



HAL
open science

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS STRUCTURES A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI

Loïc A. Guillou

► **To cite this version:**

Loïc A. Guillou. SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS STRUCTURES A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI. Génie des procédés. Ecole Centrale de Lille; Université de Technologie de Compiègne, 2005. Français. NNT: . tel-00141507

HAL Id: tel-00141507

<https://theses.hal.science/tel-00141507>

Submitted on 13 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée à

L'Ecole Centrale de Lille et l'Université de Technologie de Compiègne

En vue d'obtenir le titre de

Docteur

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Loïc Guillou

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS STRUCTURES A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI

Soutenue le 25 Novembre 2005 devant le jury d'examen :

Mr G. Antonini, Professeur,

Mr F. Garin, Directeur de Recherches, rapporteur

Mme V. Le Courtois, Maître de Conférence

Mr E. Payen, Professeur, co-directeur de thèse

Mr P. Supiot, Professeur des universités, rapporteur

Mr B. Taouk, Maître de Conférence, HDR

THESE

Présentée à

L'Ecole Centrale de Lille et l'Université de Technologie de Compiègne

En vue d'obtenir le titre de

Docteur

Spécialité : Génie des Procédés

Par

Loïc Guillou

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS STRUCTURES A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI

Soutenue le 25 Novembre 2005 devant le jury d'examen :

Mr G. Antonini, Professeur,

Mr B. Taouk, Maître de Conférence, HDR

Mr F. Garin, Directeur de Recherches, rapporteur

Mme V. Le Courtois, Maître de Conférence

Mr E. Payen, Professeur, co-directeur de thèse

Mr P. Supiot, Professeur des universités, rapporteur

Ce travail a été réalisé entre Octobre 2002 et Septembre 2005 au sein de l'équipe « génie chimique » du Laboratoire de Catalyse de Lille (UMR-CNRS 8010).

J'exprime avant tout mon profond respect et mes plus sincères remerciements au Professeur Dominique Vanhove qui aura été l'initiateur de ce travail. Il m'a offert l'opportunité de prendre part à un projet de recherche enrichissant, tant au niveau scientifique que professionnel ou personnel. Il nous aura quitté bien trop tôt, aussi souhaiterais-je dédier à sa mémoire ces quelques résultats. J'espère que j'aurais su ne trahir ni la confiance qu'il avait accepté de m'accorder, ni l'esprit d'une recherche qui fut la sienne bien avant qu'elle ne devienne la mienne.

Je tiens également à remercier le Professeur Edmond Payen, Directeur du Laboratoire, qui a accepté de reprendre la direction de cette recherche. Le soutien de Mme Véronique Le Courtois, Maître de Conférences, qui a codirigé cette thèse m'a également été très précieux : je lui en suis plus que reconnaissant.

Je remercie Mrs et Mme les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail

Je souhaite remercier le Professeur Philippe Supiot, Directeur du GÉPIFRÉM (UPRES-EA 2698) qui m'a accueilli dans son laboratoire et a mis ses moyens et ses compétences à ma disposition pour la réalisation des dépôts de film par PACVD. Notre amicale collaboration aura été pour moi plus qu'enrichissante et agréable.

Ma gratitude va également aux différentes personnes qui ont contribué de près ou de loin à ces travaux : Gilbert Foray et Gérard Cambien, Olivier Gardoll, Léon Gengembre et Martine Frère, techniciens et ingénieurs du Laboratoire ; Anne Griboval-Constant et Pascal Fongarland, enseignants-chercheurs rattachés au Laboratoire ; mais aussi David Balloy, Simon Thomy, Christophe Vermander ou Xavier Cimetière, Maître de Conférences, techniciens ou ingénieurs à l'Ecole Centrale de Lille.

Je remercie aussi pour leur amitié tous les membres du Laboratoire et de l'équipe « génie chimique », (Mme Nouria Fatah, Mrs Paul Sébastien, Marek Czernicki, Rafeh Bechara, Stanislas Pietrzyk et Yves Vandewalle). Enfin j'ai une pensée amicale pour tous ceux que j'oublie ou que je ne peux citer, famille, amis, collègues... Merci.

A la mémoire du Professeur Dominique Vanhove

SOMMAIRE:

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE I. : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 16

I. La Synthèse de Fischer-Tropsch 16

- 1.1. Un peu d'histoire... 16
- 1.2. Aspect thermodynamique 19
- 1.3. Aspect cinétique : distribution des produits 20
 - 1.3.1. Distribution « idéale » 20
 - 1.3.2. Déviations de la distribution 22
- 1.4. Formalisation d'un mécanisme 23
 - 1.4.1. Mécanismes d'adsorption de H₂ et CO sur métaux de transition 24
 - 1.4.1.1. Adsorption de H₂ 24
 - 1.4.1.2. Adsorption de CO 24
 - 1.4.2. Mécanisme alkyl 26
 - 1.4.3. Mécanisme vinylique 28
 - 1.4.4. Mécanisme éno1 29
 - 1.4.5. Mécanisme d'insertion de CO 31

II. Catalyseurs 32

- 2.1. Types de catalyseurs 32
 - 2.1.1. Métaux de transition actifs en SFT 32
 - 2.1.2. Influence du support 32
 - 2.1.3. Rôle des promoteurs 33
 - 2.1.4. Poisons et désactivation 34
 - 2.1.5. Corrélations entre catalyseur, procédé et sélectivité 34
- 2.2. Catalyseurs Co/SiO₂ 36
 - 2.2.1. Aperçu des propriétés 36
 - 2.2.2. Synthèse sol-gel alkoxyde 37

III. Réacteurs et procédés 38

- 3.1. Réacteurs et procédés industriels 38
 - 3.1.1. Réacteurs industriels 39
 - 3.1.2. Procédés commerciaux 41
- 3.2. Réacteurs en cours de développement 43
 - 3.2.1. Réacteur à cartouche ou à « plaques » 43
 - 3.2.2. Réacteurs membranaires 44
 - 3.2.3. Réacteurs monolithiques 46
 - 3.2.3.1. Propriétés des monolithes 46
 - 3.2.3.2. Réacteurs tubulaires ou à plaques corrugués 47
 - 3.2.3.2. Miniaturisation 48

IV. Situation de la thèse 49

PARTIE I. : MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DEPOT DE CATALYSEUR SUR PLAQUE EN ACIER INOXYDABLE 55

INTRODUCTION A LA MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DEPOT DE CATALYSEUR SUR PLAQUE EN ACIER INOXYDABLE 57

CHAPITRE II. : DEPOT ET MODIFICATION D'UN FILM A BASE DE SILICIUM PAR DEPOT CHIMIQUE PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA ET TRAITEMENT THERMIQUE 61

I. Caractéristiques des films de polyméthylsiloxane obtenus par PACVD 62

II. Traitement par PACVD d'éprouvettes en inox 316L 63

2.1. Technique de dépôt par PACVD, système expérimental 64

2.2. Conditions opératoires 65

2.3. Résultats 66

2.3.1. Vitesse de croissance du film 67

2.3.2. Caractérisations spectroscopiques 67

2.3.2.1. *Microscopie Raman* 68

2.3.2.2. *IRTF* 68

2.3.3. Texture des films 70

2.4. Influence du post-traitement sous oxygène et CRNP 71

2.4.1. Analyse surfacique 71

2.4.2. IRTF 72

III. Modification du matériau par traitement thermique 73

3.1. Conditions opératoires 73

3.2. Caractérisations des matériaux calcinés 73

3.2.1. Texture des films calcinés 74

3.2.2. Caractérisations spectroscopiques 74

3.2.2.1. *Analyse surfacique* 74

3.2.2.2. *Microscopie Raman et IRTF* 75

3.2.3. Evaluation de la tenue mécanique 77

3.3. Comportement des revêtements sous conditions de synthèse de Fischer-Tropsch 77

IV. Synthèse du procédé d'obtention d'une couche de pré-accroche sur acier inox 78

**CHAPITRE III. : GREFFAGE D'UN CATALYSEUR Co/SiO₂ SUR UN INOX
PRETRAITE PAR SOL-GEL ASSISTEE PAR AEROSOL** 82

<u>I. Sol-gel assisté par aérosol</u>	83
1.1. Paramètres influents des méthodes « sol-gel » assistées par aérosol	83
1.2. Dispositif expérimental d'atomisation/dépôt	85
<u>II. Optimisation des paramètres de pulvérisation</u>	86
2.1. Choix du catalyseur et formulation du sol de départ	86
2.2. Etude exploratoire qualitative des paramètres d'aérosol	88
2.2.1. Paramètres fixés	89
2.2.2. Influence du débit de gaz vecteur	90
2.2.3. Influence du débit de sol	91
<u>III. Application au greffage de Co/SiO₂ sur inox modifié par PACVD</u>	92
3.1. Influence du prétraitement et des paramètres de pulvérisation sur la tenue	92
3.2. Cycle de déposition	94
3.3. Calcination	95
3.4. Caractéristiques des catalyseurs frais	96
3.4.1. Diffraction des rayons X	96
3.4.2. Analyse texturale BET	97
3.4.3. Microscopie électronique et analyse EDX	99
<u>IV. Synthèse du protocole de greffage de catalyseur par voie sol-gel assistée par aérosol</u>	103

**CONCLUSION A LA MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DEPOT DE CATALYSEUR
SUR PLAQUE EN ACIER INOXYDABLE** 110

**PARTIE II. : SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS A
CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI SOUS REGIME PERMANENT** 112

**INTRODUCTION A LA SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS A
CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI SOUS REGIME PERMANENT** 114

**CHAPITRE IV. : REACTIVITE D'UN CATALYSEUR Co/SiO₂ EN REACTEURS A
CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI** 117

<u>I. Description des réacteurs utilisés</u>	117
1.1. Cahier des charges	117
1.2. Réacteur de géométrie « chambre »	118
1.3. Réacteur de géométrie « canal »	119
<u>II. Comportement catalytique de Co/SiO₂ en réacteur « chambre »</u>	121
2.1. Influences de la variation des pressions partielles d'alimentations	121

2.1.1.	Influence du ratio d'alimentation sur la conversion en monoxyde de carbone	122
2.1.2.	Influence du ratio d'alimentation sur la sélectivité	123
2.1.2.1.	<i>Sélectivité en hydrocarbures</i>	124
2.1.2.2.	<i>Influence du ratio d'alimentation sur le coefficient de propagation de chaîne</i>	125
2.1.2.3.	<i>Influence du ratio d'alimentation sur le taux d'insaturation</i>	126
<u>2.2.</u>	<u>Influences de la variation du temps de contact</u>	127
2.2.1.	Influence du temps de contact sur la conversion en monoxyde de carbone	127
2.2.2.	Influence du temps de contact sur la distribution des produits	128
<u>2.3.</u>	<u>Influences de la variation d'épaisseur de catalyseur déposé</u>	129
2.3.1.	Influence de l'épaisseur sur la conversion en monoxyde de carbone	129
2.3.2.	Influence de l'épaisseur sur la distribution des produits	130
<u>2.4.</u>	<u>Influences de la température de réaction</u>	131
2.4.1.	Influence de la température sur la conversion en monoxyde de carbone	131
2.4.2.	Influence de la température sur la distribution des produits	132
<u>III.</u>	<u>Composition de sortie de la phase gaz en régime permanent pour le réacteur « chambre »</u>	132
<u>3.1.</u>	<u>Bilan carbone</u>	133
<u>3.2.</u>	<u>Complément de sélectivité : calcul de la sélectivité en méthane</u>	134
<u>3.3.</u>	<u>Calcul de la composition de la phase gaz</u>	136
3.3.1.	Pressions partielles calculées en réactifs non consommés	137
3.3.2.	Pressions partielles calculées en produits	138
3.3.3.	Influence de la pression de sortie en réactifs de la phase gaz sur α	138
<u>IV.</u>	<u>Comportement catalytique de Co/SiO₂ en réacteur « canal »</u>	139
<u>4.1.</u>	<u>Influences de la variation des pressions partielles d'alimentations</u>	140
4.1.1.	Influence du ratio d'alimentation sur la conversion en monoxyde de carbone	140
4.1.2.	Influence du ratio d'alimentation sur la sélectivité	141
4.1.2.1.	<i>Influence sur la distribution par coupe</i>	141
4.1.2.2.	<i>Influence sur le coefficient de propagation de chaîne</i>	142
<u>4.2.</u>	<u>Influences de la variation du temps de contact</u>	143
4.2.1.	Influence du temps de contact sur la conversion en monoxyde de carbone	143
4.2.2.	Influence du temps de contact sur la distribution des produits	144
<u>V.</u>	<u>Evolution texturale des catalyseurs déposés sur inox après exposition aux conditions de réaction</u>	145
<u>5.1.</u>	<u>Examen optique d'une plaque catalytique testée en réacteur « chambre »</u>	146
<u>5.2.</u>	<u>Analyse B.E.T. des catalyseurs réduit et post-run</u>	146
<u>5.3.</u>	<u>Microscopie électronique</u>	147
<u>5.4.</u>	<u>Analyse EDX et imagerie X</u>	148
<u>VI.</u>	<u>Conclusion</u>	152

CHAPITRE V. : APPROCHE CINETIQUE DU COMPORTEMENT D'UN CATALYSEUR CO/SiO₂ EN REGIME PERMANENT 156

<u>I.</u>	<u>Détermination des distributions de temps de séjour</u>	156
1.1.	Outils de détermination de DTS	156
1.2.	DTS du réacteur « chambre »	157
1.3.	DTS du réacteur « canal »	160
<u>II.</u>	<u>Expression de $-r_{CO}$</u>	161
2.1.	Exploitation des données dans l'approximation RPA	162
2.1.1.	Loi puissance ($-r_{CO}=kP_{CO}^aP_{H_2}^b$)	163
2.1.2.	Comparaison avec les expressions de la littérature	163
2.2.	Modélisation de $-r_{CO}$ dans l'approximation PFR	166
2.2.1.	Hypothèses de modélisation	166
2.2.2.	Résultats	167
<u>III.</u>	<u>Prise en compte de la contraction molaire</u>	169
3.1.	Hypothèses de modélisation	170
3.1.1.	Enoncé des hypothèses	170
3.1.2.	α	170
3.1.3.	r_{CH_4}	171
3.1.4.	Mode de calcul de $r_{C_iH_{2i+2}}$	171
3.1.4.	Mode de calcul de ϵ_a	172
3.2.	Résultats dans l'approximation CSTR et application au PFR	173
3.2.1.	Evaluation des ordres et constantes cinétiques	173
3.2.2.	Application au PFR	174
3.2.2.1.	<i>Evaluation de la conversion : influence de l'expression de $-r_{CO}$</i>	174
3.2.2.2.	<i>Critique du modèle d'évaluation de la sélectivité</i>	175
3.3.	Sensibilité de X_{CO} à ϵ_a	177
3.4.	Modélisation de $-r_{CO}$ en PFR à $\epsilon_a=0,415$	178
3.4.1.	H ₂ /CO variable	179
3.4.2.	Temps de contact variable	180
<u>IV.</u>	<u>Influence comparée des conditions de test sur les performances catalytiques</u>	181
4.1.	Eléments de comparaison avec les performances du catalyseur en réacteur à lit fixe	182
4.1.1.	Tests en lit fixe à masse de catalyseur équivalente	182
4.1.2.	Lit fixe vs. réacteur « chambre » à iso-conversion	183
4.1.	Dépendance Sélectivité/Conversion	184
<u>V.</u>	<u>Conclusion</u>	187

CONCLUSION A LA SYNTHÈSE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI SOUS REGIME PERMANENT	192
---	-----

<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	196
---	-----

<u>CHAPITRE VI. : ANNEXES EXPERIMENTALES</u>	I
---	---

<u>I. Caractérisation des matériaux et catalyseurs</u>	II
1.1. Caractérisations texturales	II
1.1.1. Adsorption-Désorption d'azote, analyse texturale	II

1.1.2. Microscopie électronique à balayage, analyse EDS	IV
<u>1.2. Caractérisations structurales</u>	IV
1.2.1. Diffraction des rayons X	IV
1.2.2. Microscopie Raman	V
1.2.3. Spectroscopie infrarouge	V
1.2.4. Spectroscopie des photons induits par rayons X (XPS)	VI
<u>II. Système de test catalytique</u>	VI
<u>2.1. Alimentation en réactifs</u>	VI
<u>2.2. Analyse des phases gaz (entrée et sortie)</u>	VII
<u>2.3. Automatisation et contrôle</u>	IX
<u>2.4. Réacteurs utilisés</u>	X
2.4.1. Réacteur tubulaire à alimentation séparée	X
2.4.2. Réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi	XI
<u>2.5. Conversion, sélectivité et bilan carbone</u>	XI
2.5.1. Calcul de la conversion	XI
2.5.2. Sélectivité	XI
2.5.3. Probabilité de croissance de chaîne	XI
2.5.4. Bilan carbone	XII
<u>III. Evaluation de la tenue mécanique</u>	XII

INTRODUCTION GENERALE:

Établi en 2000, le consortium SasolChevron¹ apparaît, avec 3 réalisations industrielles en cours, comme l'acteur principal du renouveau commercial de la synthèse de Fischer-Tropsch (SFT). Si aujourd'hui la SFT connaît un tel essor, force est de constater que son développement a été entravé, dans le passé, par les événements politiques et le contexte économique, et ceci malgré une offre technologique abondante. Ces mêmes paramètres semblent maintenant avoir l'effet contraire : le développement des pays émergents, la modification des équilibres pétro-stratégiques et une certaine prise de conscience environnementale contribuent à rendre attractives et rentables des sources de matières premières et des productions qui annoncent de meilleurs auspices pour la SFT. Un cours du pétrole durablement élevé (au dessus de 40 €/bbl) permet de rendre compétitive cette technologie dont le coût d'une installation classique est estimée autour de 25000 €/bbl/jour de capacité installée². Les produits de synthèse trouvent alors des débouchés commerciaux importants, soit pour le *blending*³ des coupes Diesel et l'obtention de carburants moins polluants, soit pour le marché des intermédiaires chimiques telles que les oléfines.

Toutefois seules des économies d'échelle conséquentes permettent de garantir une rentabilité sur le long terme. Ainsi, les sites de moins de 50000 bbl/j de capacité de production, s'ils ont constitué la majorité des unités jusqu'à présent, devraient disparaître au profit d'entités de 200000 bbl/j ou plus¹. Face à ces projets gigantesques, quelques autres approches voient le jour. Les progrès effectués en miniaturisation des installations permettent d'envisager la logique d'économie d'échelle, non plus dans l'optique d'une croissance verticale comme pour les cas précédents, mais horizontale, selon le concept d'intensification

¹ www.sasolchevron.com

² Dry E.M., *Catal. Today*, **1990**, 6, 183

³ Mélange de coupes identiques d'origines différentes permettant de modifier les propriétés du produit final. Cette opération permet notamment d'atteindre les teneurs réglementaires fixées pour les émissions de polluants. En Europe, la directive 70/220/EEC prévoit par exemple un taux maximum de soufre de 50 ppm en 2005 pour les carburants Diesel. Elle impose également la mise sur le marché de carburant « zéro-soufre » (<10ppm) qui doivent se substituer aux Diesels actuels pour 2009 au plus tard.

des procédés. Les réacteurs monolithiques et miniaturisés se présentent alors comme de potentiels candidats pour la prochaine génération d'installations.

Cependant, le comportement de la SFT dans ce nouvel environnement réactif est encore mal cerné. Les informations nécessaires à la définition d'outils rationnels de dimensionnement manquent, de même que certaines technologies nécessaires à la mise en œuvre de ces systèmes monolithiques, sous une forme ou une autre.

Le travail sur lequel porte cette thèse tente d'aller dans ce sens en présentant l'utilisation de réacteurs structurés par des micro-canaux associés à une phase catalytique Co/SiO₂ monolithique supportée en paroi pour la SFT. Les réacteurs employés sont constitués d'empilements de feuillets fonctionnalisés, certains afin d'être instrumentés, d'autres afin de fournir les éléments de contrôle fluidique ou de supporter les phases catalytiques actives. Ce mode de fabrication définit un réacteur à catalyse supportée en paroi, ou TWR.

Dans une première partie, et après avoir situé le contexte de la recherche vis-à-vis de l'état de l'art de la SFT et de ses réacteurs, un procédé de greffage du catalyseur sur un substrat en acier inoxydable est présenté. Il permet de réaliser un conditionnement et une mise en forme de l'espèce active compatible avec la géométrie et les dimensions de réacteur retenues. Le chapitre II. aborde plus spécifiquement la question de la gestion/création d'une interface nécessaire au greffage sur inox, alors que le chapitre III. traite du greffage du catalyseur à proprement parler.

Une seconde partie se concentre sur l'étude de ces revêtements en conditions réactives SFT et en régime permanent. Le chapitre IV. présente ainsi les performances comparées de deux configurations de réacteurs à catalyse supportée en paroi pour diverses conditions réactionnelles. Le chapitre V. regroupe enfin l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus en réaction ainsi qu'une approche simplifiée de la modélisation de la vitesse de consommation du monoxyde de carbone.

Pour conclure, un rappel de différents résultats obtenus est proposé, accompagné de suggestions concernant d'éventuelles perspectives.

CHAPITRE I. : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH ET REACTEURS

Le chapitre suivant introduit l'état de l'art concernant la synthèse de Fischer-Tropsch, plus particulièrement à partir de catalyseurs au cobalt. Il présente aussi de façon succincte les différents types de réacteurs utilisés, en laboratoire et à échelle industrielle¹.

I. La Synthèse de Fischer-Tropsch

Le terme de Synthèse de Fischer-Tropsch (SFT) regroupe un ensemble de réactions chimiques catalysées permettant, à partir de gaz de synthèse², d'obtenir une large gamme de molécules hydrocarbonées (paraffines, oléfines, dérivés oxygénés...). Selon une désignation répandue, lorsque le gaz de synthèse est obtenu à partir de méthane, la SFT est considérée comme appartenant à la famille des réactions de conversion du gaz au liquide (GTL). Si la source de matière première est le charbon, elle sera classée comme appartenant aux réactions de conversion du charbon au liquide (CTL).

La réaction en elle-même apparaît comme assez similaire à une forme de polymérisation. Selon les conditions retenues, la gamme des produits obtenus va grandement varier [1]. Ce sont les choix de catalyseurs, réacteurs et fenêtres opératoires qui déterminent l'orientation de la production ainsi que ses performances. En contrôlant ces paramètres, il est donc possible de fabriquer divers intermédiaires chimiques et pétrochimiques ainsi que des carburants synthétiques. Cependant la synthèse reste, même après une sélection poussée de ces facteurs, assez peu sélective. Il en résulte par exemple une production de carburants couvrant aussi bien les fractions essences, Diesel que les cires.

¹ Le lecteur pourra consulter le site www.fischer-tropsch.org qui propose une base de données regroupant une grande quantité de références et de documents relatifs à la SFT et couvrant près d'un siècle de recherches.

² Le gaz de synthèse est généralement constitué de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂), mais peut aussi contenir une certaine part de dioxyde de carbone (CO₂) ou de gaz inertes comme l'azote (N₂).

1.1. Un peu d'histoire...

La première mention de fabrication d'un hydrocarbure à partir de gaz de synthèse par réaction catalytique remonte à 1902 lorsque Sabatier et Senderens [2] procédèrent à la fabrication de méthane sur nickel et cobalt à partir d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Six ans plus tard Orlov [1], réussit à fabriquer de l'éthylène sur un catalyseur bimétallique nickel-palladium. En 1913 paraissait le premier brevet exploitant cette gamme de réactions, déposé en Allemagne par la société BASF [1], et revendiquant la préparation d'une huile à partir de gaz de synthèse sur catalyseurs cobalt-osmium.

Le procédé fut ensuite perfectionné par Fischer et Tropsch [1,3,4], qui rapportaient en 1924 la fabrication d'hydrocarbures synthétiques à l'aide d'un catalyseur au fer. Ce procédé présentait toutefois l'inconvénient majeur d'utiliser un catalyseur se désactivant très vite à pression atmosphérique. En travaillant à pression élevée (50 bar) et à forte température (450°C) ces premiers travaux aboutirent au procédé « Synthol », ayant une forte sélectivité en produits oxygénés. Par la suite, d'autres procédés furent développés (« ARGE », « Synol », « Robinson-Bindley »...[5,6]). La principale production recherchée alors était celle des chaînes hydrocarbonées longues non-ramifiées ; le meilleur catalyseur alors employé consistait en une formulation Co-ThO₂-MgO-Kieselguhr (100:5:8:200 en masse) utilisée en réacteurs à lit-fixe. Ce catalyseur s'est révélé être le plus performant mis au point sur une période couvrant les quarante années suivantes [6].

A la fin de la seconde guerre mondiale, la plupart des installations avaient été détruites ou démantelées. Un grand nombre de renseignements les concernant fut rapatrié en Grande-Bretagne, mais surtout aux Etats-Unis, où fut entamée une vaste évaluation, dirigée par le ministère de l'énergie (D.O.E., *Department of Energy*). Cette opération initia le lancement d'un certain nombre d'unités pilotes, comme à Brownsville (Texas, procédé « Hydrocol », 5000 bbl/j) ou en Louisiane avec le *Bureau of Mine Plant* en 1950. Mais dans le même temps, la découverte et la mise en exploitation de vastes champs pétrolifères au Moyen-Orient (Ghawar, Arabie Saoudite) provoqua la fermeture progressive des dernières installations utilisant des procédés de type SFT [7] : le faible coût du pétrole rendait ce type de production peu intéressant.

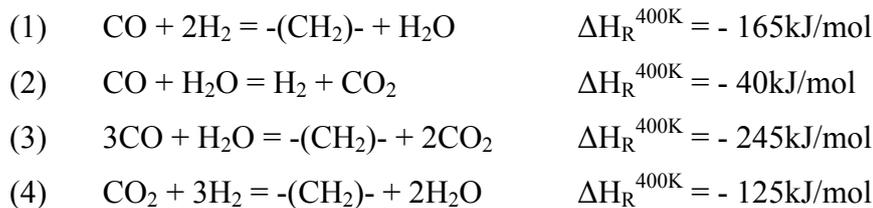
Parallèlement, l’Afrique du Sud, souhaitant valoriser ses importantes réserves charbonnières, ouvrait à Sasolburg son premier site de production de carburants synthétiques. Malgré des débuts difficiles, l’entreprise développa et améliora les procédés ARGE et Kellogg. Par la suite, deux autres sites CTL-FTS furent commissionnés : Sasol II et III ouverts en 1976 et 1983. Ils permirent à l’Afrique du Sud d’amoindrir les effets de la révolution iranienne (principal fournisseur pétrolier de l’Afrique du Sud), de l’embargo lié à l’apartheid et des chocs pétroliers [8].

Les crises internationales et l’instabilité des prix du pétrole relancèrent alors l’intérêt général porté à la SFT. Les percées industrielles les plus visibles furent le développement et l’implantation des procédés S.A.S. (*Sasol advanced Synthol*) chez Sasol et MossGas ainsi que le S.M.D.S. (*Shell Middle Distillate Synthesis*) en Malaisie par Shell en 1992 [9]. Depuis, la plupart des grands groupes pétroliers ont investi d’énormes efforts financiers pour entrer dans le club technologique assez fermé du GTL-FTS. ExxonMobil par exemple est en mesure de proposer son propre grand procédé (A.G.C.-21) visant à exploiter les importants gisements gaziers découverts dans les années 70. De plus petites compagnies (Rentech, Statoil, Syntroléum), misant sur de plus petits projets destinés à des applications de moins grande envergure mais permettant la rentabilité de gisements isolés ou diffus, développèrent également ces technologies au même moment [10].

Aujourd’hui, les propriétés des carburants de synthèse obtenus par SFT pourraient favoriser le développement de ces procédés. Contenant très peu ou pas de soufre ni d’aromatiques, les carburants synthétiques se présentent comme des carburants « propres », et conformes aux propriétés imposées par les législations en vigueur ou en cours de mise en application dans de nombreux pays. Présentant un indice de cétane généralement supérieur à 75, ils ont de très bonnes performances moteur, permettant un rendement énergétique plus intéressant que celui de l’essence. Mais ce qui pourrait favoriser un essor durable pour ces technologies serait un prix durablement élevé du pétrole. Or, si les crises internationales ou régionales influent à court terme sur les cours, c’est plus probablement le développement économique accéléré de la Chine, de l’Inde ou du Brésil, allié à un manque d’infrastructures de production pétrolière qui vont maintenir des prix assez hauts (prédits autour de US\$50/bbl pour le pétrole et US\$60/t pour le charbon) dans le moyen à long terme, et donc rendre attractif le GTL-FTS [11]. Les politiques actuelles de développement et d’implantation mises en œuvre par les acteurs majeurs du domaine semblent en tout cas en témoigner.

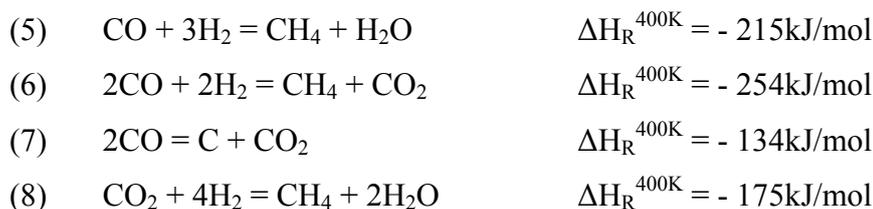
1.2. Aspect thermodynamique

La SFT peut être résumée en quelques équations stœchiométriques proposées par Kolbel *et al.* [1]. Celles-ci illustrent le phénomène de création de l'espèce $-(CH_2)-$, utilisée ici comme monomère modèle d'addition mais il existe également d'autres systèmes rendant compte des réactions secondaires de formation d'alcènes et d'alcools. Il est ici nécessaire d'insister sur le fait que ces équations ne donnent aucune information sur le mécanisme réactionnel réel.



Mise à part l'équation (2), tous ces équilibres traduisent une diminution du nombre de moles gazeuses. La SFT sera donc favorisée par des pressions élevées.

Un certain nombre de réactions peuvent également avoir lieu en parallèle à la SFT dans les mêmes conditions réactionnelles : elles peuvent ainsi la concurrencer ou participer à une dégradation du catalyseur et des conditions de réaction. On peut citer parmi ces réactions parasites le retour du gaz-à-l'eau (*water-gas-shift* ou WGS) (2), le retour au méthane ((5), (6) et (8)) ou la réaction de Boudouard (aussi appelée cokéfaction) (7).



Il faut préciser que ces réactions peuvent ne pas avoir toutes systématiquement lieu. Par exemple, la WGS opère principalement sur les catalyseurs à base de fer. La formation du méthane par la voie présentée en (6) a elle aussi principalement lieu sur les catalyseurs au fer.

Quant aux équations (4) et (8) elles peuvent se rattacher à la synthèse de Sabatier qui utilise du CO_2 en lieu et place du CO . Elles montrent ainsi la continuité qui peut exister avec

la SFT. Leur influence ne devient cependant notable que pour des températures supérieures à 300°C.

La prise en compte de ces diverses contributions donne alors une enthalpie de réaction moyenne de -150kJ/mol [12], ce qui implique que la SFT est une réaction exothermique. D'autre part dans la gamme de températures habituellement employées pour la synthèse (de 180 à 400°C), c'est la formation de méthane qui est thermodynamiquement favorisée, au détriment de la croissance de chaîne liée à la formation des monomères d'insertion. A température donnée, la méthanisation devrait donc être prépondérante, devant les paraffines, les oléfines et les dérivés oxygénés (dans cet ordre) [13].

Cependant, si à haute température, la production de méthane est effectivement majoritaire par rapport à la création de chaînes, la thermodynamique seule ne suffit pas pour décrire la distribution des produits obtenue : sur catalyseur au cobalt, l'augmentation avec la température est concomitante avec l'augmentation de la probabilité d'obtenir des oléfines ou des dérivés oxygénés alors que parallèlement le nombre de paraffines tend à diminuer. L'influence de paramètres additionnels à la température (pression, temps de contact...) sur la longueur moyenne des chaînes, les taux d'insaturation ou de ramification laisse apparaître un contrôle cinétique [1]. C'est donc une ou plusieurs étapes cinétiquement déterminantes de la synthèse qui définissent la sélectivité.

1.3. Aspect cinétique : distribution des produits

La variété de produits qu'il est possible d'obtenir à partir de la SFT rend assez délicate toute tentative de prédiction de leur répartition. Toutefois, il semble que celle-ci suive un schéma assez semblable à celui obtenu lors de polymérisations macromoléculaires.

1.3.1. Distribution « idéale »

Cette similarité avec les réactions de polymérisation a été exploitée par Herington [14] et Anderson [15-18] sur la base des travaux de Schulz [19]. Ceux-ci dérivent des modèles de polymérisation développés plus tôt par Flory [20]. La distribution obtenue pour caractériser la gamme des produits issus de la SFT tire son nom de ceux de ces chercheurs (distribution d'Anderson-Schulz-Flory ou A.S.F. [21]).

Cette représentation simplifiée repose sur l'utilisation de deux réactions en compétition, une réaction de croissance de chaîne et une réaction de terminaison de chaîne. Leurs vitesses de réaction sont liées à l'aide d'un seul et même paramètre α :

$$(9) \quad \alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t}$$

Ici r_p et r_t représentent la vitesse de propagation de chaîne et une vitesse de terminaison de chaîne respectivement et servent à définir α , représentant une probabilité de croissance de chaîne ou coefficient de propagation. En règle générale, il peut être préférable d'utiliser, en lieu et place de r_t , une valeur moyennée \bar{r}_t rendant compte de productions de natures différentes telles qu'un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés.

Si cette probabilité est indépendante de la longueur du fragment issu de l'insertion précédente, alors la probabilité d'obtenir le produit C_n après n insertions est égale à $\alpha^{n-1}(1-\alpha)$.

La fraction massique W_n de ce même produit C_n est alors :

$$(10) \quad W_n = \frac{n.m.\alpha^{n-1}(1-\alpha)}{\sum_{n=1}^p n.m.\alpha^{n-1}(1-\alpha)} = \frac{n.\alpha^{n-1}(1-\alpha)}{1-\alpha + 2\alpha(1-\alpha) + \dots + p\alpha^{p-1}(1-\alpha)} = \frac{n.\alpha^{n-1}(1-\alpha)}{1/(1-\alpha)}$$

Avec m représentant la masse du monomère considéré et n le nombre d'unités monomères utilisé (soit dans le cas où celui-ci serait $-(CH_2)-$, le nombre d'atomes de carbones impliqués).

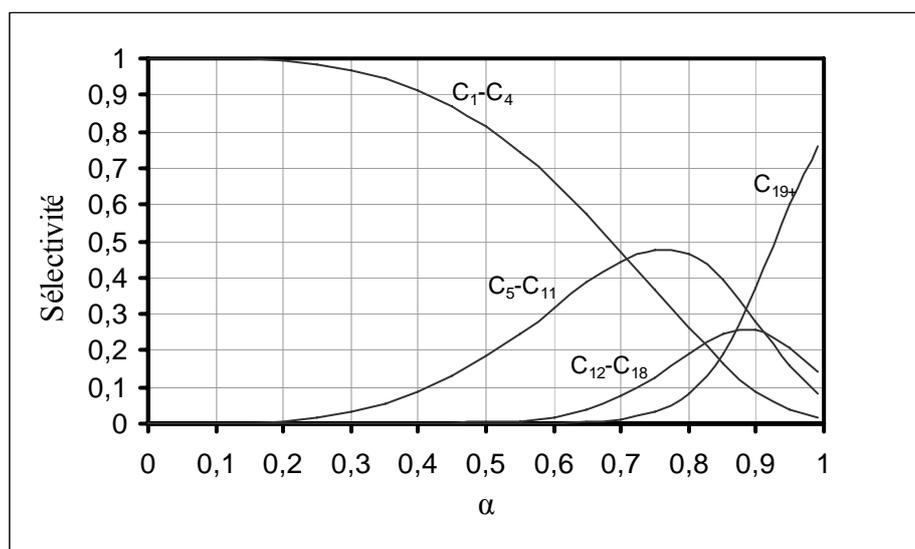


Figure 1. : Distribution massique des produits en fonction de α (adapté de [22])

Dans un système utilisant une représentation logarithmique, l'équation peut alors prendre la forme de :

$$(11) \quad \ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right)$$

Il est alors aisé de déterminer la valeur de α à partir de la pente et/ou de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln\left(\frac{W_n}{n}\right)$ en fonction de n que l'on nomme « *coordonnées A.S.F.* ». La valeur que prend α (fonction du catalyseur et des conditions opératoires) dicte la sélectivité maximale qu'il est possible d'obtenir pour une coupe hydrocarbonée donnée (Figure 1.). Ceci n'est cependant pas vrai pour tous les catalyseurs employés et des déviations à cette distribution sont régulièrement observées.

1.3.2. Déviations de la distribution

La distribution A.S.F., si elle permet une modélisation simplifiée de la distribution des produits, est prise en défaut dans un certain nombre de cas. Inoue *et al.* [23] proposent quatre grandes familles de déviation (Figure 2.).

De façon générale, et cela même pour des catalyseurs semblant suivre un modèle de type A.S.F., un excès de méthane accompagné d'un déficit en C₂ est quasi systématiquement observé sur le début de la distribution (Déviation de type A) [24]. Outre ces deux anomalies récurrentes, d'autres formes de déviations, liées à des facteurs d'origines variées, ont été rapportées.

Si les données faussées par des artefacts et des problèmes analytiques sont éliminées (condensation, régime permanent non atteint ou gradients de concentration) [24], la limitation du nombre de motifs de la chaîne carbonée représente un second type de déviation (Figure 2., déviation négative ou de type B). Toutefois la multiplicité de causes de ce phénomène rend son interprétation délicate. La principale source de déviations négatives par rapport au schéma A.S.F. semble être liée à des phénomènes de rétention des produits dans le réacteur catalytique, principalement dans le cas des réacteurs à lit-fixe [25]. L'utilisation de zéolithes comme support peut également provoquer ce type de déviation, en particulier dans le cas de catalyseurs faiblement chargés [26].

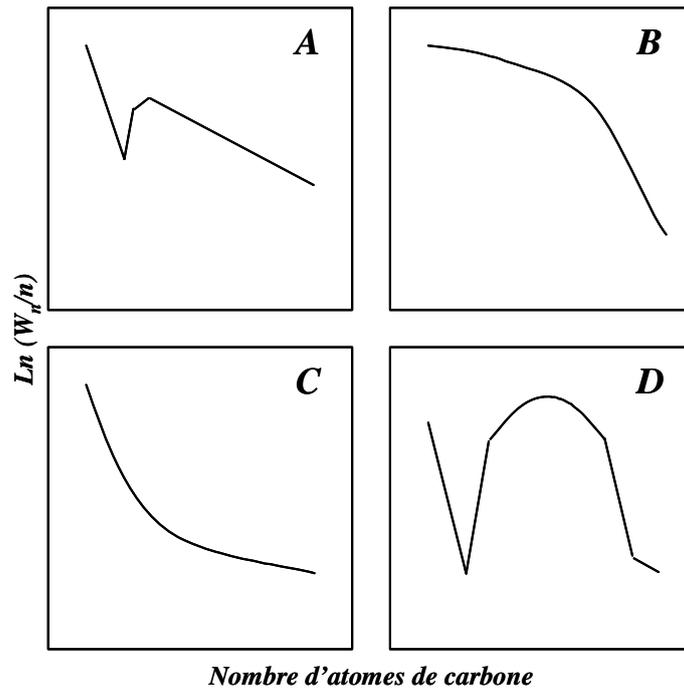


Figure 2. : Principaux types de déviations par rapport à la distribution ASF [23]

Le troisième grand type de déviation observé est une augmentation de la valeur de α avec le nombre de carbone (Figure 2., déviation positive ou de type C). Ce phénomène peut être caractérisé par l'utilisation de deux valeurs de α définies pour les chaînes courtes et longues respectivement [27]. Initialement attribué à l'existence de deux sites actifs possibles sur un catalyseur au fer [28], ce comportement a été observé par la suite sur de nombreux autres métaux ne présentant pas cette propriété. Il est en fait plus généralement attribué à des limitations diffusionnelles [29-32] ou à la réadsorption de produits primaires sur les sites métalliques [33]. Dès lors ils pourraient être réintroduits dans la croissance de chaîne. Il est également avancé que les oléfines formées aux cours de la synthèse puissent être à l'origine de réactions secondaires telles que des hydrogénations ou des réinsertions.

La quatrième sorte de déviation présente une courbe en forme de cloche (Figure 2., déviation de type D). Nijs et Jacob [34] et Yang *et al.* [35] l'attribuent à des clusters métalliques de très petite taille qui viendraient limiter la longueur de chaîne possible. Il ne semble pas que ce type de déviation ait été rapporté ailleurs par la suite.

1.4. Formalisation d'un mécanisme

La variété des espèces obtenues en SFT rend la nature du mécanisme réactionnel assez complexe à établir. Ainsi, il existe toujours une certaine controverse quant à la façon dont se déroule la « polymérisation » observée, en particulier lorsqu'il faut rendre compte de tous les produits qu'il est possible d'obtenir sous des conditions variables.

Les quatre mécanismes réactionnels qui sont traditionnellement proposés sont:

- Le mécanisme alkyl ou carbure
- Le mécanisme vinylique
- Le mécanisme énol ou de condensation des hydroxycarbènes
- Le mécanisme d'insertion de CO

Selon celui qui est considéré, l'étape d'initiation et le monomère d'insertion seront différents. Il s'agit par exemple d'un $-CH_x-$ (vraisemblablement $-CH_2-$), d'un hydroxycarbène $-CH(OH)-$ ou de $-CO-$ en ce qui concerne le monomère.

En règle générale, il est accepté que la réaction ne suit pas un unique mécanisme mais qu'il existe un certain nombre de chemins réactionnels parallèles coexistants [36]. Dans les faits aucun des mécanismes considérés ne suffit à lui seul pour expliquer l'intégralité des produits formés. Tous sont de plus confrontés à des éléments expérimentaux obérant en partie leur validité.

1.4.1. Mécanismes d'adsorption de H_2 et CO sur métaux de transition

1.4.1.1. Adsorption de H_2

La SFT implique l'adsorption et la consommation d'espèces surfaciques issues du CO et de H_2 .

Bien que l'hydrogène puisse s'adsorber et réagir indifféremment sous forme moléculaire ou dissociée, la plupart des métaux de transitions (et le cobalt en particulier) induisent une adsorption dissociative. Sous les conditions de SFT, l'hydrogène s'adsorberait principalement selon un mécanisme dissociatif linéaire ou ponté nécessitant un ou deux sites métalliques respectivement [37].

Il est également établi que l'hydrogène et le CO s'adsorbent compétitivement sur les mêmes sites, et si l'adsorption de CO est plus rapide que celle de H₂, même aux faibles pressions partielles, il semble pourtant que ce soit le phénomène de chimisorption du CO sur les métaux de transition qui soit l'étape déterminante de la synthèse.

1.4.1.2. Adsorption de CO

Trois différents types d'adsorption de CO [37-39], dépendant principalement de la nature du métal, ont été observés, souvent simultanément (Figure 3.).

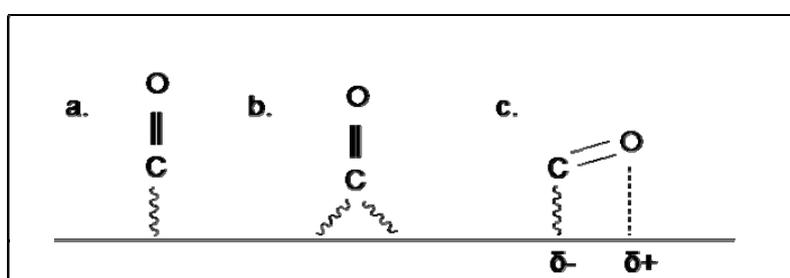


Figure 3. : Modes d'adsorption de CO [39]

a. position « basse » b. CO ponté c. chimisorption couchée

La première adsorption est dite en position « basse » ou selon le modèle de Blyholder. Ce type d'adsorption est observé sur platine et rhodium.

Le second type de chimisorption est l'adsorption pontée, où plusieurs sites métalliques sont nécessaires. L'atome de carbone en position « basse » réalise un « pont » avec au moins deux atomes métalliques. Ce type d'adsorption, due à une plus faible interaction avec le métal, s'observe sur nickel et palladium.

Une légère différence de charge en surface du métal est à l'origine du troisième mode d'adsorption. Le carbone se fixe sur une charge δ^- alors que l'oxygène est incliné vers un site chargé δ^+ . Le CO est alors adsorbé de façon presque parallèle à la surface du métal.

Le monoxyde de carbone peut ensuite être amené à se dissocier. Sa tendance à la dissociation est une propriété du métal et est fonction de la température (Tableau 1.). Les métaux de transition se situant à gauche du tableau de la classification périodique sont capables d'induire la dissociation à température ambiante, alors que ceux situés à droite deviennent plus efficaces à une température plus élevée. Dans les conditions de la synthèse de Fischer-Tropsch, les formes d'adsorptions dissociatives et associatives coexistent ; il est

Nombre de démonstrations expérimentales semblent témoigner en faveur de ce mécanisme réactionnel.

Les études de dissociation du CO sur métaux montrent que dans la gamme de température concernée par la synthèse de Fischer-Tropsch (200 à 400°C), il y a disprotonation d'une partie des molécules par réaction de Boudouard et formation d'un carbone de surface [46]. Ce carbone de surface peut être présent en quantités variables selon les températures et la nature du métal considérées. Il peut réagir avec de l'hydrogène à basse température, alors que le CO chimisorbé de façon associative requiert une température supérieure pour être converti en méthane.

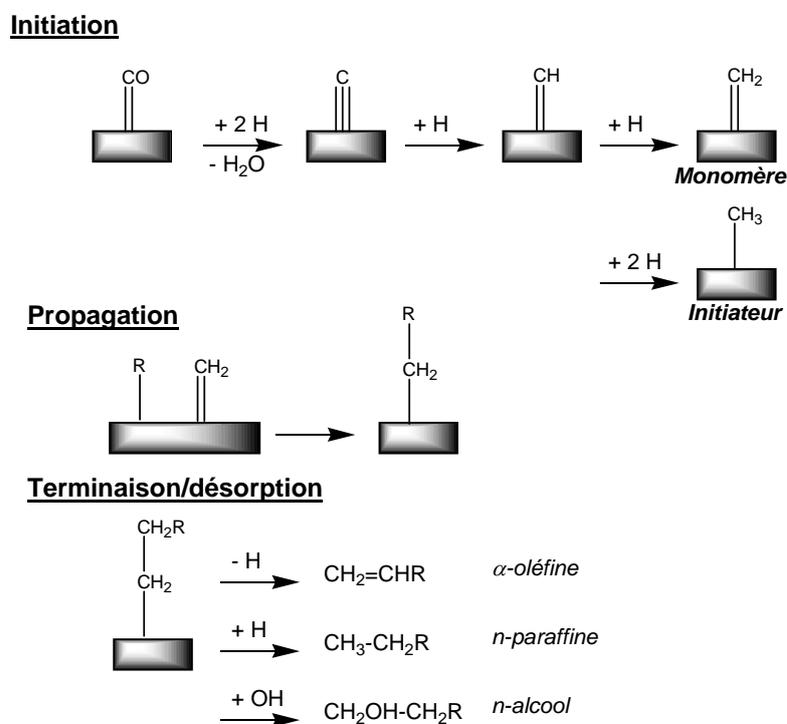


Figure 4. : Mécanismes du carbure de surface [36]

La décomposition de diazométhane sur une large gamme de surfaces métalliques, expérimentée par Brady et Pettit [47-48], montre que :

- Sans ajout de gaz de synthèse, seul de l'éthylène est formé
- En présence d'hydrogène, une distribution d'hydrocarbures de C₁ à C₁₈ est obtenue

- c. En présence de gaz de synthèse, le même type de produits est obtenu, mais présentant un décalage vers des produits plus lourds, en partie grâce à l'insertion d'un oligomère présentant plus de carbone.

Ils montrent ainsi que l'espèce $-\text{CH}_2-$ serait le monomère d'insertion de la SFT et que l'hydrogène a un rôle à jouer dans l'initiation de la polymérisation. Ce seul résultat n'est cependant pas pertinent dans la mesure où le carbène utilisé est introduit en tant que réactif et non synthétisé *in situ*. Cependant d'autres éléments expérimentaux semblent confirmer ce premier résultat.

Sur catalyseurs au cobalt, Bell [49] met en évidence la présence des espèces carbéniques grâce à une technique de piégeage chimique. Au cours d'une oligomérisation de l'éthylène, du cyclohexène a été employé pour capturer les espèces $-\text{CH}_2-$ formées. Seules des molécules de méthylcyclohexane et de norcarane ayant été obtenues, il en conclut que la surface du catalyseur était recouverte de $-\text{CH}_2-$ (Figure 5.).

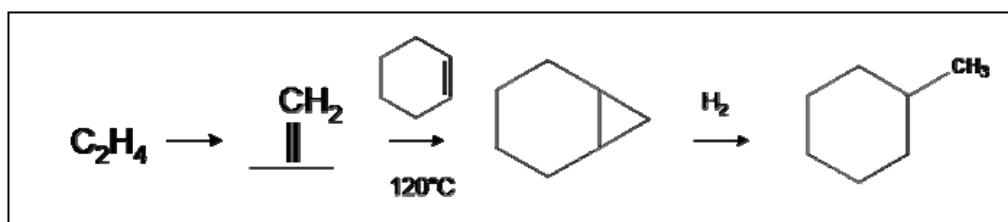


Figure 5. : Piégeage chimique des carbènes de surface par le cyclohexène [50]

D'autres expériences avec de l'éthylène en présence d'hydrogène et de dérivés halogénés ajoutés au milieu montrent que sur catalyseur au cobalt [51]:

- Le dichlorométhane forme en surface du catalyseur des espèces carbéniques
- Il n'existe qu'un seul et même site pour l'adsorption et la polymérisation
- CH_2 est responsable de la croissance de chaîne, un ajout de CH_3I induisant une surproduction de méthane.

Enfin, le marquage isotopique représente une autre catégorie d'expériences possibles. Néanmoins les difficultés inhérentes à ces techniques peuvent induire des résultats parfois contradictoires : alors que Kummer *et al.* [52] arrivent à une conclusion remettant en cause le mécanisme de carbure de surface, Biloen *et al.* [53-54] et Araki et Ponc [55] parmi d'autres mettent eux en évidence que ce serait $-\text{CH}_x-$, hypothèse compatible avec le mécanisme alkyl

pour $x=2$, qui serait responsable de la croissance de chaîne. Cette divergence de résultats n'est pas isolée et a pu mener à la proposition de mécanismes réactionnels différents du mécanisme alkyl.

1.4.3. Mécanisme vinylique

Maitlis *et al.* [56-57], en utilisant des techniques de marquage avec de l'éthylène sur catalyseurs Ru et Rh, ont montré la possibilité d'une initiation de type vinylique ou « alkényl » (Figure 6.).

