₂. Il est également remarqué qu'avec le même mode d'imprégnation (volume poreux), la morphologie observée n'est pas identique pour les particules de cobalt. Ce dernier point semble avoir une influence sur la différence de sélectivité observée.

Mode d'imprégnation : nous avons remarqué que pour le support sous forme d'extrudés, en remplaçant le mode imprégnation par volume poreux par une méthode d'imprégnation egg-shell (Flash), il est possible d'augmenter la sélectivité des hydrocarbures liquides. Avec la méthode egg-shell, les phases actives se localisent sur la surface externe du support (au lieu de se trouver dans les pores). Grâce à cette localisation des phases actives, la vitesse de diffusion diminue et l'équilibre entre les réactifs est atteint en tout point du catalyseur. Les fragments intermédiaires (CH₂=) peuvent se re-adsorber pour donner des hydrocarbures plus lourds au lieu de s'hydrogéner. En diminuant la vitesse de diffusion, l'eau formée aussi s'évacue plus vite permettant de diminuer d'une manière sensible le CO₂.

Charge de cobalt sur d'extrudés : en diminuant la charge de cobalt pour le support à base d'extrudés (10% au lieu de 30% de cobalt), la sélectivité des hydrocarbures liquides augmente. Apparemment, pour le catalyseur moins chargé, les pores sont moins bouchés par rapport à son homologue plus chargé et le problème de diffusion est moins important. Ceci peut modifier la concentration des réactifs en favorisant la formation des hydrocarbures plus lourds.

Cependant, la sélectivité des hydrocarbures liquides est toujours plus faible pour le support sous forme d'extrudés par rapport à celui sous forme de grains.

Surface spécifique : la surface spécifique pour un catalyseur à base d'extrudés, n'a pas d'influence sur la performance du catalyseur, i.e. l'activité et la sélectivité du catalyseur restent identiques en modifiant la surface spécifique. Il semble que la dispersion des

particules de cobalt n'est pas suffisamment modifiée pour changer la performance du catalyseur.

7.1.2.2 Catalyseur à base de mousse : le support à base de mousse de SiC possède plusieurs avantages par rapport à ses homologues sous forme de grains et d'extrudés. Grâce à la grande ouverture et la faible paroi de la mousse, nous pouvons diminuer les problèmes de perte de charge et de diffusion en évacuant mieux les produits lourds formés hors de lit catalytique. Parallèlement, à cause de l'interconnectivité dans la structure de mousse, nous avons une bonne dispersion de chaleur d'une manière plus homogène sur l'ensemble du lit catalytique. Les résultats obtenus ont permis de montrer que sur un catalyseur à base de mousse, l'activité et la sélectivité en FT sont fortement améliorées par rapport à celles obtenues sur grains et extrudé. La forte augmentation en activité est due au fait que sur le catalyseur à base de mousse pour un taux de conversion similaire, la masse du catalyseur est divisée par quatre. Le grand volume de vide de la mousse permet également d'envisager de travailler avec des vitesses de flux plus rapides sans qu'il y ait des problèmes de perte de charge réducteurs.

7.1.3 Dopage par du molybdène

La présence du molybdène peut améliorer d'une manière remarquable la performance du catalyseur. Le dopage du molybdène augmente sensiblement l'activité et la stabilité du catalyseur. Mais sur la sélectivité des hydrocarbures C_{4+} , cette amélioration est remarquable (environ 10% d'augmentation). Cette amélioration est expliquée par la formation un alliage entre cobalt et molybdène qui permet de former un ensemble de sites actifs favorables à la transformation du $CO:H_2$ en hydrocarbures liquides.

7.2 Perspectives

Les perspectives qui vont être présentées ci-dessous concerneront essentiellement les catalyseurs supportés sur la mousse de SiC. En effet, les résultats obtenus dans la thèse ont montré que la structure mousse semblerait être la meilleure structure pour atteindre le bon compromis entre le catalyseur d'une part et le réacteur d'autre part.

Perspectives à court terme : une étude plus détaillée sur les paramètres réactionnels (concentration de cobalt, pression, température et le temps de contact) sera nécessaire afin de mieux optimiser les performances catalytiques. La réalisation des tests sur d'autres supports traditionnels (silice, alumine, etc.) est envisageable pour les comparer avec le support proposé dans ce travail. Il est nécessaire d'approfondir l'étude sur le cycle test-

régénération du catalyseur pour connaître plus en détails l'influence de cette opération sur la performance catalytique. Le test sur les mousses de SiC avec les différentes ouvertures des pores peut aider à comprendre l'effet de porosité sur l'activité du catalyseur. L'effet de la régénération sur les mousses est aussi un paramètre à vérifier. Nous allons également engager des études plus approfondies sur l'hydrodynamique du réacteur afin de mieux comprendre l'influence des paramètres réactionnels tels que la vitesse, la taille des ponts de la mousse, etc. sur l'activité et la stabilité du catalyseur. L'influence des dopants sera également étudiée dans le cadre d'une optimisation des performances catalytiques de ce type de support pour la réaction de synthèse de Fischer-Tropsch.

Perspectives à long terme : la synthèse de FT à longue durée (>100 h) sera étudiée afin de connaître la stabilité le catalyseur en fonction du temps. La réaction FT en mode slurry sera une autre perspective de ce travail. La taille idéale des particules de cobalt pour la synthèse de FT reste un point à étudier. Le frittage contrôlé par la vapeur d'eau peut aider à trouver cette taille idéale. Enfin, une optimisation du réacteur pourrait permettre de limiter des problèmes tels que la diffusion externe ou interne et ainsi d'arriver à un projet entièrement transposable à l'échelle d'un test pilot.