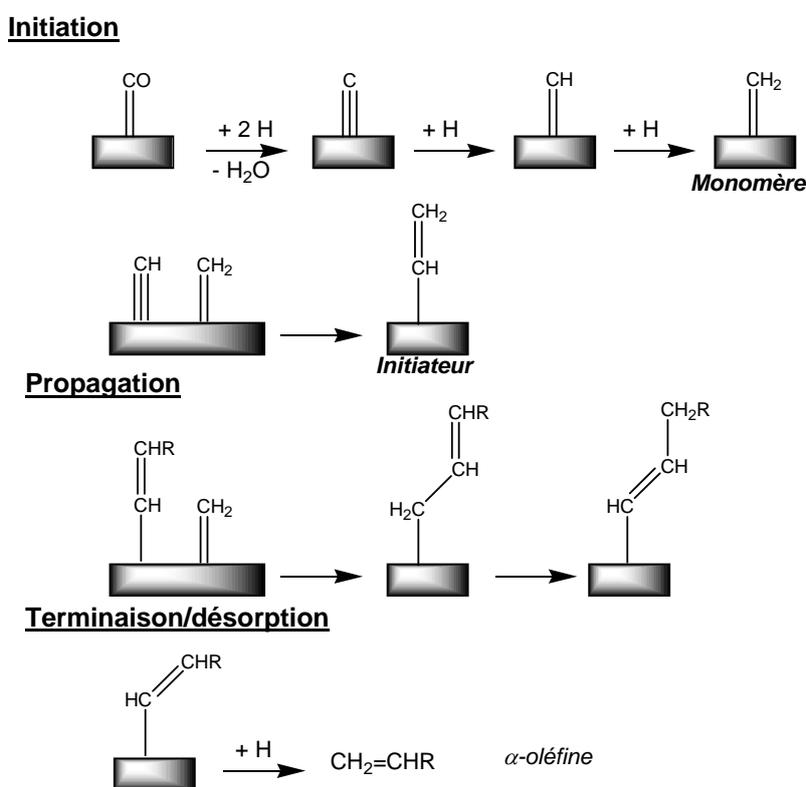


Figure 6. : Mécanisme du carbure de surface [36]

L'activation du CO et sa transformation en CH_x suit le même schéma que pour le mécanisme alkyl. La formation de la première liaison carbone-carbone passerait par un couplage entre un méthylène et un méthylidyne de surface. Ceci constituerait un groupement vinylique de surface considéré comme l'initiateur de croissance de chaîne. La propagation de chaîne se ferait ensuite par insertion de méthylènes de surface sur ces groupements et isomérisation en alkényles. La désorption sous forme d'oléfine requiert la présence d'hydrogène.

Cependant ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la production de n-paraffines sans considérer de réhydrogénations des 1-alcènes, seuls produits primaires de la réaction selon ce modèle.

1.4.4. Mécanisme énoïl

Dans ce mécanisme, proposé par Anderson *et al.* [17] et Köbel *et al.* [58], le monoxyde de carbone serait adsorbé de façon non dissociative puis directement hydrogéné sous la forme d'un hydroxycarbène $-\text{CH}(\text{OH})-$ (Figure 7.), leur condensation en alkylhydroxycarbènes avec libération d'eau induirait la croissance de chaîne. Différents chemins possibles au cours de la terminaison de chaîne pourraient mener à des aldéhydes ou des oléfines qui, suite à une ré-hydrogénation, donneraient aux alcools et aux paraffines.

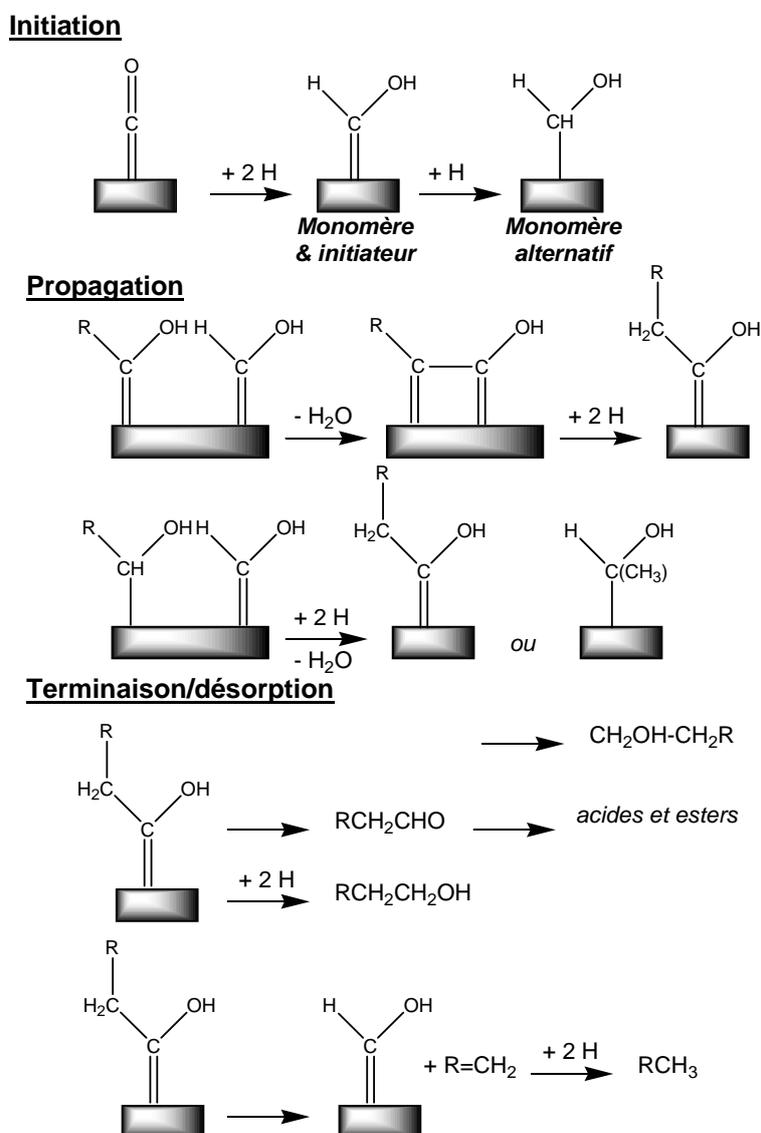


Figure 7. : Mécanisme de condensation des hydroxycarbènes [36, 63]

Si les expériences d'adsorption de n-propanol de Kummer *et al.* [59-60] et de co-adsorption de CO et H₂ de Balji Gupta *et al.* [61] semblent indiquer l'existence d'une espèce H₂CO en surface, aucun élément spectroscopique n'a pour l'instant permis de conclure quant à leur existence sous des conditions proches de celles de la SFT [39,62].

1.4.5. Mécanisme d'insertion de CO

Pichler et Schulz [64] ainsi que Henrici-Olivé et Olivé [65] ont exploité le mécanisme de condensation des hydroxycarbènes pour proposer une autre voie (Figure 8.). Dans celle-ci le CO non dissocié serait introduit dans une liaison de type métal-hydrogène (hydrure) ou métal-alkyl. Ayant lieu sur un seul centre métallique, ce mécanisme donnerait au cours de sa phase de terminaison des aldéhydes et des oléfines, réhydrogénés par la suite en alcools et alcanes.

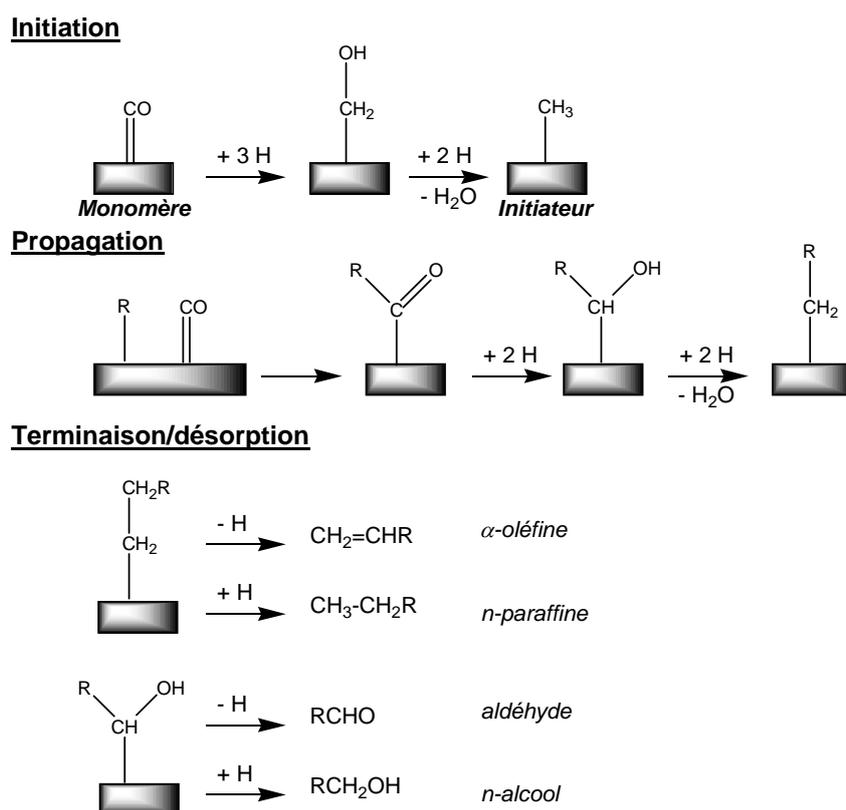


Figure 8. : Mécanisme d'insertion du monoxyde de carbone [36]

Bien qu'il existe de tels mécanismes en catalyse homogène sur complexes métalliques [66] un complexe multicarbonyle ne devrait pas être stable dans les conditions de la SFT [67].

Ce serait alors l'insertion de groupements carbonyles provenant de sites métalliques voisins qui devrait plus vraisemblablement être considérée.

II. Catalyseurs

Les catalyseurs actifs en SFT appartiennent en général aux métaux du groupe VIII de la classification périodique. Ils peuvent être préparés de diverses façons et présenter une formulation incluant, en plus du métal actif, un support et/ou des dopants et promoteurs. Chaque métal de base induit des propriétés propres qui vont en partie définir ses conditions optimales d'utilisation ainsi que ses performances.

2.1. Types de catalyseurs [68]

Les principaux métaux utilisés sont le cobalt, le ruthénium ainsi que le fer, bien que le nickel, le rhodium et les platinoïdes puissent être également employés.

Ces métaux peuvent être dispersés sous formes de particules sur des supports de type oxyde (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 ...) au cours de la préparation du catalyseur. La nature du support va avoir une certaine influence sur les performances du catalyseur.

Un certain nombre d'additifs peuvent également venir compléter la formulation du catalyseur, comme par exemple des ajouts de métaux promoteurs ou d'oxydes supplémentaires. Leur action peut par exemple améliorer la dispersion de la phase métallique ou sa réductibilité.

2.1.1. Métaux de transition actifs en SFT

Les principaux catalyseurs industriels employés en SFT sont formulés à partir de fer, de cobalt, de nickel ou de ruthénium selon le type de production recherché. D'autres métaux (rhénium par exemple) peuvent être actifs sous les conditions de la SFT, mais ne sont que rarement ou pas du tout utilisés. La principale raison est le coût relatif de ces métaux, évalué par rapport à leur durée de vie et performances. Ainsi, le fer est le métal le moins cher alors que le nickel et le cobalt sont environ 250 à 1000 fois plus chers. Les coûts respectifs du ruthénium et rhénium atteignent quant à eux environ 48000 et 570000 fois ceux du fer [69].

2.1.2. Influence du support

Si le fer peut être employé sous des formes non supportées, les autres métaux, étant très coûteux, ne peuvent être employés sans l'intermédiaire d'un support. Il permet de diminuer la masse d'espèce active nécessaire en dispersant et en augmentant la surface métallique accessible pour la synthèse. Mais ce même support peut influencer le comportement catalytique des espèces [70-72].

Ainsi, si l'activité des métaux non supportés se classe selon Fe>Co>Ni>Rh>Ru [73], ces catalyseurs, une fois déposés, peuvent avoir des comportements très variés. Sur alumine, l'ordre d'activité serait Ru>Fe>Ni>Co>Rh [70] alors que sur silice elle donnerait plutôt Co>Fe>Ru>Ni>Rh [71].

Mais ces tendances sont susceptibles d'être elles aussi modifiées par la morphologie des particules métalliques supportées, leur dispersion, taille et réductibilité, dépendant entre autres des interactions avec le support et du mode de préparation. Ce classement n'est donc qu'indicatif car dépendant en partie des conditions expérimentales au niveau du test catalytique.

La texture du support peut également venir modifier les performances par exemple en modifiant la sélectivité en C₅₊. Lapszewicz *et al.* [74] associent l'augmentation de la sélectivité en méthane avec la baisse du diamètre poreux. Cette modification de la sélectivité serait due à des phénomènes de limitation de transport dans les pores remplis de liquide. La différence de temps de séjour dans les pores pour les hydrocarbures supérieurs peut également expliquer ces modifications de sélectivité, à moins qu'il ne s'agisse d'un simple effet stérique appliqué aux particules métalliques localisées dans les pores de petite taille. Mais ces effets de texture ne semblent pas avoir la même importance selon les conditions de pression employées [6].

2.1.3. Rôle des promoteurs [68,75]

Les promoteurs employés au cours de la fabrication du catalyseur sont essentiellement destinés à accroître la stabilité et l'activité du catalyseur afin d'optimiser ses performances sur le temps de cycle considéré. Quelques effets en termes de sélectivité peuvent également être obtenus.

Si les catalyseurs au fer, sont très sensibles à l'action de promoteurs, les catalyseurs au cobalt semblent être bien moins affectés. Si les alcalins apparaissent comme des promoteurs potentiels à pression atmosphérique, leur action est moindre dès lors que l'on opère au dessus de 1,5 MPa. Le chrome, le magnésium et le thorium présentent un impact quasiment négligeable sur la synthèse [69].

Les promoteurs métalliques tels que le rhénium [76], le ruthénium [77-79] et les platinoïdes sont peut-être les plus influents pour les catalyseurs au cobalt. Sans modifier grandement la sélectivité, ils permettent une activité accrue, principalement en améliorant la dispersion des particules métalliques et en facilitant leur réduction. Le zirconium semble agir essentiellement sur l'activité des catalyseurs supportés sur silice, sans avoir d'action sur la réduction des particules [80].

2.1.4. Poisons et désactivation

Le principal poison des catalyseurs de SFT est le soufre qui désactive indifféremment le fer, le nickel et le cobalt : sur le fer, le soufre inhibe l'adsorption du CO et sur le nickel, c'est la chimisorption de l'hydrogène qui est contrecarrée.

Une autre catégorie de poisons est représentée par les halogènes tel le chlore [81] qui doit donc être exclu des composés employés au cours de la synthèse du catalyseur. Le plomb et l'antimoine, ainsi que le bismuth à forte concentration peuvent aussi être catalogués comme poisons.

Concernant la désactivation, une première origine est le dépôt de noir de carbone sur les catalyseurs, par la réaction de Boudouard. Cependant, en opérant en dessous de 270°C, l'empoisonnement par dépôt de carbone peut être évité.

L'eau reste la principale source de désactivation des catalyseurs. Dans la majorité des cas, il est admis qu'elle est source de ré-oxydation des catalyseurs au fer [82-86]. Son influence exacte sur les catalyseurs au cobalt n'est pas clairement établie. Si de nombreux cas semblent indiquer une désactivation des catalyseurs au cobalt [83-86], il apparaît que la présence d'eau à faible concentration puisse parfois avoir un impact favorable sur certains catalyseurs [87-88]. Néanmoins ces résultats restent pour l'heure controversés.

2.1.5. Corrélations entre catalyseur, procédé et sélectivité

Lors de la formulation du catalyseur, le choix du métal dicte en partie les conditions sous lesquelles la synthèse pourra s'opérer. Ces paramètres vont donc imposer une gamme d'activité et de sélectivité pour chaque système catalytique. Par exemple, si l'on recherche une production de type Diesel (paraffines linéaires), des conditions douces en température et pression combinées à un catalyseur au cobalt peuvent être préférées à d'autres solutions (Figure 9.).

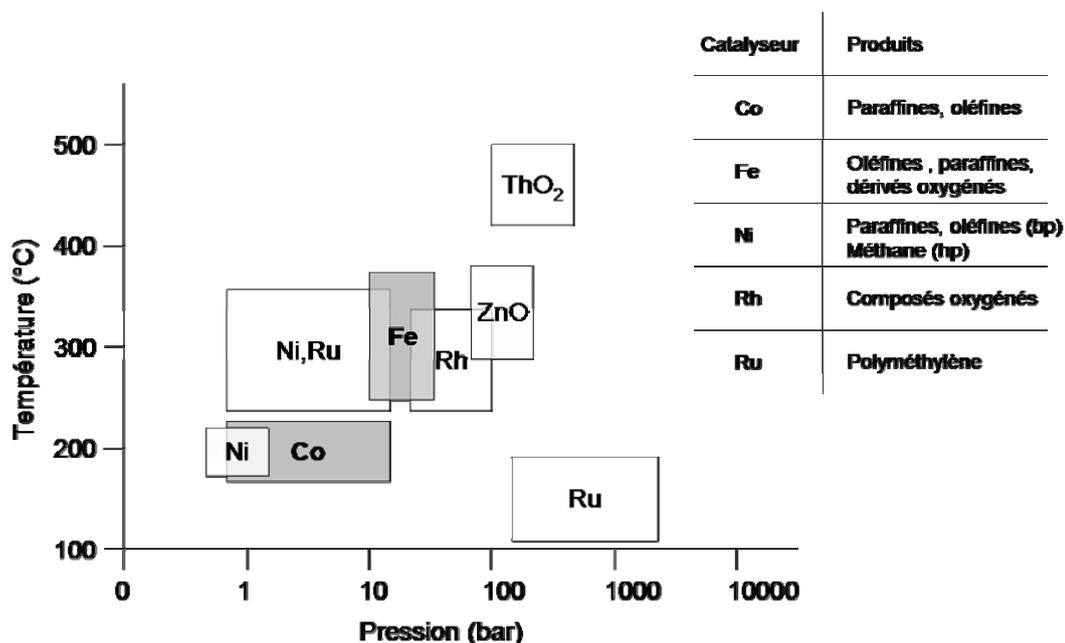


Figure 9. : Domaines d'utilisation de quelques catalyseurs de SFT et produits obtenus [1]
(ZnO et ThO₂ sont typiquement des catalyseurs de GTL-méthanol)

Les variations des conditions de synthèse vont également influencer la sélectivité de la celle-ci (Tableau 2., page suivante). Selon le catalyseur considéré, les tendances observées peuvent différer et il reste très délicat de quantifier ces influences.

Tableau 2. : Influence des paramètres expérimentaux sur la sélectivité de catalyseurs au fer (fond grisé) [1] et au cobalt (fond clair) [50] ; N-A (non renseigné)

Paramètre augmenté	Sélectivité en méthane	α	Sélectivité en oléfines	Taux de ramification
Température	↑	↓	Complexe	↑
	↑	↓	Complexe	N-A
Pression	↓	↑	Complexe	↓
	Complexe	↑	↑	N-A
H ₂ /CO	↑	↓	↓	↑
	↑	↓	↓	Complexe
Vitesse spatiale	↓	Complexe	↑	Complexe
	↑	↓	$f_{(conversion)}$	N-A

2.2. Catalyseurs Co/SiO₂

Ce travail s'inscrit dans la recherche de l'amélioration de la productivité en hydrocarbures inclus dans la coupe Diesel. Comme l'a souligné le paragraphe 1.3., les produits de SFT résultent essentiellement d'un contrôle cinétique. Toutefois si un contrôle total apparaît possible pour les espèces en C₁ [39], ce n'est pas le cas pour les autres produits, malgré les possibles déviations de distribution qui ont pu être obtenues [23-24]. Améliorer la sélectivité ou le rendement d'une coupe particulière et principalement par le recours à des outils d'ingénierie chimique nécessiterait donc *a priori* un catalyseur présentant de bonnes performances *in fine* pour la production de la coupe visée. Les catalyseurs à base de cobalt supportés sur silice sont de ceux là.

2.2.1. Aperçu des propriétés [69]

Le cobalt est surtout utilisé à basse température (180-250°C). Il permet d'orienter préférentiellement la sélectivité vers des produits de type alcanes linéaires principalement. Dispersé sur silice, il convient particulièrement à la fabrication de coupes d'hydrocarbures correspondantes à une production de type Diesel. Ceci peut être expliqué grâce à la faible acidité du support qui est alors peu favorable aux réactions secondaires d'isomérisation par exemple.

Présentant des durées de vie supérieures à celle du fer, les catalyseurs au cobalt requièrent une alimentation en gaz de synthèse particulièrement riche en hydrogène. Ils ne sont donc utilisables qu'avec des sources telles que le gaz naturel qui peuvent permettre d'atteindre les pressions partielles d'alimentations requises (Figure 10.).

Les interactions entre le métal et le support sont moins importantes pour Co/SiO₂ que pour les catalyseurs supportés sur alumine par exemple. La formation de silicates de cobalt va essentiellement être fonction des techniques de préparation [90] et plus particulièrement du précurseur métallique utilisé [91]. Mais en règle générale, une préparation dans des conditions acides (pH<5) devrait défavoriser la formation de silicates et d'hydrosilicates [92]. Cet effet est d'ailleurs d'autant plus important que le pH est faible.

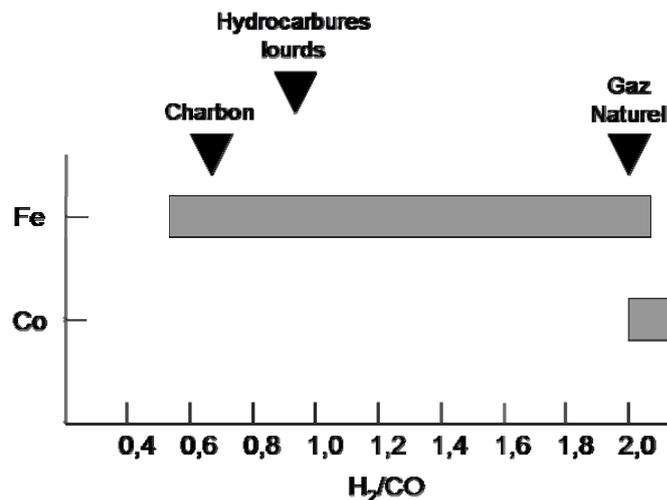


Figure 10. : Choix du catalyseur en fonction de la composition du gaz de synthèse et de son origine [89]

La faiblesse des interactions alliée au contrôle du pH permet une bonne dispersion ainsi qu'une meilleure réductibilité que celle obtenue pour des catalyseurs Co/Al₂O₃. Néanmoins, en termes d'activité, les catalyseurs supportés sur alumine restent supérieurs. Mais si l'utilisation de supports de type silice permet d'obtenir des catalyseurs légèrement moins actifs que ceux déposés sur alumine, ceci n'est vrai que pour des pressions inférieures à 5 bars. Au-delà l'activité semble être indépendante de la nature du support et ne reposerait plus que sur la dispersion du métal [68].

Enfin, les catalyseurs supportés sur silice semblent être moins sensibles à la désactivation par la vapeur d'eau que ceux supportés par alumine. Des effets positifs ont

même pu être mesurés [87-88]. Néanmoins, le rôle de l'eau en ce qui concerne les catalyseurs Co/SiO₂ reste à éclaircir.

2.2.2. Synthèse sol-gel alkoxyde

Les catalyseurs Co/SiO₂ sélectionnés devant être employés en microréacteurs à catalyse supportée en paroi qui ne permettent que l'utilisation d'une faible masse de phase active, leurs propriétés texturales doivent essayer de permettre une performance optimale vis-à-vis des conditions de réaction rencontrées. Les méthodes de synthèse sol-gel à partir de solutions d'alkoxydes peuvent alors s'avérer particulièrement prometteuses, car elles permettent des catalyseurs aux propriétés intéressantes et peuvent se montrer compatibles avec la problématique du greffage de la phase active sur une surface métallique [93].

La synthèse de matériaux catalytiques par voies sol-gel est une méthode appropriée pour obtenir des matériaux présentant une grande surface spécifique [94]. De plus, le contrôle des cinétiques de gélification et de réorganisation (maturation) est facilement accessible à l'échelle expérimentale *via* un contrôle précis des temps et températures de synthèse [95-96].

Ernst [50] propose deux méthodes permettant la synthèse de Co/SiO₂ à partir de tétraéthoxy-ortho-silane (TEOS) et de nitrate de cobalt en fonction du pH. Les propriétés physiques des catalyseurs obtenus sont profondément modifiées selon que le milieu soit acide ou basique. La synthèse en milieu acide permet l'obtention de catalyseurs microporeux alors que la méthode basique amène à l'obtention de systèmes mésoporeux. Aucune interaction majeure entre les oxydes de cobalt et les supports n'est observée, même dans le cas des synthèses en milieu basique.

La dispersion du diamètre des pores obtenus est très grande (d_p entre 100 et 200 Å) et ce même à forte teneur en cobalt. Ceci est une caractéristique connue des catalyseurs obtenus par cogélation du support et du précurseur métallique.

Enfin, le contrôle des paramètres de maturation permet d'obtenir ces catalyseurs de façon simple et très reproductible. Il est de plus intéressant de constater que ces méthodes permettent l'obtention de catalyseurs fortement chargés (>25% en masse) en une seule étape de synthèse.

III. Réacteurs et procédés

A l'exception de quelques réacteurs expérimentaux d'usage encore anecdotique, 5 grandes catégories de réacteurs sont utilisées en SFT, dont 4 à échelle commerciale.

3.1. Réacteurs et procédés industriels

Les réacteurs industriels vont différer selon le type de production envisagé, chacun ayant des propriétés ou des conditions de travail restreignant le spectre de produits qu'il est possible d'obtenir. Il est possible de distinguer principalement les applications basse température, dont un produit typique est les cires, et les applications hautes températures plutôt destinées à former des oléfines courtes et des oxygénés.

3.1.1. Réacteurs industriels

Aux échelles industrielle et pilote, quatre grands types de réacteurs sont employés (Figure 12.)[98-99].

Les réacteurs à lit-fixe (figure 12.) sont parmi les plus anciens en termes de conception (procédé ARGE). Ils sont constitués d'un faisceau de tubes parallèles remplis de catalyseur ; une enceinte pressurisée où circule un fluide caloporteur les entoure et permet l'évacuation de la chaleur produite par la réaction. Coûteux à réaliser, ces réacteurs présentent les inconvénients, d'une maintenance coûteuse, d'une évacuation de la chaleur difficile à assurer et d'une perte de charge importante. L'utiliser des catalyseurs de type *egg-shell* où la phase active est située sur l'extérieur du grain de catalyseur permet cependant de limiter la perte de charge. L'utilisation de ces réacteurs en mode *trickle-bed* (alimentation liquide et gazeuse) permet d'améliorer les performances thermiques. Ces réacteurs permettent une faible sensibilité du procédé aux poisons catalytiques, la section en tête de tube servant de zone tampon venant les piéger. Ces réacteurs sont principalement utilisés pour des procédés à basse température destinés à la synthèse de cires et paraffines lourdes

Les réacteurs à lit fluidisé circulant sont conçus sur la base du réacteur Kellogg, le concept ayant ensuite évolué en capacité. Ils intègrent des systèmes de refroidissement et séparation solide-liquide. Le catalyseur, utilisé sous forme de poudre, est stocké dans un silo

et distribué dans le courant de gaz de synthèse par un système complexe de vannes régulatrices. Le mélange gaz/solide est entraîné dans la partie montante (*riser*) du réacteur où a lieu la synthèse ; les produits de réaction sont ensuite séparés du catalyseur dans les cyclones. Ce type de réacteur permet le contrôle permanent de l'activité de la charge catalytique ainsi que son remplacement progressif, en ligne. Le risque d'agglomération des particules en présence de liquide limite son application à des procédés hautes températures pour lesquelles seuls des produits gazeux sont formés. D'autre part, en cas de présence de poison, toute la charge risque d'être contaminée. Les catalyseurs utilisés devant faire face à des conditions de stress mécanique importantes, ils doivent être particulièrement résistants à l'attrition. Ces réacteurs sont principalement employés pour l'obtention d'oléfines et de coupes légères.

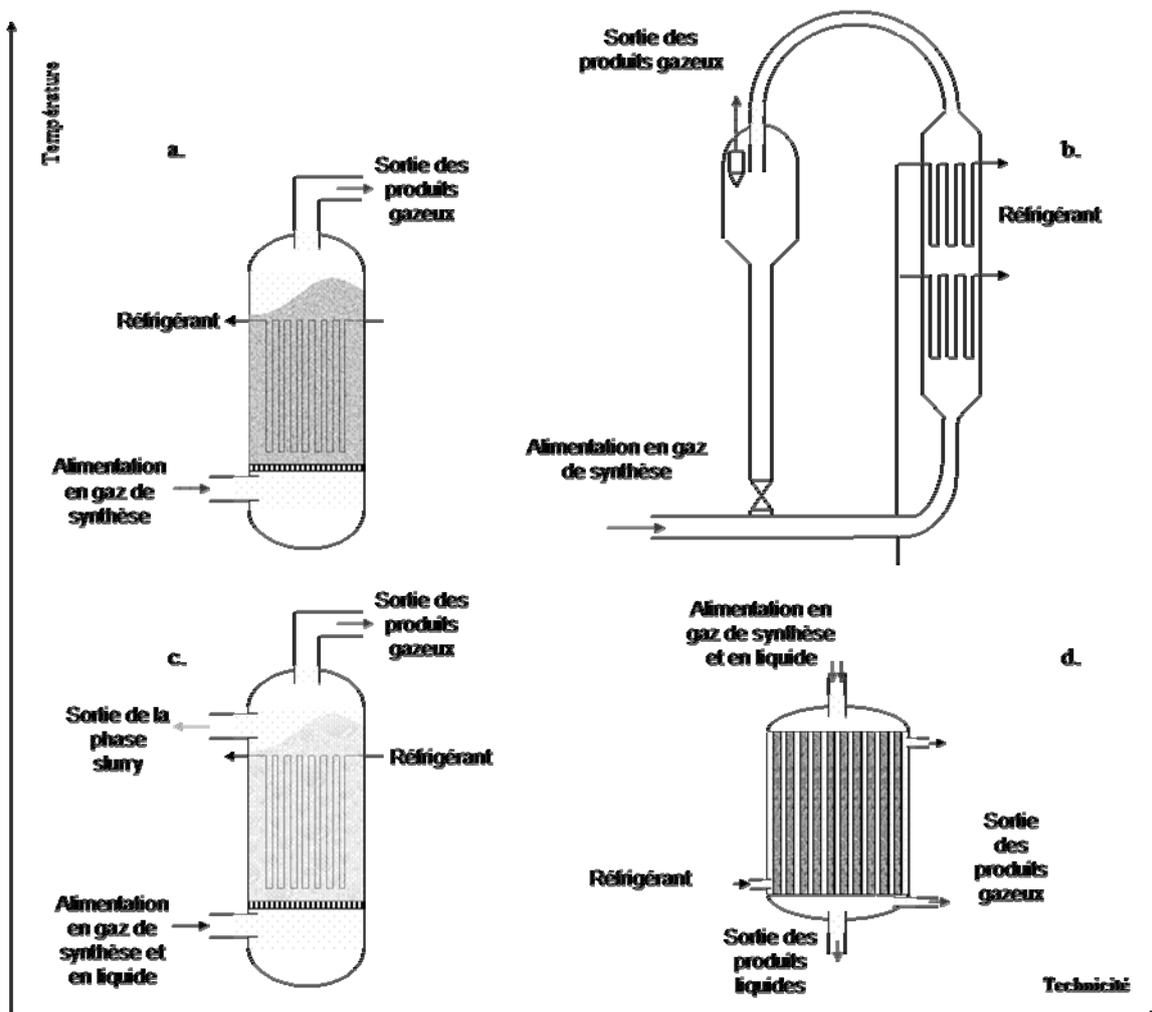


Figure 12. : Réacteurs SFT industriels [100]

a. : lit fluidisé b. : lit entraîné c. : colonne à bulle d. : lit fixe multi-tubulaire

Le coût assez élevé du réacteur précédent est à l'origine du développement des réacteurs à lit fluidisé. Un distributeur situé dans le bas du réacteur permet la mise en suspension du catalyseur en poudre. Destinée aux procédés hautes températures, cette conception présente les mêmes inconvénients d'attrition et de faible résistance à l'empoisonnement que les systèmes à lit circulant. Cependant les coûts de fabrication et de maintenance sont diminués de moitié. L'encombrement de ces réacteurs est également moindre à iso-capacité.

Les réacteurs slurry, ou colonnes à bulles, proposent un concept ressemblant au précédent, à la différence que les particules sont en suspension dans un mélange liquide d'hydrocarbures [101]. Ils assurent un meilleur contrôle thermique. Leurs coûts de fabrication et d'exploitation sont de plus inférieurs de l'ordre de 45% aux réacteurs multi-tubulaires qu'ils concurrencent. Ces systèmes trouvent leurs principales applications dans les procédés basses températures [102]. Par rapport au lit-fixe, la technologie *slurry* autorise une perte de charge faible qui limite les coûts de recompression des gaz. Toutefois, comme les lits fluidisés, ils restent sensibles à l'attrition, à l'empoisonnement et requièrent un système de séparation solide-liquide pour récupérer le catalyseur.

3.1.2. Procédés commerciaux

Les applications commerciales de la SFT utilisent toutes pour l'instant des procédés impliquant l'utilisation d'un ou plusieurs réacteurs tels que ceux décrits précédemment (tableau 3.). Les solutions d'ingénierie et de conduite de procédés retenues par les différents acteurs industriels répondent chacune à des stratégies commerciales pouvant différer, en particulier au niveau des débouchés des produits de synthèse.

La Sasol est la compagnie qui possède le plus large portefeuille technologique, utilisant quatre procédés commerciaux différents (« Synthol », « Kellogg », *Sasol Advanced Synthol*, *Sasol Slurry Phase Distillate*). Ceux-ci appartiennent aux familles de procédés basses [103] ou hautes températures [104]. La sélection du procédé dépend des produits recherchés qui conditionnent eux-mêmes les technologies de réacteurs employées [64]. Les procédés

Sasol sont utilisés sur le trois sites de la compagnie, à Mossel Bay ainsi que prochainement au Qatar, au Nigeria et an Australie³.

Tableau 3. : Exemples de procédés SFT commerciaux et des réacteurs associés

N/A : non renseigné

Procédé	Réacteur	Catalyseur	T	P	Réf.
ARGE	Multi-tubulaire	Fer ou Cobalt	180-250 °C	10-45 bar	[103-104]
Synthol-Kellogg	Lit circulant	Fer	300-350 °C	25 bar	
S.A.S.	Lit fluidise	Fer	340 °C	25 bar	
S.S.P.D.	<i>Slurry</i>	Cobalt	200-250 °C	20-30 bar	
S.M.D.S.	Multi-tubulaire	Cobalt <i>eggshell</i>	200-230 °C	30 bar	[105-108]
A.G.C.-21	<i>Slurry</i>	Cobalt	<i>circa</i> 220°C	<i>circa</i> 25 bar	[109]
B.P.-Davie Process	<i>Slurry</i>	Cobalt	N/A	N/A	[110]
Rentech-Texaco	<i>Slurry</i>	Fer	N/A	N/A	[111]
Syntroléum	Monolithe	Cobalt	N/A	N/A	[112-115]

Le second procédé commercial en activité est le procédé *Shell Middel Distillate Synthesis* [105-107]. Il enchaîne une synthèse de cires en réacteur multi-tubulaire et une étape d'hydrotraitement (HPC) qui permet de craquer les produits de la SFT et d'enrichir ainsi la fraction des distillats moyens (figure 13.).

Les autres procédés sont encore à l'état d'étude pilote. Seul le procédé A.G.C.-21 (« *Advanced Gas Conversion 21st century* ») de Exxon-Mobil [109] destiné à de grands projets d'infrastructures de 50000-10000bbl/jour est en passe de connaître prochainement une application commerciale au Nigeria.

³ www.sasolchevron.com

Le procédé BP-DavyProcessTechnology n'est pour l'instant qu'au stade pilote. Il se distingue par l'étape de génération de gaz de synthèse qui utilise le *Compact Reformer Process* de BP [110].

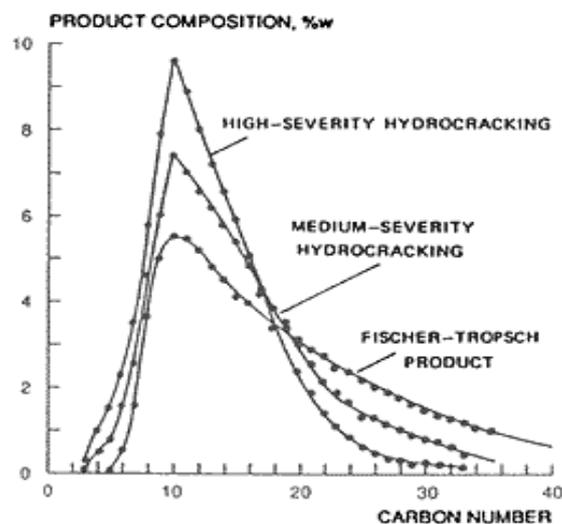


Figure 13. : Distribution des produits liquides obtenus par S.M.D.S. à diverses étapes du procédé [107]

Un autre procédé se distinguant au niveau de cette étape est celui proposé par Rentech-Texaco autour d'un réacteur *slurry* alimenté en $\text{CO} + \text{H}_2$ obtenu par dégradation de bitumes et fiouls lourds par décharge plasma [111].

Enfin, Syntroléum offre des solutions d'oxydation du méthane à l'air ainsi qu'un procédé SFT à un seul passage sous alimentation riche en azote [112-114]. Un réacteur monolithique triphasique destiné à cette application est en cours de développement en collaboration avec CeraMem [115].

3.2. Réacteurs en cours de développement

Quelques nouveaux réacteurs font actuellement l'objet de développements au niveau laboratoire ou pilote.

3.2.1. Réacteur à cartouche ou à « plaques »

Un réacteur à « plaques » [116], sous la forme d'un système de lit-fixe à échangeur thermique à plaques intégrées prenant la forme de plaques multitubulaires assemblées sous

forme de cartouches ou cassettes échangeables, a été proposé (figure 16.). Ce système permet d'améliorer les échanges thermiques en diminuant les distances de transfert et en augmentant le ratio surface/volume du réacteur. La conception sous forme de cartouches permet de procéder aux opérations de conditionnement et de maintenance hors site.

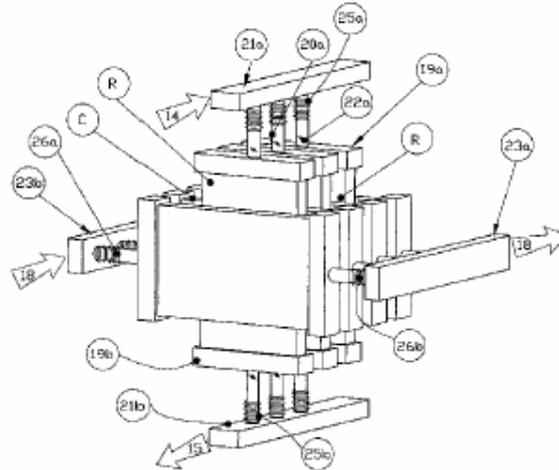


Figure 16. : Schéma de principe du réacteur à plaque [116]

Il s'agit d'une approche d'intensification appliquée à la SFT. Ce système conserve cependant le principal défaut des réacteurs à lit-fixe, à savoir une perte de charge non négligeable liée à l'utilisation de catalyseurs sous formes de poudres fines (*circa* 100 μ m). La distribution des produits revendiquée laisse de plus apparaître une déviation fortement négative par rapport au modèle A.S.F., symptomatique d'une rétention des produits au sein du réacteur et potentiellement responsable d'une dégradation rapide de performances.

3.2.2. Réacteurs membranaires⁴

Les progrès en science des matériaux ont permis de mettre au point toute une série de nouvelles membranes favorisant le développement des réacteurs membranaires. A l'origine dédiées aux opérations de séparation, les membranes ont pu trouver nombre d'applications en génie catalytique. Elles peuvent alors être employées selon trois configurations, comme extracteurs, distributeurs (contacteurs *crossflow*) ou contacteurs (contacteurs *plugflow*) (figure 15.) [117]. Les trois types d'applications ont été testés en synthèse de Fischer-Tropsch avec plus ou moins de réussite.

⁴ Une référence complémentaire récente propose une revue complète de ces applications (M.P. Rhode, D. Unruh, G. Schaub, *Catalysis Today*, **2005**, 106, 143).

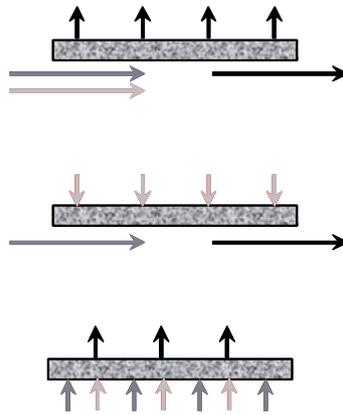


Figure 15. : Principe de principaux types de réacteurs catalytiques à membrane
(Réactifs en clair, produits en noir)
(de haut en bas : membrane extractrice, distributrice et contacteur)

L'extraction *in situ* d'un produit de réaction, ici l'eau, doit permettre d'améliorer les performances de la synthèse tout en évitant la désactivation du catalyseur. Des membranes oxydes supportées sur inox ont été développées pour répondre à la première problématique [118], mais leur utilisation, initialement prévue en systèmes fluidisés, n'a semble t-il pas été mise en œuvre. Récemment, une étude en modélisation sur l'influence de systèmes d'extraction d'eau de réaction situés entre les étages d'un lit-fixe a mis en évidence un impact potentiel sur la conversion du gaz de synthèse, à la fois pour des catalyseurs au fer et au cobalt [119].

La distribution d'un réactif le long d'un lit catalytique serait une stratégie d'alimentation particulièrement adaptée au cas des réactions chimiques fortement exothermiques dont elle permet le contrôle grâce au dosage d'un des réactifs [120]. La distribution des réactifs le long d'un lit fixe de catalyseur a été réalisée par Léonard *et al.* [121,122] à l'aide d'une membrane en alumine et d'une membrane composite zéolithe/alumine [123]. Par rapport à un système à lit-fixe de mêmes dimensions et sous mêmes conditions de réaction, la distribution d'hydrogène permet de modifier favorablement la sélectivité en C_{10+} . Toutefois ceci se fait au détriment de la conversion de CO, qui se retrouve diminuée par un facteur deux environ en distribution d'hydrogène [122]. L'utilisation d'une membrane zéolitique MFI ZSM-5 aux dimensions de pores plus petites, ne semble pas apporter de modification importante au mode de distribution d'hydrogène sur le long terme [123]. Récemment, un étagement discret de l'alimentation a été effectué [124]. Les

résultats en termes de modifications de la sélectivité et de la conversion sont assez similaires à ceux obtenus avec une membrane qui permet un étagement continu.

Enfin, des membranes actives ont été développées pour les réacteurs à membranes catalytiques. Celles-ci peuvent permettre, comme dans le cas des membranes denses, de découpler spatialement la réaction chimique et par exemple de séparer physiquement les réactifs [125]. Les premières membranes catalytiques développées ont utilisé un catalyseur au cobalt sur une structure en carbone [126]. Le produit principal était le méthane. Des catalyseurs identiques non déposés ont présenté le même genre de comportement [127]. Par la suite, Léonard *et al.* [121] ont utilisé une membrane en alumine imprégnée de nitrate de cobalt. Une très forte sélectivité en produits légers a été observée. Enfin Khassin *et al.* [128-130] ont travaillé sur un concept de contacteur membranaire utilisé comme un distributeur de gaz de synthèse. La phase active et le support conducteur structurant sont fabriqués en même temps. Ce système permet d'atteindre un niveau de performance légèrement supérieur à celui d'une colonne à bulles tout en étant plus compact. Ce dernier contacteur se rapproche des systèmes monolithiques, tant par son mode de fabrication que par ses conditions d'utilisation.

3.2.3. Réacteurs monolithiques

Les monolithes et réacteurs monolithiques apparaissent comme les candidats les plus sérieux pour une utilisation industrielle massive prochaine. Nombre d'études pilotes ont déjà été menées, par exemple dans les groupes de recherche de l'université de Delft [131-132] ou de l'industriel Corning.

3.2.3.1 Propriétés des monolithes

L'utilisation de supports monolithiques structurés permet de travailler dans des conditions similaires à celles des systèmes multitubulaires, mais présentant des dimensions caractéristiques inférieures (taille des canaux vs. diamètre interne des tubes). Les catalyseurs peuvent ici être supportés directement sur la paroi, en particulier dans le cas de monolithes en céramique, ce qui limite la perte de charge. L'agencement des canaux permet en outre d'alterner canaux réactifs et canaux échangeurs de chaleur. Le transfert thermique peut être amélioré par l'utilisation comme support de la structure du monolithe d'un matériau qui serait un bon conducteur.

Les monolithes peuvent cependant présenter un comportement hétérogène d'un canal à l'autre, en particulier si le revêtement catalytique n'est pas uniforme [133].

Opérés en mode triphasique, ils sont susceptibles de présenter une alternative intéressante aux réacteurs *slurry*, car ils sont plus compacts que ces derniers [134,135]. De plus les problèmes d'attrition ne se posent pas : le catalyseur étant supporté sur les parois il ne circule pas. D'autre part, la charge en catalyseur est un facteur moins critique que pour un système en triphasique classique : n'étant pas limité par les contraintes de fluidisation, le monolithe peut permettre une charge catalytique plus importante. Toutefois, le renouvellement de cette charge est synonyme de changement du monolithe. Enfin, l'étanchéité du système et son comportement en dilatation restent des problèmes mal résolus et sources de pannes potentiellement fatales [136].

Un exemple typique de monolithe en SFT est le projet mené conjointement par CeraMem, Syntroléum et l'université du Massachusetts [114]. Une structure monolithique poreuse à canaux carrés est utilisée comme réacteur à membrane catalytique [137]. Ce design introduit le même genre de séparation physique entre l'alimentation en gaz de synthèse et les canaux de récupération d'hydrocarbures que celle utilisée initialement par Lapidus *et al.* [126]. Une première série d'expériences a déterminé les caractéristiques optimales du catalyseur à déposer sur le monolithe. Une application à échelle du laboratoire sur un tube modèle avant une transposition par calcul au cas d'un monolithe composé de 11470 canaux carrés de 1,5 mm de côté. Bien que l'activité spécifique se soit montrée supérieure à celle rencontrée pour un même catalyseur en système à lit fixe, la productivité (activité par unité de volume de réacteur) est inférieure à celle possible dans des systèmes plus classiques à lit-fixe ou *slurry*. Ces limitations de performance sont attribuées aux résistances de transfert à travers le revêtement catalytique.

Le terme même de monolithe est lui-même suffisamment vaste pour recouvrir toutes sortes de réacteurs et de phases catalytiques structurées, depuis les monolithes de céramique classiques (structurés ou mousses) aux réacteurs à plaque catalytique, en passant par les systèmes d'assemblages de plaques corruguées.

3.2.3.2 Réacteurs tubulaires ou à plaques corruguées

Les réacteurs à plaques corruguées (figure 14.) [138] reposent sur un système semblable à celui des monolithes [138-142] et apparaissent donc comme appartenant à la même famille de réacteurs. Les corrugations délimitent des canaux, dont certains sont employés pour la réaction catalytique, grâce à un catalyseur supporté sur la paroi, alors que les autres servent de canaux de circulation de fluides caloporteurs. Ces réacteurs sont alors décrits comme réacteurs à catalyse supportée en paroi ou réacteurs à paroi active (TWR, *tube wall reactor*) Simplifiés à l'extrême, ces systèmes peuvent prendre la forme de plaques [138] ou de tubes métalliques conducteurs dont au moins une face est recouverte de matériau actif [141]. Leurs principaux avantages sont toujours d'allier un meilleur contrôle thermique à une perte de charge réduite.

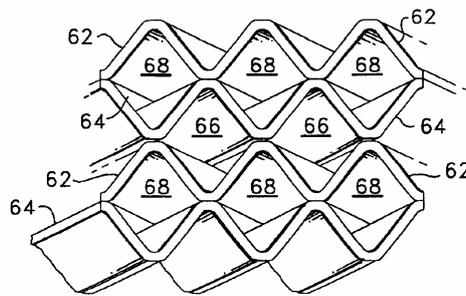


Figure 14. : Exemple de système d'assemblage de plaques corruguées définissant deux types de canaux numérotés 66 et 68 [138]

La géométrie tubulaire est souvent rencontrée dans la mesure où elle se prête assez facilement au dépôt de catalyseur. Il est effectué par simple écoulement d'un sol-gel [143] ou par centrifugation d'une suspension colloïdale [144]. Toutefois ces modes de dépôt peuvent présenter des irrégularités, en particulier pour les tubes de grande longueur et faible diamètre où les phénomènes de capillarité viennent perturber le dépôt [145]. Des méthodes de projection par plasma [146] ou à la flamme [147] peuvent être utilisées dans le cas de catalyseurs métalliques en particulier. La géométrie plane se prête quant à elle assez bien aux opérations de *spin-coating*.

En dépit de leurs avantages, les réacteurs de SFT utilisant ces conceptions de catalyse supportée sur paroi sont restés à l'échelle du laboratoire ou $\frac{1}{2}$ grand, la rentabilité de ces géométries restant inférieure à celle de systèmes plus classiques [146-151]. Seules une

diminution de taille caractéristique des tubes (de 2 pouces à moins de 1 millimètre) a permis des performances substantiellement améliorées vis-à-vis de réacteurs traditionnels [152,153].

3.2.3.3 Miniaturisation

La diminution de la taille des systèmes de production jusqu'à une échelle allant de quelques millimètres au micron, permet des conditions de travail très différentes de celles rencontrées dans des équipements industriels classiques. Cette démarche a donné accès à des performances ou conditions de synthèse situées en dehors des fenêtres opératoires classiques et affranchies des problèmes liés à la mise aux échelles supérieures [154]. Il est par exemple possible de travailler dans des conditions quasi isothermes ou sous des écoulements essentiellement laminaires.

Peu d'applications de la SFT en microréacteurs semblent avoir été tentées [155] et une seule semble avoir abouti [156-159]. Menée par la société américaine Velocys [156], il s'agit d'un transfert direct des travaux du *Pacific Northwestern National Laboratory* (PNNL) du *Battelle Memorial Institute*.

Parmi d'autres, un catalyseur supporté au cobalt est imprégné sur une mousse de nickel préalablement passivée par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sertie dans la paroi d'un micro-canal a été utilisé. Sous conditions de SFT, la productivité affichée par ce système TWR particulier est de 85 bbl par tonne de réacteur, contre 10 à 12 pour des systèmes classiques à lit-fixe ou *slurry*. L'activité du catalyseur, améliorée d'un facteur 2 à 5 vis à vis de ces mêmes réacteurs [156, 159], et une charge catalytique plus importante expliquent les différences de performance.

A 21 bar et 245°C, la sélectivité en méthane serait légèrement supérieure à 10%, pour une conversion de gaz de synthèse de 60% en un passage, à un temps de contact estimé à 0,5 seconde. Toutefois il n'est pas possible de corréler ces données sur la performance avec les dimensions du réacteur utilisé dans la mesure où cette dernière information n'est pas accessible.

Il apparaît donc que ces micro-systèmes puissent offrir des possibilités accrues en termes de productivité, principalement à travers une meilleure utilisation des sites catalytiques sous des conditions thermiques et hydrodynamiques contrôlées [159-160]. Cependant

l'utilisation de tels réacteurs sous des conditions susceptibles d'influencer la sélectivité ne semble pas avoir été étudiée pour l'instant.

IV. Situation de la thèse

Le travail qui est présenté dans la suite de ce mémoire a porté sur l'application de la SFT dans des réacteurs à micro canaux de dimensions moyennes situées entre 1 et 0,250 mm, pour un volume d'écoulement libre de 200 μ L.

Après avoir sélectionné un catalyseur qui serait un bon candidat pour une application en production de carburant Diesel, il s'est agit dans un premier temps de mettre au point de nouvelles techniques de mise en forme et de dépôt, compatibles avec les structures fluidiques et garantissant une conservation des propriétés du matériau catalytique.

Par la suite les performances du catalyseur retenu ont été évaluées, sous différents environnements d'écoulement notamment. L'exploitation des résultats doit permettre de mettre en évidence certains des avantages qu'il y a à utiliser de telles structures de réacteurs en SFT. La formalisation d'un modèle cinétique pourrait alors apporter une aide certaine, par exemple dans l'optique d'un dimensionnement d'unités de production miniaturisées.

- [1]. Röper M., *Adv. Catal, Catal. Review*, **1984**, 41
- [2]. Sabatier P., Senderens J.-B., *C. Rendus Acad. Sci.*, **1902**, 134, 514
- [3]. Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1923**, 4, 276
- [4]. Fischer F., Tropsch H., *Brevet*, BRP 411216, **1922**
- [5]. Comyns E.A., *Dictionary of named processes in chemical technology*, Oxford University Press, **1993**
- [6]. Bartholomew C.H., *AIChE 2003 Spring National Meeting*, **2003**, New Orleans
- [7]. Schulz H., *Applied Catal. A: General*, **1999**, 186, 3
- [8]. www.caia.co.za, *The Chemical and Allied Industries' Association website*, Octobre 2004
- [9]. Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T., *Catal. Letters*, **1990**, 7, 253
- [10]. Weick L.J., *International Oil and Gas Summit*, **1998**, Cairo
- [11]. Jemain A., *L'Usine Nouvelle*, **2004**, 2928, 10
- [12]. Chaumette P., Verdon C., Boucot P., *Topics in Catal.*, **1995**, 2, 301
- [13]. Adesina A.A., *Appl. Catal. A*, **1996**, 138, 345
- [14]. Herington E.F.G., *Chem. Ind.*, **1946**, 65, 246
- [15]. Friedel R.A., Anderson R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2307
- [16]. Anderson R.B., Friedel R.A., Stortch H.H., *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 313
- [17]. Anderson R.B., in *Catalysis IV*, Ed. Emmet P.H., Reinhold, N.-Y., **1956**
- [18]. Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch synthesis*, Academic Press Inc., Orlando, **1984**
- [19]. Schulz G.V., *Z. Phy. Chem. Abt B*, **1939**, 30, 379
- [20]. Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1877
- [21]. Henrici-Olivé G., Olivé S., *Angew. Chem.*, Int. Ed. English, **1976**, 15, 136
- [22]. Dry M.E., *Catal. Today*, **1990**, 6, 183
- [23]. Inoue M., Miyake T., Inui T., *J. Catal.*, **1987**, 105, 266
- [24]. Davis B.H., *AIChE Spring Nat. Meeting*, N.-Orleans, **2003**, unpublished
- [25]. Novak S., Madon R.J., Suhl H., *J. Catal.*, **1982**, 77, 141
- [26]. Vanhove D., Makambo P., Blanchard M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1979**, 135
- [27]. Satterfield C.N., Huff G.A., *J. Catal.*, **1982**, 73, 187
- [28]. Madon R.J., Taylor W.F., *J. Catal.*, **1981**, 69, 32
- [29]. Madon R. J., Reyes S.C., Iglesia E., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 779
- [30]. Kuipers E.W., Vickenburg I.H., Osterbeeck H., *J. Catal.*, **1995**, 152, 137
- [31]. Kuipers E.W., Scheper C., Wilson J.H., Osterbeck H., *J. Catal.*, **1996**, 158, 288
- [32]. Iglesia E., Soled S.L., Baumgartner J.E., Reyes S.C., *J. Catal.*, **1995**, 153, 108
- [33]. Iglesia E., Reyes S.C., Madon J., *J. Catal.*, **1991**, 129, 238
- [34]. Nijs H.H., Jacobs P.A., *J. Catal*, **1980**, 65, 328
- [35]. Yang Y., Pen S., Zhong B., *Catal. Letters*, **1992**, 16, 351
- [36]. Clayes M., van Steen E., Fischer-Tropsch Technology (Eds. Steynberg A.P., Dry M.E.), *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 152, 601
- [37]. Hindermann J.P., Th., U. Louis Pasteur, **1981**, Strasbourg
- [38]. Heal M.J., Leisegang E.C., Torrington R.G., *J. Catal.*, **1978**, 51, 314
- [39]. Hindermann J.P., Hutchings G.J., Kiennemann A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, 35, 1

- [40]. De Koster A., Van Senten R.A., *Surf. Sci.*, **1990**, 233, 366
- [41]. Fischer F., Tropsch H., *Brenn. Chem.*, **1926**, 7, 97
- [42]. Craxford S.R., Rideal E., *Brenn. Chem.*, **1939**, 20, 263
- [43]. Muetterties E.L., Stein J., *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 479
- [44]. Schulz H., Erich E., Gorre H., van Steen E., *Catal. Lett.*, **1990**, 7, 157
- [45]. Johnston O., Joyner R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 75, 165
- [46]. Rabo J.A., Risch A. P., Poutsma M. L., *J. Catal.*, **1978**, 53, 295
- [47]. Brady R.C., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6182
- [48]. Brady R.C., Pettit R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1287
- [49]. Bell A.T., *Catal Rev.-Sci. Eng.*, **1981**, 23, 203
- [50]. Ernst B., Th., U. Louis Pasteur, **1997**, Strasbourg
- [51]. Chaumette P., Verdon C., Kiennemann A., Boujana S., *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prep.*, **1992**, 37, 833
- [52]. Kummer J.T., de Witt T.W., Emmet P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3642
- [53]. Biloen P., Helle H.N., Sachtler W.M.H., *J. Catal.*, **1979**, 58, 95
- [54]. Biloen P., Helle H.N., van den Berg F.G.A., Sachtler W.M.H., *J. Catal.*, **1983**, 81, 450
- [55]. Araki M., Ponc V., *J. Catal.*, **1976**, 44, 439
- [56]. Maitlis P.M., Long H.C., Quyoun R., Turner M.L., Whang Z.-Q., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 1
- [57]. Maitlis P.M., Quyoun R., Long H.C., Turner M.L., *Appl. Cata. A.*, **1999**, 186, 363
- [58]. Kölbel H., Patzscheke G., Hammer H., *Brenn. Chem.*, **1966**, 47, 4
- [59]. Kummer J.T., Podgurski H.H., Spencer W.B., Emmet P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 564
- [60]. Kummer J.T., Emmet P.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 5177
- [61]. Balaji Bupta R., Viswanathan B., Sastri M.V.C., *J. Catal.*, **1972**, 26, 212
- [62]. Sato B.K., Inoue E., Kojima I., Miyazaki E., Yasumori I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1984**, 80, 841
- [63]. Storch H.H., Golumbic N., Anderson R.B., *The Fischer-Tropsch and related synthesis*, J. Wiley & Sons, N.-Y., **1951**
- [64]. Pichler H., Schulz H., *Chem. Ing. Tech.*, **1970**, 42, 1162
- [65]. Henrici-Olivé G., Olivé S., *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 144
- [66]. George R., Andersen J.-A.M., Moss J.R., *J. Organomet., Chem.*, **1995**, 505, 131
- [67]. Dry M.E., in *Catalysis and Science Technology* (Eds. Anderson J.R., Boudard M.), **1981**, 1, 159
- [68]. Dry M.E., Fischer-Tropsch Technology (Eds. Steynberg A.P., Dry M.E.), *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 152, 533
- [69]. Steynberg A.P., Fischer-Tropsch Technology (Eds. Steynberg A.P., Dry M.E.), *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 152, 1
- [70]. Vannice M.A., *J. Catal.*, **1975**, 37, 449
- [71]. Vannice M.A., *Catal. Rev.*, **1976**, 14, 153
- [72]. Vannice M.A., *J. Catal.*, **1977**, 50, 228
- [73]. Fischer F., Tropsch H., Dilthey P., *Brenn. Chem.*, **1925**, 6, 265
- [74]. Lapszewicz J.A., Loeh H.J., Chipperfield J.R., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 913

- [75]. Dry M.E., Fischer-Tropsch Technology (Eds. Steynberg A.P., Dry M.E.), *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 152, 227
- [76]. Hillmen A.M., Schanke D., Holmen A., *Catal. Letters*, **1996**, 38, 143
- [77]. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H., *J. Catal.*, **1993**, 143, 345
- [78]. Bianchi C.L., Carli L., Merlotti S., Ragaini C., *Catal. Letters*, **1996**, 41, 79
- [79]. Balloy D., Th., U. Sci. Tech., **1997**, Lille
- [80]. Ali S., Chen B., Goodwin J.G., *J. Catal.*, **1996**, 160, 43
- [81]. Iyagba E.T., Hoost T.E., Nwalor J.U., Goodwin J.G., *J. Catal.*, **1990**, 123, 1
- [82]. Duvenhage D.J., Espinoza R.L., Coville N.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*; **1994**, 88, 351
- [83]. Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C., *Appl. Cata. A*, **1999**, 186, 13
- [84]. Hilmen A.M., Schanke D., Hassen K.F., Holmen A., *Appl. Cata. A*, **1999**, 186, 169
- [85]. van Berge P.J., van de Loosdrecht J., Barradas S., van der Kraan .M., *Catal. Today*, **2000**, 58, 321
- [86]. Li J., Jacobs G., Zhan X., Zhang Y., Das T., Davis B.H., *Appl. Cata. A*, **2002**, 228, 203
- [87]. Iglesia E., *Appl. Cata. A*, **1997**, 161, 59
- [88]. Claeys M., van Steen E., *Catal. Today*, **2002**, 71, 419
- [89]. van der Laan G.P., Th., U. de Gröningen, **1999**, Gröningen
- [90]. Clause O., Kermarec M., Bonneviot L., Villain F., Che M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4709
- [91]. Rosynek M.P., Polansky C.A., *Appl. Catal.*, **1991**, 73, 97
- [92]. Ming H., Baker B.G., *Appl. Cata. A*, **1995**, 123, 23
- [93]. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., *Appl. Cata. A*, **2001**, 220, 79
- [94]. Heinrichs B., Lambert S., Alié C., Pirard J.-P., Beketov G., Nehasil V., Kruse N., *Stu. Surf. Sci. Cata.*, **2002**, 143, 25
- [95]. Ro J.C., Chung I.J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 130, 8
- [96]. Buckley A.M., Greenblatt M., *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 143, 1
- [97]. Dry E.M., *Catal. Today*, **1990**, 6, 183
- [98]. Dry M.E. & Steynberg A.P. editors, Fischer-Tropsch Technology, *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 152, 406
- [99]. Sie S.T., Krishna R., *Appl. Cata. A*, **1999**, 186, 55
- [100]. Jager B., *AIChE Spring Nat. Meeting*, **2003**, N.-Orleans, unpublished
- [101]. Davis B.H., *Catal. Today*, **2002**, 71, 249
- [101]. Jager B., Espinoza R.L., *Catal. Today.*, **1995**, 23, 17
- [103]. Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C., *Appl. Cata. A*, **1999**, 186, 13
- [104]. Steynberg A.P., Espinoza R.L., Jager B., Vosloo A.C., *Appl. Cata. A*, **1999**, 186, 41
- [105]. Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.E., *Catal. Letters*, **1990**, 7, 253
- [106]. Sie S.T., Senden M.M.G., van Wechem H.M.H., *Catal. Today*, **1991**, 8, 371
- [107]. Senden M.M.G., Punt A.D., Hoek A., *Stud. Surf. Sci. Cata.*, **1998**, 119, 961
- [108]. www.shell.com.my, *Shell Malaysia website*, **Octobre 2003**
- [109]. Eisenberg B., Fiato R.A., Mauldin C.H., Say G.R., Soled S.L., *Stud. Surf. Sci. Cata.*, **1998**, 119, 943
- [110]. Fleish T., *CWC Conf.*, **2002**, Houston
- [111]. Koenig M., *6th Oil & Gas Conf.*, **2001**, Denver
- [112]. www.syntroleum.com, *Syntroleum website*, **Décembre 2004**

- [113]. Russel B.J., *CWC Conf.*, **2002**, Houston
- [114]. Agee M.A., *CWC 2nd GTL Summit*, **2002**, London
- [115]. Russomanno C., *D.O.E. Project fact sheet*, Office of Industrial Technologies, **2001**
- [116]. Czernichowski C., Czernichowski A., **2001**, Demande de brevet d'invention français N°2 824 755
- [117]. Coronas J., Santamaria J., *Catal. Today*, **1999**, *51*, 377
- [118]. Espinoza R.L., Du Toit E., Santamaria J.M., Menendez M.A., Coronas J., Irusta S., *Stud. Surf. Sci. Cata.*, **2000**, *130A*, 389
- [119]. Unruh D., Rohde M., Schaub G., *DMGK Conference*, **2002**, Berlin
- [120]. Waku T., Argyle M.D., Bell A.T., Iglesia E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 5462
- [121]. Léonard S., Th., *U. Sci. Tech.*, **2001**, Lille
- [122]. Vanhove D., Léonard S., *Récents Progr. Gén. Proc.*, **2003**, *89*, 297
- [123]. Léonard S., Miachon S., Vanhove D., *Récents Progr. Gén. Proc.*, **2003**, *89*, 226
- [124]. Sharifnia S., Mortazavi Y., Khodadadi A., *Fuel Proc. Tech.*, **2004**, *to be published*
- [125]. Löfberg A., Vannier R.N., Bordes-Richard E., *Proceedings of 6th ICCMR*, **2004**, Lahnstein
- [126]. Lapidus A.L., Krylova A.Y., Strupov A.N., Linkov V.M., Sanderson R.D., *Khi. Tver. Top.*, **1994**, *28*, 69
- [127]. Krylova A.Y., Malykh O.A., Emel'yanova G.I., Lapidus A.L., *Kinet. Katal.*, 1988, *29*, 1362
- [128]. Khassin A.A., *Proceedings of NATO ASI 2003*, **2003**, Algarve
- [129]. Sipatrov A.G., Khassin A.A., Yurieva T.M., Krilliov V.A., Chermashentseva G.K., Parmon V.N., *Chem. Sustainable Dev.*, 2003, *11*, 285
- [130]. Khassin A.A., Yurieva T.M., Sipatrov A.G., Krillov V.A., Chermashentseva G.K., Parmon V.N., *Catal. Today*, 2003, *79-80*, 465
- [131]. de Deugd R.M., Kapteijn F., Moulijn J.A., *Catal. Today*, **2003**, *79-80*, 495
- [132]. de Deugd R.M., Chougule R.B., Kreutzer M.T., Meeuse M., Grievink J., Kapteijn F., Moulijn J.A., *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 583
- [133]. Ramanathan K., West D.H., Balakotaiah V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 4668
- [134]. Boger T., Roy S., Heibel A.K., Borchers O., *Catal. Today*, **2003**, *79-80*, 441
- [135]. Boger T., Heible A.K., Sorensen C.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, 4602
- [136]. Voigt I., *Workshops of the 6th ICCMR*, **2004**, Lahnstein, *private comm.*
- [137]. Bradford M.C.J., Te M., Pollack A., *Appl. Cata. A*, **2005**, *to be published*
- [138]. Hebert P., Ronsatier J.J.L., Pujado P.R., Vora B.V., *USPTO*, **2005**, US Patent N°6,869,578 B1
- [139]. de Campos V.J.M., Quinta-Ferreira R.M., *Catal. Today*, **2001**, *69*, 121
- [140]. Holgado J.P., Morales J., Caballero A., Gonzalez-Elipe A.R., *Appl. Cata. B*, **2001**, *31*, L5
- [141]. Groppi G., Ibashi W., Tronconi E., Forzatti P., *Chem. Eng. J.*, **2001**, *82*, 57
- [142]. de Campos V.J.M., Quinta-Ferreira R.M., *Catal. Today*, **2001**, *69*, 121
- [143]. Valentini M., Groppi G., Cristani C., Levi M., Tronconi E., Forzatti P., *Catal. Today*, **2001**, *69*, 307
- [144]. Amon B., Redlingshöfer H., Klemm E., Dieterich E., Emig G., *Chem. Eng. Proces.*, **1999**, *38*, 395
- [145]. Redlingshöfer H., Kröcher O., Böck W., Hutmacher K., Emig G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 1445
- [146]. Dalai A.K., Bakhshi N.N., Esmail M.N., *Fuel Proces. Tech.*, **1997**, *51*, 219
- [147]. Zarochak M.F., Pennline H.W., Schehl R.R., *D.O.E. report*, **1982**, DOE/PETC/TR-82/14
- [148]. Kapoor A., Goyal S.K., Bakhshi N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **1986**, *64*, 792

- [149]. Rohani S., Quail D.W., Bakhshi N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **1988**, 66, 485
- [150]. Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 70, 269
- [151]. Dalai A.K., Esmail N.M., Bakhshi N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 70, 278
- [152]. Gough A., Leveson P.D., Ramshaw C., *Eurocat V*, **2001**, Limerick
- [153]. Babovic M., Gough A., Leveson P.D., Ramshaw C., *ICPICI*, **2001**, Bruges, 167
- [154]. Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H., « *Microreactors* », Wiley-VCH, **2000**
- [155]. Ouyang X., Besser R.S., *Catal. Today*, **2003**, 84, 33
- [156]. Wang Y., Hu J., Rozmiarek R.T., Cao J., Tonkovich A.L.Y., Mazanec T.J., *13th ICC*, **2004**, Paris
- [157]. www.velocys.com, *Velocys website*, **Septembre 2004**
- [158]. Wang Y., Vanderwiel D.P., Tonkovich A.L.Y., Gao Y., Baker E.G., *USPTO*, **2000**, US Patent N°6,491,880
- [159]. Tonkovich A.L., Kuhlmann D.J., Rogers W.A., McDaniel J.S., Fitzgerald S.P., Yuschak T.D., Arora R.A., *7th World Congress of Chemical Engineering*, **2005**, Glasgow
- [160]. Wang Y., Cao C., Li X.S., Elliott D.C., *USPTO*, **2005**, US Patent Application Publication N°2005/0203195A1

INTRODUCTION :

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DEPOT DE CATALYSEUR SUR PLAQUE EN ACIER INOXYDABLE

Le choix d'un réacteur constitué d'un empilement de feuillets fonctionnalisés, dont une plaque catalytique, impose d'utiliser des procédés de mise en forme des catalyseurs différents des méthodes classiquement utilisées pour la fabrication de catalyseurs en poudre.

Diverses méthodes de dépôt de la phase active peuvent alors être proposées en fonction de la dimension caractéristique des plaques catalytiques [1-3] :

- L'imprégnation du substrat par voie humide,
- Les dépôts sol-gel, du type *wash-coat* ou *dip-coat* [4-6],
- Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD),
- Le spray à la flamme [7] ou le spray plasma [8]...

Néanmoins, chaque technique impacte sur les propriétés finales des catalyseurs obtenus. Par exemple, les techniques de spray thermique et plasma impliquent des conditions dures qui ne permettent pas d'obtenir des propriétés texturales *a priori* favorables à des bonnes activités ou sélectivité [7-8]. D'autres méthodes, comme la CVD, ne permettent pas de former des catalyseurs récupérables afin de les tester dans des conditions différentes, par exemple en réacteur à lit-fixe.

Ces considérations nous ont amenés à penser que les méthodes issues des techniques *sol-gel* sont parmi celles qui devraient nous permettre d'obtenir les meilleurs résultats. Une série de tests préliminaires ont cependant mis en évidence certaines limitations :

- Les dépôts peuvent être très hétérogènes et la couche déposée ne dépasse pas 10 μ m.
- La reproductibilité est délicate, malgré un protocole *a priori* rigoureux [9].

- Un recuit à haute température est nécessaire pour garantir une tenue satisfaisante sur des substrats en acier inox. Ce traitement thermique (température d'environ 750-800°C) induit par contre un frittage important des catalyseurs et la formation d'oxydes tels que par exemple FeO ou (Fe,Co)₂O₃.

Ces résultats semblent cohérents avec les données disponibles qui ne rapportent des accroches satisfaisantes que sous un faisceau de conditions très restrictives (ancrage mécanique dans un fritté [10], utilisation de liants [11] ou de substrats spéciaux [12], utilisation de substrats prétraités présentant une interface modifiée [6,13]). Ces points mettent en évidence le rôle primordial de l'interface substrat/catalyseur dans la tenue de l'espèce greffée. Cette interface est générée de façon concomitante à l'accroche [12] ou est le fruit d'un traitement préalable du substrat [3,6,12].

Un protocole séquentiel a été retenu ici, soit la création d'une couche de préaccroche préliminaire à l'étape de greffage de la phase active :

- Une première étape, dite de pré-accroche, permet l'obtention d'une première couche minérale en surface de l'inox. La technique retenue pour créer la couche de pré-accroche est celle d'un dépôt chimique phase vapeur assisté par plasma de tétraméthylsiloxane (TDMSP). Ce composé polymérise sous la forme de films amorphes de polyméthylsiloxane. Cette étape fait l'objet d'une description spécifique dans le chapitre II.
- L'étape suivante consiste à déposer l'espèce active en elle-même. Modifiés par traitement thermique, les films précédemment obtenus sont greffés avec un catalyseur de type cobalt sur silice obtenu à partir d'un aérosol des précurseurs du support et du cobalt. Le protocole de dépôt présenté dérive des méthodes de greffage sol-gel. Le chapitre III. lui est consacré.

- [1]. Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H., *Microreactors*, Wiley-VCH, **2000**
- [2]. Jähnisch K., Hessel V., Löwe H., Baerns M., *Angw. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 406
- [3]. Gavriilidis A., Angeli P., Cao E., Yeong K.K., Wan Y.S.S., *Trans IChemE*, **2002**, 80, 3
- [4]. Barrera E.C., *et al.*, WREC, **1996**
- [5]. Barrera E.C., *et al.*, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **2003**, 76, 387
- [6]. De Sanctis O., Gómez L., Pellegri N., Duràn A., *Surface & Coating Tech.*, **1995**, 70, 251
- [7]. Dalai A.K., Bakhshi N.N., Esmail M.N., *Fuel Processing Technology*, **1997**, 51, 219
- [8]. Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 70, 269
- [9]. Ernst B., Th., **1997**, Univ. L. Pasteur, Strasbourg
- [10]. Simões M., Assis O.B.G., Avaca L.A., *J. Non-Crystalline Solids*, **2000**, 273, 159
- [11]. Meille V., Pallier S., Santa Cruz Bustamante G.V., Roumanie M., Reymond J.-P., *Applied Catal. A: General*, **2005**, 286, 232
- [12]. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., *Applied Catal. A: General*, **2001**, 220, 79
- [13]. Cot L., Rouvière J.C., Guizard C.G., Larbot A., *USPTO*, US patent 5,112,676, **1992**

CHAPITRE II. :

DEPOT ET MODIFICATION D'UN FILM A BASE DE SILICIUM PAR DEPOT CHIMIQUE PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA ET TRAITEMENT THERMIQUE

Le dépôt et l'accroche d'un catalyseur supporté sur silice sur un substrat métallique de type inox n'ont pu être réalisés de façon satisfaisante par des méthodes sol-gel directes. Cet échec est attribué à l'absence de site d'ancrage en surface du substrat. Le rôle de la couche d'accroche qui est insérée par la méthode présentée dans ce chapitre est donc d'opérer comme un intermédiaire fixant se plaçant entre le substrat et la phase active. Sa nature et son mode de dépôt doivent être choisis selon deux critères : l'affinité de cette couche avec le substrat métallique et la présence à sa surface de constituants permettant un ancrage ultérieur du catalyseur.

Les aciers inoxydables à l'aluminium se sont révélés par le passé être de bons candidats pour le dépôt de catalyseurs supportés sur phases oxydes, grâce à la présence en surface d'oxydes d'aluminium, obtenus après traitement thermique et servant comme points d'ancrage [1-2]. Mais ces aciers spéciaux peuvent avoir un coût non négligeable. Un substrat de type inox AISI 316¹, moins coûteux, a donc été préféré. Mais il ne présente pas dans sa composition d'espèces pouvant former en surface des sites propices au greffage (par exemple Ti, Al ou Si oxydés et à des teneurs supérieures ou égales à 2% dans la masse). Une interface est donc nécessaire : le dépôt phase vapeur de film à base de tétraméthylsiloxane (TMDSO), un composé organo-silicé, est une voie possible d'obtention d'une couche d'accroche. En effet, ce type de films adhère relativement bien aux surfaces métalliques et leur richesse en silicium contribue à en faire une famille de matériaux susceptibles de présenter une bonne affinité avec les catalyseurs supportés sur oxydes, particulièrement dans le cas de supports silicés. Les films ont été obtenus par dépôt phase vapeur assisté par plasma (PACVD). Cette méthode de dépôt utilise un plasma d'azote comme vecteur énergétique. L'énergie nécessaire à la polymérisation du TMDSO sous la forme de polyméthylsiloxane (PDMS) est apportée par les atomes d'azote excités sous forme de radicaux, obtenus par délocalisation et

¹ Acier inoxydable AISI 316, Fe /Cr 18/Ni 10/Mo 3

déformation partielle du nuage électronique. Sous l'influence d'une post-décharge de plasma d'azote (CRNP), qui est représentative de retour à un état stable des formes radicalaires, une polymérisation du TMDSO est amorcée. Ce vecteur énergétique apparaît comme potentiellement plus sélectif que par exemple l'amorce thermique d'un procédé de CVD classique. Par ailleurs, il permet des vitesses de dépôt supérieures.

Ceci permet de venir former un PDMS en surface de l'éprouvette en inox. Les propriétés de ces revêtements sont ensuite modifiées soit par traitement plasma soit par traitement thermique de façon à les rendre entièrement compatibles avec les étapes de greffages ultérieures.

I. Caractéristiques des films de polyméthylsiloxane obtenus par PACVD²

Les dépôts d'organo-siloxanes sont largement utilisés dans diverses applications industrielles touchant aussi bien à la microélectronique [3], à l'optique [4] ou à la protection anti-corrosion [5]. A partir d'un précurseur de type siloxane et en modifiant la méthode de dépôt, il est possible, d'obtenir des films polymériques pouvant présenter des natures chimiques et des propriétés variées.

Les films obtenus par PACVD sont donc recherchés pour leurs propriétés mécaniques aussi bien que semi-conductrices. Contrairement aux résines de polyméthylsiloxanes obtenues par des procédés de polymérisation plus classiques, les films PACVD de TMDSO ne présentent que très peu de porosité, offrent une bonne résistance à la diffusion des gaz et ont une excellente adhérence les métaux. Bien que l'origine exacte de cette dernière propriété ne soit pas parfaitement identifiée, ce phénomène semblerait principalement lié à des ancrages à partir de sites de type oxydes métalliques existants sur la couche de passivation (de type $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$) naturellement présente ou générée au cours du traitement [6-7]. Un traitement par décapage préliminaire des éprouvettes sous plasma d'azote et/ou d'ammoniac, préliminaire au dépôt de film, permet également d'augmenter l'adhérence et la tenue mécanique des films formés. C'est l'utilisation d'azote qui permet d'obtenir les meilleures performances tribologiques [6]. L'influence d'un prétraitement est alors à relier à un effet de nettoyage approfondi de la surface, éventuellement assorti d'un léger décapage et d'une réorganisation des couches supérieures de passivation.

² Le terme de RPECVD, pour Remote Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, décrit également ce type de procédé.

Lors de son exposition à l'azote excité de la post décharge, le TMDSO est fragmenté en diverses espèces radicalaires extrêmement réactives. Celles-ci peuvent réagir entre elles, avec l'oxygène, avec l'azote radicalaire présents dans le mélange gazeux et/ou avec le métal constitutif de la pièce à traiter. Les fragments formés viennent s'accrocher au niveau des points d'ancrage disponibles en surface des pièces exposées. A partir de là va croître un réseau plus ou moins ramifié de filaments moléculaires constitués principalement de chaînes à base de $-(CH_3)_2SiO-$ (figure 1.)[8].

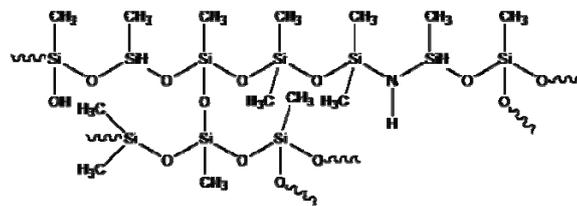


Figure 1. : Structure supposée du polymère [8]

L'entremêlement de ces ramifications et la réticulation des filaments formés mènent à l'obtention de dépôts dont la morphologie est celle de films polymériques amorphes ou faiblement structurés.

L'épaisseur des films obtenus est indépendante de la nature du substrat et n'est fonction que du temps d'exposition au spray de TMDSO éventuellement adjoint d'oxygène comme gaz vecteur, tous les autres les paramètres restant identiques par ailleurs. La texture du film peut dépendre des paramètres énergétiques, hydrodynamiques [8] mais aussi de la nature du précurseur utilisé ou de l'état de surface du substrat considéré.

Les films obtenus sont majoritairement composés de chaînes organométalliques méthyliques, ce qui rend le matériau peu mouillable par des solvants polaires (notamment l'eau). Cette propriété en fait également un matériau favorisant les interactions avec les chaînes hydrocarbonées. Une modification additionnelle de la surface s'impose donc afin de pouvoir par la suite greffer un catalyseur à l'aide de précurseurs mis en solution aqueuse, mais aussi pour éviter l'adsorption de molécules d'hydrocarbures.

L'étude expérimentale qui a été menée a consisté dans un premier temps à transférer sur des substrats inox un savoir-faire existant de dépôt sur aluminium et silicium. Les échantillons, obtenus sous des conditions fixées et connues pour permettre une croissance de film rapide [8], ont été caractérisés.

Une méthode de traitement thermique a ensuite été mise au point afin de modifier la structure des matériaux et de proposer une composition chimique de surface favorable à un greffage ultérieur de catalyseur.

II. Traitement par PACVD d'éprouvettes en inox 316L

Le traitement PACVD en lui-même se décompose en trois étapes distinctes du dépôt par PACVD :

1. Un prétraitement des substrats,
2. Le dépôt en lui-même,
3. Et enfin un post-traitement sous oxygène.

Le dépôt et une partie des caractérisations ont été effectués au sein du GéPIFRÉM (Laboratoire de Génie des Procédés d'Interaction Fluides Réactifs/Matériaux, UPRES-EA 2698, USTL), qui possèdent différents systèmes de PACVD dont celui utilisé ici.

2.1. Technique de dépôt par PACVD, système expérimental

Le procédé PACVD employé consiste à effectuer une polymérisation contrôlée d'un précurseur donné à la surface d'une cible à traiter. La réaction de polymérisation est amorcée et entretenue grâce à l'énergie apportée par un plasma d'azote se trouvant dans sa zone de post-décharge (CRNP pour *cold remote nitrogen plasma*).

Le réacteur employé est représenté sur la figure 2. Il est constitué de quatre organes :

- Le générateur de plasma,
- Le système d'injection,
- La chambre de dépôt,
- L'auxiliaire de pompage.

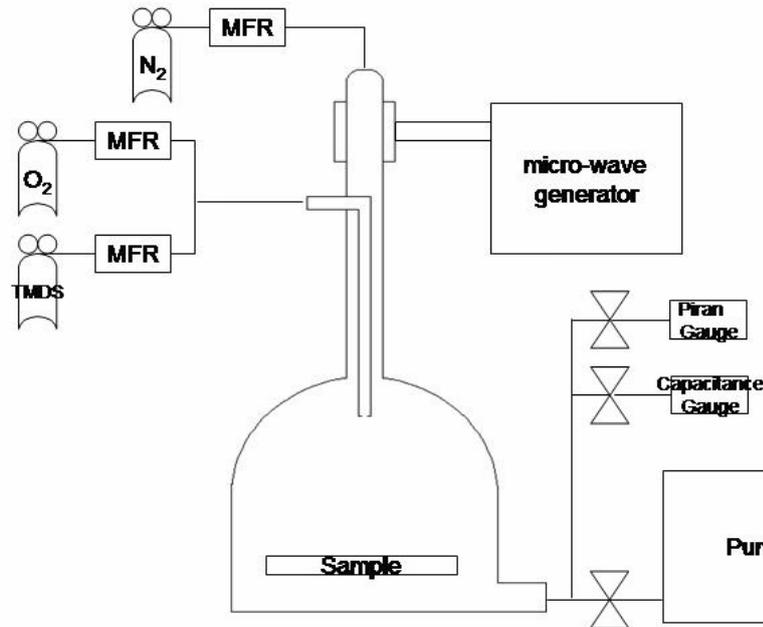


Figure 2. : Réacteur de PACVD

La source plasma est un applicateur coaxial excité par un générateur micro-onde. Le gaz plasmagène (azote, grade U) traverse cette zone d'excitation. Sous l'influence du rayonnement dont il est possible de régler la puissance, il se forme une zone d'excitation intense : le plasma. Sous l'effet de son propre flux, le gaz excité est transporté hors de la zone d'irradiation. Sa luminosité varie du blanc au jaunâtre selon que l'on se situe dans les zones d'irradiation ou de décharge lointaine.

Le système d'injection est constitué de deux tubes coaxiaux. Le plus large permet la circulation du flux de gaz plasmagène à travers l'applicateur micro-onde qui va générer un plasma en amont de la zone de dépôt. Le tube central consiste en une buse surplombant la zone de dépôt ; elle permet l'injection du TDMSO et de son gaz de transport (O_2 , grade industriel). Les débits de gaz (gaz plasmagène, gaz de transport et monomère) sont commandés à l'aide de débitmètres massiques régulateurs adaptés (MKS).

La zone de dépôt présente l'allure d'une cloche surmontée du système d'injection. Une platine porte-échantillon positionnable qui vient recevoir les pièces à traiter est placée dans la chambre. Le gaz plasmagène qui s'est déchargé progressivement au cours de son transport baigne la zone de dépôt. Il véhicule éventuellement les flux d'oxygène et de monomère injectés co-axialement au niveau de la buse.

Les gaz injectés balayent la zone de traitement et sont aspirés par le système de pompage qui permet d'abaisser la pression dans l'enceinte et de la maintenir à 5,2 mbar

durant les phases de traitement. Ces basses pressions sont nécessaires à la vaporisation du TMDSO (97%), elles sont mesurées à l'aide de deux sondes de mesure de pression : une sonde capacitive et une jauge de Pirani.

2.2. Conditions opératoires

Dans le réacteur de dépôt PACVD préalablement décrit, des éprouvettes d'aluminium à 99%, d'inox 316L et 304 ont été traitées.

Les films déposés ont été obtenus en appliquant le protocole suivant :

- Dégraissage des échantillons dans l'acétone et séchage (110°C pendant 24h),
- Traitement plasma,
- Vieillissement en dessiccateur pendant 24h.

Le traitement plasma se décompose en quatre phases :

- Mise sous vide partiel et désorption des espèces présentes en surface de l'éprouvette,
- Décapage des échantillons sous condition CRNP,
- Dépôt par PACVD,
- Post-traitement sous condition CRNP en présence d'oxygène.

Les deux premières étapes consistent à opérer un dégraissage complémentaire de la surface par désorption et fragmentation des espèces adsorbées. La mise sous vide partiel permet de désorber grossièrement les espèces présentes en surface. Cette opération est opérée sous 2.10^{-2} mbar. Le décapage sous plasma a été réalisé sous 5,2 mbar de pression pour un débit de gaz plasmagène fixé à $1,8 \text{ l.min}^{-1}$ (conditions STP). La décharge de plasma est générée à l'aide d'un rayonnement radiofréquence à 2450 MHz. Ce dernier est réglé de façon à délivrer une puissance utile de 200 W.

Le traitement PACVD est réalisé sous les mêmes conditions de pression, de débit, de gaz plasmagène et de puissance d'irradiation. Le TMDSO est injecté à 5 ml.min^{-1} (STP) et l'oxygène à 25 ml.min^{-1} (STP). Ces paramètres permettent d'obtenir des conditions hydrodynamiques et chimiques propres à un dépôt polymérique sous forme de film [8]. Si les conditions d'écoulement étaient différentes, un polymère poudreux (cas d'un temps de séjour trop long dans le CRNP ou d'une puissance trop importante) ou huileux (temps de séjour trop

court) serait obtenu [8]. Le réglage de la hauteur de platine permet de modifier la vitesse de croissance du film mais peut amplifier la relative convexité radiale du dépôt. Ce paramètre a ici été gardé constant.

La dernière étape, optionnelle, permet d'oxyder partiellement le film et d'opérer une inclusion d'oxygène pouvant améliorer la réticulation des films amorphes obtenus.

2.3. Résultats

Les conditions choisies permettent d'obtenir des films denses et transparents en surface des éprouvettes. Après que leur épaisseur ait été mesurée, ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), microscopie Raman et spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Une observation par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi qu'une détermination de paramètres de texture par adsorption d'azote (méthodes BET et BJH) ont également été appliquées aux échantillons.

2.3.1. Vitesse de croissance du film

Les paramètres de dépôt restants égaux seul le temps d'exposition au flux a une influence sur l'épaisseur de film obtenu. En faisant varier ce temps d'exposition de 2 à 30 minutes, il est possible de moduler l'épaisseur en fonction du temps de dépôt (Figure 3.).

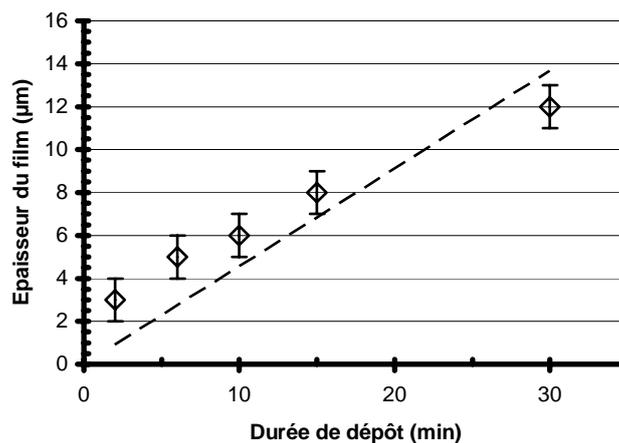


Figure 3. : Croissance du film en fonction du temps d'exposition

L'épaisseur du film varie linéairement avec le temps d'exposition. De ce fait, la pente de la droite correspond à une vitesse de dépôt constante de l'ordre de $300 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ sous les

conditions retenues. Toutefois, le matériau déposé peut présenter une surface bombée en raison de la géométrie du cône d'injection de TDMDSO. Cette convexité induit une différence d'épaisseur d'environ 1 μm entre le centre de l'éprouvette, dont l'épaisseur est de 10 μm , et un point de mesure à 5 cm.

2.3.2. Caractérisations spectroscopiques

Les caractérisations par IRTF et microscopie Raman donnent des résultats similaires à ceux observés traditionnellement pour des films de polysiloxanes [9].

2.3.2.1. Microscopie Raman

En microscopie Raman, le pic situé à 2145cm^{-1} , attribué à la liaison Si-H dans le monomère, disparaît complètement pour le polymère déposé sur inox (figure 4.). Ceci confirme la présence d'une phase solide en surface et non d'une huile adsorbée qui présenterait ce pic.

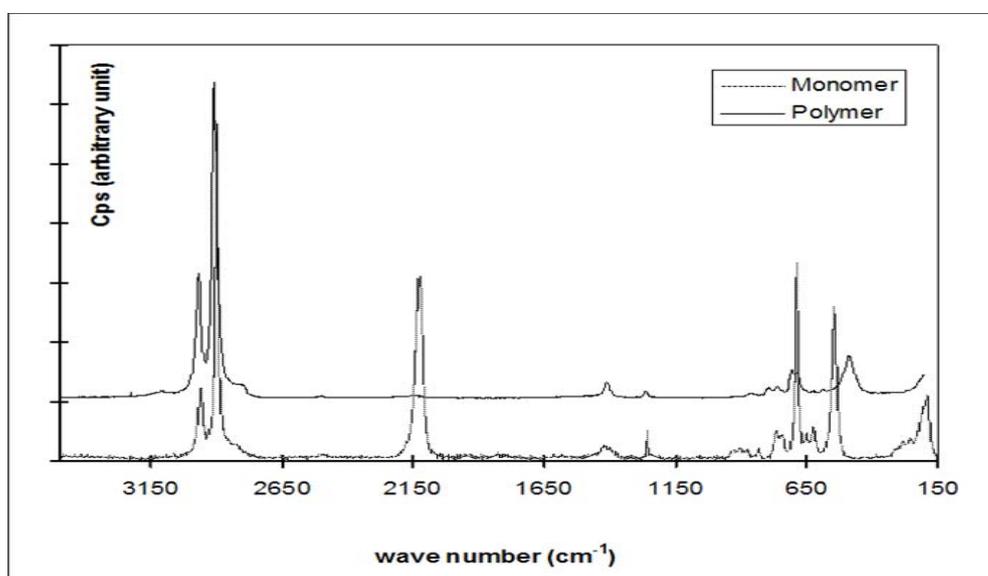


Figure 4. : Spectre Raman du TDMDSO (bas) et du polymère formé (haut)
(le spectre du polymère a été translaté vers le haut afin d'améliorer la lisibilité)

2.3.2.2. IRTF

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, le double pic observé dans la zone de 1000 à 1200 cm^{-1} du spectre (figure 5.) est caractéristique d'un mode d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si dans une configuration polymérique de type $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x$

(figure 6.). Une forme réticulée du polymère induirait un déplacement de ces pics vers les 1200 cm^{-1} : le film obtenu est donc faiblement ou non réticulé. Les pics à 2950 , 1400 et 1250 cm^{-1} correspondent quant à eux aux multiples modes de déformation et d'élongation symétriques ou asymétriques des groupements $-\text{CH}_3$.

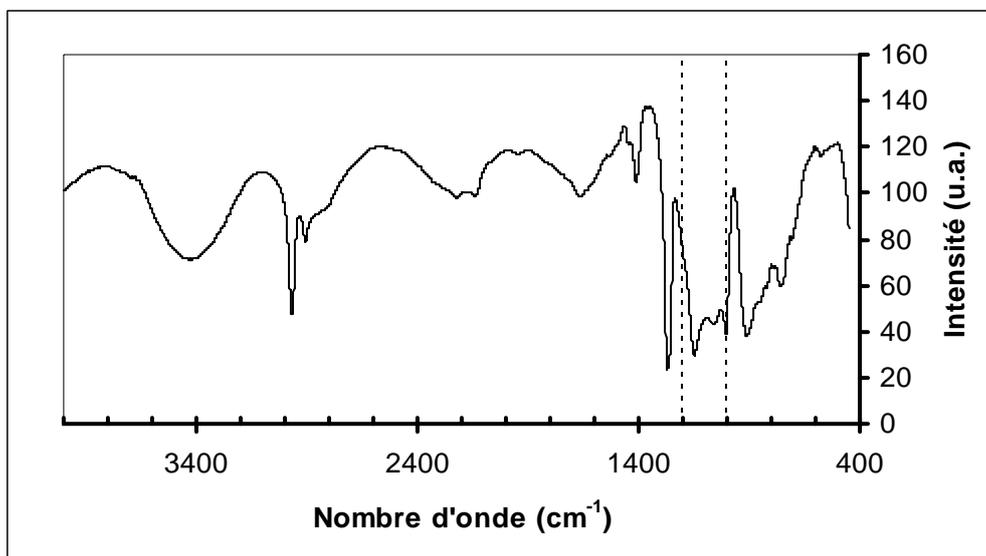


Figure 5. : Spectres IRTF d'un film frais et bande $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$

Sur la base de ces éléments spectroscopiques, il apparaît que les films déposés sur inox présentent les mêmes caractéristiques que ceux déposés sur aluminium et décrits dans la littérature [6,8-9].

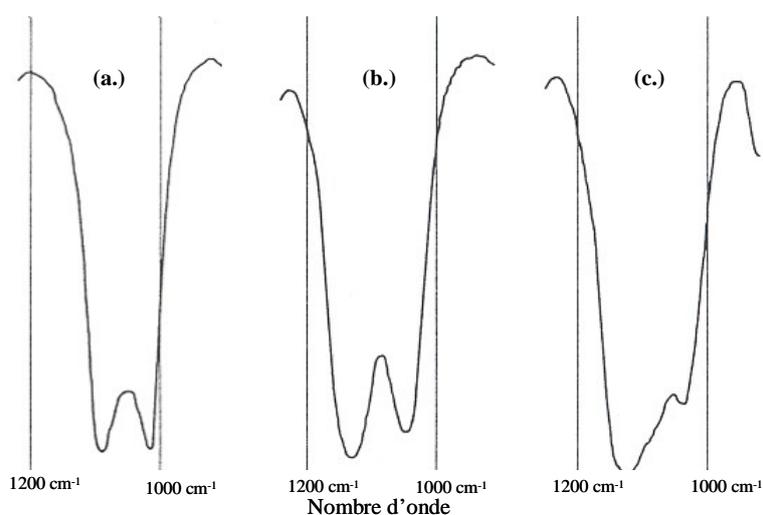


Figure 6. : Bandes IR de chaînes de polydiméthylsiloxanes [9]

a. : linéaire, b. : ramifiée, c. : partiellement hydrolysée

2.3.3. Texture des films

Les mesures de surface spécifique et de porosité des échantillons n'ont pas permis de révéler une quelconque différence par rapport au substrat seul. Le film déposé ne présente donc aucune porosité détectable à l'aide des méthodes de mesure par adsorption d'azote. Des observations par la microscopie électronique ne permettent pas non plus de déceler de structure particulière en surface des films.

Des micrographies ont été réalisées sur les films au niveau d'une fracture mécanique provoquée à l'aide d'une pointe diamantée et dans des zones non soumises au stress.

Ces micrographies présentent un film d'aspect plus ou moins lisse. Les irrégularités observables semblent être de deux types :

- Des nodules isolés,
- Des irrégularités formant des sortes de canyons et qui semblent avoir une direction privilégiée (Figure 7.).

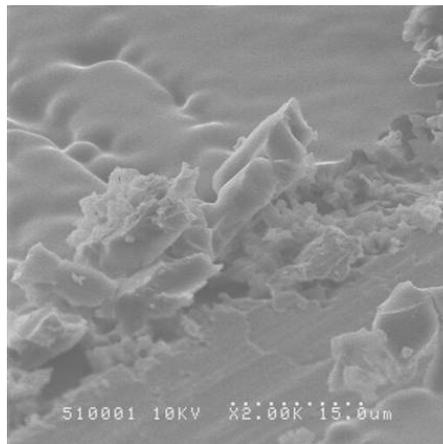


Figure 7. : Micrographie MEB d'un film rayé de polyméthylédisiloxane (x2000)

Dans le premier cas, il peut s'agir de polymère sous forme de poudre formée dans la décharge, en amont de la pièce à traiter. Issues d'une polymérisation prématurée, ces poudres tombent sur les échantillons et sont par la suite réintégrées dans la matrice polymérique. Les secondes irrégularités sont vraisemblablement liées à la nature du substrat. Obtenues à partir de tôles d'acier laminé, les éprouvettes présentent des stries parallèles qui apparaissent au cours de la mise en forme du métal afin d'améliorer son lustre. Ce sont ces stries qui réapparaissent par effet d'empreinte en surface du polymère, ce dernier épousant la surface du substrat.

2.4. Influence du post-traitement sous oxygène et CRNP

Un traitement sous conditions CRNP avec injection d'oxygène est une méthode possible de modification des films polymériques préalablement obtenus [10]. L'action de l'oxygène sous ces conditions peut être associée à celle d'un décapage réactif des couches supérieures du polymère allié à une oxydation douce du polymère. Ces conditions oxydantes peuvent donc dans un premier temps permettre une élimination des groupements méthyles de surface responsables de la faible mouillabilité du film par l'eau. Le film peut également être perméable à l'oxygène partiellement excité sous conditions CRNP [11]. La pénétration du film par l'oxygène peut alors induire une amélioration de la réticulation des films et donc modifier leur élasticité par exemple.

Des films ont été réalisés selon le protocole de dégraissage, décapage et dépôt PACVD préalablement décrit. Le dépôt PACVD a été réalisé pendant 15 minutes. A son terme, les échantillons ont été exposés pendant 5 à 35 minutes à un flux d'oxygène injecté dans la zone CRNP. Les paramètres de réglage CRNP ainsi que le débit d'oxygène sont conservés aux niveaux fixés lors du dépôt PACVD.

2.4.1. Analyse surfacique

L'analyse de la surface des films formés par XPS permet de proposer une formule approchée de la composition de surface [10]. Cette surface apparaît comme composée de C, Si et O majoritairement et de N dans une moindre mesure. Il apparaît que cette composition de surface est modifiée dès 15 minutes de post-traitement (tableau 1.).

Tableau 1. : Formules brutes des solides extrapolées à partir des fraction atomiques de surface obtenues par XPS

Echantillon	O	Si	C	N	Formule de surface apparente
Sans post-traitement	35,3	30,6	32,9	1,2	$\text{SiC}_{1,08}\text{O}_{1,15}\text{N}_{0,04}$
Avec post traitement O_2 (5')	54,9	30,9	29,6	1,2	$\text{SiC}_{0,42}\text{O}_{1,78}\text{N}_{0,04}$
Avec post traitement O_2 (15')	56,5	31	9,9	2,6	$\text{SiC}_{0,32}\text{O}_{1,82}\text{N}_{0,08}$
Avec post traitement O_2 (35')	57,2	31,8	8,4	1,6	$\text{SiC}_{0,26}\text{O}_{1,80}\text{N}_{0,05}$

Une exposition prolongée au post-traitement sous oxygène semble être en mesure de compléter cette modification sans toutefois permettre, même après 35 minutes, une

consommation complète des espèces carbonées de surface. Ainsi modifiée la surface conserve donc malgré tout une participation carbonée pouvant induire des propriétés de non mouillabilité. D'autre part, la formule apparente de surface ne varie quasiment pas entre 5 et 35 minutes d'exposition à l'oxygène.

2.4.2. IRTF

Une analyse par IRTF indique que la nature profonde du film reste globalement inchangée (Figure 8.). Les modes de vibration des $-CH_3$ situés autour de 1250 cm^{-1} restent inchangés. Le doublet situé entre 1200 et 1000 cm^{-1} ne semble pas être déplacé vers les champs faibles, caractéristiques d'un plus haut degré de réticulation.

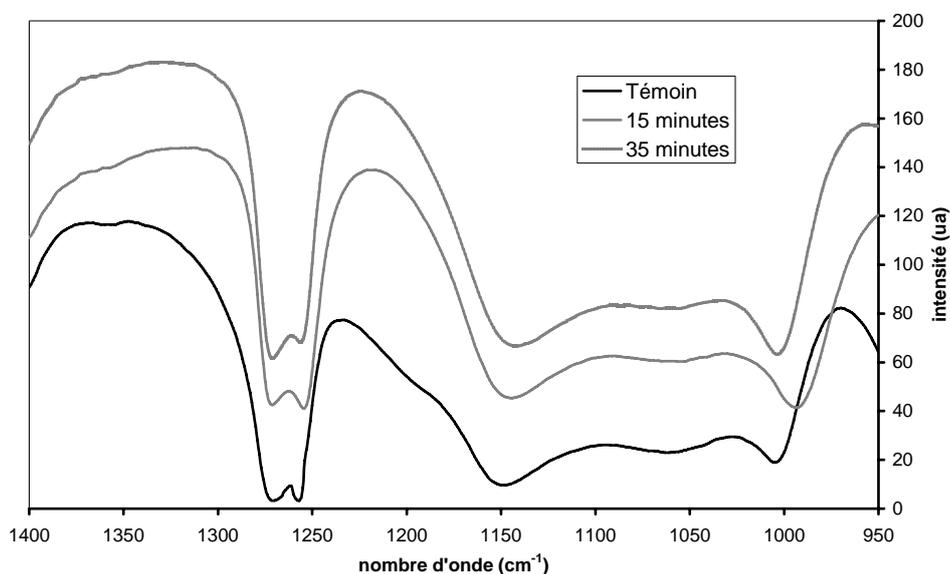


Figure 8. : Spectres IRTF des films en fonction du temps d'exposition au post-traitement

L'analyse texturale par adsorption d'azote ne laisse apparaître aucune texture poreuse. Des micrographies réalisées par MEB confirment ce résultat.

En conséquence si le post-traitement permet de modifier partiellement la surface du matériau dès les premières minutes d'exposition, il ne permet pas dans les conditions utilisées d'éliminer la contribution organique dans le film. Un traitement plus profond et plus agressif est donc nécessaire pour minéraliser entièrement le film déposé par PACVD.

III. Modification du matériau par traitement thermique

Une caractéristique remarquable des films de polyméthylsiloxanes est celle d'être sensibles aux effets de traitements thermiques [12]. Un traitement thermique adapté sous conditions contrôlées peut être alors en mesure de modifier les propriétés du polymère en permettant sa minéralisation totale ou partielle, tout en ne remettant pas en cause sa tenue mécanique.

3.1. Conditions opératoires

Des éprouvettes en inox ont été recouvertes par PACVD d'un film de polyméthylsiloxane. Ce dépôt a été effectué via une exposition de 10 minutes sur un échantillon décapé sous CRNP pendant 15 minutes. Les films ont également subi un post-traitement sous CRNP et O₂ pendant 5 minutes avant d'être vieillis sous dessiccateur. Les films obtenus mesurent environ 5 µm d'épaisseur. Les éprouvettes ont été calcinées sous air dans un four à mouffles. Une rampe de température de 5°C/min a été utilisée. Les températures finales et les longueurs de palier utilisées sont indiquées dans le tableau ..

Tableau 1. : Conditions de calcination utilisées avec une rampe de 5°C.min⁻¹

Durée\Température	450°C	650°C	900°C
1 h	X	X	X
2 h	X		
3 h	X		
4 h	X		
5 h	X		

3.2. Caractérisations des matériaux calcinés

Les matériaux calcinés ont été caractérisés à l'aide des mêmes techniques employées que pour les films frais.

3.2.1. Texture des films calcinés

Les mesures de surface spécifique et de porosité des échantillons n'ont pas donné de résultats différents de ceux obtenus précédemment : les films déposés calcinés ne présentent

aucune porosité détectable. Cette observation est confirmée à l'aide de l'analyse par MEB (Figure 9.).

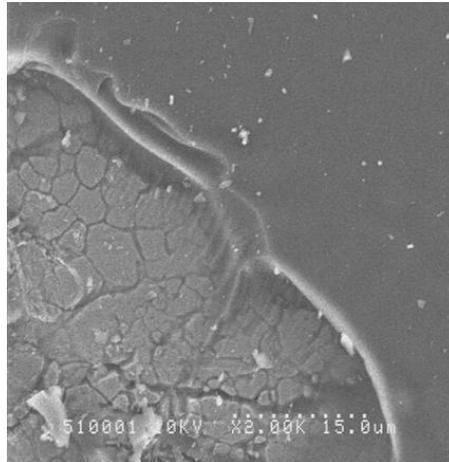


Figure 9. : Micrographie MEB d'un film rayé de polyméthylsiloxane après calcination 5h à 450°C (x2000)

Ces micrographies mettent en évidence un matériau plutôt lisse par rapport au film frais. L'application d'une rayure à l'aide d'une pointe vient briser le revêtement qui semble présenter un certain degré de transparence et un comportement de solide vitreux. La couche calcinée ressemble ainsi à un émaillage de la surface du substrat.

3.2.2. Caractérisations spectroscopiques

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide des mêmes méthodes que celles employées précédemment.

3.2.2.1. Analyse surfacique

L'analyse surfacique par XPS permet de proposer une formule chimique apparente de composition de surface (tableau 2.).

En dessous de 450°C, le film conserve une composition de surface présentant une certaine participation carbonée. A partir de 650°C, la composition de surface ne varie plus et approche $\text{SiO}_{1,8}$, ce qui correspond à la valeur que donnerait une silice.

Tableau 2: Formule apparent de surface

Echantillon	Formule de surface (A partir des résultats XPS)
Film frais	$\text{SiC}_{1.08}\text{O}_{1.15}\text{N}_{0.04}$
Après traitement et pallier (450°C)	$\text{SiC}_{0.12}\text{O}_{1.67}$
Après traitement et pallier (650°C)	$\text{SiC}_{0.05}\text{O}_{1.8}$
Après traitement et pallier (900°C)	$\text{SiC}_{0.01}\text{O}_{1.82}$

3.2.2.2. Microscopie Raman et IRTF

La structure profonde a été caractérisée par microscopie Raman. A 450°C, malgré une calcination pendant un temps prolongé, une participation méthylique (2950 cm^{-1}) reste détectable (figure 10.).

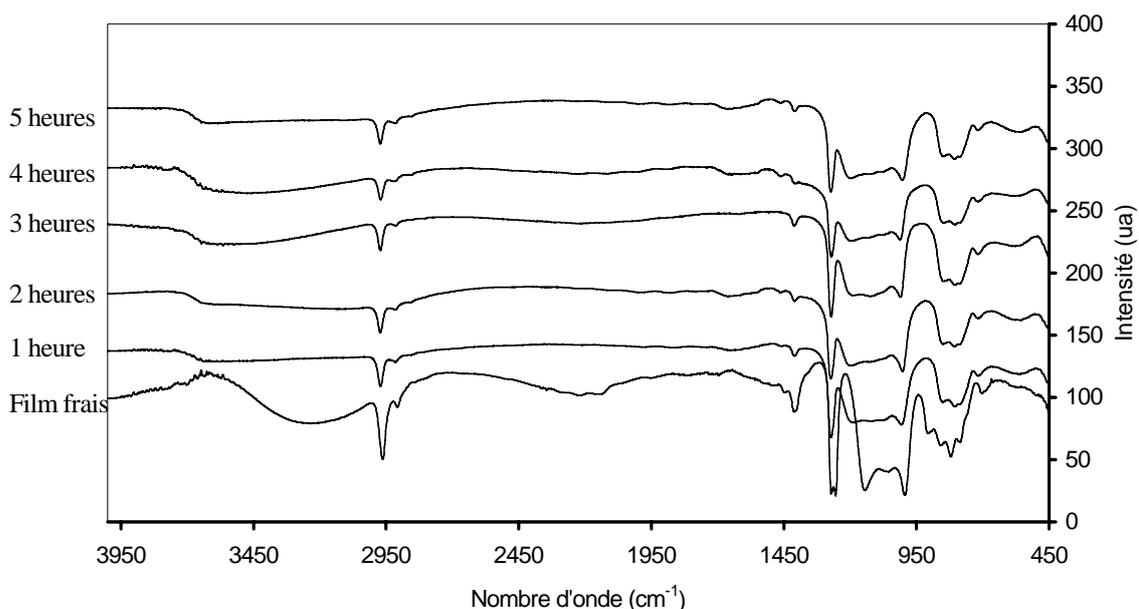


Figure 10. : Spectres IRTF des films calcinés à 450°C en fonction du temps de traitement

En l'absence d'étalon interne, il n'est pas possible de quantifier cette participation. Cependant le ratio des intensités respectives de deux pics caractéristiques sur un même spectre peut nous renseigner. En choisissant la raie caractéristique de la liaison Si-O-Si à 1000 cm^{-1} , sélectionnée comme élément représentatif de la «minéralité» du matériau, et par exemple la raie à 2950 cm^{-1} , représentant les méthyles et donc un caractère organique, il est possible de définir une sorte de degré de minéralisation en procédant au ratio des intensités de

ces raies. Il apparaît que, quelle que soit la durée du traitement à 450°C, ce ratio reste sensiblement constant. La combustion des substituants est donc soit trop lente, soit limitée par les phénomènes de résistances diffusionnelles dans le film. Même après 5 heures de traitement thermique à 450°C il n'est donc pas possible d'obtenir une minéralisation complète.

L'image MEB précédemment réalisée sur une éprouvette rayée (figure 9.) confirme cet état de fait en laissant apparaître une structure sous-jacente de matériau différente de celle, vitreuse, obtenue en surface. Une couche de surface semblable à un verre minéral recouvre alors une structure sous-jacente visuellement semblable au revêtement organo-silicé frais. Des composés organiques restent donc présents en profondeur.

A 650°C et 900°C, la participation méthylrique (pic à 2950 cm^{-1}) n'est plus détectable en IRTF. Le film semble entièrement minéralisé. Observés sous microscopie Raman, ces deux échantillons présentent des profils différents entre 200 et 1200 cm^{-1} (Figure 11.). Les massifs situés en dessous de 500 cm^{-1} à 650°C disparaissent et un déplacement des pics à 550 et 680 cm^{-1} vers des nombres d'onde plus faibles est observé. Cependant dans les deux cas il n'est pas possible d'identifier ces massifs à ceux observés sur une silice fumée utilisée comme référence. Le polymère initial qui présentait plutôt un profil filamentaire semble donc conserver une structure faiblement réticulée, probablement linéaire, même après minéralisation. Après 1 heure de calcination à 900°C, l'échantillon présente un profil spectral intermédiaire entre celui observé à 650°C et celui d'une silice. L'inclusion d'oxygène dans le matériau semble donc, même à haute température, être limitée, probablement en raison des mêmes contraintes diffusionnelles que celles observées à 450°C.

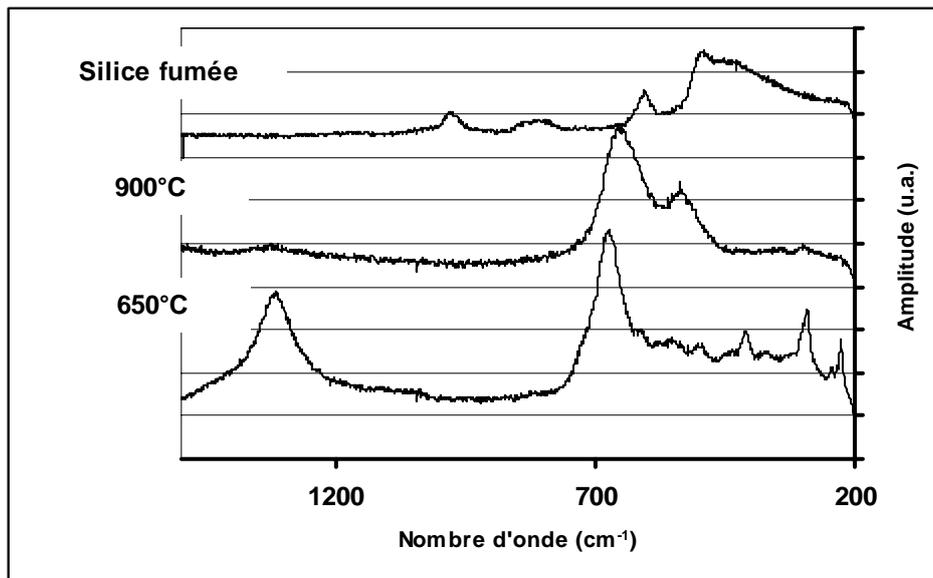


Figure 11. : Spectres Raman des films calcinés à 450°C en fonction du temps de traitement

3.2.3. Evaluation de la tenue mécanique

La tenue mécanique de ces films a été évaluée à l'aide de trois techniques empiriques.

Le test inspiré de la norme ASTM-D3359-02 (*cf.* Chapitre V - Annexes) donne une réponse correspondant à une tenue de classe A5. L'exposition à un débit d'air tangentiel de 10 l/min ne laisse apparaître aucune différence de masse avant et après exposition.

Des films de 10µm de PDMS sur inox minéralisés à 650°C sont soumis à une série de chocs thermiques sous air entre 900°C et la température ambiante. Répétés 4 fois, ils laissent apparaître une fracturation de la surface du revêtement. Ces fissures de 1 µm de large environ ont été observées par microscopie optique et Raman et apparaissent comme non pénétrantes : le matériau en fond de cassure a la même caractéristique spectrale que celui en surface. D'autre part le nombre et la taille des fractures par unité de surface ne semblent pas augmenter avec le nombre de chocs thermiques. Même soumis à un stress important (et bien au-delà des conditions extrêmes rencontrées en réaction) le matériau continue donc de recouvrir le substrat.

3.3. Comportement des revêtements sous conditions de synthèse de Fischer-Tropsch

Les films PACVD modifiés par calcination à 650°C ont été soumis à des traitements semblables à ceux rencontrés par le catalyseur en SFT. Le premier traitement correspond a

celui appliqué de manière standard lors du conditionnement des catalyseurs : effectué sous hydrogène pur (400 ml/h) et sous programmation de température. La programmation suit le protocole suivant :

- rampe de 5°C/min jusqu'à 180°C,
- pallier de 30 min,
- rampe de 5°C/min jusqu'à 350°C,
- pallier maintenu 4 h,
- température diminuée jusqu'à 180°C (à une vitesse d'environ 5°C/min)).

Le deuxième traitement est ensuite appliqué sur ce support réduit. Il consiste en une exposition au gaz de synthèse (180°C, H₂/CO=2, 600ml/h) pendant 72 heures.

Le suivi par chromatographie en ligne des gaz d'évent ne laisse apparaître aucune teneur détectable en produits autres que ceux injectés en entrée ni lors de l'activation ni lors de l'exposition au gaz de synthèse. Aucune activité catalytique propre n'est observée.

La caractérisation par microscopie Raman du revêtement exposé à l'atmosphère réductrice ne laisse apparaître aucune modification spectrale. Le revêtement ne semble donc pas être modifié. La caractérisation spectroscopique du revêtement activé et exposé au gaz de synthèse ne permet pas elle non plus de mettre en évidence d'éventuelle modification.

Les films PACVD modifiés par traitement thermique sont donc stables sous conditions réductrices et sous conditions réactionnelles. Ils ne semblent pas présenter d'activité catalytique propre susceptible de venir perturber la SFT.

IV. Synthèse du procédé d'obtention d'une couche de pré-accroche sur acier inox

Le dépôt par PACVD d'un précurseur de type TMDSO sur inox conduit à l'obtention de films polymériques denses de polyméthylsiloxane. Ces films adhèrent au substrat métallique mais présentent une nature chimique les rendant peu adaptés à une utilisation directe comme supports catalytiques.

Deux traitements oxydants différents ont alors été appliqués en série à ces matériaux composites. Le décapage et le vieillissement sous atmosphère oxydante en conditions CRNP

permettent de légèrement modifier la structure surfacique du revêtement. Cependant, sa nature profonde reste inchangée et est donc susceptible d'être modifiée par les conditions chimiques et thermiques rencontrées en SFT. Une calcination contrôlée permet cependant de minéraliser complètement le revêtement sans remettre en question son intégrité ni développer un comportement catalytique propre sous conditions SFT. Le minéral présente une composition proche de celle d'une silice sans toutefois pouvoir y être totalement assimilé. Si un traitement plus agressif semble être en mesure d'amorcer la restructuration interne du matériau vers une silice il pourrait toutefois à terme menacer l'intégrité et l'homogénéité de cette couche minérale. Il est donc nécessaire de limiter la température maximale de calcination.

Un protocole de dépôt de film modifié a donc été établi à la lueur des résultats exposés précédemment. Il consiste à préparer les interfaces selon l'ordre et les conditions qui suivent :

- Nettoyage dégraissant adapté au substrat,
- Décapage sous conditions CRNP pendant 15 minutes,
- Polymérisation du TMDSO par PACVD pendant 15 minutes,
- Stabilisation et amorce de réticulation par exposition à O₂ sous conditions CRNP pendant 5 minutes,
- Traitement thermique sous air à 650°C pendant 1 heure après une montée en température programmée à 5°C/min.

Les propriétés de ces matériaux composites modifiés permettent de les destiner à de nombreuses applications telles que la lubrification sèche, la protection anticorrosion ou l'implantation surfacique de composés à base d'oxyde de silicium [13]... Leur texture ne présentant pas ou peu de porosité, leur utilisation tels quels en tant que supports catalytiques n'est pas envisageable. Toutefois la bonne adhérence de ces dépôts sur les substrats inox, ainsi que leur nature chimique les rendent intéressants en tant que couche d'interface entre le substrat et le matériau actif qui reste à déposer. C'est cette dernière application qui a été exploitée dans la suite de ce travail : le greffage d'un catalyseur, Co/SiO₂. Le chapitre III. est plus particulièrement consacré à ce greffage réalisé par pulvérisation d'un sol constitué des précurseurs du support SiO₂ et de l'espèce active Co.

- [1]. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., *Applied Catal. A: General*, **2001**, 220, 79
- [2]. Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., Fozatti P., *Catal. Today*, **2001**, 69, 307
- [3]. Afebtakis *et al.*, *Materials research Society Symposium Proceedings*, **2003**, 47
- [4]. Huang *et al.*, *Proceedings of SPIE-International Society for Optical Engineering*, **1996**
- [5]. Boerio F., Turner R., Taylor C., *USPTO*, US Patent n°6,077,567
- [6]. Gheorghui-de La Roque A., Bertrand N, Bonnefont P.A., Bulkin P., Drévilion B., Sénémaud C., *J. Non-crystalline Sol.*, **1998**, 227, 59
- [7]. Benayoun S., Fouilland-Paillé L., Hantzpergue J.J., *Thin Sol. Films*, **1999**, 352, 156
- [8]. Callebert F., Supiot P., Asfardjani K., Dessaux O., Dhamelincourt P., Laureyns J., *J. App. Polymer Sci.*, **1994**, 52, 1595
- [9]. Anderson D.R., Smith A.L. ed., *Analysis of silicones*, J. Wiley & sons, London, **1974**
- [10]. Jama C., Dessaux O., Goudmand P., Gengembre L., Grimblot J., *Surf. Sci.*, **1996**, 352-354, 893
- [11]. Supiot P., Dessaux O., Goudmand P., *High Temp. Chem. Processes*, **1995**, 4, 67
- [12]. Quédé A., Cardoso J., Le Bras M., Delobel R., Goumand P., Dessaux O., Jama C., *J. Mat. Sci.*, **2002**, 37
- [13]. Callebert F., Supiot P., Dessaux O., Goumand P., Patent n° WO94/18355

CHAPITRE III. :

GREFFAGE D'UN CATALYSEUR Co/SiO₂ SUR UN INOX PRETRAITE PAR SOL-GEL ASSISTEE PAR AEROSOL

Le dépôt d'un catalyseur métallique supporté sur un substrat métallique est une opération réalisable par diverses méthodes. Elles consistent par exemple à obtenir un dépôt solide à partir de précurseurs du catalyseur en phase gaz, en phase liquide ou directement à partir d'une suspension du catalyseur. Les méthodes appartenant à la famille dite des sol-gel sont une autre voie d'obtention de dépôts de solides sur substrats.

Ce terme de sol-gel est relatif à la nature de la solution ou suspension à déposer [1]. Différents modes de dépôt peuvent alors être envisagés, mais tous sont classés comme appartenant à des dépôts en voie humide, quelle que soit la technologie utilisée. Même si la solution/suspension initiale est vaporisée et séchée en utilisant un spray thermique [2] ou une projection à la flamme, le terme de « voie humide » est conservé. La phase de départ peut être formulée soit comme une suspension du solide à déposer, soit comme une solution, aussi appelée *sol*, contenant les précurseurs nécessaires. Diverses espèces chimiques (surfactants, porogènes, liants, activateurs...) peuvent venir compléter la formulation des *sol* et suspension de base [3-4].

Divers modes de dépôt sur plusieurs substrats métalliques ont été testés et mis au point, par exemple sur substrats spéciaux [5-6]. Cependant toutes ces méthodes ne sont pas forcément adaptées à l'obtention de dépôts catalytiques épais ou de forte porosité. Dans bien des cas la limitation est due à la nature même du substrat ou de l'interface entre le substrat et l'espèce à déposer. Lorsqu'une adhésion du solide sur cible est désirée, les termes de « dépôt » et/ou « greffage » sont employés, selon que la liaison entre le substrat et le solide est de nature plus physique ou chimique [7].

La formation de revêtements de catalyseur Co/SiO₂ obtenus par séchage aérosol d'un sol des précurseurs du solide catalytique désiré sera présentée au cours de ce chapitre. L'aérosol est obtenu par pulvérisation d'un sol (constitué de tétraethoxyorthosilane (TEOS) et

de nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), précurseurs respectifs de la silice et de l'oxyde de cobalt) grâce à une buse d'atomisation liquide-gaz. De tels revêtements peuvent être récupérés par grattage et fournir ainsi des poudres de mêmes propriétés utilisables en réacteurs catalytiques classiques.

Par la suite ce procédé a été appliqué au cas du greffage de ce même catalyseur sur des éprouvettes en inox ayant subi le prétraitement PACVD présenté dans le chapitre II.. Une étude qualitative et quantitative de l'influence des paramètres de pulvérisation sur la tenue et la texture des films déposés permet de définir une fenêtre opératoire satisfaisant à l'obtention de catalyseurs greffés sur plaque et possédant les propriétés recherchées pour une application ultérieure en réacteur à catalyse supportée en paroi.

I. Sol-gel assisté par aérosol

Le séchage par pulvérisation d'un sol-gel au moyen d'un aérosol est une technique classique permettant d'obtenir des poudres [8]. C'est également une méthode qui permet de moduler les propriétés texturales des solides ainsi séchés.

1.1. Paramètres influents des méthodes « sol-gel » assistées par aérosol

La technique de séchage et de mise en forme assistée par aérosol est particulièrement indiquée dans le cas où toutes les espèces sont en solution. De cette façon il est possible d'obtenir des poudres fonctionnalisées ainsi que des revêtements par film ou enrobage. Les différents paramètres de pulvérisation permettent généralement de contrôler la nature et la texture des solides obtenus. Ceux-ci peuvent être abordés de la façon qui suit.

En premier lieu, il est nécessaire de considérer la solution de départ. Si une suspension de particules solides permet généralement d'obtenir des solides et des films conservant les propriétés des poudres de départ, l'utilisation de sols des précurseurs du solide est une seconde manière de considérer ce paramètre. Ce recours permet d'arriver à des revêtements, tout en permettant un contrôle fin de la structure poreuse, soit par le biais de la sélection du précurseur, soit par le contrôle des cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation au sein du sol-gel [1]. Le précurseur de l'espèce métallique étant dissous dans la même solution, sa dispersion est potentiellement optimale [9-10]. Il est ainsi possible de procéder à la synthèse

de catalyseurs présentant une forte charge métallique en une seule et unique étape [9]. La condensation étant alors contrôlée principalement par les paramètres de vaporisation, il est de plus possible de travailler sous des conditions de très haute reproductibilité.

Les autres paramètres à prendre en compte tiennent aux réglages du procédé de séchage retenu. Il peut s'agir de la température de la colonne d'atomisation ou des débits de vecteur et de *sol* [11-12].

Le réglage de la température permet en partie de moduler les propriétés des solides formés en fonction de leur utilisation : ainsi, dans le cas où le dépôt d'un film est souhaité, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation devraient préférentiellement avoir lieu sur le substrat. C'est donc le substrat et seulement lui que l'on cherchera à chauffer pour activer la polymérisation. Mais dans les faits les réactions sont amorcées précocement durant le transport des gouttes vers la cible. C'est aux équilibres d'évaporation, favorisés par une petite taille de goutte, qu'est due cette activation. L'utilisation d'un milieu de pulvérisation chaud permet d'accroître le déplacement d'équilibre. A l'extrême lorsque la pulvérisation est effectuée dans un four, il est possible de n'obtenir que des poudres essentiellement sphériques [13]. La taille des billes solides formés ainsi que la distribution des diamètres vont dépendre des autres paramètres de pulvérisation : les débits de sol et de gaz vecteur. Ces deux paramètres considérés ensemble impactent aussi sur la densité de gouttes. A forte densité, des collisions sont possibles et des phénomènes de coalescence et d'agglomération sont éventuellement observables.

La texture et la morphologie du film (ou des poudres) vont donc dépendre de la taille des gouttelettes générées, du temps de séjour de ces gouttes dans le brouillard, mais aussi des propriétés du précurseur, éventuellement du vecteur et des cinétiques de nucléation et de croissance du solide (figure 1. adaptée de [14]) ...

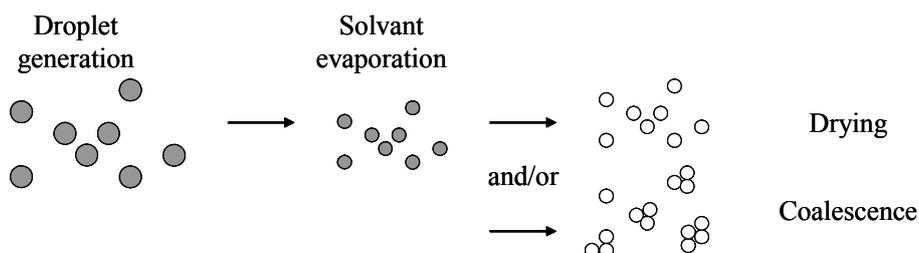


Figure 1.: Processus simplifié de génération de poudres d'oxydes par calcination de sol assistée par aérosol [14]

La composition chimique finale du dépôt va être principalement déterminée par la composition de la solution de départ ; cependant les paramètres influant sur les transport de l'aérosol peuvent modifier les équilibres liquide-vapeur en son sein et favoriser une évaporation excessive de l'un des constituants, ce qui modifierait la composition du dépôt final *vs.* celle de la solution initiale. Toutefois ceci n'est pas observé même pour des températures d'enceinte d'atomisation de 400°C pour une pulvérisation de TEOS et PdCl₂ en solution aqueuse par exemple, soient des conditions très agressives [15].

De telles méthodes de pulvérisation de sol ont été employées avec succès pour la formation de films optiques, de poudres de texture contrôlée et de catalyseurs de photocatalyse [16], d'hydrogenation [17], d'oxydation partielle [18]... Peu d'applications à la synthèse de catalyseur supporté sur paroi semble pour l'heure avoir fait appel à cette méthode de dépôt ; le *dip-coating* [4,7] ou le *wash-coating* [4-5] lui ont généralement été préférés pour traiter des échantillons de petite taille.

1.2. Dispositif expérimental d'atomisation/dépôt

Le système permettant le dépôt de catalyseur sur plaque est constitué de trois organes (figure 2.):

- Une tour de confinement (section carrée de 30 cm de côté) présentant des ouvertures sur l'extérieur à son sommet,
- Une buse d'atomisation à deux fluides SU1A de Spraying Systems Co.. Elle est alimentée en liquide à l'aide d'une pompe péristaltique Ismatec Reglo-Z à débit réglable (Q_l) et en air comprimé à l'aide d'un rotamètre Platon 1500L air/h (Q_{air}) (figure 2.b.),
- Un plateau chauffant en aluminium (480W). La température est régulée à l'aide d'un contrôleur PID West 6100 ; la distance entre la buse et la cible peut être réglée à l'aide d'une vis ajustant la hauteur du plateau.

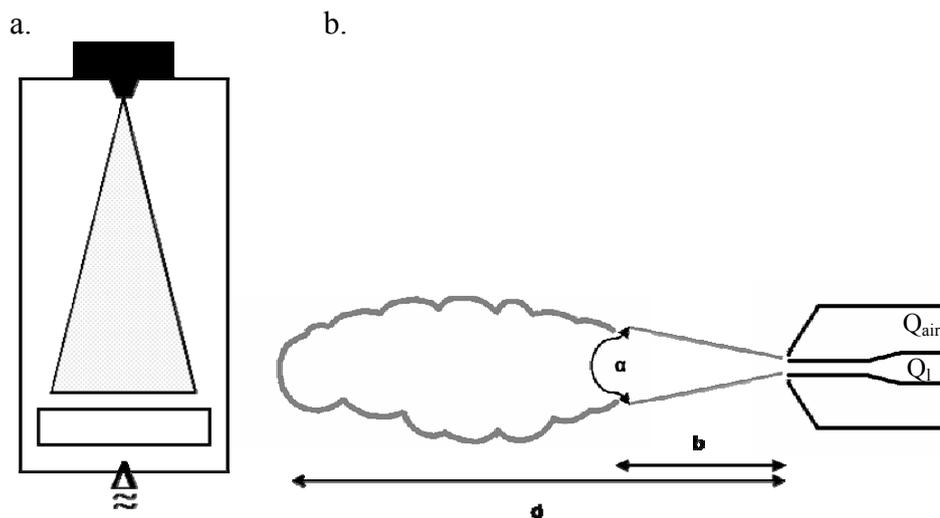


Figure 2.: a. Principe du système de dépôt
 b. Caractéristiques du spray (pour P_{air} 3bar et Q_l 1,4l/h) :
 α : 18°
 b : 30cm
 d : 230 cm

Afin de travailler dans de bonnes conditions de sécurité vis-à-vis de la toxicité relative des espèces chimiques pulvérisées et du risque d'inflammation, l'installation est localisée dans une hotte aspirante.

II. Optimisation des paramètres de pulvérisation

Avant de procéder au greffage du catalyseur sur les éprouvettes prétraitées, une fenêtre opératoire permettant l'obtention de films de catalyseurs a été déterminée.

2.1. Choix du catalyseur et formulation du sol de départ

La méthode de dépôt retenue restreint le nombre de précurseurs traditionnellement employés pour générer le support oxyde du catalyseur. Des alkoxydes de zirconium par exemple s'hydrolysent trop rapidement pour pouvoir être envisagés. D'autres au contraire, comme les précurseurs de dioxyde de titane, pourront avoir une cinétique d'hydrolyse trop lente qui pourrait entrer en compétition avec une précipitation lorsque de fortes épaisseurs sont recherchées [19].

La nature du support influe d'autre part sur la sélectivité de la SFT. Comme il l'a été vu au cours du chapitre I., pour la synthèse de carburants Diesel, un catalyseur supporté sur

alumine ou silice permet généralement de meilleures performances qu'un catalyseur déposé sur dioxyde de titane. La cinétique de gélification raisonnablement rapide du TEOS, précurseur courant des silices *sol-gel*, ainsi que les bonnes performances des catalyseurs supportés sur cet oxyde en font donc un candidat intéressant pour cette application [9].

La méthode de synthèse de catalyseurs supportés Co/SiO₂ à partir des précurseurs de l'oxyde de cobalt et du support par méthode sol-gel a été documentée [9,20]. Elle s'avère être particulièrement adaptée au cas des catalyseurs présentant une forte charge massique en cobalt et dont la synthèse est alors possible en une seule fois, sans avoir à opérer une succession d'imprégnations. Cependant, si ces synthèses permettent l'obtention de catalyseurs de texture et de dispersion contrôlées [9,21], le changement du mode de séchage et l'introduction d'un substrat peu potentiellement amener de nouvelles propriétés. En effet ces synthèses s'avèrent excessivement sensibles aux différentes étapes de la préparation telles que la durée de maturation du *sol* et/ou du séchage [1]. Tant de paramètres grandement modifiés par la technique de projection/séchage assisté par aérosol.

La solution de départ a consisté en un *sol* de tétraéthoxysilane (TEOS, 98%) et de nitrate de cobalt hexahydraté (Co(NO₃)₂, 6 H₂O, 98%), précurseurs de la silice et de l'oxyde de cobalt respectivement. Le nitrate de cobalt est censé permettre une activité catalytique et une sélectivité optimales par rapport à d'autres sels de cobalt [22-23]. De l'acide nitrique (HNO₃, 11,35%*m*), est utilisé pour catalyser l'hydrolyse du TEOS. Le TEOS n'est pas soluble dans l'eau mais complètement miscible dans l'éthanol ; cependant un aérosol alcoolique présentant certains risques, un solvant binaire eau-éthanol a été préféré. La solution doit donc être formulée de façon à se trouver en dehors de la zone de démixtion du mélange ternaire TEOS-eau-éthanol ainsi formé, et définie expérimentalement à 18°C à l'aide d'ajouts contrôlés de TEOS dans divers mélanges eau-éthanol (figure 3.).

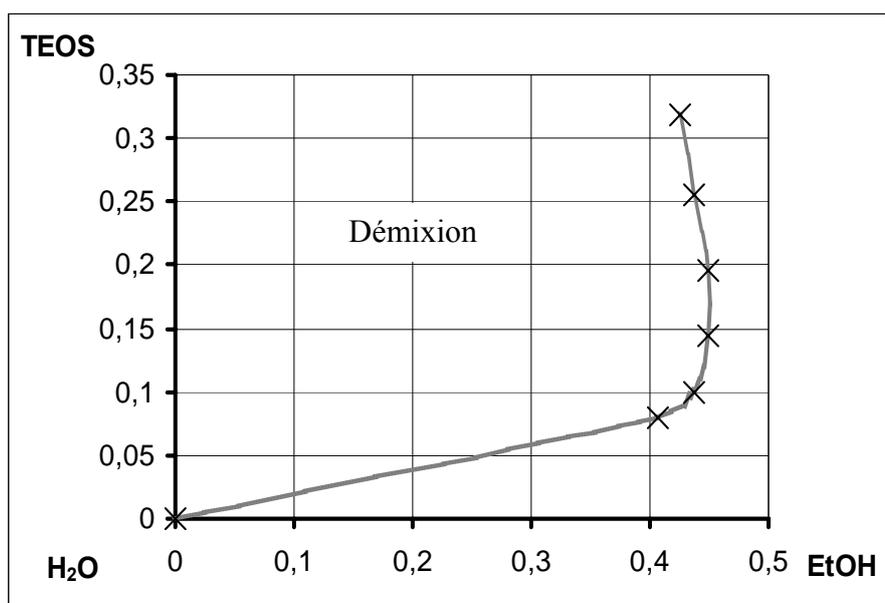


Figure 3.: Diagramme ternaire partiel partiel Eau-Ethanol-TEOS à 18°C (exprimé en fractions massiques)

Au cours de chaque préparation, un solvant à 42%*m* eau et 58%*m* EtOH, se situant en dehors de la zone de démixion du TEOS, a été employé. 10 ml d'acide nitrique par litre de solvant employé sont ajoutés. Les quantités de TEOS et de nitrate de cobalt du *sol* sont ajustées de façon à avoir une composition permettant l'obtention d'un catalyseur Co/SiO₂ à la composition désirée. L'étude s'est limitée à l'utilisation de *sols* permettant d'obtenir une charge à 20% en masse de cobalt sur silice.

Les sols sont préparés en dissolvant d'abord le nitrate de cobalt dans le solvant binaire, puis en y incorporant le TEOS. Enfin, l'acide nitrique est ajouté en dernier. Toutes ces additions sont effectuées à température ambiante et goutte à goutte sous agitation magnétique constante pour le TEOS et l'acide nitrique. Ce mélange est ensuite conservé en récipient clos sous agitation magnétique à la température de la pièce pendant une heure pour maturation. Ce n'est qu'ensuite qu'il est utilisé pour les pulvérisations.

2.2. Etude exploratoire qualitative des paramètres d'aérosol

Les paramètres de réglage de l'aérosol influent directement sur la qualité des solides obtenus par pulvérisation. Par exemple, lors de la pulvérisation en colonne chauffée, des phénomènes de nucléation et germination peuvent intervenir au cours du transport des gouttelettes vers la cible : l'observation de ce phénomène est fonction des débits de gaz

vecteur et de sol retenus. Cet exemple illustre la nécessité d'une première étude paramétrique afin de sélectionner les meilleurs réglages de pulvérisation.

Les positionnement et débits concernent directement la génération et la morphologie de l'aérosol au niveau de l'impact sur la cible. D'autres paramètres, comme la température de la cible se rapportent surtout au *sol* et à sa chimie [1,24].

Parmi tous ces points de réglages possibles, certains sont fixés, soit parce que le système de pulvérisation ne permet pas une latitude de réglage permettant un criblage pertinent, soit parce que leur variation n'a que peu de raison d'être au regard des objectifs premiers de ce travail.

2.2.1. Paramètres fixés

Outre la composition du sol, choisie en fonction de la teneur en cobalt du catalyseur désirée, d'autres paramètres ont été gardé constants :

- La distance entre la buse et la cible a été fixée à 67 cm.
- La température de la cible est réglée à 145°C, soit en dessous de la température d'ébullition du TEOS (154,7°C) mais au dessus de celles du solvant binaire (inférieure à 100°C).

La gélification des précurseurs sera ainsi préférentiellement provoquée au niveau de la cible grâce à une évaporation brutale à l'impact, éventuellement précédée par une modification de composition des gouttelettes permise par le déplacement des équilibres liquide-vapeur au cours du transport du *sol*. Quant au nitrate de cobalt il se trouve dans un état anhydre et non décomposé aux conditions de vaporisation imposées (figure 4.) [25].

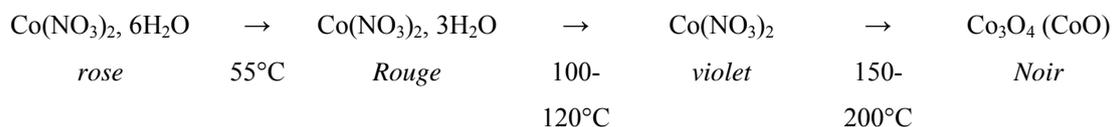


Figure 4.: Décomposition du nitrate de cobalt sous air [25]

Restent alors seuls à considérer les débits de gaz vecteur (air comprimé) et de solution. Leurs influences sur la vitesse de dépôt et la qualité du solide sont déterminées de façon à définir une fenêtre opératoire permettant un dépôt rapide de couches mécaniquement stables.

2.2.2. Influence du débit de gaz vecteur

A débit de liquide constant ($Q_l=15$ ml/min), le débit de gaz est modifié sur une plage s'étendant de 200 à 600 l/h. L'épaisseur du dépôt ainsi que son aspect sont considérés.

L'épaisseur est mesurée après dépôt à l'aide d'une sonde à courant de Foucault étalonnée. La qualité mécanique du revêtement frais est jugée subjectivement à l'oeil dans un premier temps (présence de fissure, soufflage du revêtement) puis par différence de masse avant et après exposition à un débit d'air tangentiel. Bien qu'approximative cette dernière méthode reste un bon moyen de déterminer la capacité du revêtement à résister à une contrainte physique bien supérieure à celle rencontrée en SFT.

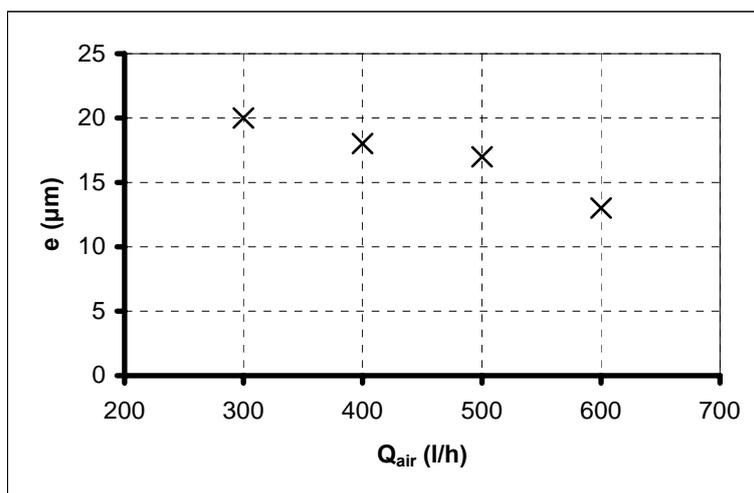


Figure 5.: Variation de l'épaisseur du revêtement en fonction du débit de vecteur
 $Q_{liq}=15$ ml/min pendant 8 minutes

L'influence sur la qualité de l'aérosol est flagrante surtout lors du passage d'une zone limite entre 200 à 400 l/h : en deçà de 300 l/h, aucun aérosol n'est formé ; la solution tombe en grosse pluie. Les gouttes sont ébouillantées au contact de la cible et ne donnent dès lors que des revêtements effondrés et présentant une adhésion très médiocre voire nulle.

Avec l'augmentation du débit de vecteur, le brouillard se fait de plus en plus fin. A partir de 500 l/h, la vitesse de dépôt commence à se trouver affectée : les gouttes les plus fines sont aspirées par la ventilation de la tour et n'atteignent pas la cible (figure 5.). Néanmoins, les revêtements obtenus après 8 minutes d'exposition présentent une finesse de grain (homogénéité) améliorée par rapport à ceux obtenus à des débits plus faibles. Toutefois, la

quantité de sol nécessaire à l'obtention d'un revêtement de même épaisseur est multipliée par deux entre un débit de vecteur de 400 et 600 l/h, la différence s'expliquant par la perte des constituants le plus fins du brouillard généré.

2.2.3. Influence du débit de sol

A débit de gaz constant ($Q_{\text{air}}=400\text{l/h}$ et 600l/h), le débit de sol est modifié sur une plage s'étendant de 5 à 25 ml/min. Les épaisseurs de dépôt et la qualité des revêtements sont étudiées.

L'influence sur la morphologie de l'aérosol est plus difficile à évaluer que lors des expériences précédentes. Néanmoins l'impact sur la qualité du film est bien visible. La vitesse de croissance est linéairement reliée au débit de solution sur la gamme considérée : plus celui-ci est grand, plus le dépôt est rapide (figure 6.).

Une grande fréquence d'impact du sol sur l'échantillon (favorisée par un débit de sol élevé) est nuisible à une bonne qualité de revêtement : si la croissance du film est plus rapide à fort débit qu'à faible, une valeur trop importante de ce paramètre favorise la re-solvation des couches déjà déposées. Ceci se traduit notamment par un phénomène de craquelure du revêtement remettant en question sa tenue dès 25 ml/min de sol.

Même en augmentant le débit de vecteur (600 l/h), pourtant garant d'une bonne atomisation, un débit excessif de sol ne prémuni pas d'une augmentation du nombre de gouttelettes coalesçant en surface de la cible. Dans les cas extrêmes rencontrés, le film liquide à la surface de la cible n'est plus évacué suffisamment vite par évaporation et un phénomène d'effondrement de la couche solide formée identique à celui observé à faible débit de vecteur apparaît.

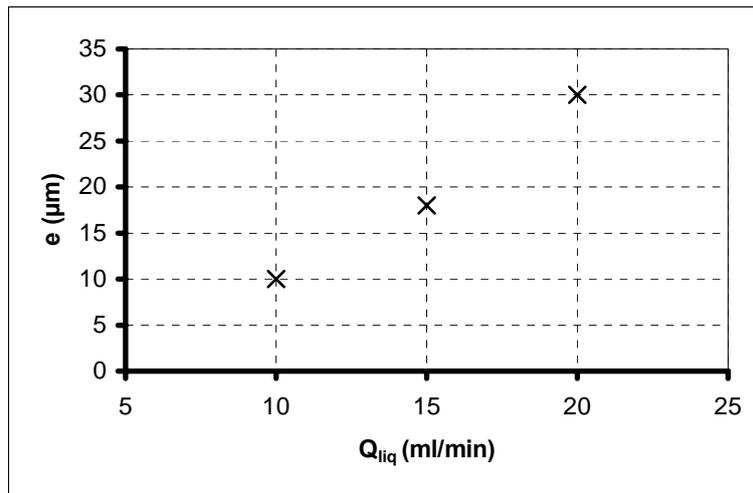


Figure 6.: Variation de l'épaisseur du revêtement en fonction du débit de liquide
 $Q_{air}=400\text{l/h}$ pendant 8 minutes

En conséquence la fenêtre opératoire permettant de déposer rapidement un film solide présentant a priori de bonnes qualités mécaniques se situe aux alentours de $Q_{air}=400\text{ l/h}$ pour $Q_l=15\text{ ml/min}$. Autour de ce point de fonctionnement, il est possible d'obtenir par compromis un dépôt à $2\ \mu\text{m/min}$ environ ne présentant pas de défaut de structure majeur.

III. Application au greffage de Co/SiO_2 sur inox modifié par PACVD

Des tests préliminaires de dépôt ont été effectués sur des éprouvettes d'inox 316L non traitées. Ils montrent qu'une adhésion partielle est possible sous réserve de faibles épaisseurs de dépôt ($<10\ \mu\text{m}$) et à la condition que la surface du substrat ait été sablée préalablement au dépôt. Au-delà, la couche présente des craquelures et fini par se briser sous forme de plaquettes et de feuillets n'adhérant pas au substrat.

L'application du protocole de spray d'un *sol-gel* sur une éprouvette prétraitée de façon à présenter à sa surface des espèces de type SiO_x devrait ici favoriser un greffage par réaction entre le *sol-gel* et la surface modifiée du substrat.

3.1. Influence du prétraitement et des paramètres de pulvérisation sur la tenue

Sur un lot d'éprouvettes d'inox prétraitées par PACVD et traitement thermique, une pulvérisation a été effectuée selon les paramètres fixes sélectionnés à partir des résultats

précédents. Les éprouvettes ont été exposées pour des durées variables et les propriétés texturales et morphologiques ont été examinées.

Il apparaît que l'adhésion est garantie jusqu'à une épaisseur maximale d'une centaine de microns, obtenue en une seule pulvérisation d'environ une heure. Cependant ces dépôts réalisés sur éprouvettes prétraitées comme présenté au chapitre II. peuvent présenter des hétérogénéités locales sous la forme de défauts d'adhésion pouvant apparaître dès le début des pulvérisations.

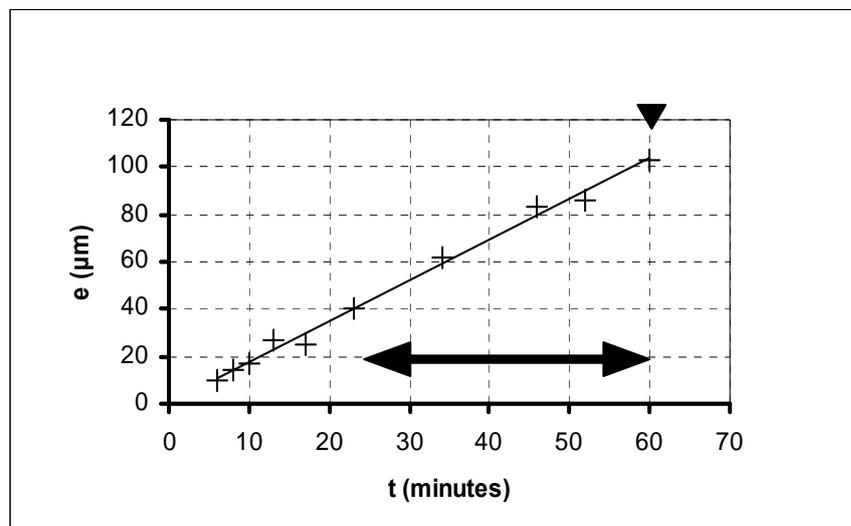


Figure 7.: Variation de l'épaisseur du revêtement en fonction de la durée de pulvérisation

$Q_{\text{air}}=400$ l/h, $Q_{\text{liq}}=15$ ml/min, éprouvette rincée HNO_3

↔ : apparition de défauts ponctuels en nombre croissant

▼ : perte d'adhésion

Ces défauts disparaissent dès lors que l'éprouvette est soumise à un rinçage à l'acide nitrique préalablement à l'application du spray. L'effet bénéfique de ce lavage est attribué ici à une hydroxylation de la surface du film SiO_x obtenu à l'issue du prétraitement des éprouvettes. La présence de groupement silanol en surface permettrait alors des réactions de condensations entre les groupements -OH du substrat et ceux présents dans le gel [1,28-29].

Cependant à forte épaisseur (> 40 µm) sous déposition continue, d'autres hétérogénéités locales apparaissent. Ces irrégularités tendent à se multiplier avec la durée de l'exposition au spray et deviennent très significatives à partir de 80 µm (figure 7.). Cet effet est d'autant plus marqué que l'épaisseur est grande, c'est à dire qu'il est maximal pour des éprouvettes ayant été exposées longtemps au spray liquide. Il est raisonnable de supposer qu'à

ces niveaux d'épaisseurs, les couches d'oxydes sont plus résistantes au transfert thermique de la cible vers la surface. Le substrat, continuellement aspergé et devenant moins conducteur, doit donc présenter une température de surface diminuant au cours du temps. Ces conditions peuvent alors devenir défavorables au déplacement des équilibres de vaporisation et donc au contrôle du dépôt.

Le recours à une stratégie de dépôt séquentielle devrait permettre de s'affranchir de ces problèmes. En effet pour des épaisseurs inférieures à 40 μm déposées en une seule fois, aucune défaillance n'est observée. Des couches successives de moins de 40 μm stabilisées par traitement thermique devraient donc permettre de déposer les épaisseurs désirées.

3.2. Cycle de déposition

Le recours à une stratégie séquentielle de dépôt peut apparaître comme étant une solution permettant de corriger ces défauts d'homogénéité.

Des dépôts de courte durée ont été effectués, l'éprouvette subissant une précalcination destinée à stabiliser le solide entre chaque exposition au spray. Cette opération intermédiaire de traitement thermique permet d'oxyder entièrement les précurseurs catalytiques sous la forme recherchée : SiO_2 et un état oxydé du cobalt.

La durée de déposition retenue (8 minutes) doit permettre d'obtenir un revêtement d'une dizaine de microns. La précalcination intermédiaire est menée à 300°C sous air pendant 30 minutes. A cette température, le cobalt se trouve sous une forme Co_3O_4 (figure 4.) et la structure du gel est entièrement convertie en silice. De plus, tout solvant éventuellement piégé dans la structure est évacué.

Chaque cycle peut alors être répété le nombre de fois nécessaire à l'obtention des épaisseurs de catalyseur désirées (figure 8.).

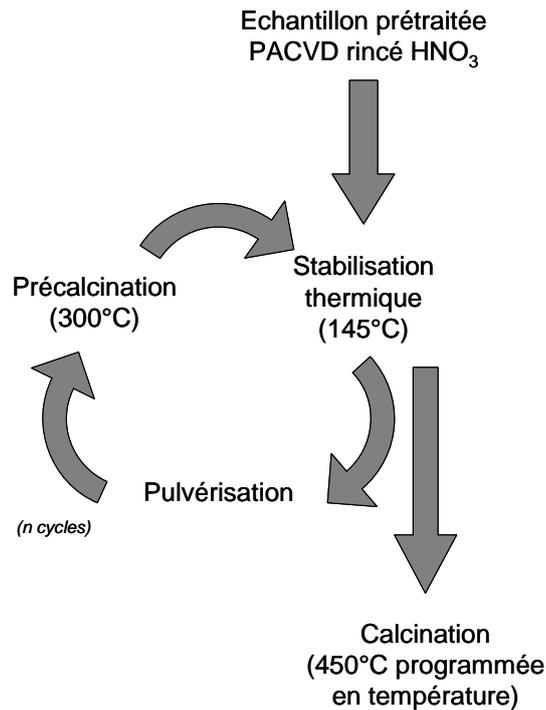


Figure 8.: Mode opératoire cyclique de dépôt de catalyseur sur plaque inox prétraitée

L'adoption d'une telle procédure a permis de réaliser des dépôts d'épaisseurs variables exempts des hétérogénéités présentes lors d'une opération de revêtement continue. Des épaisseurs s'échelonnant de 5 à 110 μm ont ainsi été réalisées pour caractérisation sur des substrats 316L prétraités de 40x20 mm et 100x100 mm.

A ce stade, certains dépôts sur grande cible ont été grattés afin de récupérer le matériau catalytique sous forme de poudre utilisée lors des opérations de caractérisation et de test catalytique comparatif dans un réacteur tubulaire à lit fixe.

3.3. Calcination

Les poudres récupérées ainsi que les plaques greffées de catalyseur ont été calcinées selon une procédure standard similaire à celle utilisée pour des catalyseurs plus classiques.

L'opération est menée sous air avec une programmation de température de four :

- De l'ambiante à 180°C à 5°C/minute
- Pallier de 30 minutes à 180°C
- De 180°C à 450°C à 5°C/minute
- Pallier de 240 minutes.

- Retour à l'ambiante sur 12 heures.

Cette procédure s'inspire de celle utilisée par Balloy [26] et Léonard [25] pour la calcination de catalyseurs Co/Al₂O₃. La température utilisée est destinée à oxyder les composés du cobalt sous une forme Co₃O₄ essentiellement. Mais elle permet également dans le cas présent de densifier la structure silicate et de garantir la tenue mécanique du revêtement dès 60 à 80°C [27]. La qualité de l'adhésion sur plaque a ensuite été estimée à l'aide d'un test s'inspirant de la méthode ASTM-D3359-02 décrite en annexes. Elle correspondrait à une classe A5 ou A4, soit une bonne tenue du revêtement. Cependant, le dépôt séquentiel revenant à effectuer un revêtement multicouche, cette méthode d'évaluation n'est pas des plus adaptées, les couches superficielles pouvant par exemple être localement retirée sans qu'il ne soit possible de présumer de la profondeur de l'intrusion.

Les tests effectués précédemment par contrôle optique et différence de masse après exposition à un débit d'air tangentiel donnent des résultats satisfaisants ne permettant pas de douter de la tenue du catalyseur pour des conditions raisonnables d'utilisation.

3.4. Caractéristiques des catalyseurs frais

Suite à leur calcination, les films et poudres obtenus ont été caractérisés par analyse BET, microscopie électronique à balayage couplée EDX et diffraction des rayons X.

3.4.1. Diffraction des rayons X

Si les catalyseurs Co/SiO₂ formés par co-gélation ne présentent généralement pas de structures de type silicate de cobalt de nature à limiter la réactivité en SFT, le changement du mode de séchage nécessite que ce point soit vérifié.

Les échantillons à 20%_m Co/SiO₂ sont caractérisés sous diffraction des rayons X sur une gamme de 2θ allant de 50 à 80°. Dans cette zone, il est possible de retrouver les raies caractéristiques des différentes formes oxydées du cobalt (CoO, Co₃O₄), de l'espèce métallique (Co) ainsi que du silicate de cobalt (Co₂SiO₄) dont la réponse spectrale est la plus proche de celle de Co₃O₄ [9].

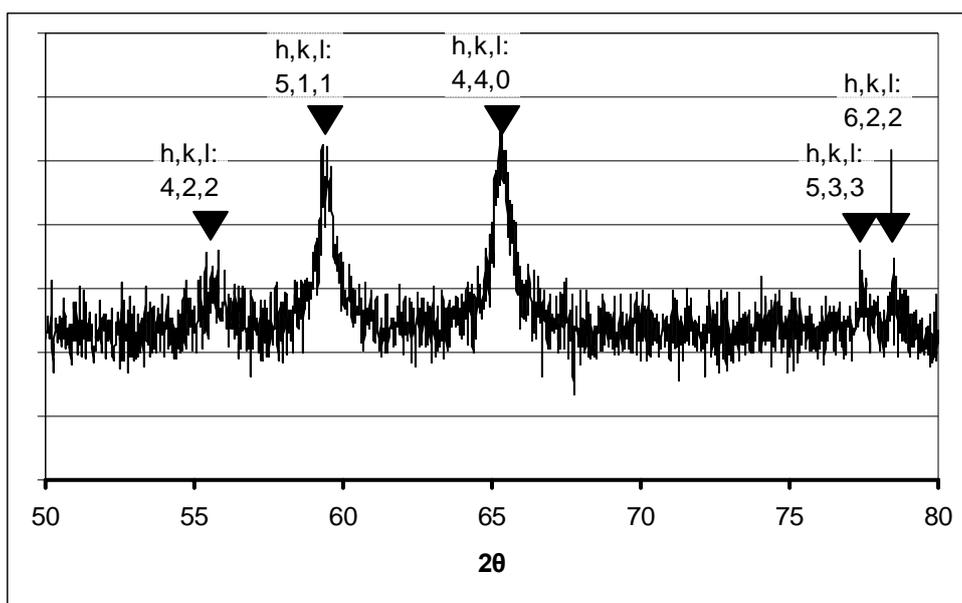


Figure 9.: Spectre DRX d'un catalyseur frais 20%Co/SiO₂ et identification des plans réticulaires de Co₂O₃ (fichier JCPDS 43-1003)

Les diffractogrammes sur catalyseurs 20% Co/SiO₂ calcinés donnent tous la même réponse que celle observée sur la figure 9.. Comparés aux fichiers de référence du *Joint Commitee for Powder Diffraction Standard* (JCPDS), ils permettent d'identifier une probable phase Co₃O₄ (fichier JCPDS 43-1003). Bien que présentant une réponse spectrale assez proche de celle de Co₃O₄ sur les deux raies de plus forte intensité, l'espèce Co₂SiO₄ (fichier JCPDS 29-508) ne peut pas être corrélée à la structure analysée sur les autres raies associées. Il est donc raisonnable de conclure que la phase cristallisée présente est Co₃O₄.

3.4.2. Analyse texturale BET

La mesure de surface spécifique apporte une information relative à la texture du catalyseur. Cette dernière peut avoir une certaine influence sur les performances catalytiques des systèmes étudiés en particulier aux basses pressions. Ces analyses ont été effectuées sur des poudres de catalyseur récupérées sur les plaques après calcination ainsi que sur une poudre stabilisée mais calcinée après avoir été récupérée.

Les premières mesures couvrant une gamme destinée à caractériser la zone mésoporeuse (20 à 500 Å) du catalyseur donnent des résultats assez peu concluants (constante C fortement négative). La distribution différentielle des volumes poreux en fonction des

diamètres de pores indique en outre une très forte participation microporeuse non prise en compte dans le mode d'analyse initialement utilisé ($< 20 \text{ \AA}$) (figure 10.).

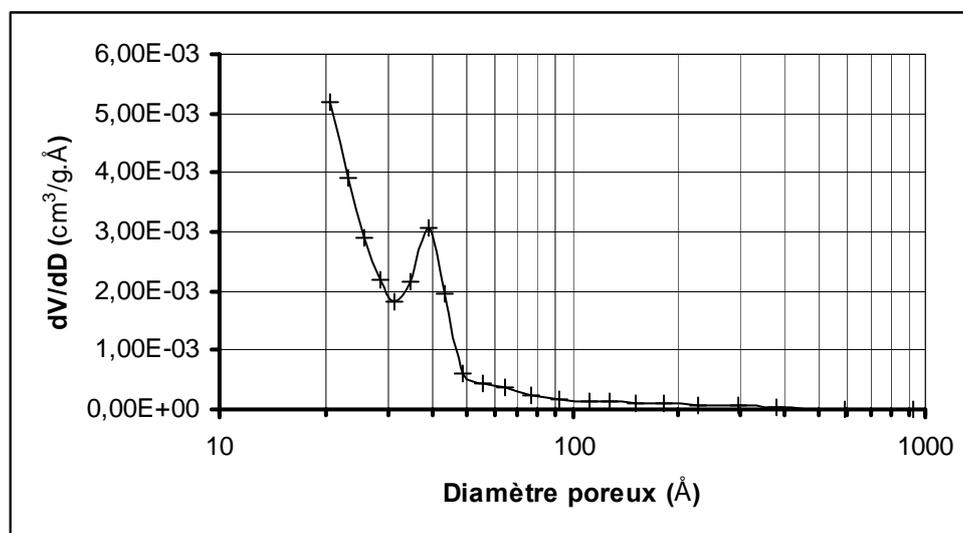


Figure 10.: Distribution différentielle du volume poreux en fonction du diamètre de pore pour un catalyseur frais 20% Co/SiO₂ (estimation selon la méthode BJH)

L'extension de la gamme de variation de pression de N₂ vers les basses pressions permet de corriger la valeur de C. L'adoption de méthodes de calculs adaptées à l'évaluation des diamètres poreux moyens pour les mésopores (BJH) et les micropores (Dubinin) permet de mettre en avant une distribution complexe des diamètres poreux.

Ainsi, environ 50% du volume poreux est constitué de micropores. Quant à la stabilité des volumes poreux et des surfaces BET obtenues pour les trois lots de catalyseur, elle tend à témoigner de la haute reproductibilité du procédé de synthèse/greffage par sol-gel assisté par aérosol. Par ailleurs, le fait que le catalyseur soit greffé ou non ne semble pas influencer la texture des catalyseurs obtenus après calcination finale (tableau 1.).

Tableau 1.: Principales données d'analyse texturale d'un catalyseur 20%*m* Co/SiO₂ frais par adsorption d'azote selon les méthodes BJH et Dubinin

(★ correspond à la mesure effectuée sur une poudre calcinée après avoir été récupérée du substrat)

S _{BET} (m ² /g)	C	V _{poreux} (cm ³ /g)	V _{μporeux} (cm ³ /g)	Diamètre poreux moyen (BJH) (Å)	Diamètre poreux moyen (Dubinin) (Å)
★266	342	0,17	0,09	39,4	13,9
268	348	0,17	0,09	38,1	13,6
275	267	0,18	0,09	40,4	13,6

Il semble intéressant de souligner qu'il est possible d'obtenir des catalyseurs microporeux même dans des conditions de très forte hydratation. Ro *et al.* [30], attribuent en effet la microporosité à un plus faible degré d'hydrolyse et de condensation du précurseur de silice, favorisé par les faibles concentration en eau. C'est donc la variation de la teneur en solvant contrôlée par les paramètres physiques du séchage par la technique de spray que seraient dû ces textures obtenues. Cette influence de la teneur en eau (locale et/ou globale) est d'ailleurs un phénomène connu pour différents systèmes à bas d'alkoxides métalliques [1,31-34].

3.4.3. Microscopie électronique et analyse EDX

Il apparaît que les revêtements présentent une texture complexe influencée par la méthode de greffage retenue. L'observation par microscopie électronique à balayage permet d'apporter un complément d'informations. Couplée à une sonde d'analyse EDX elle permet de connaître la composition élémentaire de surface des objets observés.

Les vues de dessus et en coupe transversales de catalyseurs 20%*m* Co/SiO₂ (épaisseur de 70 μm) déposés sur des feuillets d'inox (250 μm) prétraités (5 μm SiO_x) effectuées à différents grossissements sont reportées aux figures 11. et 12..

Observé orthogonalement à sa surface (figure 11.), le catalyseur présente une structure couvrant complètement le substrat, bien qu'il présente une surface granuleuse. L'observation à plus fort grossissement de la surface laisse apparaître deux particularités :

- Les grains semblent être des particules sphériques incluses dans la masse solide du catalyseur. Certains grains apparaissent comme étant probablement des amas constitués de plusieurs de ces sphères.
- Des fissures pouvant présenter des largeurs allant jusqu'à $2,5\ \mu\text{m}$ parcourent la surface du catalyseur et contribuent à créer des structures en pavage : néanmoins il apparaît que les interstices laissés libres débouchent sur les couches solides sous-jacentes issues des pulvérisations précédentes.

L'analyse EDX de la surface révèle la présence de Co, Si et O ; le rapport atomique Co/Si est de 0,2031 pour 0,2479 théorique déterminé pour la composition souhaitée. La surface du catalyseur frais semble donc présenter un déficit en cobalt.

Les plaques ont été ensuite enrobées dans une résine devant permettre de les fixer afin de procéder à une micrographie transversale (figure 12.).

Il est ainsi possible d'observer la structure composite des revêtements de catalyseur sur inox prétraité. Le substrat métallique, la couche de SiO_x formée par PACVD et traitement thermique ainsi que la phase catalytique sont ainsi observables.

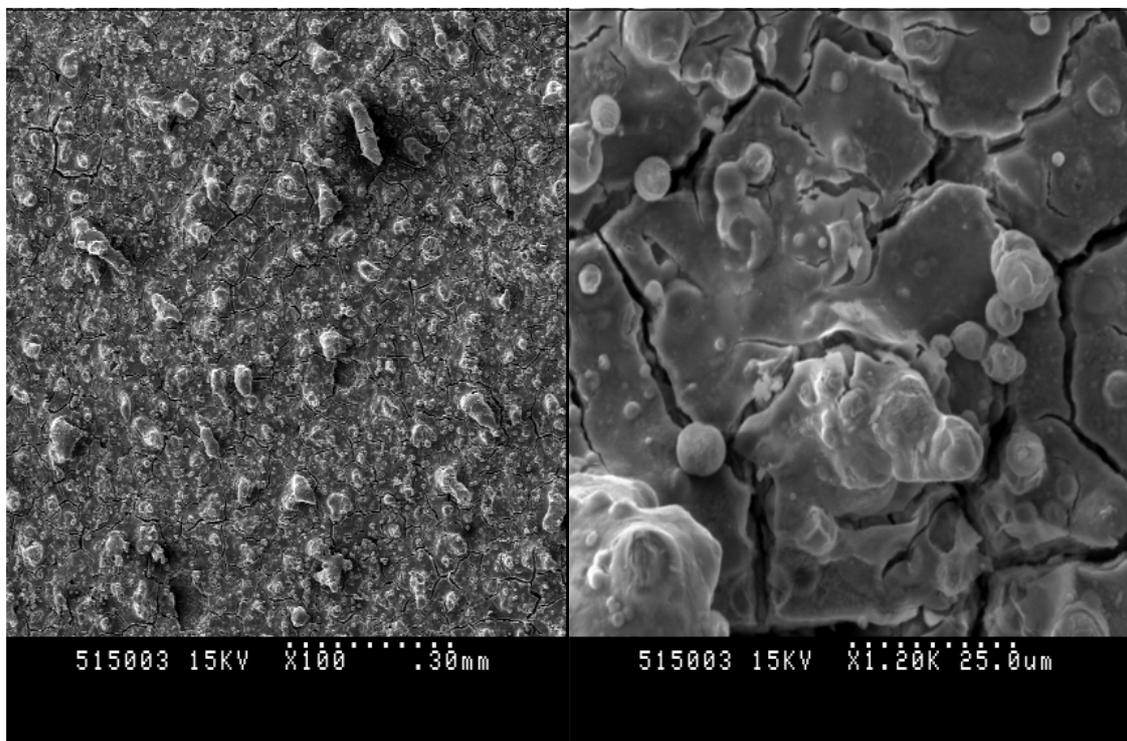


Figure 11.: Micrographies MEB de revêtements 20% m Co/SiO_2
vues de dessus, grossissements de 100 et 1200 (de g. à d.)

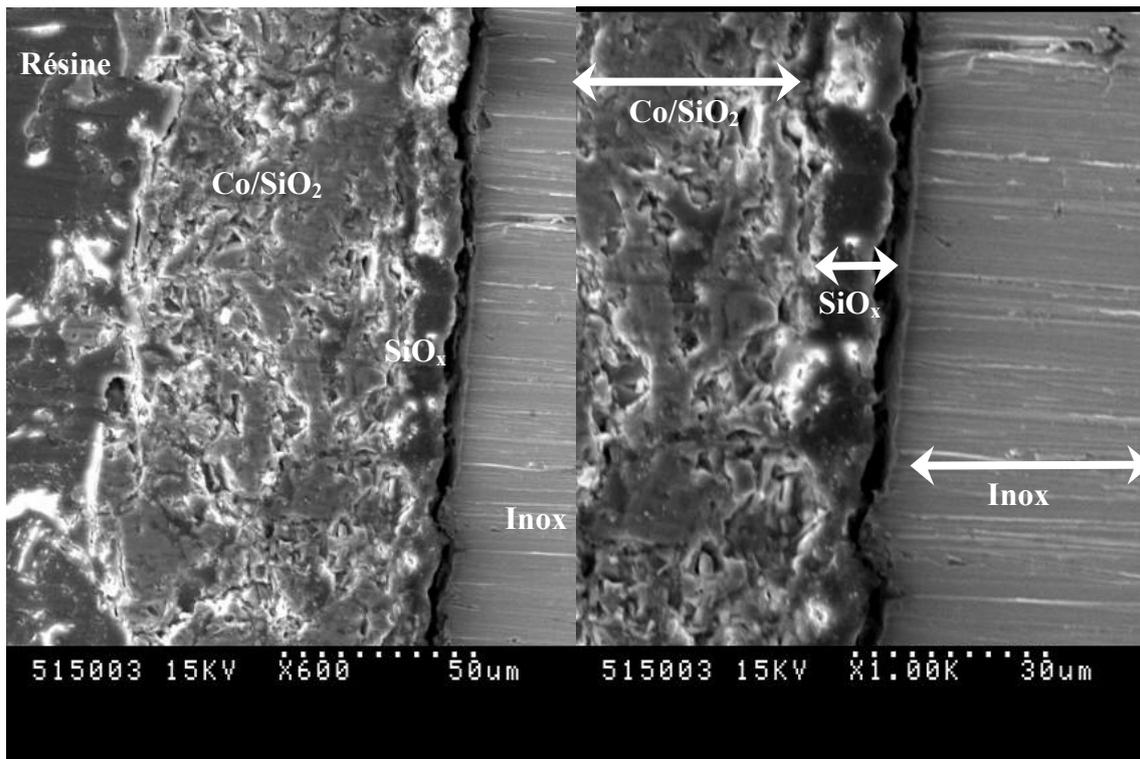


Figure 12.: Micrographies MEB de revêtements 20% m Co/SiO₂ vues en transversales, grossissements de 600 et 1000 (de g. à d.)

La première couche rencontrée après le substrat est *a priori* sans défaut (trou, feuilletage...). Il s'agit de la couche de SiO_x obtenue lors des étapes de prétraitement. Si cette couche de SiO_x semble être décollée du substrat pour certains échantillons, ceci est liée aux conditions de pression rencontrées lors de la mise en matrice du substrat métallique fin (250 μ m) utilisé. Les différentes réponses des couches au stress mécanique intense rencontré peuvent alors provoquer ce décollement qui est cependant non significatif vis-à-vis des conditions normales d'utilisation de ces matériaux.

La couche suivante consiste en Co/SiO₂. Elle apparaît comme assez hétérogène, présentant une forte texturation. Certaines cavités observables peuvent présenter des largeurs de l'ordre de 2 μ m, qui les classent comme appartenant au domaine macroporeux (de 500 à 75000 Å). D'autre part, des irrégularités présentant une direction préférentielle parallèle à la surface du substrat semblent apparaître. Ceci tendrait à souligner une influence assez marquée du mode de greffage séquentiel retenu, se traduisant par une structure interne du catalyseur lamellaire, compatible avec la présence de fissures non pénétrantes en surface. Toutefois cette

structure ne semble pas être rencontrée sur toute la longueur du catalyseur qui présente essentiellement des zones denses et non macroporeuses.

L'analyse moyenne par EDX sur une large fenêtre d'échantillonnage donne un rapport Co/Si moyen de 0,2555, à comparer à 0,2479 pour la composition théorique de 20%_m Co/SiO₂ recherchée. Pour cette analyse, la fenêtre a été soigneusement sélectionnée de façon à exclure la couche de préaccroche de type SiO_x qui pourrait fausser la teneur en silicium.

Toutefois, il apparaît que la composition n'est pas homogène. Certaines zones peuvent présenter ponctuellement des concentrations très élevées en cobalt se traduisant par des rapports Co/Si pouvant atteindre 1,0235. En contrepartie, il existe des zones riches en silice mais dont les rapports de concentrations atomiques ne descendent pas en dessous de ceux obtenus précédemment pour la surface du catalyseur (soit 0,2031).

Le revêtement récupéré par grattage se présente comme une poudre de granulométrie quelconque. L'observation des fragments à plus fort grossissement montre que les amas de catalyseur frais sont constitués en majeure partie de structures sphériques agglomérées, conformément aux structures classiquement obtenues par atomisation [13]. Celles-ci semblent présenter divers diamètres. Leur assemblage paraît être le résultat d'une coalescence partielle (figure 13.).

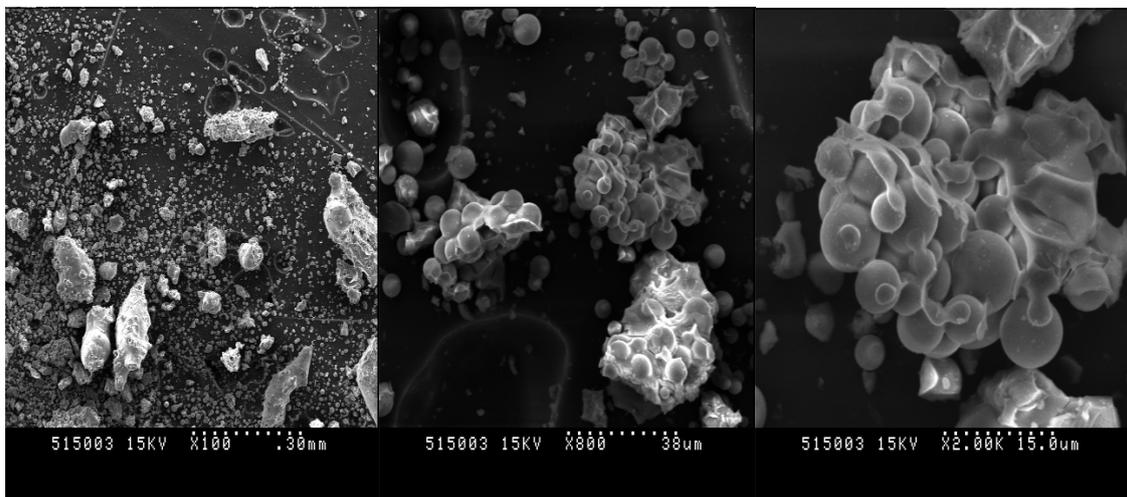


Figure 13.: Micrographies MEB de poudres 20%_m Co/SiO₂ obtenues par grattage de revêtements grossissements de 100, 800 et 2000 (de g. à d.)

Comme dans le cas du revêtement, les concentrations atomiques de surfaces ne sont pas directement égales à celles attendues. Les sphères présentent en règle générale une teneur en cobalt du même ordre de grandeur que celle observée précédemment pour le revêtement.

Au niveau des zones brisées ou des parties non sphériques découlant de la coalescence des structures sphériques, les rapports atomiques Co/Si varient sur une gamme très large.

Cette distribution des concentrations atomiques ainsi que la morphologie fine particulière du système résultent d'une influence du mode de séchage. La forme caractéristique des sous-structures est comparable à celle obtenue pour les systèmes d'atomisation classiques. D'autre part, la différence de concentration entre la surface des grains et le cœur du matériau peut être liée aux différentes cinétiques de condensation dans le gel précurseur de la silice et de déshydratation du nitrate de cobalt influencés par le mode de transport et de séchage du *sol-gel*. Bien que peu courant, ce phénomène a cependant déjà été observé, par exemple pour des catalyseurs 12%Co-12%Fe-Al₂O₃ obtenus par méthode *sol-gel* à partir de nitrates de fer et cobalt et d'aluminium tri-*sec*-butoxyde [35]. Dans ce cas, les compositions atomiques de surface en fer et cobalt atteignaient 2,5 et 3,7% pour les 12% recherchés.

IV. Synthèse du protocole de greffage de catalyseur par voie sol-gel assistée par aérosol

Une méthode de greffage de catalyseur Co/SiO₂ sur plaques d'inox modifié a été mise au point. Il apparaît en premier lieu que la modification de la surface de l'inox par greffage d'un film à base d'oxyde de silicium selon la méthode présentée au chapitre II. soit un pré-requis indispensable à l'obtention de films épais.

L'adhésion des films semble être essentiellement influencée par les paramètres définissant le procédé de pulvérisation du sol. En particulier il s'agit d'opérer dans une fenêtre expérimentale autorisant un dépôt homogène. Elle est délimitée par deux domaines d'opération : respectivement en sous régime de pulvérisation et en régime de forte atomisation (figure 14.).

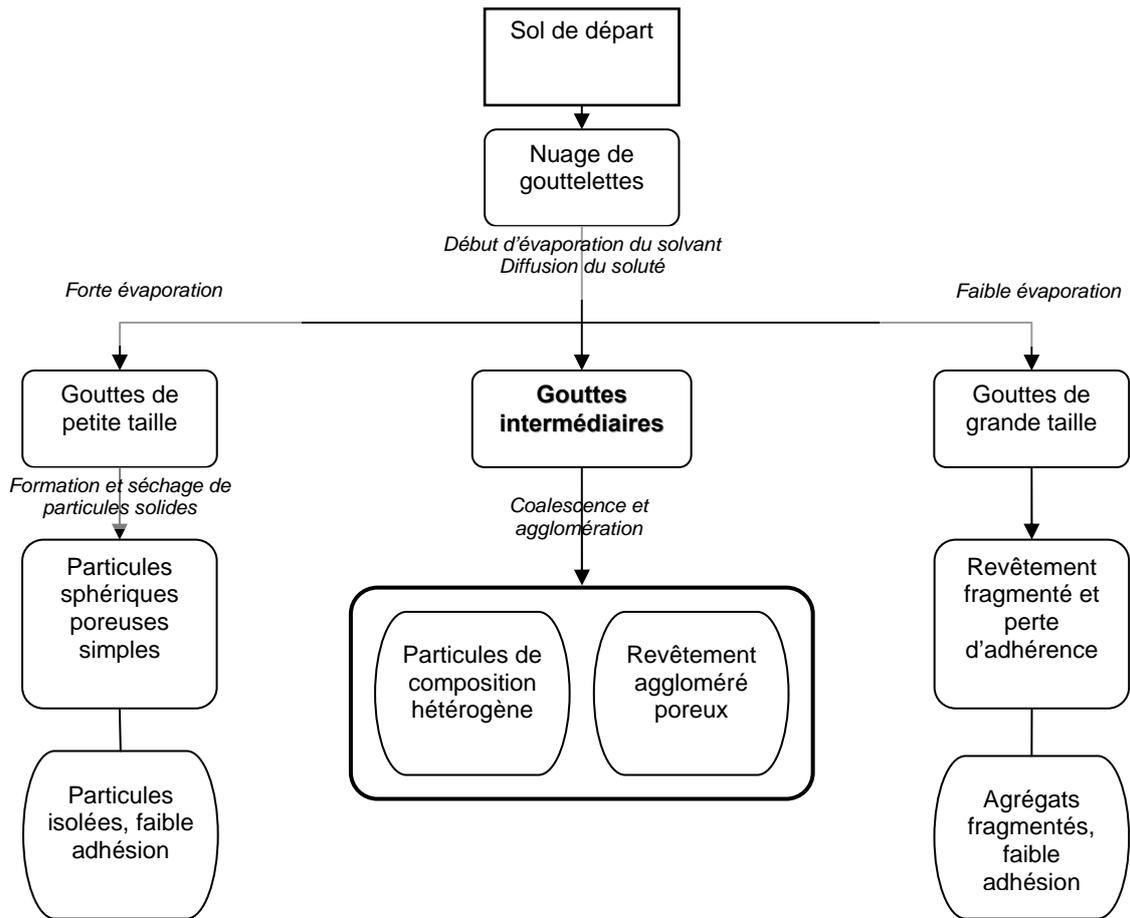


Figure 14.: Phénomènes gouvernant la formation des revêtements catalytiques par aérosol d'un sol sur cible

En sous régime, la morphologie du nuage de gouttelettes formées est telle que seules de grosses gouttes sont formées. Celles-ci, bien que participant à la formation de solide, ont un effet pervers : leur volume de solvant, plus lentement évaporé, réhydrate partiellement les couches déjà déposées. Les solvants temporairement piégés provoquent alors une série de défauts qui contrarient la tenue du film.

En régime de forte atomisation, les gouttelettes formées présentent un très faible volume. Elles sont alors bien plus sensibles à l'évaporation qui peut se produire au cours de leur transport vers la cible. Le déplacement des équilibres liquide-vapeur lié à l'évaporation de solvant favorisant une réaction de condensation-terminaison rapide au sein du sol induit la transformation des gouttes en structures de type gel à solide selon leur temps de parcours vers la cible. Dès lors, le contact de la cible concerne essentiellement des espèces ayant terminé leur chimie et moins propice à réagir avec le substrat. Dans ces conditions, la tenue et l'adhésion ne sont plus garanties.

Entre ces deux régimes extrêmes il existe une zone opératoire où la distribution de tailles de gouttes est plus large. Dès lors il existe différentes populations réagissant avec

différentes sensibilités au transport : les plus petites gouttes peuvent suivre le même type de modification que dans le régime de forte atomisation alors que les plus grosses présentent un taux de solvation encore suffisamment important pour garantir une réactivité suffisante permettant de lier les particules formées en amont entre elles et avec le substrat. Cette description schématique ne permet malheureusement qu'une approche qualitative approximative, la relation entre les paramètres du procédé et les propriétés des solides obtenus étant particulièrement difficile à établir [1,11-12,24].

Afin d'optimiser l'adhésion et la réaction entre l'espèce pulvérisée et la surface du substrat dès le début du processus de dépôt, la surface de ce dernier doit être activée par lavage acide de façon à présenter une densité de sites silanols suffisante pour assurer la réactivité entre le *sol-gel* et le substrat prétraité [1,28-29].

Les informations obtenues par les diverses caractérisations semblent confirmer ce scénario : la microscopie optique montre la formation de particules sphériques agglomérées en amas au cours du transport et/ou à la surface du substrat. La texture des couches montre l'existence de zones creuses pouvant résulter du réarrangement d'amas formés trop précocement.

L'analyse chimique surfacique indique des surfaces déficitaires en cobalt : ceci est compatible avec l'hypothèse d'une gélification précoce du TEOS qui serait alors responsable de la formation d'une zone enrichie en silicium au niveau du front d'évaporation du solvant. A la périphérie des gouttes, la teneur en eau doit très rapidement chuter favorisant des conditions propices à une condensation des réseaux du gel selon des schémas pouvant évoluer vers des structures microporeuses au moment de la calcination. L'évaporation rapide de solvant au cours du transport aurait également un autre effet : favoriser la localisation du nitrate de cobalt au cœur des particules. Des amas de nitrate de cobalt peuvent alors se retrouver piégés dans agrégats au lieu d'être dispersés au sein du réseau créant ainsi par leur éventuelle précipitation une hétérogénéité des distributions des masses métalliques.

Malgré l'optimisation des paramètres de l'aérosol, l'apparition d'hétérogénéités liées à la formation de couches épaisses en surface des éprouvettes au cours de la vaporisation a nécessité l'aménagement de la procédure de spray selon un découpage cyclique. L'utilisation de cette méthode de pulvérisation d'un sol a permis d'obtenir des catalyseurs présentant une aire spécifique ainsi qu'un profil poreux reproductibles. Toutefois certaines différences

notables apparaissent par rapport aux catalyseurs de même nature [9,20]. Ainsi, en plus de l'utilisation d'un sol de départ dont le solvant diffère de ceux suggérés dans les travaux cités, le recours à une technique de mise en forme différente induit certaines propriétés texturales nouvelles pour ces catalyseurs au cobalt supportés sur silice en particulier au niveau des types de porosités rencontrées ou des distribution des masses métalliques.

L'approche favorisée dans ce chapitre a été de nature qualitative essentiellement, en ce qui concerne les réglages de l'aérosol en particulier. L'impact exact du procédé d'atomisation sur la texture et la morphologie reste très schématique et sciemment simpliste. D'autres approfondissements concernant l'influence des différents paramètres d'atomisation et de transport/séchage seraient nécessaires pour pouvoir prétendre à une description des phénomènes mis en jeu et de leur influence sur la morphologie et la texture des revêtements réalisés. Il n'est pas possible de prédire, à la vue des informations disponibles en l'état, l'influence que vont pouvoir induire en terme de réactivité sous conditions de synthèse de Fischer-Tropsch les propriétés uniques des solides formés. Ces aspects sont donc évalués au cours du chapitre IV. sous la forme d'une étude expérimentale de la réactivité des catalyseurs synthétisés sous réaction en régime permanent.

- [1]. Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, **1990**
- [2]. Heine M.C., Pratsinis S.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 6222
- [3]. Liu D., van den Bussche N., Winstead D.R., *Patent WO 02/34391*, **2002**
- [4]. Meille V., Pallier S., Santa Cruz Bustamante G.V., Roumanie M., Reymond J.-P., *Appl. Catal A: General*, **2005**, *286*, 232
- [5]. Haas-Santo K., Fichtner M., Schubert K., *Appl. Catal. A: General*, **2001**, *220*, 79
- [6]. Valentini M., Groppi G., Cristiani C., Levi M., Tronconi E., Fozzatti P., *Catal. Today*, **2001**, *69*, 307
- [7]. Giornelli T., Th., Univ. Tech. Compiègne, **2004**
- [8]. Castel B., *Techniques de l'ingénieur*, **1996**, J3382
- [9]. Ernst B., Th., Univ. L. Pasteur, **1997**
- [10]. Boiko A.A., Poddenezhny E.N., Boiko V.A., Sudnik L.V., *XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids*, **2000**, Budapest
- [11]. Wu Y., Choy K.-L., *Surf. Coat. Tech.*, **2004**, *180-181*, 436
- [12]. Langlet M., Vautey C., Mazas N., *Thin Sol. Films*, **1997**, *299*, 25
- [13]. Martin S.T., Yu J., Han J.-H., Verdier M., Li J., Buseck P.R., *J. Aerosol Sci.*, **2000**, *11*, 1283
- [14]. Backman U., Tapper U., Jokiniemi J.K., *Syn. Mat.*, **2004**, *142*, 169
- [15]. Hampse J.E., Arsenault S., Hu Q., Lu Y., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2475
- [16]. Li D., Haneda H., Hishita S., Oashi N., Labhsetwar N.K., *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, 69
- [17]. Strobel R., Krumeich F., Stark W.J., Pratsinis S.E., Baiker A., *J. Catal.*, **2004**, *22*, 307
- [18]. Kunert J., Drochner A., Ott J., Vogel H., Fueß H., *Appl. Catal. A: General*, **2004**, *269*, 53
- [19]. Matsuda A., Matoda T., Kogure T., Tadanaga K., Minami T., Tatsumisago M., *Chem. Mat.*, **2005**, *17*, 749
- [20]. Dunn B.C., Covington D.J., Cole P., Pugmire R.J., Meuzelaar H.L.C., Ernst R.D., Heider E.C., Eyring E.M., *Energy and Fuels*, **2004**, *18*, 1519
- [21]. Heinrichs B., Lambert S., Alié C., Pirard J.-P., Beketov G., Nehasil V., Kruse N., *Studies Surf. Sci. Catal.*, **2002**, *143*, 25
- [22]. Rosyneck M.P., Polansky C.A., *Appl. Catal.*, **1991**, *73*, 97
- [23]. Niemelä M.K., Krause A.O.I., Vaara T., Lahtinen J., *Topics in Catal.*, **1995**, *2*, 45
- [24]. Schmidt H., *J. Non-Crystalline Sol.*, **1988**, *100*, 51
- [25]. Léonard S., Th., U. Tech. Compiègne, **2001**
- [26]. Balloy D., Th., U. Sci. Tech. Lille, **1997**
- [27]. Vautey C., Burgos M., Langlet M., *Thin Sol. Films*, **1999**, *347*, 184
- [28]. Davis P.J., Brinker C.J., Smith D.M., *J. Non-Crystalline Sol.*, **1992**, *142*, 189
- [29]. Davis P.J., Brinker C.J., Smith D.M., Assink R.A., *J. Non-Crystalline Sol.*, **1992**, *142*, 197
- [30]. Ro J.C., Chung I.J., *J. Non-crystalline Sol.*, **1991**, *130*, 8
- [31]. Sefcik J., McCormick A.V., *Catal. Today*, **1997**, *35*, 205
- [32]. Bradley D.C., Mehrotra R.C., Gaur D.P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**
- [33]. Lombardi T., Klein L.C., *Adv. Ceram. Mat.*, **1988**, *3*, 167
- [34]. Brinker C.J., Smith D.M., Deshpande R., Davis P.M., Hietala S., Frye G.C., Ashley C.S., Assink R.A., *Catal. Today*, **1992**, *14*, 155

[35]. Nagieni V.S., Zhao S., Potluri A., Liang Y, Siriwardane U., Seetla N.V., Fang J., Palmer J., Kuila D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 5602

CONCLUSION :

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DEPOT DE CATALYSEUR SUR PLAQUE EN ACIER INOXYDABLE

L' utilisation conjointe de deux méthodes a permis de déposer un catalyseur de type Co/SiO₂ sur un substrat métallique de type inox. Ceci a pu être réalisé sans le recours à des conditions de frittage de particules non compatibles avec une texture présentant une forte surface développée et une forte porosité.

La technique de PACVD initialement appliquée ne permet pas à elle seule d'obtenir des supports catalytiques présentant une texture satisfaisant à un usage direct. Toutefois, la couche dense obtenue en surface du métal est a priori capable de remplir deux rôles utiles pour une évaluation catalytique des systèmes déposés à sa surface. Dans un premier temps elle agit comme barrière à la diffusion des réactifs et produits vers l'inox, limitant de ce fait les réactions secondaires pouvant fausser la lecture de futurs résultats catalytiques. Dans un deuxième temps elle permet d'obtenir, grâce à la forte densité de sites de type oxyde de silicium présents en surface, des conditions favorables à un greffage d'un catalyseur ayant des affinités avec de tels groupements.

Enfin, l'utilisation proposée de cette méthode pour générer des revêtements exploités pour créer des supports catalytiques reste à ce jour et à notre connaissance une application unique [1-2].

Dans une deuxième partie, un système d'atomisation a été employé afin de déposer, par pulvérisation d'un *sol*, un film catalytique à la surface d'inox. Il apparaît d'une part que l'étape précédente soit incontournable dans la gamme expérimentale choisie pour avoir une adhésion en surface des éprouvettes. Toutefois, cette adhésion est tributaire des conditions de vaporisation et n'est possible que dans une fenêtre opératoire restreinte. Il apparaît d'autre part que la formation du solide ne soit pas uniquement due à une réaction activée thermiquement au niveau de la cible. Toute l'étape de transport de la buse vers la cible joue un rôle primordial dans la formation des revêtements ainsi que dans leurs propriétés. Les phénomènes observés peuvent prendre une telle importance que des méthodes séquentielles

cycliques de dépôt sont parfois préférables lorsque de fortes épaisseurs de phase catalytique sont requises.

Les revêtements dérivés de la combinaison séquentielle de ces deux techniques peuvent être réalisés avec une très bonne reproductibilité à chaque étape ainsi qu'un contrôle textural optimal. Ils ont été testés dans deux réacteurs catalytiques à écoulement contrôlé sous conditions de SFT. Ces résultats sont présentés dans le chapitre IV.

- [1]. Guillou L., Supiot P., Le Courtois V., *demande de brevet d'invention N° 0507151*, **2005**, France
- [2]. Guillou L., Supiot P., Le Courtois V., *7th World Congress on Chemical Engineering*, **2005**, Glasgow

INTRODUCTION :

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI SOUS REGIME PERMANENT

La problématique de dépôt du catalyseur ayant été résolue grâce à une méthode de greffage originale, l'activité catalytique de l'espèce Co/SiO₂ greffée sur inox prétraité reste à évaluer.

Cette évaluation porte en particulier sur une quantification des conversions atteignables ainsi que des distributions de produits pour diverses conditions de synthèse en régime permanent. Ceci permet notamment de procéder à l'évaluation de la tenue en charge du catalyseur et à l'estimation des paramètres opératoires requis pour l'obtention de productivités optimales.

Les données recueillies peuvent enfin faire l'objet d'une étude cinétique visant à modéliser et à essayer de prévoir les performances catalytiques pour une fenêtre opératoire donnée.

Cette partie a donc trait à l'évaluation des performances catalytiques des revêtements sur substrat inox en réacteurs à catalyse supportée en paroi (TWR). Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une analyse à deux niveaux :

- Le premier consiste à effectuer une quantification directe des performances observées. Ceci permet par la suite de mener diverses comparaisons quantitatives ou qualitatives :
 - Etablissement de l'influence des divers paramètres expérimentaux sur les réponses en sélectivité, conversion ou stabilité. Ces aspects sont abordés dans le chapitre IV..
 - Comparaison des performances catalytiques du catalyseur supporté sur paroi par rapport à des systèmes catalyseur/réacteur plus classiques ; ces aspects sont traités au cours du chapitre V..
- Un second niveau d'analyse consiste à essayer de proposer une étude cinétique. A partir des données préalablement collectées, et en tenant compte des contraintes

liées aux réacteurs employés, diverses expressions empiriques de la vitesse de consommation du CO ou de la sélectivité peuvent être proposées. Il est ensuite possible de les comparer aux autres expressions disponibles dans la littérature et éventuellement de prédire certains comportements réactifs ou de diagnostiquer l'importance de l'influence de facteurs sous-estimés. Ces propositions sont également abordées dans le chapitre V..

CHAPITRE IV. :

REACTIVITE D'UN CATALYSEUR CO/SiO₂ EN REACTEURS A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI

Les catalyseurs à 20%_m Co/SiO₂ obtenus après séchage et greffage du *sol-gel* ont été testés en SFT dans deux configurations de réacteurs à catalyse supportée en paroi. Après une description des réacteurs employés, les résultats en synthèse sous régime permanent pour différentes conditions de réaction sont présentés. Par la suite, l'évolution des propriétés texturales du catalyseur est abordée.

I. Description des réacteurs utilisés

Deux géométries de réacteurs ont été utilisées ; la première est celle d'une chambre vide alors que la seconde est celle d'un canal. Ces deux systèmes possèdent le même volume et utilisent les mêmes quantités de catalyseur

Ces deux réacteurs doivent en outre répondre à un certain nombre de contraintes communes.

1.1. Cahier des charges

La recherche d'une certaine modularité et d'un assemblage facilité dictent les choix de conception. Les propriétés souhaitées peuvent se résumer :

- Au recours à une géométrie plane susceptible d'introduire des simplifications lors d'études en modélisation,
- A la réutilisation des réacteurs,
- A l'utilisation de canaux d'écoulement de dimensions variables,
- A l'utilisation d'une catalyse supportée en paroi (*cf.* Partie I.),
- A la facilité de procéder à la pose/dépose des réacteurs,
- A la possibilité d'adjoindre ultérieurement des systèmes additionnels tels une alimentation auxiliaire ou des distributeurs de réactifs entre autres.

L'utilisation d'une géométrie plane peu courante [1-4] a nécessité la résolution du principal problème : la formation des revêtements catalytiques.

La nécessité de réutiliser le même réacteur a imposé le choix du matériau : compte tenu d'une étape de conditionnement de catalyseur se situant autour d'un point de fonctionnement à environ 450°C, le réacteur doit être fabriqué dans un matériau offrant une bonne résistance à la déformation dans cette gamme de température. Un aluminium est donc exclu dans la mesure où sa déformation, possible à cette température, peut obérer toute réutilisation, même dans le cas où les plaques seraient serties dans un étau d'acier. C'est donc sur un inox 316L, relativement facile à travailler, que s'est porté notre choix.

La facilité de montage/démontage a été assurée grâce au recours à un assemblage en « sandwich », formé de différentes plaques présentant des géométries liées à leur usage. Les plaques externes forment des « sabots » qui participent au maintien en position des plaques intermédiaires et internes lors du serrage. Ces deux mors intègrent le système de chauffage sous la forme de bougies électriques commandées par PID. L'étanchéité de l'assemblage a été réalisée par compression à chaud, entre les plaques imbriquées et les sabots, de feuilletts prédécoupés dans de l'aluminium de qualité alimentaire de 30 µm d'épaisseur. Ce système est capable de résister à une pression maximale de 4 bars.

1.2. Réacteur de géométrie « chambre »

Le système utilisé forme un réacteur à catalyse supportée en paroi plan (figure 1.).

Les deux sabots imbriqués en inox 316L retiennent une plaque recouverte de catalyseur selon les procédés présentés dans les chapitres II. et III.. Ils sont instrumentés de façon à recevoir chacun 4 bougies électriques de 120 W qui assurent la chauffe.

Une chambre vide a été usinée dans le sabot supérieur. Elle surplombe la plaque greffée du matériau catalytique dont l'épaisseur (e) est contrôlée. Les dimensions de cette cavité sont de 40x20x0,25 mm, ce qui définit un volume effectif de réacteur de 200 µL. Une injection et une sortie, orthogonales à la surface active, ont été prévues aux extrémités.

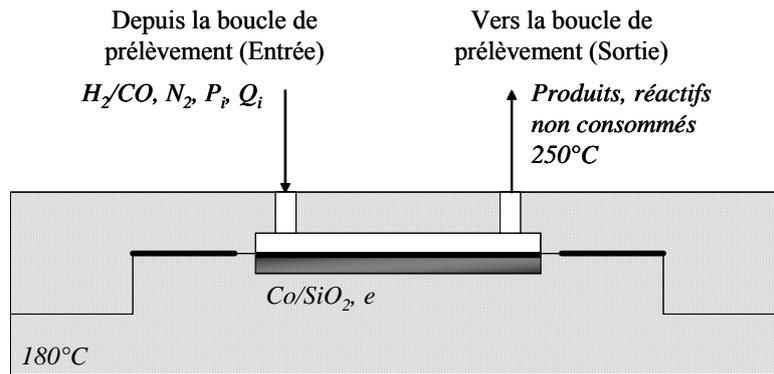


Figure 1.: Représentation en coupe du réacteur à catalyse supportée en paroi et conditions standard d'utilisation

Le sabot inférieur comporte un logement aux dimensions adaptées pour recevoir la plaque catalytique (40x20x2 mm). Il est également équipé d'un logement pour thermocouple (non représenté) affleurant à moins d'un millimètre sous le milieu de la plaque catalytique, soit à 3 mm de la surface catalytique.

Ce premier réacteur ne présente pas d'autres plaques que celles-ci. Sa connexion de sortie est thermostatée à 250°C de façon à éviter la condensation des hydrocarbures formés au cours de la réaction.

1.3. Réacteur de géométrie « canal »

Ce réacteur reprend le concept développé pour le précédent.

Les différents éléments modulaires dont il est possible de réaliser un empilement sont :

- Le sabot inférieur, instrumenté par un thermocouple et 4 bougies électriques de 120 W,
- La plaque catalytique,
- Un feuillet d'inox 316L micro-usiné qui définit un canal d'écoulement,
- Le sabot supérieur qui, outre ses 4 bougies électriques de 120 W, comporte un logement carré destiné à recevoir un obturateur ou un distributeur de gaz (non utilisée dans le cadre des travaux présentés ici) (Figure 2.).

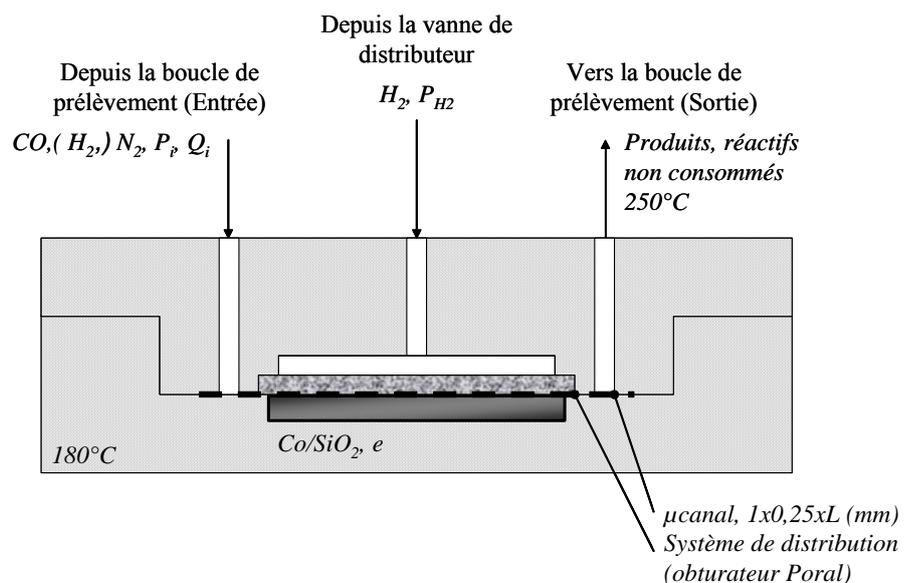


Figure 2.: Représentation en coupe du réacteur à micro-canal et distribution séparée et conditions standards d'utilisation

La plaque catalytique se compose d'un inox 316L de 100x100x2 mm prétraitée comme décrit précédemment. Cette plaque vient se placer dans un logement, adapté à ses dimensions, réalisé dans le sabot inférieur. Ce logement est surmonté par un autre, de 130x130x0,25 mm, qui vient recevoir un feuillet d'inox 316L usiné de façon traversante par un ou plusieurs canaux (figure 3.).

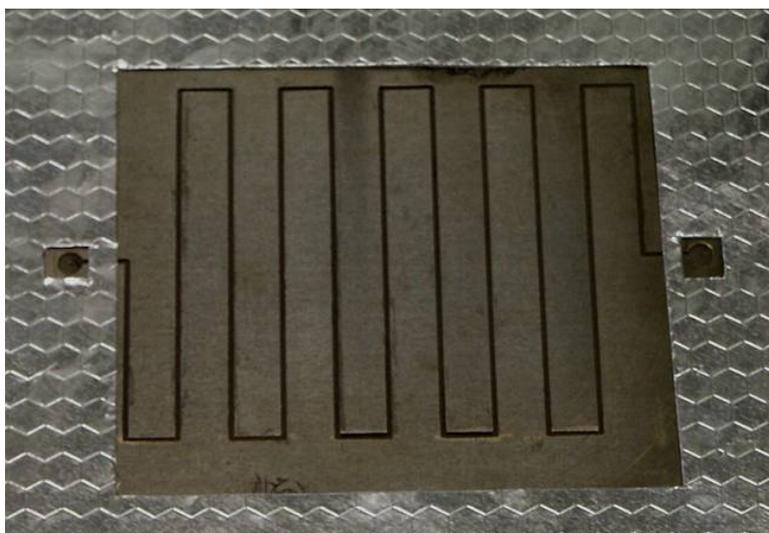


Figure 3.: Plaque catalytique, micro-canal de 80 cm.

Sur cette image le joint aluminium avant assemblage ainsi que les passages d'entrée et de sortie des gaz sont visibles

Ces canaux sont de largeur 1 mm, d'épaisseur 250 μm et peuvent être de longueur L variable. Le travail présenté ici a été réalisé sur un seul canal de 0,8 m de long et serpentant sur le feuillet. Son usinage a été effectué à l'aide d'une machine de prototypage rapide LPKF Protomat C40 équipée d'une mortaiseuse 3 dents en carbure de tungstène. Cet appareil, destiné initialement à la fabrication de pistes gravées pour cartes électroniques, est une machine outils miniaturisée à contrôle numérique. Le contrôle de gravure est réalisé *via* une interface pilotée par le logiciel de conception Eagle.

Le sabot supérieur comporte un logement de 3 mm de profondeur destiné à recevoir un obturateur. Ce logement est surmonté d'une chambre que l'on peut pressuriser afin d'éventuellement distribuer un réactif le long du canal à travers un distributeur poreux. Cette chambre est alimentée en 2 points opposés et présente 2 autres ouvertures permettant son instrumentation ainsi que le prélèvement de gaz pressurisés. Seule la configuration obturée, c'est-à-dire sans distribution de réactif le long de la coordonnée longitudinale, est concernée par ce mémoire.

L'entrée et la sortie destinées à connecter le canal ont été déportées par rapport au logement de la plaque catalytique: ainsi si l'alimentation est toujours orthogonale au niveau de ces points, leur localisation fait que les gaz viennent balayer longitudinalement la surface active, contrairement au précédent réacteur présenté en 1.2.

II. Comportement catalytique de Co/SiO₂ en réacteur « chambre »

Le comportement d'un catalyseur 20% m Co/SiO₂ a été testé dans le premier réacteur sous des conditions de réaction variables. Celles-ci balayent sur une large gamme les différents paramètres de contrôle accessibles, soient le ratio des pressions partielles d'alimentation, le temps de contact dans le réacteur, la masse de catalyseur déposée et la température de réaction. Les données collectées doivent permettre une analyse qualitative et quantitative des performances.

2.1. Influences des pressions partielles d'alimentation

Le ratio des pressions partielles d'alimentation en hydrogène et monoxyde de carbone a été ajusté entre 1,5 et 3. Les débits de gaz entrants sont ajustés afin d'atteindre, à temps de

contact constant, le ratio de pressions partielles désiré. La température et la pression sont conservées constantes, à des valeurs respectives de 180°C et 1 atm.

Les expériences ont été réalisées à la suite, sur le même échantillon de catalyseur déposé sur inox, soit 31,5 mg de catalyseur sur une plaque de 8 cm², soit une épaisseur constante de 50µm. Celui-ci a été conditionné selon un protocole standard [5-6], soit une réduction sous hydrogène pur à 1 L/h sous rampe de température de 5°C/min jusqu'à 180°C, où un pallier de 30 minutes est marqué. Par la suite, la programmation de température reprend avec la même rampe jusqu'à un pallier de 4 heures à 450°C. Le catalyseur ainsi conditionné est ramené à sa température de travail (180°C) puis l'alimentation est basculée sur la composition et le débit désirés en gaz de synthèse.

L'influence des conditions de synthèse a été évaluée à sur:

- La conversion en monoxyde de carbone,
- La sélectivité massique relative en produits,

Ainsi qu'éventuellement sur (*cf.* chapitre VI §2.5) :

- Le coefficient de propagation de chaîne estimé à partir de la distribution des produits,
- Les taux d'insaturation des produits obtenus à même nombre de carbone.

Un test de répétabilité à été effectué en début et fin de série afin d'éprouver la stabilité du catalyseur déposé. Chaque essai a été mené pendant 72h, à l'exception des essais pour lesquels le ratio a été fixé à 2 qui ont été menés sur 120h. Cette période permet d'assurer que la réaction a atteint un régime pseudo-permanent pour lequel activité et conversion ne varient plus. Il est à noter que la seule analyse de la phase gaz ne devrait pas permettre strictement de vérifier que le régime permanent est établi. Mais dans la mesure où plus aucune variation n'est observée au-delà de la trentième heure dans le pire des cas rencontré ici, l'hypothèse que le régime permanent soit atteint semble acceptable. Les conditions opératoires retenues sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : conditions opératoires (pressions en atm, tc en secondes)

H ₂ /CO	2	3	2.5	1.75	1.5	2
P _{H2}	0.59	0.66	0.63	0.56	0.53	0.59
P _{CO}	0.30	0.22	0.25	0.32	0.35	0.30
tc	1,06	1,04	1,01	1,05	1,06	1,06

Le temps de contact t_c utilisé ici est calculé comme le rapport entre le volume vide du réacteur et le débit volumique d'alimentation aux conditions de température et de pression retenues.

2.1.1. Influence du ratio d'alimentation sur la conversion en monoxyde de carbone

La conversion est calculée à partir de la variation de surface des pics de CO et du traceur comme décrit dans le chapitre VI. abordant les annexes expérimentales.

La conversion du CO varie entre 10 et 16% et peut être corrélée avec la valeur du ratio des pressions partielles des réactifs entrants (figure 4).

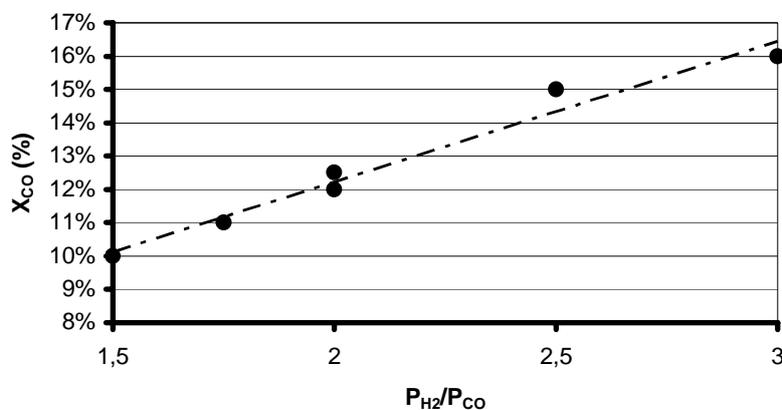


Figure 4 : Conversion de CO en fonction du ratio d'alimentation
($T^\circ=180^\circ\text{C}$, $e=50\mu\text{m}$, $P=1\text{atm}$, $t_c=1,06\text{s}$)

Il est observé en premier lieu que la consommation de CO est favorisée par une augmentation de la pression partielle en hydrogène. Ceci correspond aux tendances généralement observées pour des catalyseurs Co [7-11].

D'autre part, la différence de conversion qui pourrait exister entre le premier essai à un ratio de 2 et le second essai à ce même ratio n'est pas significative. Malgré le fait qu'ils soient séparés par 408 heures de fonctionnement, il ne semble pas que des phénomènes de désactivation soient observés, et ce malgré deux essais à ratios inférieurs à 2 susceptibles de donner lieu à une formation de carbone empoisonnant la surface du catalyseur [10]. Ceci doit cependant être confirmé par les résultats obtenus en terme de sélectivité.

2.1.2. Influence du ratio d'alimentation sur la sélectivité

La sélectivité est considérée selon trois aspects : la distribution des hydrocarbures formés (principalement des n-alcanes qui sont les produits majoritaires sur catalyseurs au cobalt et sous conditions de synthèse à basse température), le coefficient de propagation de chaîne (obtenu à partir de la pente de la courbe de distribution des produits dans les coordonnées A.S.F. et sous réserve de l'obtention d'une distribution approchant une droite) et le rapport entre les espèces saturées et insaturées à nombre de carbone donné. Les deux premiers types de résultats sont donnés dans le tableau 2..

Tableau 2: Influence du rapport des pressions partielles d'alimentation sur la conversion et la distribution des produits

(T=180°C, e=50µm, P=1atm, tc≈1s ;*= test de répétabilité)

H ₂ /CO	1.5	1.75	2	2*	2.5	3
X _{CO} (%)	10,01	11,04	12,50	12,00	15,00	16,02
Sélectivité C ₁ -C ₄ (%)	46	46,7	50	52,5	53,6	59
Sélectivité C ₅ -C ₉ (%)	24,9	26,2	28,3	27,9	25,2	26,7
Sélectivité C ₁₀₊ (%)	29,1	27,1	21,6	19,6	21,2	14,3
α	0,80	0,79	0,77	0,77	0,76	0,74

2.1.2.1. Sélectivité en hydrocarbures

Les sélectivités relatives en hydrocarbures sur la gamme C₁-C₁₉ ont été classées selon trois coupes : C₁-C₄, C₅-C₉ et C₁₀-C₁₉. La dernière coupe qui correspond au carburant Diesel est particulièrement intéressante, alors que la première, dédiée aux gaz de pétrole, représente une coupe pétrolière indésirable.

La figure 5. reprend les résultats obtenus en termes de sélectivité relative en fonction des ratios d'alimentation imposés. Ces ratios sont classés par ordre décroissant, le ratio 2 considéré ici étant celui obtenu lors du dernier essai. Les sélectivités relatives obtenues sur les deux essais à H₂/CO=2 sont reportées sur la figure 6..

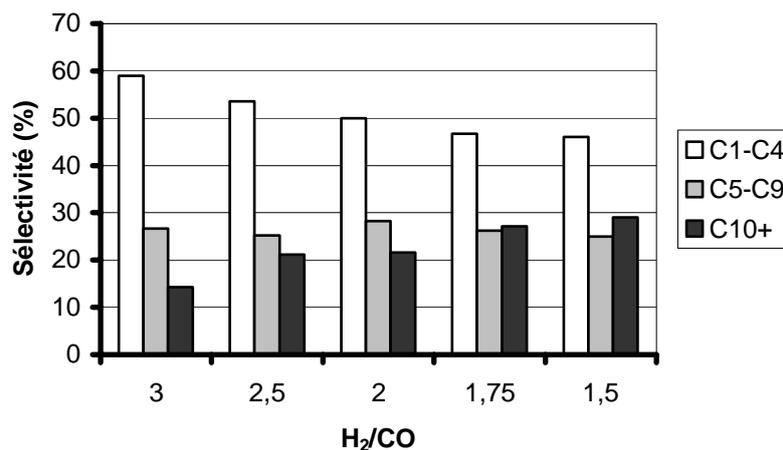


Figure 5 : Sélectivité en fonction du ratio d'alimentation
(T°=180°C, e=50µm, P=1atm, tc=1,06s)

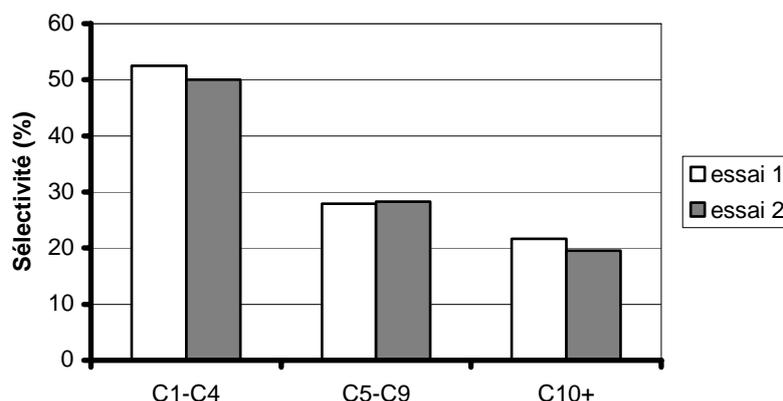


Figure 6 : Evolution des sélectivités à ratio de valeur 2 entre le début et la fin de la série
(T°=180°C, e=50µm, P=1atm, tc=1,06s)

Dans tous les cas, les gaz de pétrole représentent la majorité des hydrocarbures analysés, représentant entre 60 et 46% de sélectivité. Néanmoins, avec une diminution de la pression partielle en hydrogène, la sélectivité en gaz est diminuée au profit des coupes plus lourdes dont principalement la fraction correspondant au Diesel. Au ratio de 1,5 on obtient la sélectivité maximale en C₁₀₊ formés : 29%. La sélectivité en C₅-C₉ reste quant à elle relativement stable, ce qui tendrait à témoigner d'un glissement progressif de la sélectivité sans modification brutale de la distribution des produits. Cette variation de la distribution des produits correspond elle aussi aux tendances observées pour les catalyseurs au cobalt [6-9, 12-13].

Lors du test de répétabilité à ratio égal à 2 (figure 6.), les sélectivités relatives obtenues restent du même ordre de grandeur. Comme les résultats en terme de conversion pouvaient en partie le laisser supposer, le catalyseur n'a connu ni dégradation ni modification sur les 528h de durée totale des essais.

2.1.2.2. Influence du ratio d'alimentation sur le coefficient de propagation de chaîne

Le modèle A.S.F de distribution des produits a été appliqué aux produits présentant entre 5 et 16 atomes de carbone (n). Sur cette zone, le tracé de $\ln(W_n/n)$ en fonction de n tel qu'il a été décrit dans le chapitre I., approche l'allure d'une droite. A partir de la pente de cette droite, obtenue par régression linéaire, il est possible de déterminer le coefficient de propagation de chaîne (α). Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 2..

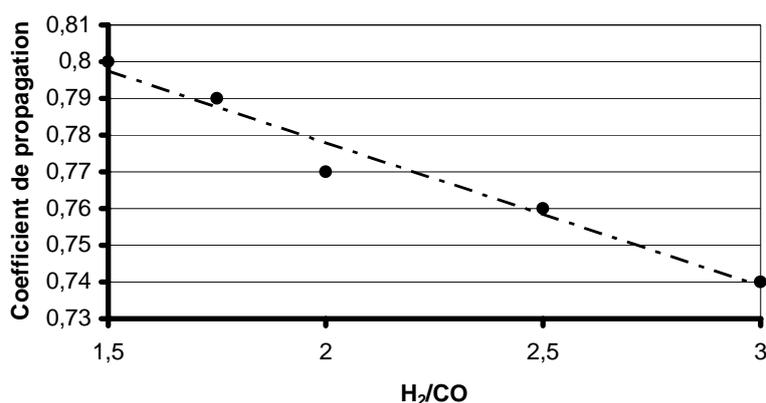


Figure 7.: Variation du coefficient de croissance de chaîne en fonction du ratio des pressions partielles d'alimentation

(T°=180°C, e=50µm, P=1atm, tc=1,06s)

Le calcul de α a été effectué sur cette gamme volontairement restreinte de produits afin de ne pas être influencé par les déviations classiquement rencontrées au niveau de la coupe C₁-C₄. De plus, au-delà de C₁₆, le tracé peut présenter des irrégularités pouvant être liées à la condensation des hydrocarbures gazeux les plus lourds ou à des produits présents en trop faibles quantités pour être analysés de façon fiable.

Le tracé du coefficient de propagation en fonction du ratio des pressions partielles d'alimentation laisse apparaître une tendance régulièrement obtenue pour les catalyseurs au cobalt [7-9], soit une diminution de sa valeur avec l'augmentation de la pression partielle en hydrogène par rapport au CO (figure 7).

2.1.2.3. Influence du ratio d'alimentation sur le taux d'insaturation

Le taux d'insaturation a été obtenu en calculant le rapport entre les aires des pics caractéristiques des n-alcanes et des oléfines associées, présentant donc le même nombre d'atomes de carbone. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 8..

La décroissance observée correspond aux résultats généralement obtenus sur catalyseurs au cobalt. Cette diminution de la sélectivité en oléfine peut être due à leur réinsertion dans le phénomène de croissance de chaîne, que ce soit à cause de leur taille défavorisant leur désorption [14,15] ou à cause de contraintes de diffusion intra-granulaires au sein de la structure poreuse du catalyseur [11]. Conformément à ce qui est observé traditionnellement [16], la sélectivité en insaturés semble diminuer avec l'augmentation de la pression partielle d'alimentation en hydrogène. Cependant la distinction est assez délicate à observer, principalement en raison de l'emploi d'un système analytique dont la destination première n'en fait pas un bon candidat pour l'analyse des oléfines. Ce critère apparaît donc comme finalement assez peu pertinent.

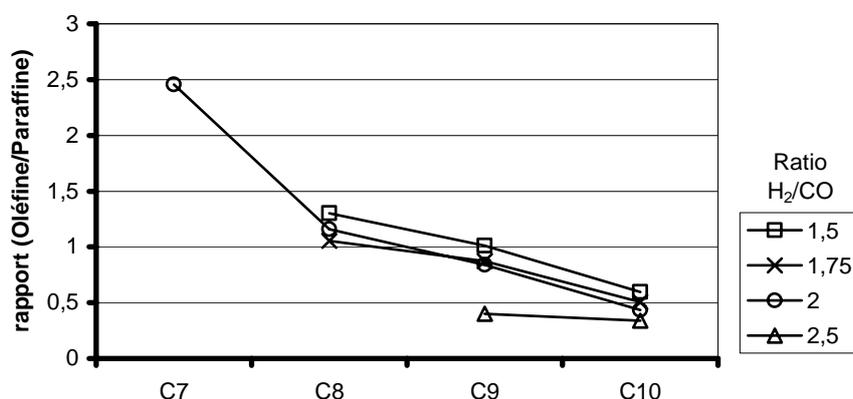


Figure 8.: Rapport Oléfine/Paraffine selon le nombre d'atomes de carbone après 72h de réaction (T°=180°C, e=50µm, P=1atm, tc=1,06s)

2.2. Influence du temps de contact

En gardant le ratio d'alimentation constant à 2, ainsi que les température et pression employées dans les tests précédents, le débit global a été modifié afin d'obtenir une variation du temps de contact ($t_c = \text{volume mort du réacteur}/\text{débit volumique total}$) au sein du réacteur.

L'influence de cette variation sur la conversion et la distribution des produits a été mesurée après 72h en réaction. Le temps de contact de référence de 1,06 secondes correspond au test $H_2/CO=2$ réalisé précédemment après 408h de fonctionnement.

2.2.1. Influence du temps de contact sur la conversion en monoxyde de carbone

La variation du temps de contact au sein du réacteur à plaque a une influence sur le taux de conversion du monoxyde de carbone (tableau 3.) : celui-ci augmente avec le temps de contact. Cette tendance est elle aussi conforme à celle généralement observée sur d'autres catalyseurs au cobalt [17].

Tableau 3. : Influence du temps de contact sur la conversion et la distribution des produits ($T^\circ=180^\circ C$, $e=50\mu m$, $P=1\text{atm}$, $H_2/CO=2$, ★Sélectivités calculées sur C_1-C_{15} seulement)

Temps de contact (s)	0,88	1,06	1,34★
X_{CO} (%)	9	12	14
Sélectivité C_1-C_4 (%)	56	50	54
Sélectivité C_{5+} (%)	44	50	46
α	0,75	0,77	0,79

2.2.2. Influence du temps de contact sur la distribution des produits

La distribution des produits regroupe ici la sélectivité en hydrocarbures gazeux analysés et le coefficient de croissance de chaîne. Les résultats en termes de sélectivités relatives sont reportés et les coefficients de propagation de chaîne obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

Les résultats obtenus ne montrent pas de modification majeure de la sélectivité par coupe. Néanmoins, le temps de contact 1,34 seconde présente de nombreuses anomalies au niveau des analyses, aussi les résultats obtenus en termes de sélectivité ne sont-ils que

modérément fiables pour ce point. Entre autre, aucun produit de nombre de motifs supérieur à 15 ne semble être en mesure d'être obtenu de façon reproductible pour ce temps de contact, la quantité d'hydrocarbures fluctuant énormément. Ces anomalies sont très certainement liées à une condensation des produits à un niveau de la ligne analytique, bien qu'aucun point froid n'ait pu être identifié.

Ceci mis à part, les points de mesures effectués à 1,06 et 0,88 secondes de temps de contact indiqueraient une augmentation de la sélectivité en produits lourds avec le temps de contact. De plus la détermination de la valeur du coefficient de croissance de chaîne pour des hydrocarbures présentant entre 5 et 15 atomes de carbone retranscrirait la même tendance pour les trois temps de contact. Ceci correspond à ce qui a pu être observé par ailleurs sur d'autres catalyseurs au cobalt [17]. Il est cependant délicat de tirer une quelconque conclusion à partir de trois points seulement.

2.3. Influence de l'épaisseur de catalyseur déposé

Dans les conditions de synthèse employées pour le test de répétabilité effectué précédemment, cinq plaques d'épaisseur de catalyseur variable, ont été testées. Ces épaisseurs de 5, 30, 50, 70 et 100 μm de catalyseur sur inox représentent respectivement des masses de 3,6, 18,8, 31,5, 44,1 et 63,2 mg de phase active supportée sur silice.

L'influence de la quantité de catalyseur sur la conversion et la distribution des produits a été mesurée après 72h de synthèse et est reportée dans le tableau 4.

2.3.1. Influence de l'épaisseur sur la conversion en monoxyde de carbone

La variation d'épaisseur a une influence sur le taux de conversion du monoxyde de carbone : plus l'épaisseur augmente, plus la conversion augmente (tableau 4.). En considérant sur la gamme d'épaisseur envisagée que la densité du film catalytique est constante, l'épaisseur est proportionnelle à la masse de catalyseur présente. Ici, la conversion augmente donc avec la quantité de matière active introduite dans le réacteur.

Cette progression est croissante sur un intervalle de 5 à 110 μm d'épaisseur (figure 9.). A forte épaisseur (100 μm), la conversion obtenue empêche de considérer une croissance de la conversion de tendance linéaire comme pourraient le suggérer les résultats des films moins

épais. Ceci peut être lié à l'apparition de phénomènes de limitation diffusionnelle dans la couche catalytique, phénomène dont l'influence est décelable à cette épaisseur [18-19].

Tableau 4. : Influence de l'épaisseur sur la conversion et la distribution des produits
($T^{\circ}=180^{\circ}\text{C}$, $t_c=1,06\text{s}$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

Epaisseur (μm)	5	30	50	50	70	100
X_{CO} (%)	2,9	11	12,5	12,00	15,1	16,1
Sélectivité $\text{C}_1\text{-C}_4$ (%)	75,3	49,8	50	52,5	51,4	43,9
Sélectivité $\text{C}_5\text{-C}_9$ (%)	17,4	29,7	28,3	27,9	28,9	34,5
Sélectivité C_{10+} (%)	7,3	20,5	21,6	19,6	19,7	21,7
α	0,73	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77

Cette observation n'est donc pas en désaccord avec le mode d'action des catalyseurs utilisés en synthèse de Fischer-Tropsch.

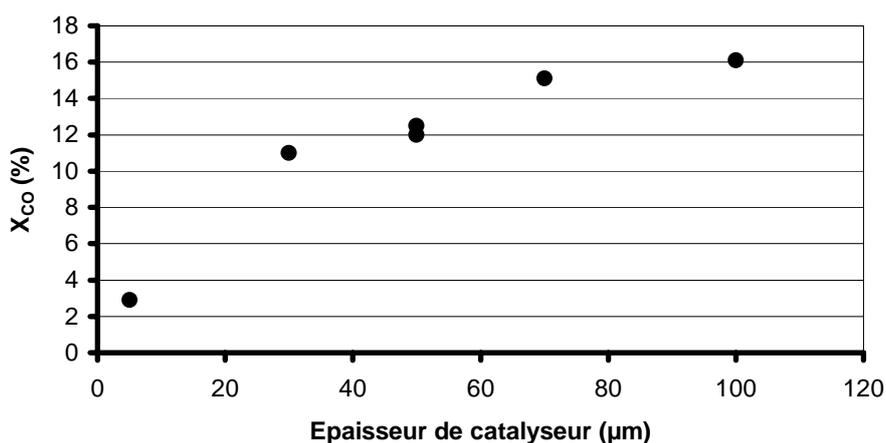


Figure 9.: Influence de l'épaisseur déposée sur la conversion du monoxyde de carbone
($T^{\circ}=180^{\circ}\text{C}$, $t_c=1,06\text{s}$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

2.3.2. Influence de l'épaisseur sur la distribution des produits

La sélectivité relative dans chacune des coupes considérées ainsi que le coefficient de propagation (α), calculé dans les conditions utilisées précédemment, ont été mesurés. Il s'avère que la probabilité de croissance de chaîne ne semble pas être influencée par l'épaisseur de catalyseur déposé sur la majeure partie de la gamme d'épaisseurs retenue (tableau 4.). Les sélectivités relatives ne sont quant à elles pas changées de façon

significative, sauf pour les faibles (5 μm) et dans une moindre mesure pour les fortes (100 μm) épaisseurs (figure 10.) :

- A 5 μm , la formation de produits légers est prédominante,
- Sur l'intervalle intermédiaire de 30 à 70 μm , la distribution des produits a tendance à rester constante,
- Pour une épaisseur de 100 μm , la tendance est à la formation de produits intermédiaires de la gamme C₅-C₉.

Pour des épaisseurs comprises entre 30 et 70 μm il est donc raisonnable d'ignorer les effets de diffusion intra-particulaire qui traditionnellement peuvent venir modifier la sélectivité en produits [18-19]. Cette hypothèse pourrait éventuellement être étendue jusqu'à 100 μm dans la mesure où la sélectivité reste remarquablement stable [19]. Les différences observées pour le test réalisé à 5 μm d'épaisseur pourraient être attribuées à une relative hétérogénéité du revêtement qui ne se présente pas ici comme un film continu mais plutôt comme une série d'agrégats parsemés à la surface de la plaque catalytique.

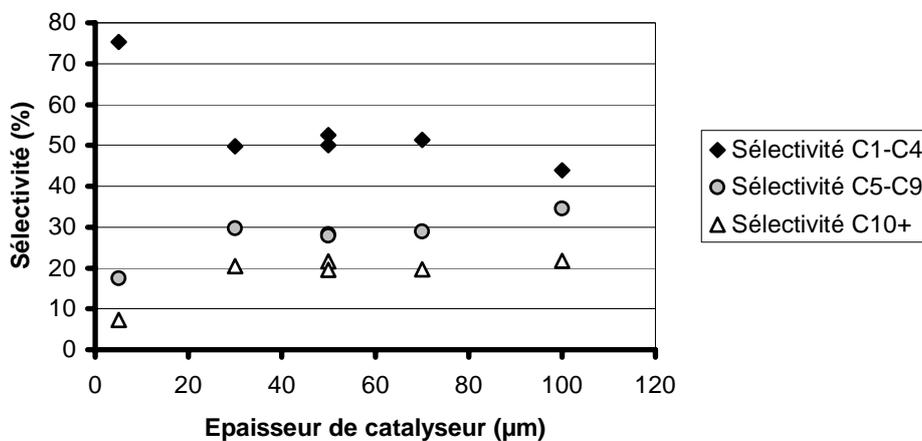


Figure 10.: Influence de l'épaisseur déposée sur la sélectivité en hydrocarbures
($T^{\circ}=180^{\circ}\text{C}$, $t_c=1,06\text{s}$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

2.4. Influence de la température de réaction

Sur un catalyseur déposé sur inox d'une épaisseur de 70 μm , la synthèse de Fischer-Tropsch a été réalisée à six températures différentes : 150, 160, 170, 180, 200 et 220 $^{\circ}\text{C}$. Les influences de la température de réaction sur la conversion en monoxyde de carbone et la

distribution des produits ont été mesurées. Le ratio des pressions partielles d'alimentation et le temps de contact ont été gardés constant à 2 et 1,06 secondes respectivement pour les six expériences.

2.4.1. Influence de la température sur la conversion en monoxyde de carbone

Avec l'augmentation de la température de réaction, une augmentation de la conversion est observée (tableau 5.). Ainsi, de 150 à 220°C, la conversion du monoxyde de carbone passe de 1 à 24,1%. La mesure à 180°C correspond à celle effectuée lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur du dépôt sur la synthèse de Fischer-Tropsch. La tendance observée est similaire à celle obtenue pour d'autres catalyseurs au cobalt dans d'autres systèmes de réacteurs [7-8, 20]. Cependant l'activité catalytique se maintient à un niveau élevé même à des températures inférieures à celles couramment rencontrées dans les travaux touchant à la synthèse de Fischer-Tropsch. Ainsi les conversions obtenues à 170 et 180°C sont respectivement de 8 et 13,5% ce qui correspond traditionnellement aux valeurs obtenues à 180°C et en lit fixe pour des conditions d'alimentation comparables [5-6, 21].

Tableau 5 : Influence de la température sur la conversion et la sélectivité relative
($e=70\mu\text{m}$, $t_c=1,06\text{s}$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

Température (°C)	150	160	170	180	200	220
X_{CO} (%)	1,0	8,0	13,5	15,1	18,7	24,1
Sélectivité $\text{C}_1\text{-C}_4$ (%)	45,2	49,8	43	51,4	66,0	85,5
Sélectivité $\text{C}_5\text{-C}_9$ (%)	25,6	19,6	29,1	28,9	28,1	14,4
Sélectivité C_{10+} (%)	28,9	30,6	27,9	19,7	6,0	0,1
α	0,87	0,85	0,81	0,77	0,60	0,41

2.4.2. Influence de la température sur la distribution des produits

La sélectivité du catalyseur est grandement influencée par la température de réaction (Tableau 5.). Sans dévier notablement d'une distribution de type A.S.F. sur la gamme $\text{C}_5\text{-C}_{19}$, la distribution des produits tend à donner des coupes légères principalement à haute température. Là encore ce comportement correspond à ce qui a été observé sur d'autres catalyseurs au cobalt [7].

Il est toutefois à noter que les sélectivités relatives obtenues pour le run à 160°C présentent des irrégularités, en particulier au niveau de la coupe C₁-C₄, ainsi que pour les molécules de plus de 16 atomes de carbone. Ceci vient fausser les résultats de répartition par coupe. Toutefois, la probabilité de propagation de chaîne α , déterminée sur C₅-C₁₆, n'est pas affectée et rend donc assez bien compte de la tendance observée sur la totalité de l'échelle de températures.

III. Composition de sortie de la phase gaz en régime permanent pour le réacteur « chambre »

De façon générale l'approche suivie jusqu'à présent a été conforme à celle de la littérature qui propose, en première approximation, de corréler les performances observées aux conditions d'entrée. Cette convention ne permet cependant de conclusions valides que sur une zone d'opération réduite correspondant à des conversions faibles (typiquement moins de 8%) et pour lesquelles les réacteurs sont considérés comme différentiels. Une validation plus rigoureuse des tendances observées passerait par une estimation de la variation de composition au sein du réacteur et donc par une exploitation des pressions partielles en produits et réactifs non consommés en sortie des réacteurs. Les paragraphes qui suivent décrivent les modes de calcul et d'estimation de la composition des effluents gazeux de sortie. Cette approche a requis l'utilisation de plusieurs hypothèses et n'a été réalisée qu'après la vérification du bilan carbone.

3.1. Bilan carbone

A partir des données chromatographiques T.C.D. et F.I.D., il est possible d'effectuer le bilan des espèces sortantes. Grâce à un étalonnage externe du F.I.D., la quantité de produits hydrocarbonés présents dans les échantillons prélevés a été déterminée. Les données T.C.D. nous renseignent sur la quantité de CO n'ayant pas réagi, le CO₂ éventuellement présent ainsi que sur le débit molaire gazeux de sortie, recalculé à partir des données relatives au traceur inerte N₂.

La comparaison des données ainsi collectées avec celles, connues, des conditions d'alimentation permet d'établir le bilan carbone.

Il apparaît que le bilan est systématiquement déficitaire en carbone, la majorité des essais réalisés correspondant à un bilan inférieur de 15% environ à la parité, certains écarts pouvant ponctuellement représenter jusqu'à 25% du carbone total.

Il est à noter à ce niveau que l'analyse est rendue délicate en raison de l'utilisation d'une plateforme analytique perfectible et seulement très partiellement adaptée au cas de l'étude en ligne de la production d'hydrocarbures gazeux sur une gamme aussi large que C₁-C₁₈.

Si ce déficit ne semble être que très faiblement corrélé avec la conversion en CO, il apparaît une tendance pouvant lier bilan et sélectivité de la réaction (figures 11-a. et 11-b.). En parallèle il est nécessaire de rappeler que la base de travail retenue exploite exclusivement une analyse de la sélectivité en hydrocarbures gazeux formés et qu'elle ne permet pas à elle seule de justifier de l'établissement strict d'un régime permanent. Dans les conditions de synthèse retenues, les hydrocarbures de forts poids moléculaires dont la température d'ébullition serait située aux alentours de 180°C ou au-delà présentent en effet une faible valeur de tension de vapeur. Ils peuvent se retrouver piégés dans le réacteur, induisant ainsi une accumulation de produits et faussant les résultats analytiques par sous estimation des produits lourds.

Toutefois, il n'est pas à écarter que le système analytique soit également à mettre en cause. La faible résolution de l'analyse GC-Flash sur les coupes légères, ainsi que l'élargissement des pics caractéristiques des phases gazeuses ayant un important temps de séjour peuvent être à l'origine d'une sous-estimation des quantités de produits formés.

Cependant les bilans obtenus sont globalement satisfaisants et permettent de considérer les résultats expérimentaux obtenus avec une raisonnable confiance.

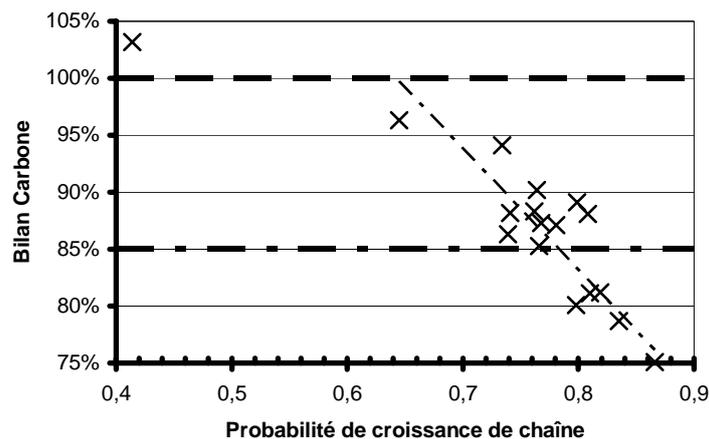


Figure 11-a.: Influence de la sélectivité sur le bilan carbone (à 180°C)

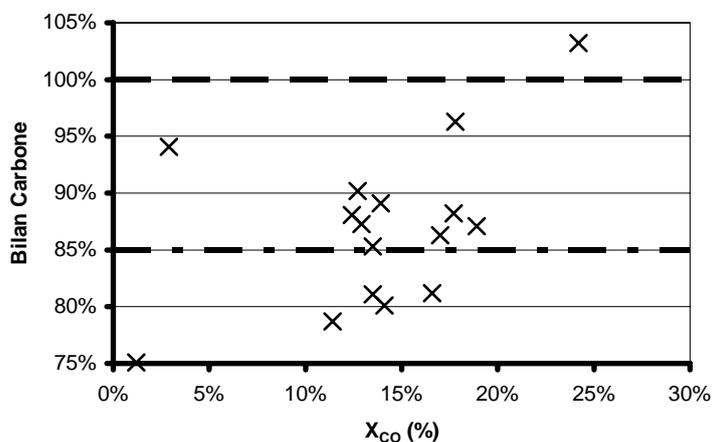


Figure 11-b: Evolution du bilan C en fonction de la conversion (à 180°C)

3.2. Complément de sélectivité : calcul de la sélectivité en méthane

Il a été établi lors de la mise en place de la méthode analytique en ligne que sa résolution limitait les informations disponibles, en particulier au niveau des compositions des coupes légères (*cf.* chapitre VI-annexes expérimentales).

Ainsi il est raisonnable de s'interroger sur la représentativité du pic composite attribué à la coupe C₁-C₄ obtenu par analyse F.I.D. pour les échantillons d'hydrocarbures injectés. Un piégeage des gaz incondensables à température ambiante et leur analyse sur un GC-FID différent a permis de vérifier l'absence de différence entre les pics C₁ à C₄ résolus séparément et le pic composite obtenu par GC-Flash. Le C₅ a servi de référence commune pour comparer

les deux échantillons. Il est donc établi que la sélectivité obtenue par GC-Flash est significative.

Cependant, l'absence de données systématiques sur les quantités de méthane formées limite l'interprétation des données de sélectivité.

Aux prix d'hypothèses qu'il est nécessaire de considérer avec prudence, il est possible de calculer des plages de valeurs pouvant être prises par la sélectivité en méthane pour chaque jeu de conditions expérimentales. Ces conditions, exposées dans le tableau 6 ne prétendent pas se substituer à un résultat analytique et ne font que rendre compte d'une zone de variation probable de la sélectivité en méthane. Il n'est pas souhaitable en toute rigueur de chercher à exploiter trop avant le type de renseignement auquel cette évaluation tendancieuse donne accès.

Tableau 6. : Hypothèses du calcul des plages de sélectivité en C₁

Hypothèses	Sélectivité C ₁ minimum	Sélectivité C ₁ maximum
S _{C3-C4}	$n.\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$	$n.\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$
S _{C2}	$n.\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$	0
S _{C1}	Complément	Complément

La première hypothèse consiste à admettre une distribution des produits conforme au modèle A.S.F., hypothèse qui sera considérée comme acceptable, à plus forte raison dans la mesure où la réaction serait isotherme et aurait lieu dans un réacteur homogène, conditions que l'on supposera valables dans le système utilisé. Ici α a été évalué sur la gamme C₅-C₁₅.

Ce postulat est ensuite exploité selon deux cas pour lesquels il est considéré que les espèces C₂ à C₄ suivraient la distribution A.S.F., ou que seuls C₃ et C₄ seraient concernés. Cette dernière hypothèse cherche à rendre compte des irrégularités de distribution observées au niveau de C₂ [22], en les exagérant. Sous ces conditions deux extrema sont donc envisagés, ou une distribution A.S.F. pour C₂ ou, *a contrario*, une absence totale de C₂. Le méthane est ensuite obtenu en calculant le complément nécessaire à l'obtention de la sélectivité expérimentale.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 12..

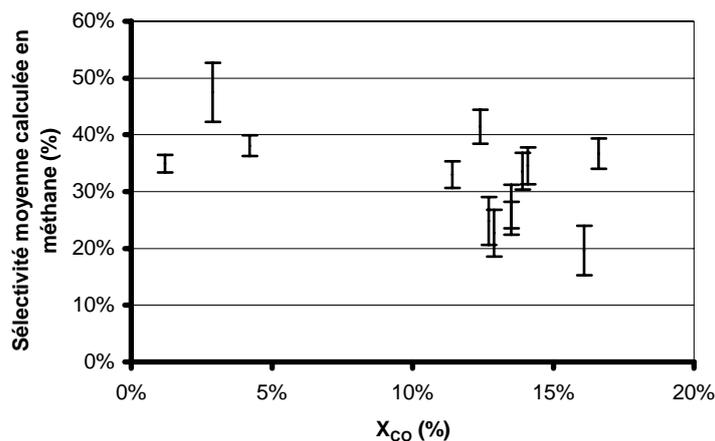


Figure 12.: Plages de sélectivité en méthane à 180°C pour les bilans C>85%

Ce calcul permet de proposer des plages de valeurs pour la sélectivité en méthane qui va varier pour chaque jeu de condition entre les deux valeurs extrêmes définissant la barre d'incertitude proposée sur la figure 12.. Il apparaît que la sélectivité moyenne en méthane calculée soit ici assez stable sur la plage de conversions étudiées à 180°C. Il est éventuellement possible qu'il existe une corrélation entre sélectivité moyenne et conversion. Cependant celle-ci serait alors décroissante, significative d'une baisse de sélectivité avec l'augmentation de conversion, ce qui serait alors surprenant, les conditions rencontrées aux hautes conversions ayant généralement tendance à favoriser une forte méthanisation [7-8, 17].

Appliqué aux résultats obtenus à diverses températures, ce calcul de sélectivité en méthane semble indiquer l'absence d'influence de la température sur la sélectivité calculée pour une gamme de températures s'étalant de 150 à 220°C, la sélectivité moyenne en C₁ oscillant avec une très grande dispersion autour de 30%.

Ces éléments semblent indiquer que le mode de calcul proposé pour la sélectivité en méthane n'est pas totalement adapté, car proposant des plages de valeurs possibles trop larges et ne se recouvrant pas. Par ailleurs les catalyseurs Co/SiO₂ *sol-gel* présentent typiquement un déficit additionnel en C₃-C₄ qui n'est pas pris en compte ici [10].

3.3. Calcul de la composition de la phase gaz

Bien qu'incomplètes pour décrire entièrement la composition de la phase gaz, les données analytiques recueillies permettent de recalculer la composition moyenne de la phase gaz en sortie, composition représentative des pressions partielles dans le réacteur selon l'approximation d'un réacteur parfaitement agité avec retard qui est présentée au chapitre V à partir des résultats des D.T.S. réalisées. Sous cette approximation, la composition de sortie est similaire à la composition de la phase gaz en équilibre avec le catalyseur sous régime permanent.

3.3.1. Pressions partielles calculées en réactifs non consommés

En considérant le bilan carbone, en supposant un bilan hydrogène de 100% et en exploitant les données T.C.D. et F.I.D., les pressions partielles en réactifs non consommés ont été calculées. L'évaluation des pressions partielles en produits a été réalisée grâce à un étalonnage externe des F.I.D. et T.C.D..

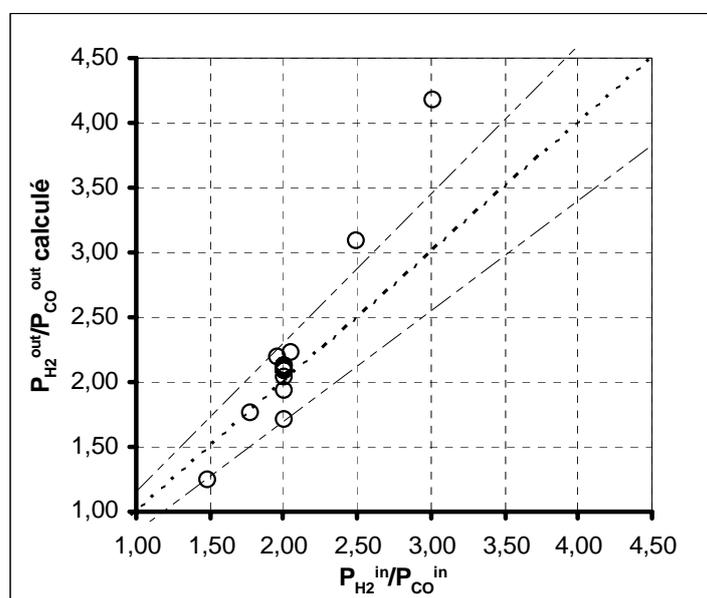


Figure 13.: Evolution des ratios de pressions partielles de réactifs
(avec écarts de +/- 15% à la parité)

Pour cela, il est considéré qu'une mole d'eau est formée par mole de CO consommée et que tous les produits hydrocarbonés obtenus sont saturés. D'autre part la contribution

éventuelle de la réaction du gaz à l'eau est négligée, la réaction WGS étant très minoritaire sur catalyseurs au cobalt pour ces conditions opératoires.

Il apparaît que pour les expériences réalisées, le rapport des pressions partielles d'hydrogène et de monoxyde de carbone obtenues en sortie reste globalement inchangé par rapport à ce qu'il était en entrée (figure 13.). Ce n'est que pour des valeurs d'entrées de ces rapports supérieures à 2 qu'il apparaîtrait une sous consommation de l'hydrogène. Ces résultats apparaissent être en accord avec les observations de Zhan *et al.* [23] cités par [24] ou Yates et Satterfield [25] qui constatent que le rapport des pressions partielles de CO et H₂ reste sensiblement constant que l'on considère l'alimentation ou la sortie du réacteur. Des déviations ne sont constatées que lorsque le ratio d'entrée est significativement différent de la valeur classique de 2 environ employée en SFT sur catalyseurs au cobalt. Sous réserve des hypothèses de calcul retenues, les expériences rapportées ici tendent à confirmer cette observation, la plus forte déviation étant constatée pour un ratio de 3. Les ratios qui présentent un plus faible écart de +/- 0,5 par rapport à H₂/CO=2 apparaissent quant à eux légèrement décentrés d'environ 15% par rapport à une parité entre entrée et sortie.

3.3.2. Pressions partielles calculées en produits

Les pressions partielles en produits sont déterminées à partir des données de conversion et de sélectivité et considérant que les produits sont tous présents en phase gaz. Ces calculs supposent des bilans de 100% en hydrogène et monoxyde de carbone.

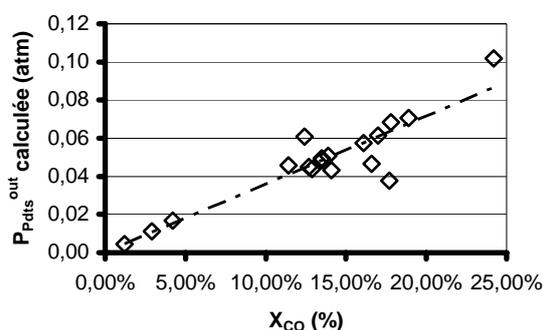


Figure 14-a.: Pression partielle de sortie en produits (eau+hydrocarbures) en fonction de la conversion

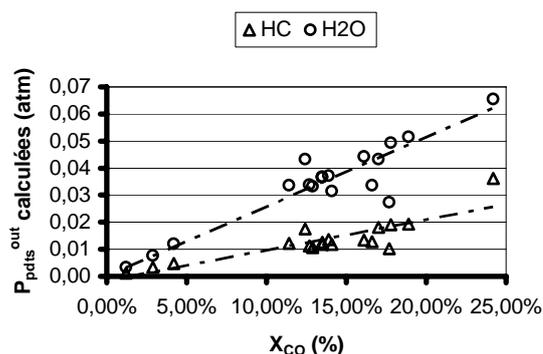


Figure 14-b.: Détails des pressions partielles de sortie en produits en fonction de la conversion

Il apparaît assez logiquement que la pression partielle en produits augmente avec la conversion. Il est possible de détailler les pressions partielles en hydrocarbures et en eau (figures 14-a. et 14-b.). L'augmentation proportionnelle à la conversion de la pression partielle en hydrocarbures sur la gamme de conversions étudiée permet de mettre en évidence l'absence d'effet inhibiteur de l'eau ou d'emballement de la réaction sur la gamme de conversion étudiée. Dans ce dernier cas, les pressions partielles d'eau et d'hydrocarbures tendraient alors à s'égaliser à forte conversion, le seul hydrocarbure formé étant du méthane.

3.3.3. Influence de la pression de sortie en réactifs de la phase gaz sur α

La sélectivité, modélisée par le coefficient de probabilité de croissance de chaîne tel que défini dans le modèle A.S.F., semble être assez peu influencée par la pression partielle en réactifs au sein du réacteur (figure 15.). Il est généralement admis que l'augmentation de pression en réactifs favoriserait une sélectivité accrue en hydrocarbures lourds [12]. Ici, il n'est pas possible de discuter de cet effet, que ce soit en raison de la faible gamme de pressions partielles qu'il a été possible d'étudier, de la forte incertitude sur α (liée aux approximations analytiques) ou de l'incertitude introduite par les hypothèses des calculs requis pour déterminer les compositions de la phase gaz en sortie.

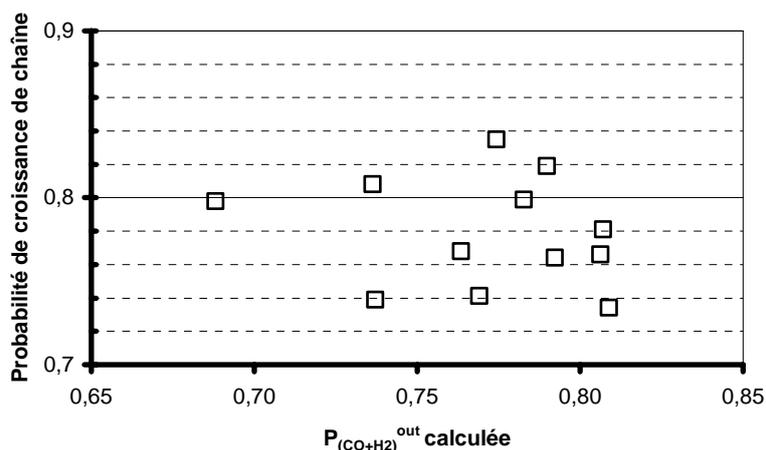


Figure 15.: Sélectivité ASF en fonction de la pression partielle totale en réactifs à 180°C

IV. Comportement catalytique de Co/SiO₂ en réacteur « canal »

La modification de la nature de l'écoulement est susceptible de modifier la distribution des produits, en particulier dans le cas d'un écoulement de type piston qui devrait favoriser la formation de méthane, réaction la plus rapide. Ici, différents ratios d'alimentation ainsi que différents temps de contact ont été employés, gardant l'un constant lorsque l'autre était amené à varier. Les influences sur la conversion et la distribution des produits ont été considérées.

Le volume de la chambre de réaction a été conservé à 200 μL , soit le même que celui précédemment employé pour le réacteur « chambre ».

4.1. Influences de la variation des pressions partielles d'alimentation

Cette série de tests catalytiques a été menée en faisant varier le ratio des pressions partielles d'alimentation en hydrogène et monoxyde de carbone de façon à l'ajuster sur une gamme sensiblement identique à celle précédemment employée (Tableau 7.). Ici, H₂/CO a été ajusté entre 1,5 et 2,6. Comme précédemment son influence sur la conversion et la sélectivité a été examinée.

Tableau 7. : Conditions opératoires (e=50 μm , T=180°C, pressions en atm, t en secondes)

H ₂ /CO	2	1,5	1,75	2,35	2,6	2
P _{H2}	0,59	0,36	0,39	0,43	0,44	0,59
P _{CO}	0,3	0,24	0,22	0,18	0,17	0,3
tc	1,06	1,07	1,07	1,05	1,04	1,06

4.1.1. Influence du ratio d'alimentation sur la conversion en monoxyde de carbone

Tableau 8.: Influence du temps de contact sur la conversion et la distribution des produits
(e=50 μm , T=180°, P=1atm)

H ₂ /CO	2	2,6	2,35	1,75	1,5	2
X _{CO} (%)	19,2	24,5	20,4	17,5	14,7	18,5
Sélectivité C ₁ -C ₄ (%)	69,68	78,7	72,73	65,72	61,34	67,18
Sélectivité C ₅ -C ₉ (%)	18,84	18,84	18,76	21,24	23,68	19,33
Sélectivité C ₁₀₊ (%)	11,48	5,47	8,51	13,06	14,98	13,49
α	0,78	0,69	0,73	0,77	0,78	0,76
Bilan C (%)	85,7	102,3	85,0	90,5	87,3	84,6

La conversion du CO varie entre 14,7 et 24,5%. Le détail des valeurs obtenues est reporté dans le tableau 8..

Comme précédemment, l'augmentation du ratio des pressions partielles d'alimentation entraîne une augmentation de la conversion du monoxyde de carbone. Cette dernière apparaît comme variant de façon sensiblement linéaire sur l'intervalle de mesure considéré (figure 16.).

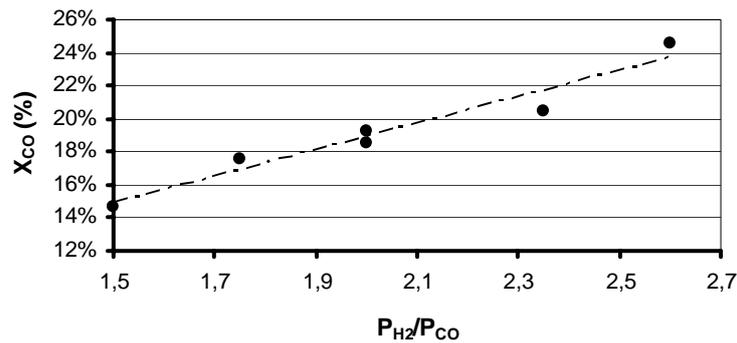


Figure 16. : Conversion de CO en fonction du ratio d'alimentation
($e=50\mu m$, $T=180^\circ$, $P=1atm$, $t_c=1,06s$)

4.1.2. Influence du ratio d'alimentation sur la sélectivité

4.1.2.1. Influence sur la distribution par coupe

L'influence sur la sélectivité par coupe est reprise sous forme graphique ci-dessous (figure 17.).

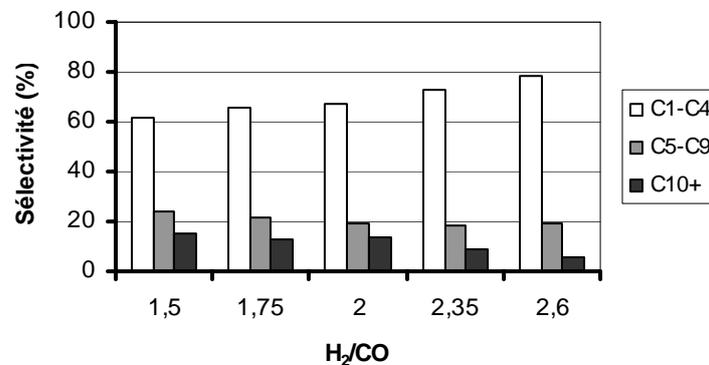


Figure 17. : Sélectivité en fonction du ratio d'alimentation
($e=50\mu m$, $T=180^\circ$, $P=1atm$, $t_c=1,06s$)

La perte de sélectivité de la coupe diesel est particulièrement importante sur l'intervalle allant de $H_2/CO=2$ à 2,6. Divisée par deux, cette perte de sélectivité massique en produits lourds bénéficie principalement à la coupe des gaz de pétrole, la coupe essence restant plus ou moins inchangée.

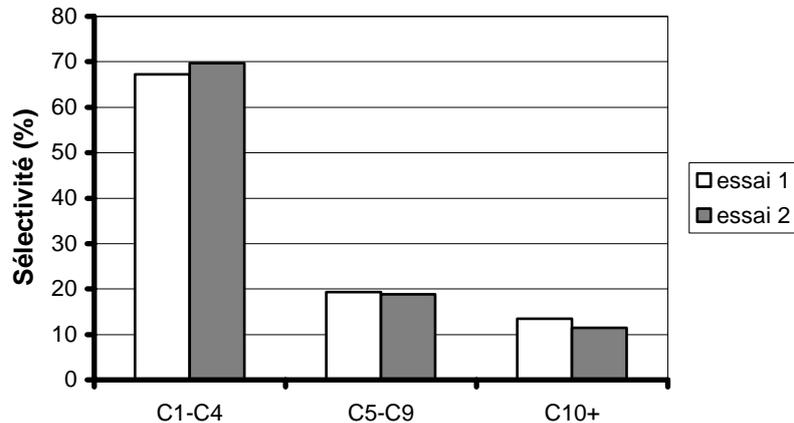


Figure 18. : Evolution des sélectivités à ratio de valeur 2 entre le début et la fin de la série
($e=50\mu m$, $T=180^\circ$, $P=1atm$, $t_c=1,06s$)

Chaque test durant 72 heures, les deux essais de répétabilité destinés à valider la série expérimentale sont séparés de quelques 360 heures. Sur cette période il n'apparaît pas de modification de la sélectivité ni de l'activité conformément à ce qui peut être observé pour la conversion (tableau 8.) et la sélectivité (figure 18.) ; le catalyseur est donc resté stable.

4.1.2.2. *Influence sur le coefficient de propagation de chaîne*

La variation de sélectivité par coupe se retrouve dans l'étude de la variation du coefficient de propagation de chaîne.

Ce dernier décroît de façon non linéaire avec l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène par rapport à celle du CO (figure 19.). La modification de la distribution par coupe est donc bien liée à une variation globale de la sélectivité de la synthèse et pas seulement à une éventuelle production additionnelle de méthane, le mode de calcul de α choisi ne tenant pas compte des participations C_1-C_4 .

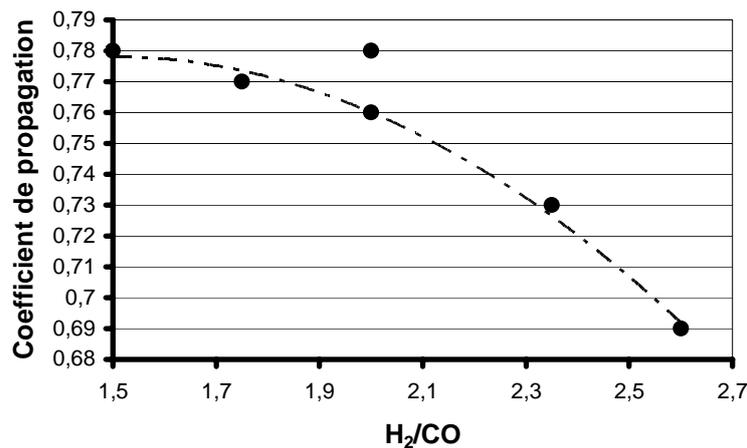


Figure 19.: Variation du coefficient de croissance de chaîne en fonction du ratio des pressions partielles d'alimentation
($e=50\mu\text{m}$, $T=180^\circ$, $P=1\text{atm}$, $t_c=1,06\text{s}$)

4.2. Influence de la variation du temps de contact

Comme précédemment le ratio d'alimentation a été conservé constant et égal à 2 ; de même les température et pression ont été fixées à 180°C et 1 atmosphère. Seul le débit global a été modifié afin d'obtenir une variation du temps de contact au sein du réacteur « canal ».

L'influence de cette variation sur la conversion et la distribution des produits a été mesurée après 72h en réaction comme précédemment. Pour cette étude, un même temps de contact de référence d'environ 1,06 secondes a été gardé.

4.2.1. Influence du temps de contact sur la conversion en monoxyde de carbone

Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 9..

Il apparaît que la variation du temps de contact au sein du réacteur à plaque a une influence sur le taux de conversion du monoxyde de carbone (tableau 9.) : celui-ci augmente avec le temps de contact. Cette tendance, évoluant de façon *a priori* non linéaire (figure 20.), correspond à celle observée sur d'autres catalyseurs au cobalt [17].

Tableau 9. : Influences du temps de contact sur la conversion et la distribution des produits
($e=50\mu\text{m}$, $T=180^\circ$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

Temps de contact (s)	1,06	0,92	1,35	1,8	1,06
X_{CO} (%)	18,81	17,02	21,64	24,28	18,48
Sélectivité $\text{C}_1\text{-C}_4$ (%)	66,15	63,25	69,11	69,96	67,18
Sélectivité $\text{C}_5\text{-C}_9$ (%)	20,80	21,15	20,81	23,34	19,33
Sélectivité C_{10+} (%)	13,05	15,59	10,08	6,70	13,49
α	0,78	0,79	0,74	0,69	0,77
Bilan C (%)	87,8	82,1	104,3	89,7	84,6

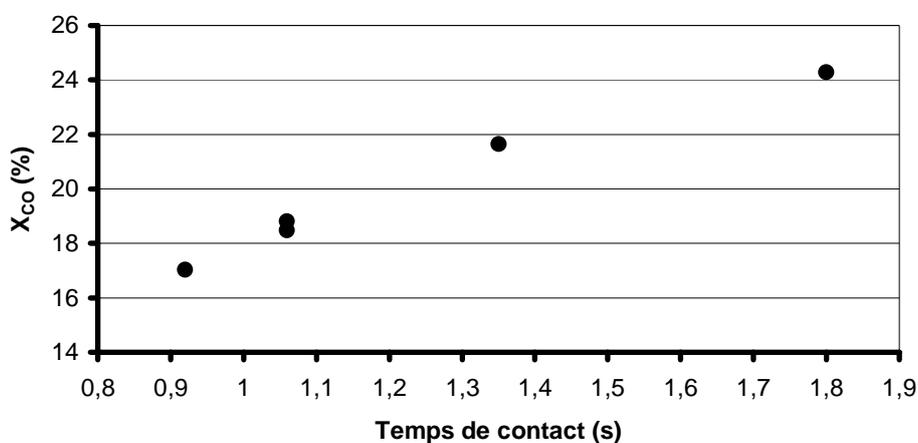


Figure 20.: Variation de la conversion du CO en fonction du temps de contact
($e=50\mu\text{m}$, $T=180^\circ$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

4.2.2. Influence du temps de contact sur la distribution des produits

Contrairement à ce qui a été vu dans les expériences en réacteur « chambre », la probabilité de croissance de chaîne augmente ici pour des vitesses volumiques horaires croissantes (figure 21.). Il semble que ce facteur suive une décroissance quasi linéaire avec l'augmentation du temps de contact.

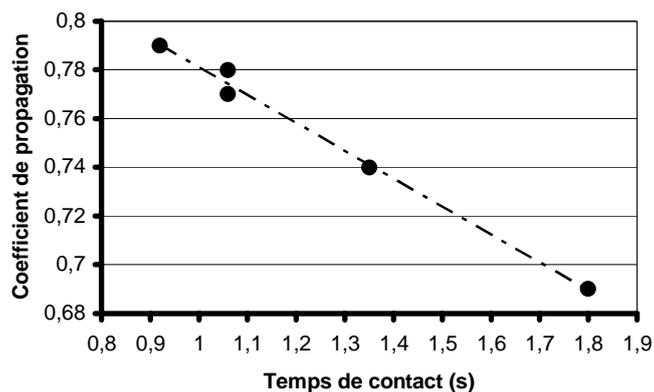


Figure 21.: Variation du coefficient de propagation de chaîne en fonction du temps de contact
($e=50\mu\text{m}$, $T=180^\circ$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

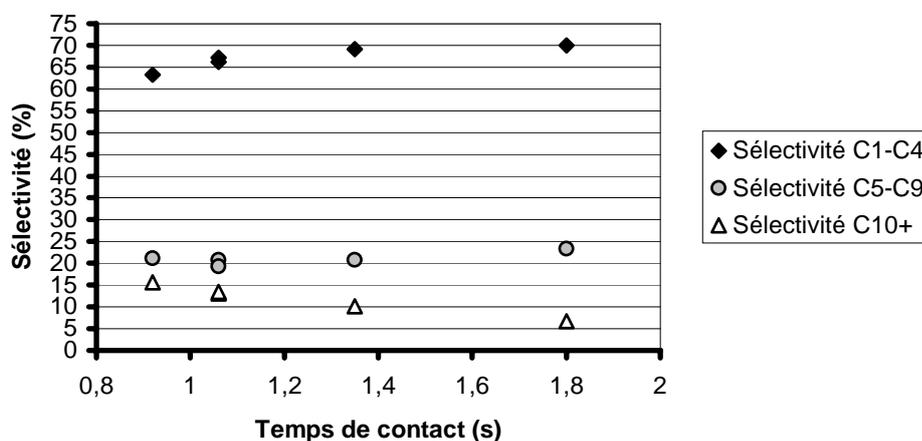


Figure 22.: Variation de la distribution des produits en fonction du temps de contact
($e=50\mu\text{m}$, $T=180^\circ$, $P=1\text{atm}$, $\text{H}_2/\text{CO}=2$)

Ce phénomène de limitation de la sélectivité en produits lourds est confirmé lors de l'examen des distributions de produits par coupe aux différents temps de contacts retenus (figure 22.): la sélectivité en C_{10+} baisse régulièrement avec l'augmentation du temps de contact au profit d'un glissement de la distribution vers les coupes légères.

Il apparaît par ailleurs que les tests de répétabilité effectués au temps de contact de référence de 1,06 s permettent de retrouver les mêmes performances avant et après la série de tests. Cette différence de distribution par rapport aux tendances habituellement rapportées [10] n'est donc pas attribuable à une désactivation ou à une dégradation des performances du catalyseur.

Ici, l'augmentation du temps de contact implique, outre une diminution de la longueur de chaîne, une augmentation de conversion : ceci indique la dépendance entre conversion et sélectivité non encore évoquée [17-18]. Ce phénomène pourrait également indiquer la présence de points chauds bien que cette dernière hypothèse soit peu vraisemblable compte tenu de la forte inertie thermique du réacteur et de la faible quantité de matière convertie sous les conditions d'alimentation retenues.

Il est toutefois à noter que la gamme de conversion étudiée dans un réacteur *a priori* piston (*cf.* chapitre V) témoigne d'un fonctionnement intégral pour lequel la définition de α n'est en toute rigueur pas applicable. Par ailleurs la variation de la distribution des produits sur la gamme très réduite de t_c de 1 à 1,8 secondes est assez stable concernant les gaz de pétrole et les essences. La petitesse de la gamme expérimentale ainsi que l'allure de variation en sélectivité observée essentiellement pour les lourds et surtout au tournant 0,8 vers 1 seconde, ne permettent pas de tentative d'interprétation plus poussée.

V. Evolution texturale des catalyseurs déposés sur inox après exposition aux conditions de réaction

Un examen des catalyseurs déchargés après exposition aux conditions d'activation et de synthèse a été réalisé de façon à caractériser l'évolution du système réactif sous SFT.

5.1. Examen optique d'une plaque catalytique testée en réacteur « chambre »

Les plaques ayant été utilisées en réacteur de géométrie « chambre » ont fait l'objet d'un examen optique lors de leur déchargement. Celui-ci révèle une différence de teinte visible à l'œil nu de la surface du catalyseur entre la zone située directement sous le point d'injection des réactifs (zone grise) et le reste de la surface (zone noire). Ce phénomène pourrait être à mettre en parallèle avec la coloration des catalyseurs TiO_2/V_2O_5 greffées sur inox et utilisés en oxy-déshydrogénation du propane par Giornelli [3].

Des investigations supplémentaires sont donc nécessaires pour déterminer la nature des phénomènes liés à l'évolution observée du catalyseur.

5.2. Analyse B.E.T. des catalyseurs réduit et post-run

Des analyses B.E.T. ont été effectuées sur des échantillons réduits ainsi que sur des échantillons réduits puis utilisés en synthèse de Fischer-Tropsch. La poudre employée a été récupérée par grattage du revêtement de 50 μ m.

Comparativement au catalyseur frais, les catalyseurs déposés ne semblent pas connaître de forte modification texturale (tableau 10.). Il apparaît que la seule modification soit essentiellement liée à l'étape de réduction. Cette dernière induit une diminution d'aire spécifique d'une vingtaine d'unités. La distribution poreuse reste stable.

Table 10. : Analyse texturale de catalyseurs 20% m Co/SiO₂ réduit ou post-run par adsorption d'azote selon les méthodes BJH et Dubinin ; comparaison avec un catalyseur frais

Catalyseur	S _{BET} (m ² /g)	C	V _{poreux} (cm ³ /g)	V _{μporeux} (cm ³ /g)	Diamètre poreux moyen (BJH) (Å)	Diamètre poreux moyen (Dubinin) (Å)
Frais	266	342	0,17	0,09	39,4	13,9
Réduit	242	226	0,17	0,08	40,1	14,1
Post-run (72h)	245	209	0,16	0,08	39,9	14,2

L'évolution texturale observée dénote d'un comportement qui diffère sensiblement de celui observé pour d'autres catalyseurs Co/SiO₂ obtenus par la méthode *sol-gel* proposée par Ernst [10]. Exposés au même traitement de conditionnement, ces catalyseurs (mésoporeux et de surface spécifique initiale comparable à ceux présentés ici) connaissent une très forte modification texturale, leur surface spécifique étant divisée par un facteur 4 environ [13]. Il apparaît donc que la méthode de séchage retenue ainsi que son impact sur la texture des solides catalytiques puisse permettre de conserver la même surface spécifique.

5.3. Microscopie électronique

Afin d'évaluer la résistance des revêtements aux conditions de réduction et de synthèse, les films catalytiques ont été examinés sous MEB après ces deux étapes.

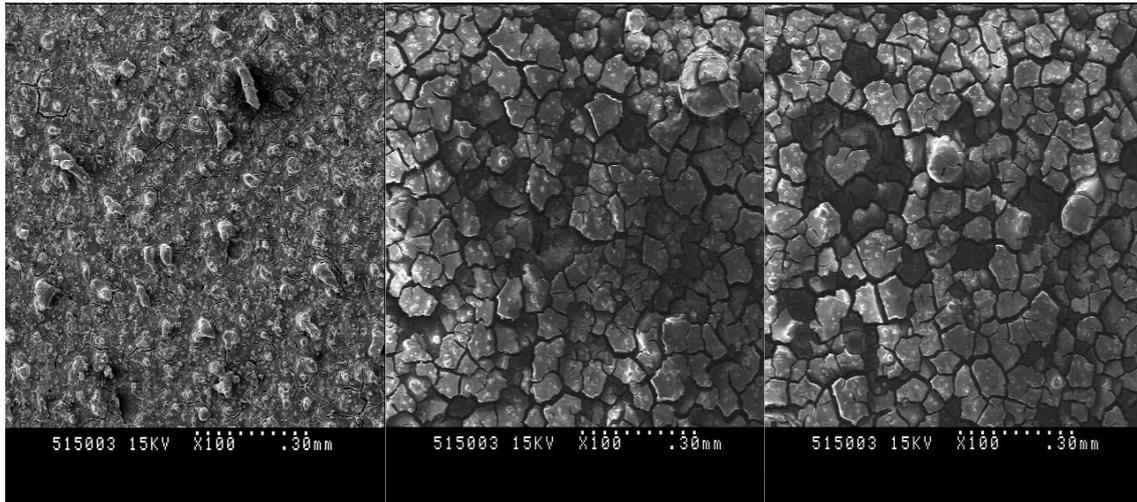


Figure 23: Micrographie MEB de revêtements 20% m Co/SiO₂ (vues de dessus)
de gauche à droite, catalyseurs frais, réduit et post-run

Il apparaît que leur morphologie a été grandement modifiée (figure 23.). Les catalyseurs réduits et déchargés présente une assez forte fragmentation de leur surface. Par endroit il semble qu'ils aient pu également souffrir d'une desquamation partielle de la couche superficielle du revêtement.

Parallèlement, l'aspect des catalyseurs réduits et post-run est similaire. La modification texturale semble donc être essentiellement liée à l'étape de conditionnement du catalyseur, conformément à ce qui pouvait être supposé à partir des données B.E.T..

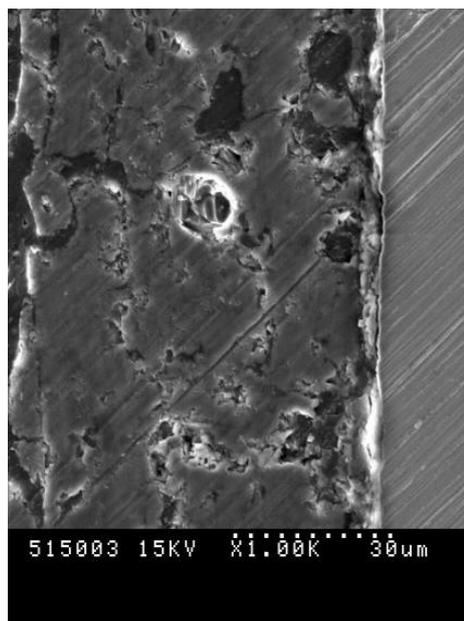


Figure 24.: Micrographie MEB de revêtements 20% m Co/SiO₂ post-run
vue transverse

La réalisation d'une micrographie sur la coupe du revêtement catalytique est une méthode pouvant permettre d'évaluer le degré de desquamation subi par le matériau (figure 24.). Il apparaît à travers cet examen que la couche catalytique n'est globalement pas mise en péril par ces pertes de matériau apparaissent alors comme étant très locales. En effet, l'épaisseur moyenne mesurée correspond à celle du revêtement initial. Les raisons des modifications texturales observées sont donc à rechercher ailleurs.

L'examen de revêtements broyés frais et réduits semblerait indiquer que la faible modification texturale pourrait être liée ici à un frittage partiel des particules constitutives du revêtement (figure 25.).

En effet, si certaines zones conservent un aspect assez proche de celui observé pour une poudre fraîche (coin supérieur gauche de la figure 25.-droite), d'autres laissent apparaître des surface plus régulières où les sphères issues de l'atomisation semblent avoir partiellement fusionnées (coin inférieur droit de la figure 25.-droite).

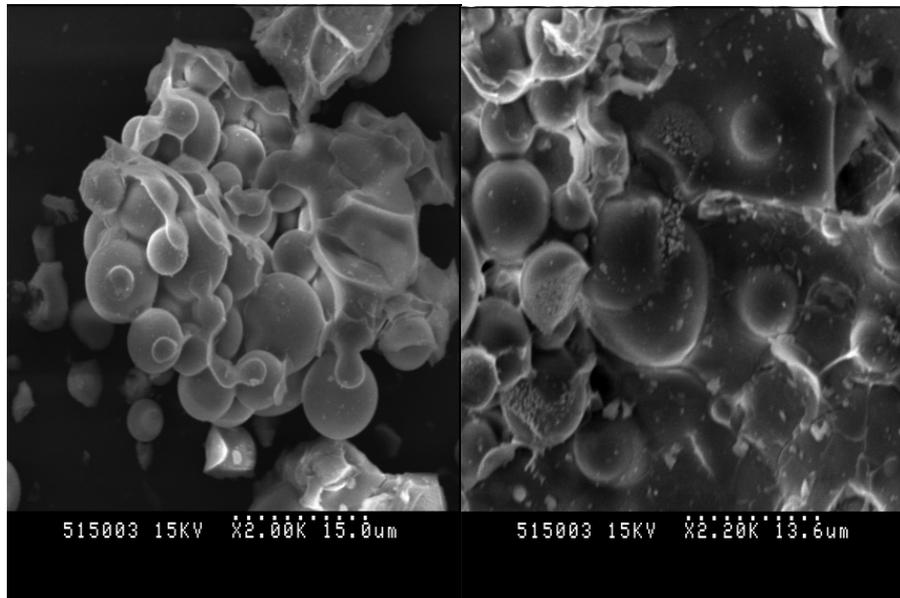


Figure 25.: Micrographie MEB de catalyseurs grattés et broyés
à gauche, catalyseur frais, à droite, catalyseur réduit

Ce frittage et les tensions qui en résultent sont donc probablement en partie responsables des modifications physiques observées. Mais globalement les catalyseurs greffés

sur inox semblent assez bien résister aux conditions de stress mécanique, thermique et chimique rencontrées au cours de la synthèse.

5.4. Analyse EDX et imagerie X

Les analyses EDX indiquent une modification de la composition élémentaire de surface par rapport à la composition d'un catalyseur frais (*cf.* chapitre III.).

Plusieurs mesures relevées en différents endroits de la surface indiquent une évolution du rapport moyen Co/Si d'une valeur de 0,2031 pour catalyseur frais à une valeur de 0,2262 et 0,2259 pour catalyseurs réduit et ayant servi à la synthèse (post-run). Il apparaît ici que l'évolution de composition sous la forme d'une ségrégation du cobalt en surface est imputable principalement à l'étape de conditionnement du catalyseur.

Cette évolution de la composition peut également être suivie de façon transversale à l'épaisseur du revêtement catalytique. Une analyse EDS et une image élémentaire X en coupe ont été réalisées sur un échantillon déchargé post-run.

L'image élémentaire X est reconstituée à partir des intensités relatives des raies caractéristiques du cobalt, du fer et de la silice. Elle présente la distribution des masses métalliques au sein de la couche de catalyseur (figure 26.) ; le code couleur utilisé met en évidence du rouge pour le fer, du vert pour la silice alors que le cobalt apparaît en bleu.

Il apparaît que le catalyseur et le substrat sont bien séparés par une couche essentiellement constituée de silicium et d'oxygène et qui correspond à la couche de préaccroche réalisée selon le procédé présenté au chapitre II..

La couche catalytique est assez hétérogène : des centres de très forte teneur en cobalt apparaissent en bleu soutenu en plusieurs endroits. Le protocole de revêtement développé au chapitre III. peut donc ne pas être suffisamment efficace pour garantir une dispersion régulière de la masse active.

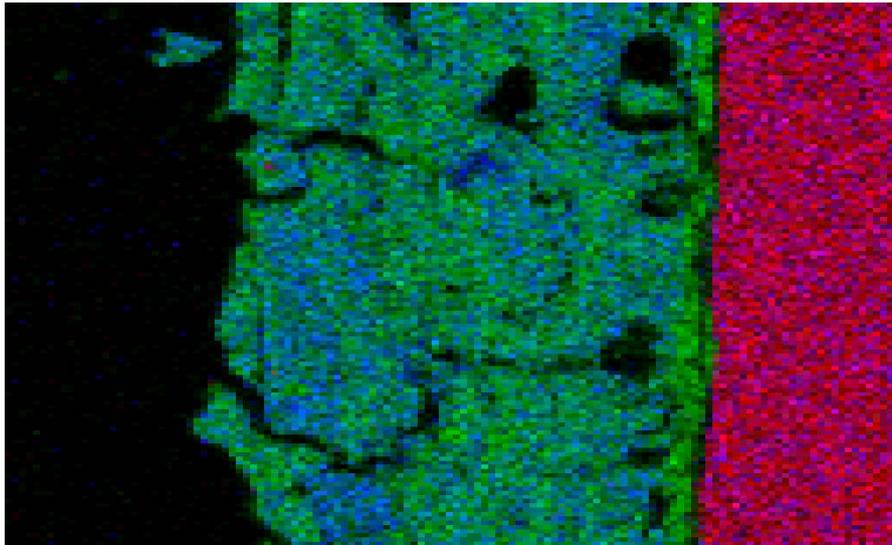


Figure 26.: Image X reconstituée du catalyseur déchargé post-run en rouge Fe, en bleu Co et en vert Si

Une analyse EDX transversale permet de compléter ces observations (figure 27.).

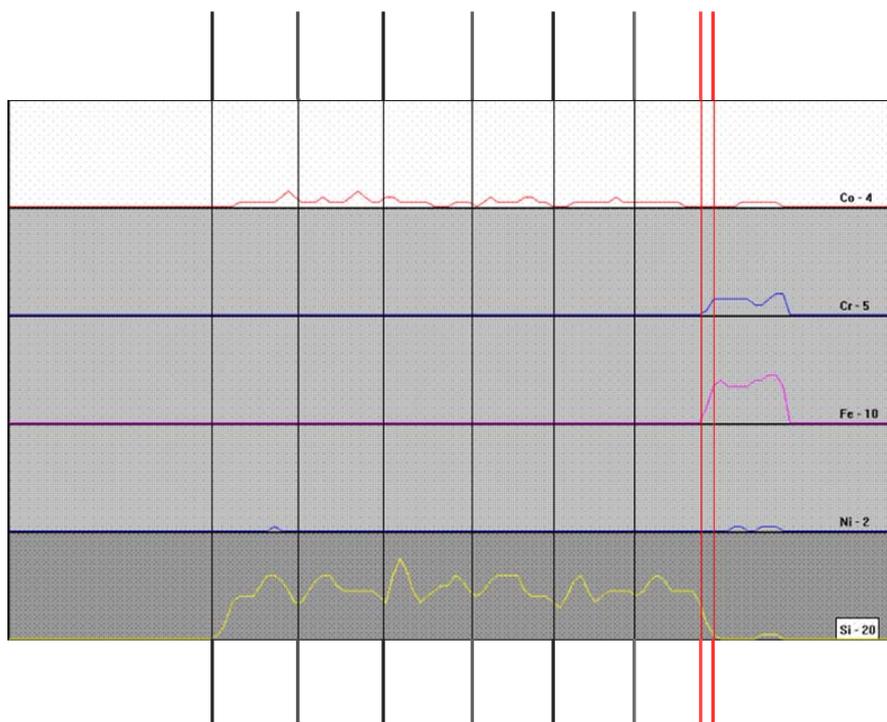


Figure 27.: Profils de concentrations en Co, Cr, Fe, Ni et Si correspondant à l'image X de la figure .

Celle-ci permet tout d'abord de mettre en évidence un effet de mémoire lié aux cycles de déposition du procédé de greffage de catalyseur. En effet, la réponse en silicium paraît comme présentant des maxima locaux dont le nombre est égal au nombre de cycles de déposition employés.

Ensuite, le suivi de la teneur en cobalt tend à montrer qu'elle s'est homogénéisée au sein du revêtement catalytique : le rapport des teneurs Co/Si approche une valeur de 0,2259 en surface du catalyseur déchargé post-run, pour 0,2274 et 0,2244 à 20 et 40 μm de sa surface respectivement. Ces tendances pourraient indiquer une migration des masses métalliques au sein du catalyseur durant la réduction et la synthèse, le ratio surfacique Co/Si ayant évolué de 0,2031 pour catalyseur frais à 0,2259. On peut toutefois noter que ces compositions locales restent inférieures à la composition théorique qui donnerait une valeur de Co/Si de 0,2479.

Ce léger déficit en cobalt observé pour une grande partie de la structure du catalyseur est compensé par certaines zones présentant une surabondance de cobalt. En effet il est possible de détecter localement de très fortes concentrations. Le rapport Co/Si varie alors sur une large gamme de valeurs pouvant atteindre 3, voire plus. Bien que très localisé, cet effet pourrait témoigner d'une précipitation du cobalt liée aux conditions rencontrées au cours du procédé de greffage. La possible restructuration de la distribution des masses métalliques par ségrégation ne permettrait pas de résorber totalement ces amas.

La composition moyenne du catalyseur, prenant en compte les défauts de concentration et les moyennant sur une large fenêtre, reste stable à ratio Co/Si de 0,2515 et confirme cette hypothèse (cette valeur est à comparer à 0,2555 et 0,2479 pour le catalyseur frais et la teneur théorique de 20% m Co/SiO_2).

L'examen de la zone correspondant à la couche de préaccroche tend à révéler un autre phénomène : la teneur en métaux constitutifs du substrat (Fe, Cr, Ni) ne semble pas s'interrompre abruptement lors du passage du substrat au catalyseur. Il est donc possible qu'une certaine diffusion de la silice dans le substrat et du substrat dans la silice puisse être favorisée sous conditions de synthèse. La nature austénitique du substrat pourrait ne pas être étrangère à ce phénomène, des quantités significatives de silicium pouvant y être dissoutes facilement.

Par ailleurs, cette hypothèse de diffusion des espèces métalliques du substrat dans la couche de préaccroche, puis, par extension, dans le catalyseur pourrait permettre d'expliquer la différence de composition observée pour les échantillons décolorés obtenus après déchargement des plaques testées en réacteur « chambre » (*cf.* §4.1). Pour ces échantillons, la zone claire est constituée de cobalt, silicium et de traces de fer (1,22% atom.), alors que la zone majoritaire noire se compose de cobalt silicium, et de diverses traces de fer, chrome et nickel (0,68% atom. , 0,45% atom. , 0,52% atom. respectivement). La zone claire se situant sous l'injecteur, au point de turbulence maximal, il est admissible que sa température soit

légèrement inférieure à celle du reste du catalyseur. Cependant, s'il est connu que, dans le silicium, le fer puisse diffuser plus rapidement et à plus basse température que le nickel et le chrome [26], aucune donnée relative à la vitesse de diffusion dans des oxydes de silicium n'est disponible. Il n'est donc malheureusement pas possible en l'état de confirmer l'existence d'une différence de température ni d'extrapoler sur la contamination résolue en temps du catalyseur par des constituants du substrat migrant dans SiO_x .

VI. Conclusion

Les catalyseurs à base de cobalt dispersé sur silice et greffés sur inox ont été testés en synthèse de Fischer-Tropsch pour diverses conditions d'alimentation et de température. Il est apparu que leur comportement est conforme aux tendances rapportées pour des systèmes catalytiques de même type (voir par exemple [10]).

La sélectivité du catalyseur est orientée vers la synthèse de n-alcanes et d'oléfines principalement. La variation des ratios de pression partielle, des temps de contact ou de la température a une influence assez similaire à celle observée dans d'autres études pour des catalyseurs de formulation comparable. Ainsi, une augmentation du rapport H_2/CO tend à favoriser une sélectivité réduite en produits lourds tout en entraînant une augmentation de la conversion.

Une hausse de température présente le même genre d'impact. Par ailleurs, le catalyseur est encore actif, bien que faiblement, pour des températures de l'ordre de 150-160°C.

La variation du temps de contact a un effet différent selon le type de réacteur utilisé. Un réacteur « chambre » tend à favoriser l'obtention de produits plus lourds contrairement au « canal » qui promeut les réactions les plus rapides et induit donc une plus grande production de produits légers.

Testée sur une durée de plus de 700 heures, les charges catalytiques ne présentent pas de désactivation significative.

La texture du catalyseur déchargé présente certaines modifications essentiellement liées à l'étape de conditionnement du catalyseur. Utilisé en synthèse, le revêtement n'évolue que très peu, bien qu'une migration par diffusion d'espèces issues du substrat puisse être observée. Cette pollution par des espèces issues du substrat est assez comparable, bien que moins spectaculaire, à celle observée par Giornelli [3] pour catalyseur $\text{VO}_x\text{-TiO}_2$ greffés sur inox : des espèces oxydées du fer présentaient un front d'élution orangé au sein du revêtement actif blanc. Il n'a pu être établi ici si cette contamination avait un effet sur le comportement en synthèse sur le long terme. A ce niveau il est intéressant de noter que le Mo présent à 3% dans le substrat n'a pas été observé dans la matrice catalytique. Par ailleurs, le chrome comme métal principal ou additif en condition de SFT n'a jamais été rapportée comme actif (*cf.* chapitre I, §2.1.3.). Le fer pourrait lui permettre une activité de FTS ou même de WGS enrichissant le mélange en hydrogène. Quant au Ni, il serait le métal pouvant avoir a priori le plus mauvais impact, étant surtout connu comme agent de méthanisation. Il ne s'agit cependant que d'hypothèses simples qui ignorent les éventuels effets de synergie ou de co-catalyse.

Les données recueillies peuvent à présent faire l'objet de comparaisons entre elles et avec des données de la littérature pour des catalyseurs similaires, en termes de productivité ou de cinétiques de consommation de CO.

- [1]. Groppi G., Ibashi W., Tronconi E., Forzatti P., *Chem. Eng. J.*, **2001**, 82, 57
- [2]. Holgado J.P., Morales J., Caballero A., Gonzalez-Elise A.R., *Appl. Catal. B: Environmental*, **2001**, 31, L5
- [3]. Giornelli T., Th., Univ. Tech. Compiègne, **2004**
- [4]. Lopez E., Kolios G., Eigenberger G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, to be published
- [5]. Balloy D., Th., Univ. Sci. Tech. Lille, **1997**
- [6]. Léonard S., Th., Univ. Tech. Compiègne, **2001**
- [7]. Fu L., Rankin J.L., Bartholomew C.H., *CI Mol. Chem.*, **1986**, 1, 369
- [8]. Bartholomew C.H., *Catal. Lett.*, **1990**, 7, 303
- [9]. Yates I.C., Satterfield C.N., *Energy & Fuels*, **1992**, 6, 308
- [10]. Ernst B., Th., Univ. L. Pasteur, **1997**
- [11]. van der Laan G.P., Th., Univ. Groningen, **1999**
- [12]. Ngwenya T., Glasser D., Hildebrandt D., Coville N., Mukoma P., *Ind. Chem. Eng. Res.*, **2005**, 44, 5987
- [13]. Guillou L., Léonard S., Le Courtois V., Vanhove D., *6th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors*, **2004**, Lanhstein
- [14]. Chaumette P., *Rev. Inst Fr. Pet.*, **1996**, 51, 711
- [15]. Colson D., Vanhove D., *Récent Progrès Gén. Proc.*, **1995**, 9, 387
- [16]. Kuipers E.W., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H., *J. Catal.*, **1995**, 152, 137
- [17]. Iglesia E., *Adv. Catal.*, **1993**, 39, 221
- [18]. Iglesia E., *Appl. Catal. A: General*, **1997**, 161, 59
- [19]. Babovic M., Gough A., Leveson P.D., Ramshaw C., *ICPICI*, **2001**, Bruges, 167
- [20]. Dry M.E., *Catal. Today*, **1990**, 6, 183
- [21]. Dunn B.C., Covington D.J., Cole P., Pugmire R.J., Meuzelaar H.L.C., Ernst R.D., Heider E.C., Eyring E.M., Shah N., Huffman G.P., Seehra M.S., Manivannan A., Dutta P., *Energy & Fuels*, **2004**, 18, 1519
- [22]. Inoue M., Miyake T., Inui T., *J. Catal.*, **1987**, 105, 266
- [23]. Zhan X., Robota H.J., Arcuri K.B., *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **2004**, 49, 200
- [24]. Das T.K., Conner W.A., Li J., Jacobs G. Dry M.E., Davis B.H., *Energy & Fuels*, **2005**, 19, 1430
- [25]. Yates I.C., Satterfield C.N., *Energy & Fuels*, **1991**, 5, 168
- [26]. Lide D.R. Editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Ed., **2000**, CRC Press

CHAPITRE V. :

APPROCHE CINÉTIQUE ET INTERPRÉTATION DU COMPORTEMENT D'UN CATALYSEUR CO/SiO₂ EN RÉGIME PERMANENT

À partir des données précédemment collectées, il est possible de proposer une interprétation additionnelle des résultats en considérant les vitesses de consommation de CO. Celles-ci ont été déterminées expérimentalement et comparées à diverses expressions de vitesses issues de la littérature. Cette démarche, qui tient compte de l'environnement hydrodynamique rencontré en synthèse, permet d'opérer des comparaisons avec des systèmes catalytiques différents. C'est aussi un moyen pour formaliser un modèle pouvant servir au dimensionnement futur des installations.

I. Détermination des distributions de temps de séjour

La détermination des distributions de temps de séjour de ces deux systèmes doit permettre de proposer, à partir des informations fournies par le traceur, des modèles d'écoulement. Ces derniers sont nécessaires pour toute interprétation des résultats en réaction ainsi que pour la formulation d'hypothèses concernant les cinétiques mises en jeu. Ils permettent éventuellement un diagnostic de fonctionnement sur les installations et de vérifier leur bonne marche (absence de court-circuit, de chemin préférentiel ou de volume mort...)

1.1. Outils de détermination de DTS

Les caractérisations et modélisations hydrodynamiques ont été effectuées en utilisant la méthode d'injection de traceur et de détermination de la distribution des temps de séjour [1].

Sur les réacteurs froids mis sous flux d'azote (dans des conditions de débits cohérentes avec celles rencontrées en réaction) il a été procédé à des injections de quantités connues d'un traceur. L'espèce traçante employée a été l'hydrogène. Elle a été détectée par catharométrie à

l'aide de détecteurs à conductivités thermiques miniaturisés constitués de micro-thermistances (100 k Ω , BetaTherm) placées dans le flux gazeux directement aux entrées et sorties du réacteur [2]. Les ponts de Wheastone constitués par ces thermistances sont alimentés par une puce 1B32 Analog Devices qui prend également en charge le conditionnement du signal (amplification et filtration). Les signaux conditionnés sont récupérés à l'aide d'une carte d'acquisition 6024^E de National Instrument et traités sous Labview VI et MSEXcel.

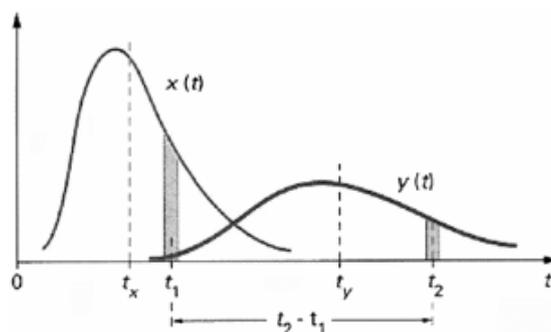


Figure 1. : Exemple d'association de signaux d'entrée et de sortie quelconques [1]

L'acquisition des signaux d'entrée et de sortie prend la forme décrite dans la figure 1. reprise par Villermaux¹ à partir de l'ouvrage de Levenspiel. Un signal de forme quelconque $x(t)$ est associé le signal de sortie correspondant $y(t)$; ce dernier est une image du premier, déformée sous l'influence du passage dans le réacteur. Le signal de sortie est la convolution du signal d'entrée par la fonction de transfert de l'enceinte étudiée. Le signal d'entrée est distribué autour d'un temps moyen d'entrée t_x ; il est associable à un temps moyen t_y pour le signal de sortie. La différence $t_y - t_x$ donnera le temps de passage expérimental du réacteur.

Le traitement des signaux d'entrée et sortie par déconvolution du signal de sortie par le signal d'entrée nous donne un accès direct à la distribution des temps de séjour propre au réacteur étudié. Cette fonction de transfert est comparée à celle obtenue pour un réacteur modélisé à l'aide d'unités élémentaires définies comme le réacteur piston, le réacteur ouvert parfaitement agité et le volume mort. Elle permet ainsi d'avoir accès à un modèle hydrodynamique. En règle générale, la D.T.S. exploite des signaux d'entrée/sortie d'aire normalisée et est représentée dans une base de temps adimensionnelle θ , telle que $\theta = t/t_c$ où t_c est le temps de contact théorique calculé en fonction du débit entrant et du volume géométrique de la chambre de réaction.

¹ Villermaux J., Génie de la réaction Chimique – Conception et fonctionnement des réacteurs, *Lavoisier Ed.*, *Tech & Doc coll.*, **1985**, Paris, 2nd Ed. revue et augmentée.

1.2. DTS du réacteur « chambre »

Les thermistances montées en pont de Wheastone sont installées dans les canalisations d'injection et d'évent du réacteur à chambre, au plus près de la zone de réaction. Les signaux d'entrée et de sortie ont été suivis en temps pour diverses injections de traceur à divers débits de gaz vecteur. Des débits de gaz vecteur de 156, 349 et 1130 mL/heure d'azote ont été employés.

Divers modèles d'écoulement peuvent alors être modélisés. En partant du plus simple, les modèles de réacteur parfaitement agité avec retard (RPAR), de cascade de réacteurs parfaitement agités (CRPA), de réacteur parfaitement agité avec retard et volume mort (RPAR+VM) ainsi que de réacteur piston à diffusion axiale (PDA) ont été testés. Dans chaque cas le signal d'entrée a été convolué par la fonction de transfert correspondant au mode d'écoulement considéré (figure 2.). Les paramètres ont ensuite été estimés à partir de la minimisation de la différence d'aire du signal réel de sortie et du signal modèle ainsi que par minimisation de la dispersion de la courbe de parité donnée par le modèle vs. le signal réel.

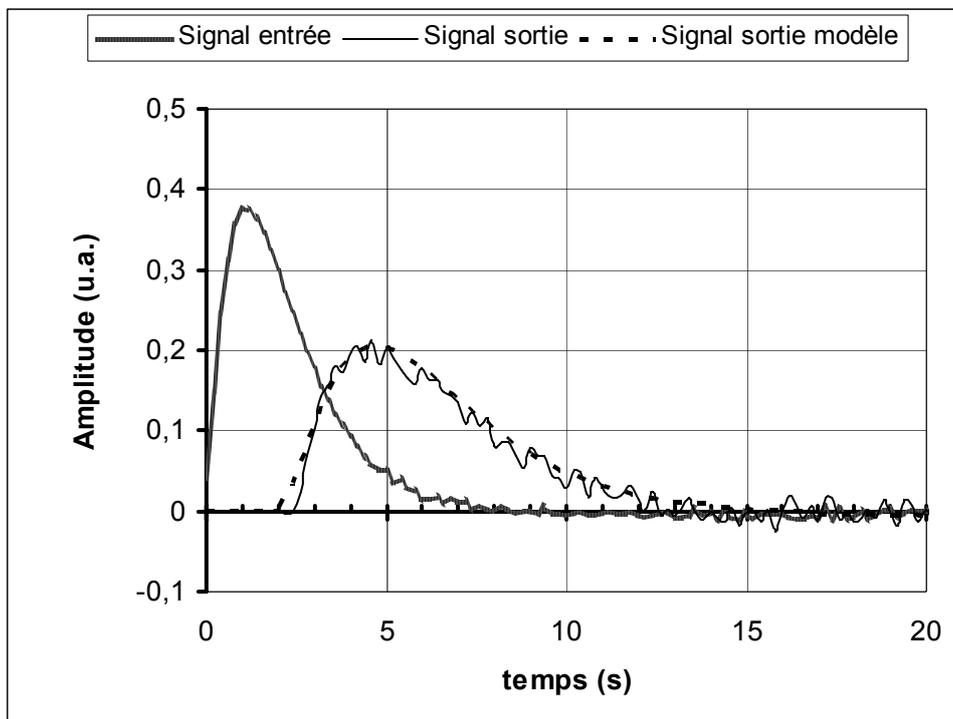


Figure 2.: Exemple de signaux d'entrée, de sortie normalisés et modèle d'écoulement RPAR (349mL/h)

Sur les trois débits considérés, certains modèles ont été rejetés en raison du manque de corrélation avec les signaux expérimentaux. Ainsi, les modèles PDA et CRPA ne permettent pas d'atteindre une corrélation supérieure à 0,90 et 0,84 respectivement.

La distinction entre les deux modèles restant est plus délicate. A fort débit (1130 ml/h), le modèle RPAR semble incapable de corroborer un épaulement tardif du signal de sortie, épaulement a priori symptomatique de l'existence d'un volume mort. Toutefois l'utilisation du modèle RPAR+VM, si elle semble autoriser un meilleur recouvrement global des signaux expérimentaux et modélisés, ne permet pas d'atteindre une amélioration significative du R^2 au niveau du diagramme de parité, celui-ci passant de 0,9390 à 0,9401.

Aux plus faibles débits, le modèle avec volume mort ne présente pas non plus d'amélioration significative par rapport au RPAR plus simple. A 156 ml/h, R^2 se trouve légèrement amélioré, passant de 0,9769 à 0,9784, alors qu'à 349 ml/h, il est légèrement modifié, passant de 0,9671 à 0,9663 (figure 3.). Dans tous les cas cette différence ne s'avère pas significative.

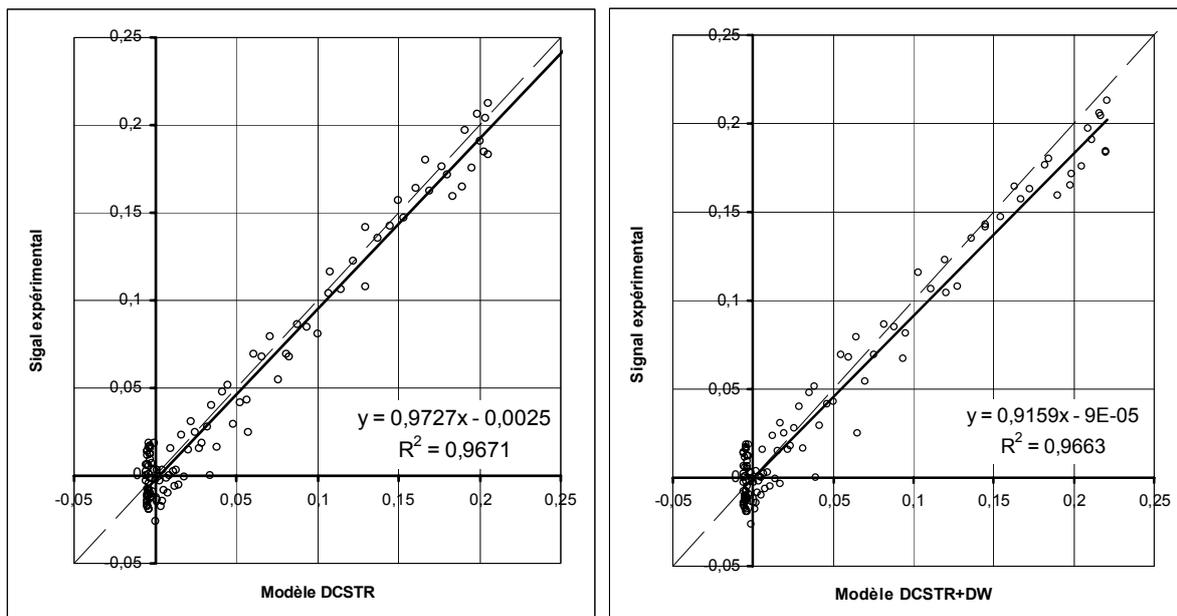


Figure 3.: Courbes de parité obtenues pour les modèles RPAR (gauche) et RPA+VM (droite) à 349ml/h

Cependant, bien que présentant une R^2 similaire à celui du modèle RPAR, le modèle RPAR+VM s'écarte assez significativement de la droite de parité aux fortes amplitudes. Sous ces conditions, il lui sera donc préféré le modèle plus simple ne présentant pas de volume mort mais qui présente une pente de 0,9727 pour 1 souhaité.

A partir du moment où le modèle RPAR a été retenu, les volumes des réacteurs parfaitement agités (RPA) et piston (RP) correspondants ont pu être estimés. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1.: Résultats d'estimations de volumes obtenus à partir du modèle RPAR

★ test de reproductibilité

Débit (mL/h)	Volume du RPA (mL)	Volume du RP (mL)
1130	239	188
★ 1112	229	83
349	230	175
156	247	139

A partir de ce simple modèle, il apparaît que le volume estimé du RPA est sensiblement identique à celui de la chambre catalytique. Le volume du RP induisant le retard est quant à lui un peu plus variable d'une expérience à l'autre. Au cours d'une acquisition destinée à vérifier la reproductibilité des signaux mais effectuée après démontage des détecteurs, un volume équivalent de RPA a été obtenu alors que celui du RP passait à environ 83 mL. Dans ces conditions, il semble raisonnable de considérer que le volume de RP obtenu est majoritairement attribuable aux canalisations tubulaires d'alimentation et d'évent dans lesquelles sont localisés les capteurs. Une légère différence de positionnement serait donc à l'origine des différences observées. Ne faisant pas partie de la zone réactive, cette contribution RP pourra être ignorée lors d'exploitations cinétiques. Le réacteur chambre se comporte donc comme un RPA du point de vue de l'hydrodynamique de la chambre de réaction.

1.3. DTS du réacteur « canal »

La même méthodologie que celle précédemment exposée a été appliquée au cas du réacteur à canal. Divers débits de vecteur de 246, 534 et 988 mL/h ont été employés.

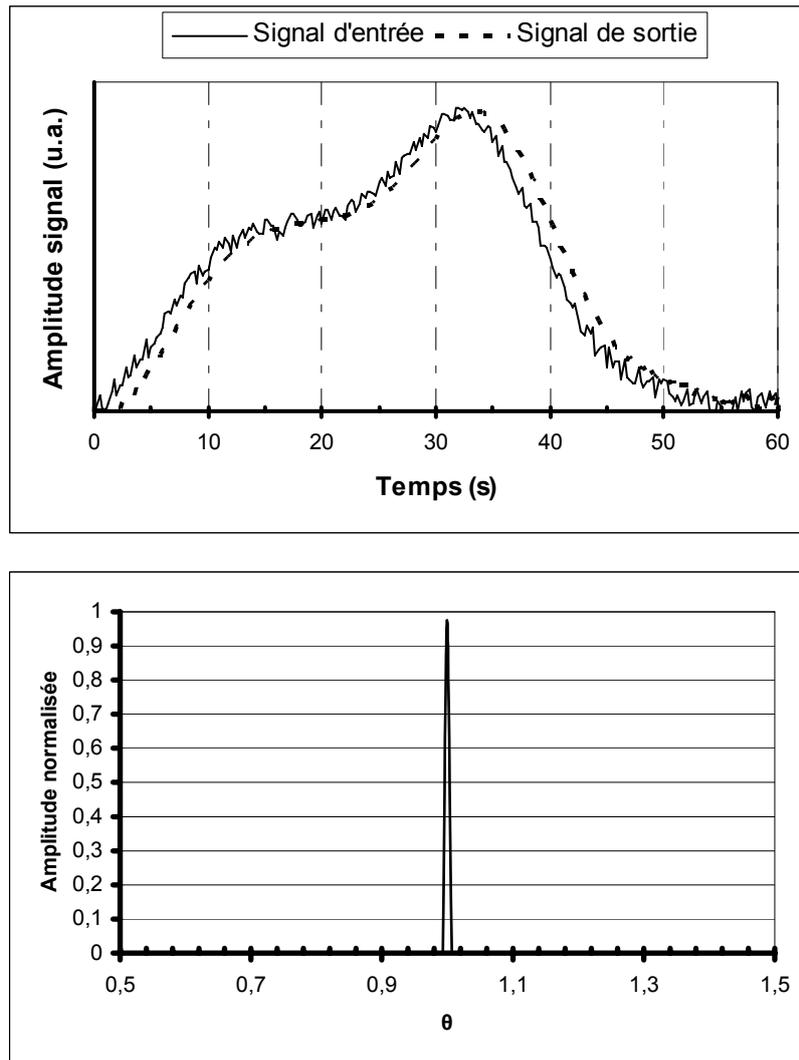


Figure 4.a. : (haut) Exemple de signaux d'entrée, de sortie normalisés (534mL/h)

Figure 4.b. : (bas) D.T.S. associée

Comme l'illustrent les résultats obtenus pour le cas à 534 mL/h (figure 4.a.), le signal d'entrée quelconque apparaît comme étant très peu déformé par son passage au sein du réacteur. Les temps de passage moyens expérimentaux ont été calculés par différence entre le temps de passage du signal d'entrée et le temps de passage du signal de sortie obtenus à partir de :

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt}, \text{ utilisé ici sous la forme discrète } \bar{t} \cong \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad [1]$$

De cette façon il est possible de comparer les valeurs obtenues par rapport à celles que donne un écoulement piston dans une conduite aux dimensions du canal considéré, soit 800x1x0,25 mm.

Tableau 2.: Comparaison temps de passages théorique vs. expérience

Débit (mL/h)	Temps de passage théorique (s)	Temps de passage expérimental (s)
246	2,93	3,01
534	1,35	1,42
988	0,73	0,71

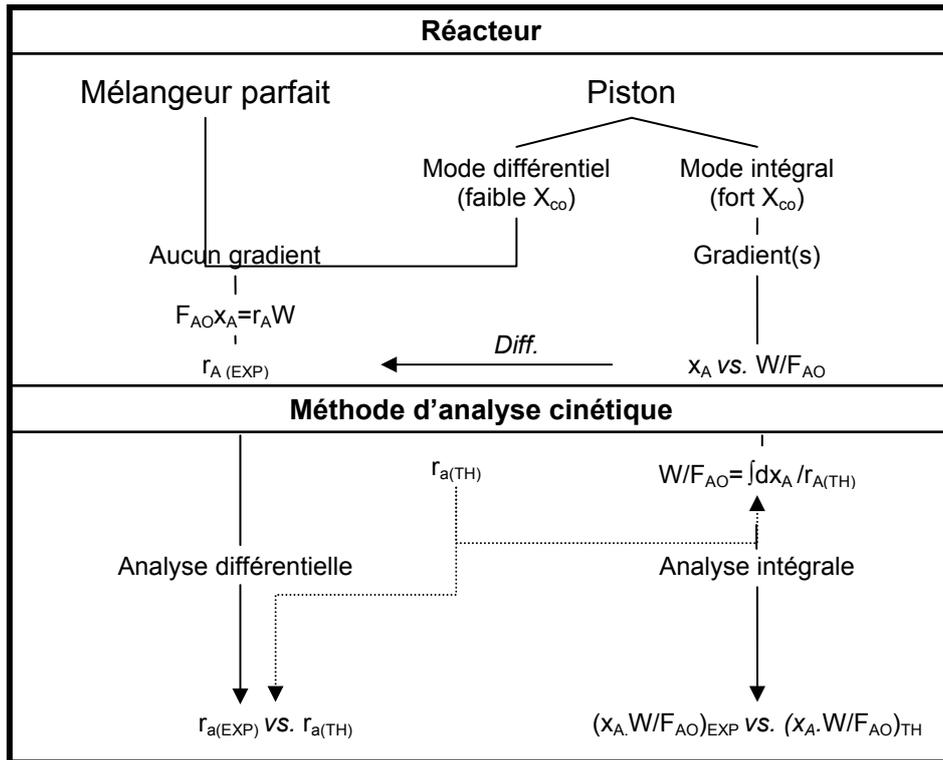
L'absence de déformation du signal ainsi que les résultats des calculs de temps de passage indiquent (tableau 2.), sur la gamme de débits concernés, une bonne adéquation entre le comportement réel et un comportement de type écoulement piston. La D.T.S. obtenue après la déconvolution confirme ce résultat (figure 4.b.). Il sera donc considéré dans la suite que le canal se comporte comme un réacteur piston.

II. Expression de $-r_{CO}$

La cinétique de la synthèse de Fischer-Tropsch s'entend généralement comme étant une expression de la vitesse de consommation en réactifs $-r_{CO+H_2}$ ou en monoxyde de carbone uniquement $-r_{CO}$. Diverses expressions ont pu être proposées dans la littérature, mais il est assez souvent délicat de distinguer celles qui donnent les meilleurs résultats.

Les résultats obtenus en terme de caractérisation hydrodynamique permettent de proposer le schéma d'estimation de $-r_{CO}$ suivant : à partir des données recueillies pour le réacteur chambre, une analyse différentielle permet d'évaluer l'expression de la vitesse. Par la suite elle est réinjectée dans le modèle piston de façon à comparer les conversions intégrales expérimentales et théoriques correspondant au modèle (tableau 3.).

Tableau 3.: Méthodes générales d'analyse cinétique [3]



2.1. Exploitation des données dans l'approximation RPA

A partir des compositions des phases gaz calculées (*cf.* Chapitre IV.) les ordres partiels et l'énergie d'activation de la SFT sur catalyseur 20%_m Co/SiO₂ testé en réacteur chambre ont été établis pour une expression de $-r_{CO}$ suivant une loi puissance. Cette expression a ensuite été comparée aux modèles de la littérature.

2.1.1. Loi aux puissances ($-r_{CO} = k P_{CO}^a P_{H_2}^b$)

Bien que les expériences réalisées n'aient pas été forcément conditionnées de façon à permettre un calcul aisé et rapide des ordres partiels de réaction, il est possible d'estimer les ordres de grandeurs pris par les pressions partielles en hydrogène et en monoxyde de carbone.

Une valeur des ordres partiels est recherchée en utilisant les données obtenues pour diverses valeurs de H₂/CO pour une épaisseur de catalyseur constante (50 μm) à 180°C. Les ordres partiels sont obtenus en procédant par régression sur la forme linéarisée de $-r_{CO} = f(P_{H_2}, P_{CO})$ de manière à maximiser le coefficient de corrélation R². Ceci permet d'obtenir des ordres partiels approchés ayant des valeurs avoisinant -0,45 par rapport à CO et

0,79 par rapport à H₂. Dans ce cas, la valeur de la constante cinétique atteint 0,0099 mol.s⁻¹.kg⁻¹.atm^{-0,34}.

La vitesse de consommation du monoxyde de carbone s'exprime donc sous la forme d'une loi puissance $-r_{CO}=0,01.P_{H_2}^{0,79}.P_{CO}^{-0,45}$. Cette forme permet la meilleure adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales les écarts les plus significatifs étant inférieurs à 20%.

L'énergie d'activation est obtenue à partir des données expérimentales sur un catalyseur de 70 μm d'épaisseur à température variable. Celle-ci aurait une valeur de 79kJ.mol⁻¹. Cette valeur est assez cohérente avec les diverses énergies proposées dans la littérature qui s'étalent sur une plage réduite de 80 à 110 kJ.mol⁻¹ [4].

2.1.2. Comparaison avec les expressions de la littérature

Diverses lois aux puissances ont été proposées dans la littérature pour divers catalyseurs soumis à des conditions de test différentes.

Conformément aux diverses lois aux puissances proposées dans la littérature (tableau 4.), l'ordre par rapport à CO est négatif, ce qui exprime une inhibition de la réaction par le monoxyde de carbone adsorbé, alors qu'il est positif pour H₂.

Tableau 4. : Ordres partiels de diverses lois aux puissances appliquées à la SFT

Catalyseur	Réacteur	Ordre /CO	Ordre /H ₂	Réf.
Co/SiO ₂	TWR	-0,45	0,79	Ce travail
CoMgO/ThO ₂ - Kieselguhr	Lit-fixe	-1	2	Brötz <i>et al.</i> [5]
Co/CuO/Al ₂ O ₃	Lit-Fixe	-0,5	1	Yang <i>et al.</i> [6]
Co/La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Berty	-0,33	0,55	Pannell <i>et al.</i> [7]
Co/B/Al ₂ O ₃	Berty	-0,5	0,68	Wang <i>et al.</i> [8]
Co/TiO ₂	Lit-fixe	-0,24	0,74	Zennaro <i>et al.</i> [9]
Co/SiO ₂	<i>slurry</i>	-0,25	0,5	Das <i>et al.</i> [10]

Ces expressions permettent toutes de représenter correctement nos résultats, à l'exception des expressions de Pannell *et al.* [7] et de Wang *et al.* [8] qui présentent un écart supérieur à 20% de la parité. Les autres expressions n'offrent pas de différence en termes de

dispersion ou de meilleure corrélation qui permette une discussion des effets de la variation des ordres partiels. Les énergies d'activation calculées à partir de nos données avec ces expressions indiquent des valeurs appartenant à la gamme 68-75 kJ.mol⁻¹, soient des valeurs inférieures à celles obtenues de 79kJ.mol⁻¹ pour les ordres partiels affinés et décalées par rapport à la fenêtre traditionnelle de 80 à 110 kJ.mol⁻¹ [4].

D'autres vitesses de consommation de CO ont été proposées dans la littérature en utilisant diverses hypothèses mécanistiques dans le cadre de modèles de type Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson ou selon des expressions empiriques (tableau 5.).

Tableau 5. : Expressions empiriques et mécanistiques de $-r_{CO}$

Expression	Type	Adéquation	Référence
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{-0.25}/(1+k_2P_{H_2O}/P_{H_2})$	Empirique	Non	Das <i>et al.</i> [10]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^2P_{CO}/(1+k_2P_{H_2}^2P_{CO})$	Empirique	Oui	Anderson [11]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}P_{CO}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}^{0.5})^3$	Mécanistique	Non	Ratuvuoma <i>et al.</i> [12]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}P_{CO}/(1+k_2P_{CO})$	Mécanistique	Non	Modèle de Bosquet [13]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}P_{H_2}^{-1})^{0.5}$	Mécanistique	Non	Modèle de Schouby [13]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^2P_{CO}/(1+k_2P_{CO}P_{H_2})^2$	Mécanistique	Oui	Modèle de Feimer-Vannice [13]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}^{0.5})^2$	Mécanistique	Oui	Yates et Satterfield [14]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}/(1+k_2P_{CO})^2$	Mécanistique	Non	Yates et Satterfield [14]
$-r_{CO}=k_1P_{H_2}P_{CO}/(1+k_2P_{CO})^2$	Mécanistique	Non	Yates et Satterfield [14]

L'expression empirique de Das *et al.* [10] ($-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{-0.25}/(1+k_2P_{H_2O}/P_{H_2})$) cherche à rendre compte d'une promotion de la conversion sous l'action de l'eau. Elle ne permet pas de rendre compte des vitesses de consommations spécifiques obtenues dans les tests concernés par ce travail. Une autre expression empirique, proposée par Anderson [11] ($-r_{CO}=k_1P_{H_2}^2P_{CO}/(1+k_2P_{H_2}^2P_{CO})$), permet par contre d'obtenir une assez bonne adéquation avec les résultats obtenus. Cette expression cherche à rendre compte d'un contrôle cinétique de la synthèse par la vitesse de désorption des chaînes hydrogénées. Elle n'est cependant valide que sur un intervalle très restreint de pressions partielles, ayant été déterminée uniquement à partir de données en synthèse à pression atmosphérique.

Les expressions construites à partir d'expressions utilisant le modèle LHHW peuvent utiliser différentes hypothèses de départ. Rautavuoma *et al.* [12] partent du principe que la réaction est contrôlée par la formation d'un intermédiaire $-CH_2-$ à partir de CO dissocié et de

H_{ads} . Cette première approche ne permet pas de corrélérer les résultats expérimentaux avec le modèle. Le modèle de Bosquet utilisant la coadsorption de CO et H_2 pour former un complexe surfacique qui serait ensuite hydrogéné ne donne pas de meilleur résultat. Il en est de même pour l'expression développée sur le modèle de Shouby et utilisant un intermédiaire -CHOH à partir de H_{ads} et CO. Par contre le modèle de Feimer-Vannice utilisant le même intermédiaire, mais à partir de H_2 et CO, qui serait ensuite dégradé en $-CH_2-$ permet de corrélérer expérience et modèle, bien que le coefficient de corrélation soit relativement médiocre. Enfin, les différentes expressions de Wojcischowski [15-16] partant de différentes hypothèses concernant les modes d'adsorption de CO et H_2 ont été testées sous leurs formes simplifiées par Yates et Satterfield [14]. Parmi les trois expressions le plus souvent citées, $(-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}^{0.5})^2)$ permet les meilleurs résultats. Les deux autres expressions ne peuvent pas être distinguées entre-elles, comme l'avaient souligné Sarup *et al.* [15]. Elles donnent ici des valeurs d'énergie d'activation présentant un mauvais ordre de grandeur et ont donc été écartées.

Il apparaît ainsi que différentes expressions de $-r_{CO}$ utilisant des hypothèses de départ s'excluant l'une l'autre puissent permettre d'obtenir une corrélation satisfaisante entre expérience et modèle. Dans le cadre d'applications de modélisation étendues à des écoulements piston, seules les expressions donnant des corrélations satisfaisantes seront donc utilisées en plus de la forme simple de la loi puissance initiale pour laquelle E_a , ainsi que les ordres partiels ont pu être déterminés de façon satisfaisante. Les modèles retenus sont alors la loi puissance proposée à partir des résultats expérimentaux, l'expression empirique de Anderson, l'expression de Feimer-Vannice et l'une des formes de Yates et Satterfield $(-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}^{0.5})^2)$.

2.2. Modélisation de $-r_{CO}$ dans l'approximation PFR

Les expressions de $-r_{CO}$ retenues peuvent être utilisées pour essayer de prédire les conversions atteignables dans un réacteur d'écoulement type piston aux propriétés comparables à celles du réacteur « canal » testé.

2.2.1. Hypothèses de modélisation

Afin de procéder à l'évaluation des performances du réacteur « canal », les hypothèses suivantes ont été retenues :

- Le réacteur est supposé isotherme et isobare,
- La répartition du catalyseur est considérée comme uniforme et identique en tout point. Les éventuelles limitations diffusionnelles internes sont négligées,
- Le rapport des pressions partielles en réactifs est considéré comme constant tout au long du réacteur [10],
- La conversion obtenue en sortie d'un réacteur de 800 mm est simulée en procédant à 800 itérations sur une cellule représentant une tranche de 1mm du réacteur, soit un pas d'intégration constant; il est alors supposé que chaque cellule a un comportement différentiel. La composition de sortie de la cellule est calculée en appliquant une méthode de calcul par différence finie sous approximation de type Euler-avant pour la détermination de $-r_{CO}$. La

composition de sortie est ensuite déduite en considérant $\frac{\partial(H_2/CO)}{\partial z} = 0$ en tout z (figure 5.).

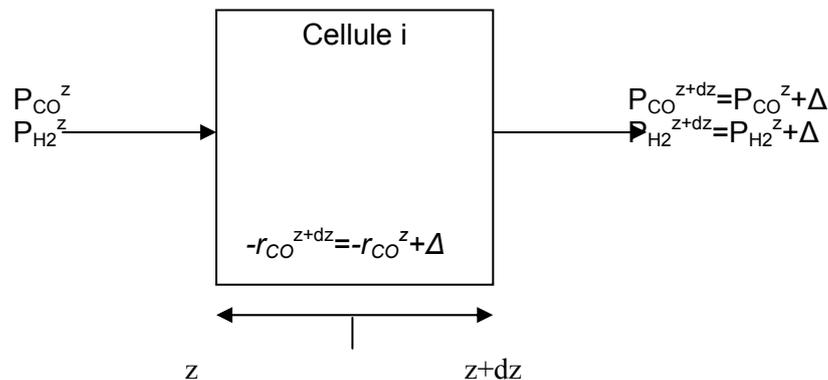


Figure 5.: Schématisation d'une boucle d'itération

Ce calcul a été appliqué en utilisant les expressions de $-r_{CO}$ considérées comme les plus adaptées à partir des résultats précédents. Les résultats sont comparés aux conversions expérimentales obtenues en réacteur « canal » pour un catalyseur de 50 μm sous composition d'entrée et temps de séjour variables.

2.2.2. Résultats

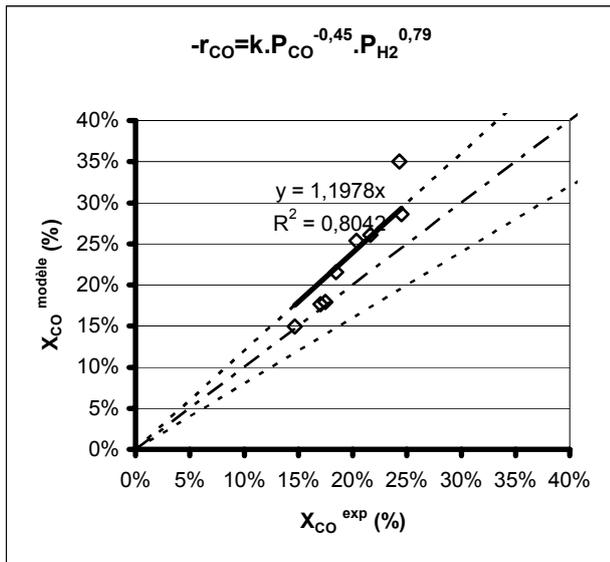
Les résultats obtenus pour les simulations de fonctionnements en utilisant les quatre modèles retenus (loi puissance, Anderson, Yates-Satterfield et Feimer-Vannice) sont reportés sous forme de courbes de parité à la figure 6..

Ces quatre modèles présentent des comportements prédictifs assez similaires. Il apparaît que tous tendent à surestimer la valeur de la conversion en monoxyde de carbone.

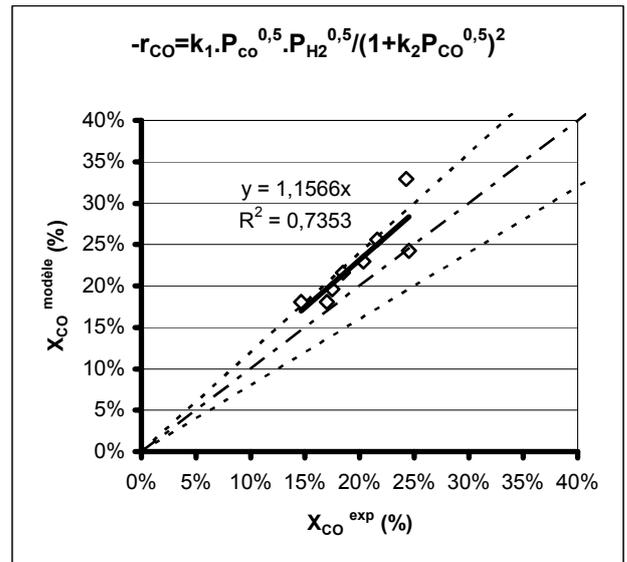
L'expression de Feimer-Vannice place les points modélisés aux limites de la fenêtre d'acceptation de 20% d'écart par rapport à la parité, arbitrairement fixée. L'expression de Anderson permet d'obtenir des résultats légèrement dispersés autour de cette limite de 20%. Il est assez délicat de distinguer à ce niveau une réelle différence avec la précédente.

Les résultats obtenus en implémentant les expressions issues de Yates-Satterfield et de la loi puissance permettent par contre de rester, pour une grande majorité des points obtenus, en deçà de cette limite. Toutefois, de ces deux expressions, seule la première semble donner des résultats probants, bien que dispersés, sur l'intégralité de la gamme de conversion explorée. De plus, la loi puissance présente une tendance biaisée au-delà de 20% de conversion entraînant une déviation de la parité.

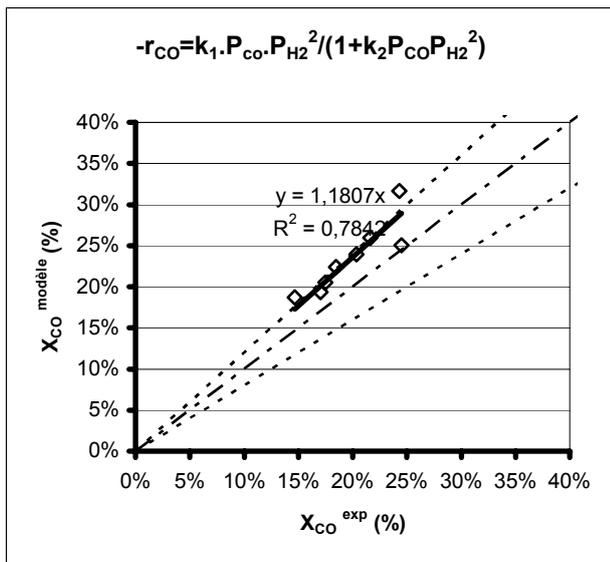
C'est donc l'expression issue des travaux de Sarup et Wojcischowski et simplifiée par Yates et Satterfield qui permet la meilleure adéquation entre expérience et modèle.



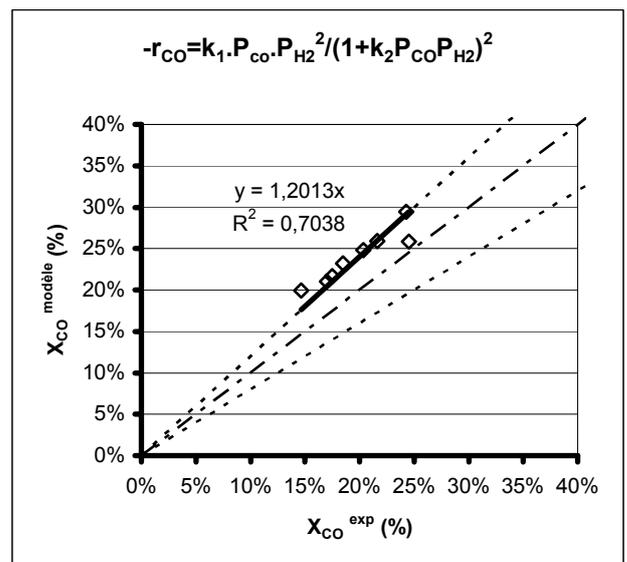
Loi Puissance



Yates et Satterfield



Anderson



Feimer-Vannice

Figure 6.: Diagrammes de parité pour les expériences en réacteur « canal » selon différents modèles cinétiques et intervalles de confiance à +/- 20%

La conversion cumulée calculée en fonction de la coordonnée longitudinale fait apparaître un comportement comparable pour les différents réglages d'entrée retenus. L'évolution de X_{CO} sur la gamme de conversion étudiée est quasi rectiligne (figure 7.) et ne

présente pas de quadrature significative même pour des conditions favorables à une forte activité ($H_2/CO=3$). Cependant, les conversions de sortie sont surévaluées par rapport aux résultats expérimentaux.

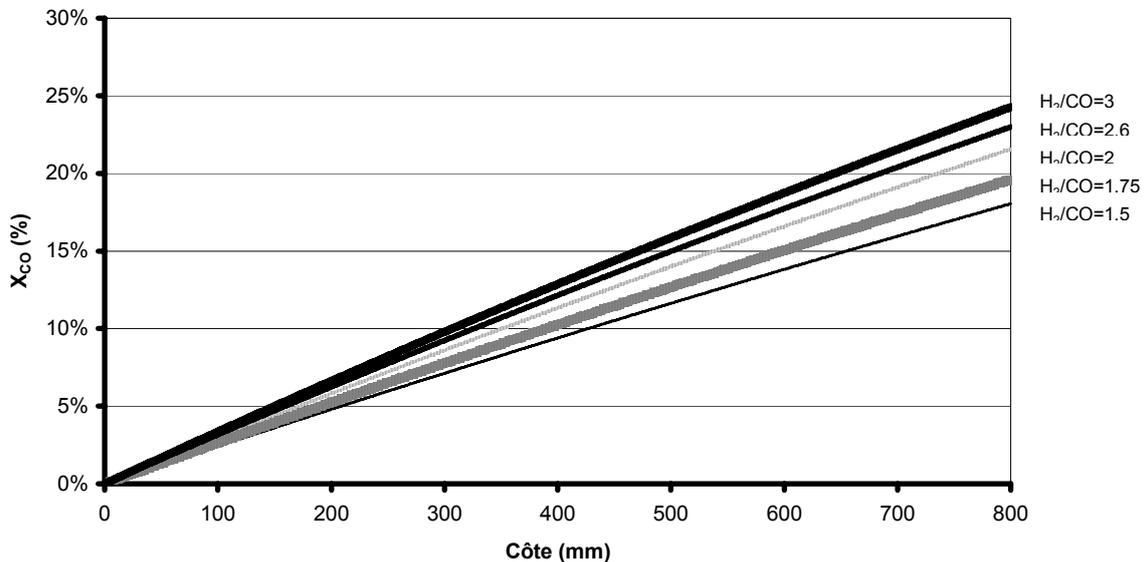


Figure 7.: Evolution de la conversion en fonction de la coordonnée longitudinale ($Q_t^\circ=660$ mL/h, modèle de Yates et Satterfield)

Cette surévaluation est peut-être liée à l'absence de la prise en compte de la contraction molaire au cours de la synthèse. Cependant, ce critère étant dépendant de la sélectivité de la réaction, il peut être nécessaire de disposer d'un modèle pouvant retranscrire et tenir compte de la distribution de produits obtenue pour chaque itération.

III. Prise en compte de la contraction molaire

Il n'existe pas à notre connaissance de modèle cinétique décrivant la distribution des produits en synthèse de Fischer-Tropsch, à l'exception des travaux effectués sur les catalyseurs au fer (van der Laan [17], Lox et Froment [18-19]). Ces modèles ne sont pas adaptés aux catalyseurs au cobalt, le système chimique ayant un comportement différent. Il est nécessaire de proposer un formalisme adapté à ce cas.

3.1. Hypothèses de modélisation

3.1.1. Enoncé des hypothèses

Ne pouvant appliquer un modèle issu de la littérature, une approche simplifiée a été retenue. Elle repose sur les hypothèses précédemment énoncées (cf. §2.2.1. excepté réacteur isobare) auxquelles s'ajoutent les critères suivants :

- Seuls des n-alcane sont formés.
- La réaction du gaz à l'eau est négligeable (pas de CO₂).
- La sélectivité de la SFT peut être décrite par trois lois aux puissances :
 - La première permet de rendre compte de la production de méthane, r_{CH_4} .
 - La deuxième est relative à la vitesse de propagation de chaîne, r_p , telle que décrite dans le modèle A.S.F pour des produits à partir de 2 carbones ; elle est indépendante du nombre de carbone.
 - La dernière est relative à la vitesse de terminaison et de désorption des alcanes formés, \bar{r}_t ; elle est indépendante du nombre de carbone,.
- Les vitesses de propagation et de terminaison sont utilisées pour définir une probabilité de croissance de chaîne α telle que décrite dans le modèle A.S.F.. Cette probabilité s'applique pour un nombre de carbone supérieur ou égal à 2.
- Les valeurs de α obtenues sont utilisées afin de prédire les vitesses de formation pour chaque hydrocarbure selon $r_{C_iH_{2i+2}}$.
- La distribution des produits obtenue à l'aide de r_{CH_4} et des $r_{C_iH_{2i+2}}$ est utilisée pour calculer un facteur de contraction gazeuse global, ε_a .

3.1.2. Probabilité de croissance de chaîne : α

La probabilité de croissance de chaîne α est exprimée conformément au modèle A.S.F. sous la forme (cf. Chapitre I.) :

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + \bar{r}_t}$$

Les expressions des vitesses de propagation, r_p , et de terminaison, \bar{r}_t , sont considérées comme homogènes à des lois aux puissances $r_p = k_p P_{CO}^{ap} P_{H_2}^{bp}$ et $r_t = k_t P_{CO}^{at} P_{H_2}^{bt}$.

Il est alors possible, en remplaçant les expressions correspondantes dans l'équation de α de simplifier l'expression empirique qui prend la forme de :

$$\alpha = \frac{1}{(1 + K \cdot P_{CO}^A \cdot P_{H_2}^B)}$$

avec $K = k_t/k_p$, $A = a_t - a_p$ et $B = b_t - b_p$. Il ne reste donc que deux ordres et une pseudo-constante cinétique à déterminer.

3.1.3. r_{CH_4}

r_{CH_4} a été modélisée séparément du reste des expressions de vitesses de formations d'hydrocarbure de façon à essayer de rendre compte de la surproduction en méthane observée sur les catalyseurs à base de cobalt.

Les ordres partiels et la constante cinétique ont été calculés pour une expression de la forme $r_{CH_4} = k \cdot P_{CO}^a P_{H_2}^b$ selon une méthode similaire à celle précédemment employée pour $-r_{CO}$.

Les valeurs expérimentales de r_{CH_4} utilisées pour la régression ont été extrapolées à partir des sélectivités et de α conformément à l'hypothèse mentionnée en §2.2.. L'expression de r_{CH_4} obtenue est donc l'évaluation d'une vitesse de méthanisation minimisée.

3.1.4. Mode de calcul de $r_{C_iH_{2i+2}}$

Les valeurs de α obtenues sont utilisées afin de prédire les vitesses de formation pour chaque hydrocarbure selon $r_{C_iH_{2i+2}} = r_{CH_2} \cdot k_i \cdot S_{C_iH_{2i+2}}$. r_{CH_2} est la vitesse de formation du monomère d'insertion et est assimilée à $-r_{CO}$. La sélectivité massique $S_{C_iH_{2i+2}}$ est calculée à partir de α selon $S_{C_iH_{2i+2}} = i \cdot \alpha^{i-1} \cdot (1-\alpha)^2$ pour i supérieur ou égal à 2. Le facteur $k_i = M_{CH_2}/M_{C_iH_{2i+2}}$ est employé pour permettre l'obtention d'une expression homogène à une vitesse, exprimée comme des $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3.1.4. Mode de calcul de ϵ_a

Si jusqu'à présent, les calculs de $-r_{CO}$ effectués sont restés sur l'hypothèse d'une contraction négligeable, sa prise en compte peut affecter notablement les débits molaires instantanés dans l'écoulement piston. Cette contraction influence les vitesses spécifiques de consommation de réactif et de formation des produits, particulièrement dans le cas de hautes conversions, l'expression de $-r_{CO}$ présentant un ordre partiel négatif et l'ordre global n'étant pas égal à 1.

Considérons que les formations de n-alcanes puissent être régies selon les équations stoechiométriques données dans le tableau 6..

Tableau 6. : Rapport du nombre de mole gazeuse en fonction du produit formé

n_i	Equation	$\epsilon_{ai} = n_i^{out}/n_i^{in}$
1	$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	2/4
2	$2 CO + 5 H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2 H_2O$	3/7
3	$3 CO + 7 H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3 H_2O$	4/10
4	$4 CO + 9 H_2 \rightarrow C_4H_{10} + 4 H_2O$	5/13
n	$n CO + 2n+1 H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + n H_2O$	$n+1/3n+1$

L'exploitation de ϵ_{ai} , rapport de contraction gazeuse lié à l'avancement de la réaction, en tenant compte de la sélectivité à chaque rang i permet donc d'évaluer un rapport de contraction effectif, ϵ_{ai}^{eff} , lié à la formation de chaque hydrocarbure de i carbones selon $\epsilon_{ai}^{eff} = \epsilon_{ai} \cdot r_{C_iH_{2i+2}} / \sum r_{C_iH_{2i+2}}$. Le rapport global de contraction ϵ_a apparaît alors comme la somme des rapports effectives, $\epsilon_a = \sum \epsilon_{ai}^{eff}$.

La variation de débit peut alors être exprimée selon $F^\circ \cdot X_{CO} \cdot \epsilon_a$, les hypothèses retenues en §2.2.1. induisant $X_{CO} = X_{CO+H_2}$.

Le système de calcul itératif peut alors être implémenté avec ce nouveau facteur. Les valeurs de $-r_{CO}$ selon les expressions retenues peuvent alors être corrigées à chaque itération.

3.2. Résultats dans l'approximation CSTR et application au réacteur canal

3.2.1. Evaluation des ordres et constantes cinétiques

Sur la base des hypothèses énoncées, la vitesse de formation de méthane a été exprimée à partir des données obtenues pour 50 μm de catalyseur en réacteur « chambre » à 180°C. Les valeurs expérimentales de α obtenues sous les mêmes conditions ont également été utilisées pour en proposer une expression empirique à partir des vitesses de propagation et terminaisons établies comme hypothèses.

En ce qui concerne la vitesse de production de méthane, une valeur de $0,27 \text{ mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}.\text{atm}^{-4,75}$ est obtenue pour la constante cinétique à 180°C. Les ordres partiels par rapport à CO et H₂ prennent pour valeur 1,75 et 3 respectivement. La vitesse de formation du méthane peut donc être exprimée sous la forme : $r_{\text{CH}_4} = 0,27.P_{\text{CO}}^{1,75}P_{\text{H}_2}^3$.

Pour la gamme de conversions étudiée, il apparaît que les points modélisés se placent dans leur quasi-totalité à moins de 20% de la parité (figure 8.). L'expression de r_{CH_4} sera donc considérée comme assez satisfaisante.

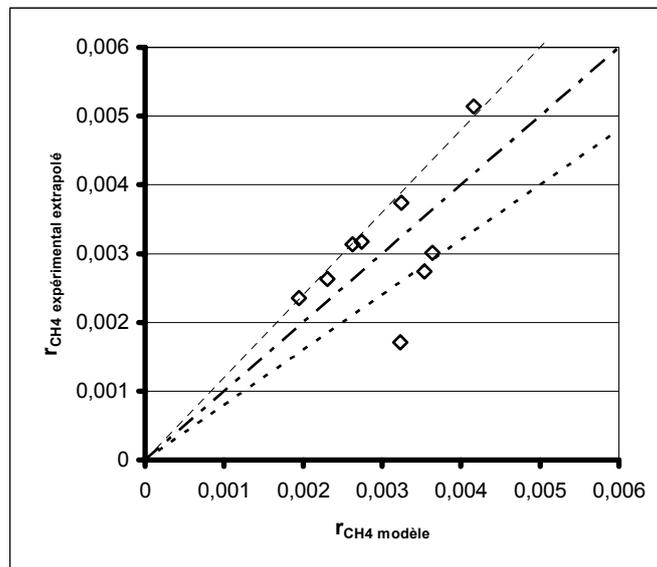


Figure 8.: Diagramme de parité pour r_{CH_4} et intervalle de confiance à +/- 20%

Les valeurs des constantes obtenues par régression pour les ordres partiels utilisés dans l'expression de α sont de -0,53 et -0,3 par rapport à CO et H₂ respectivement. La pseudo-constante K vaut $0,100 \text{ atm}^{0,83}$ à 180°C. Ces valeurs permettent une modélisation à moins de

10% d'écart de la parité. Cependant, la dispersion est grande en raison principalement de la très faible gamme de valeurs expérimentales étudiée, de la forte incertitude liée à la détermination de α et d'un écart type statistique élevée (figure 9.). Ce formalisme n'est donc probablement pas le plus adaptée.

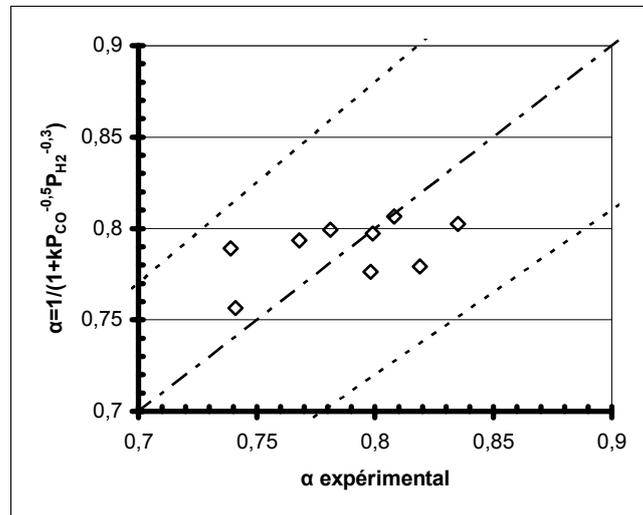


Figure 9.: Diagramme de parité pour α et intervalle de confiance à +/- 10%

3.2.2. Application au réacteur « canal »

Les expressions empiriques de r_{CH_4} et α établies pour le réacteur « chambre » sous approximation CSTR ont été utilisées pour essayer de modéliser les sélectivités en hydrocarbures.

3.2.2.1. *Evaluation de la conversion : influence de l'expression de $-r_{CO}$*

Les résultats obtenus pour les valeurs de conversions de CO en sortie présentent des résultats sensiblement différents des précédents, qui ne tenaient pas compte de la contraction molaire pour les mêmes conditions d'entrée. Il apparaît que les écarts à la parité permettent de discrétiser entre les deux expressions de $-r_{CO}$ qui avaient pu être retenues précédemment.

La forme retenue pour exprimer $-r_{CO}$ apparaît comme ayant une influence significative sur la répartition des résultats simulés par rapport à la parité (figure 10.). Seul un formalisme selon une loi puissance permet d'obtenir une bonne adéquation entre les résultats simulés et

les résultats expérimentaux. Ainsi il apparaît que l'expression simplifiée utilisée telle que proposée par de Yates et Satterfield surestime assez largement l'activité catalytique : elle ne permet pas d'obtenir une parité à moins de 20% d'écart.

La loi puissance optimisée pour le catalyseur sous des conditions proches de celles rencontrées dans le piston permet par contre une meilleure adéquation avec la parité. En outre le biais observé précédemment semble être partiellement résorbé par la nouvelle méthode de calcul. C'est donc cette dernière forme qui permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes de modélisation de $-r_{CO}$.

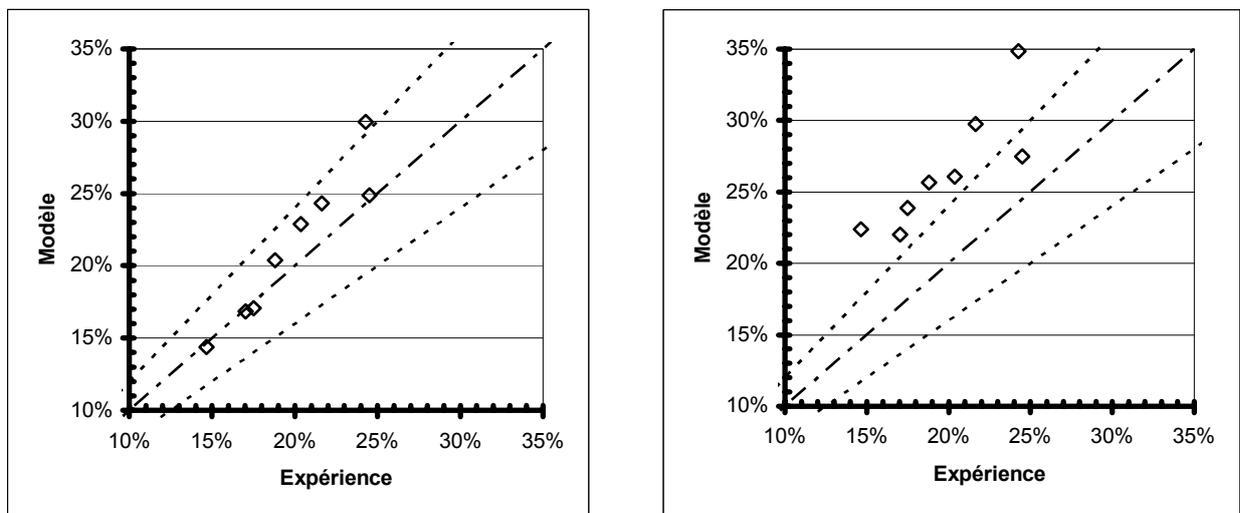


Figure 10.: Diagrammes de parité pour X_{CO} (tenant compte de ε_a) et intervalles de confiance à +/- 20%

A gauche à partir de $-r_{CO}=k.P_{H_2}^{0.79}.P_{CO}^{-0.45}$

A droite à partir de $-r_{CO}=k_1P_{H_2}^{0.5}P_{CO}^{0.5}/(1+k_2P_{CO}^{0.5})^2$

3.2.2.2. Critique du modèle d'évaluation de la sélectivité

L'utilisation d'une expression de $-r_{CO}$ selon la loi puissance établie préalablement induit une simulation de la sélectivité assez difficilement comparable aux résultats expérimentaux obtenus.

Il apparaît que les valeurs de α obtenues s'éloignent de la parité (figure 11.) et présentent un biais prononcé: à ce titre, même si les résultats obtenus ne présentent aucun écart supérieur à 20% de la parité, les valeurs modélisées de la probabilité de croissance de chaîne sont faiblement dispersées autour d'une droite moyenne de pente 0,3. L'extrapolation au calcul des sélectivités par coupe paraît donc peu prometteuse.

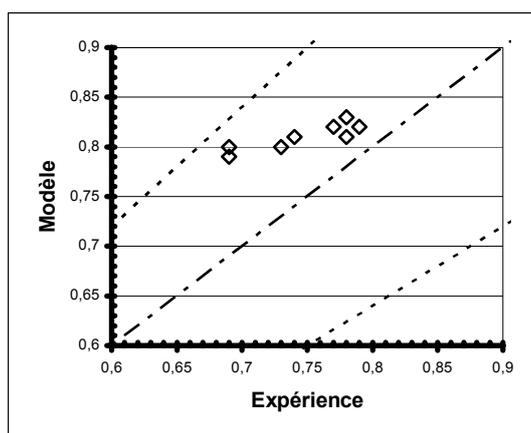


Figure 11.: Diagrammes de parité pour α et intervalle de confiance à +/- 20%

Les sélectivités modélisées pour les trois coupes classiques (C_1 - C_4 , C_5 - C_9 et C_{10+}) à partir des valeurs de α et r_{CHA} dans l'approximation d'un réacteur isotherme d'écoulement piston sont rapportées dans le tableau 7.. Les valeurs modélisées sont comparées aux données sur les sélectivités expérimentales corrigées du bilan carbone.

Tableau 7.: Comparaison Modèle/Expérience pour la simulation du réacteur « canal »

X_{CO} (%)		α		C_1 - C_4 (%)		C_5 - C_9 (%)		C_{10+} (%)	
Exp.	Modèle	Exp.	Modèle	Exp.	Modèle	Exp.	Modèle	Exp.	Modèle
24,3	30	0,69	0,78	62,8	44,7	20,9	31,3	16,3	24,1
21,6	24,3	0,74	0,79	69,1	48,7	20,8	28,5	10,1	22,8
17	16,9	0,79	0,79	51,9	53,8	17,4	25,2	30,7	21
14,7	14,4	0,78	0,81	53,6	55,6	20,7	23,1	25,8	21,4
17,5	17,1	0,77	0,8	59,5	53,6	19,2	24,8	21,3	21,6
18,8	20,4	0,78	0,79	56	50,8	17,6	27,1	26,4	22,1
20,4	22,9	0,73	0,78	61,8	49,4	15,9	28,7	22,2	21,9
24,5	24,9	0,69	0,77	75,7	48	18,8	30,1	5,5	21,9

A titre d'exemple considérons la distribution des valeurs obtenues pour la sélectivité en C_{10+} : elle présente un biais important (figure 12-a.) ; le modèle fournit en effet une estimation sensiblement constante de la sélectivité en C_{10+} sur l'intervalle de conversion étudié.

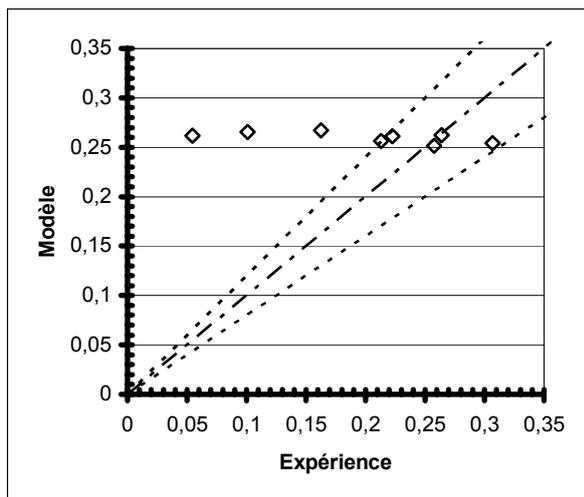


Figure 12-a.: Diagrammes de parité pour C_{10+} et intervalle de confiance à +/- 20%

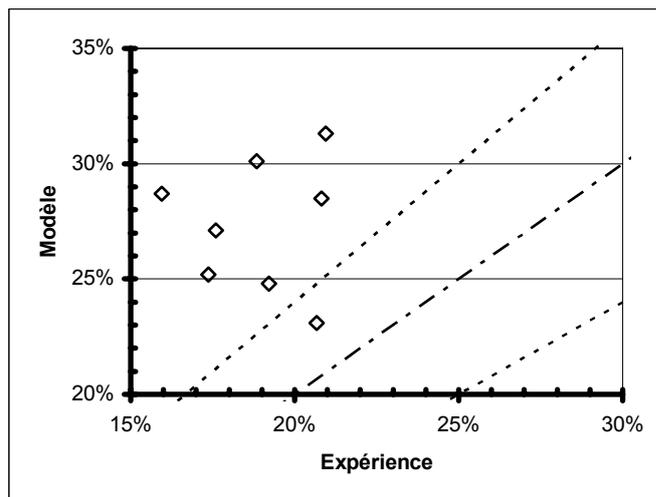


Figure 12-b.: Diagrammes de parité pour C_5-C_9 et intervalle de confiance à +/- 20%

Parallèlement, les sélectivités modélisées pour les coupes à nombre de carbone inférieur apparaissent comme largement en dehors de la fenêtre acceptable. Ainsi, les sélectivités en gaz de pétrole sont systématiquement sous-évaluées (tableau 7.) alors que celles en essences sont au contraire surestimées. La sélectivité en C_5-C_9 apparaît de plus comme ayant un caractère aléatoire par rapport à la distribution attendue pour un diagramme de parité (figure 12-b.).

Le modèle de sélectivité proposé n'est donc pas adapté ; l'estimation de la valeur de la probabilité de croissance de chaîne apparaît comme probable responsable de cet état de fait. En conséquence, la contraction molaire évaluée à partir du modèle de sélectivité proposé ne saurait être un critère satisfaisant. Pourtant, les vitesses de consommation de CO semblent être cohérentes avec les valeurs expérimentales obtenues. La question de la sensibilité du calcul de $-r_{CO}$ à ϵ_a se pose donc.

3.3. Sensibilité de X_{CO} à ϵ_a

La valeur de ϵ_a dépend des évaluations à chaque rang des coefficients de propagation de chaîne et de r_{CH_4} se retrouve faussée par l'inadéquation du modèle de sélectivité précédemment proposé.

Il apparaît que si l'on fait varier la valeur de ϵ_a entre 0,5 et 1/3, valeurs atteintes pour des productions exclusives de méthane ou d'alcane C_nH_{2n+2} avec $n \rightarrow \infty$, aucune variation

significative de X_{CO} ne soit obtenue (valeur atteinte bornée dans l'intervalle [20,09% ; 20,43%]). Le modèle tenant compte de la sélectivité correspond dans ce cas à une contraction moyenne de 0,466 pour 20,36% de conversion calculée en CO (figure 13.). Dans les mêmes conditions la conversion expérimentale atteint 18,81%. La prise en compte de la sélectivité modélisée par r_{CH_4} et α n'a donc qu'une assez faible influence ($\pm 0,17\%$) sur la valeur modélisée de X_{CO} . La sensibilité de la conversion calculée vis-à-vis des ϵ_a possibles est donc assez faible. ϵ_a pourrait alors tout aussi bien être fixé à une valeur intermédiaire entre celle qu'il atteindrait pour une production de méthane uniquement ou d'un seul n-alcane de longueur infinie. Par exemple, cette valeur pourrait être arbitrairement fixée entre ces deux extrema (soit pour la suite $\bar{\epsilon}_a = 0,421$).

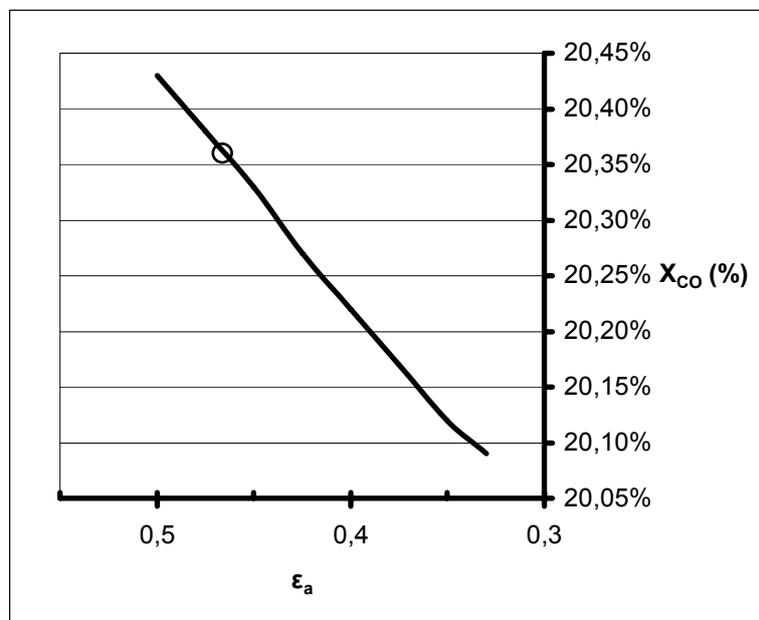


Figure 13.: Influence de la valeur de ϵ_a sur la conversion en CO et valeur moyenne modélisée en fonction de α et r_{CH_4} ($Q_t=660$ ml/h, $H_2/CO=2$, $180^\circ C$)

3.4. Modélisation de $-r_{CO}$ en PFR à $\epsilon_a=0,421$

$-r_{CO}$ a été modélisé en approximation PFR pour une valeur fixée de $\epsilon_a=0,421$ et une expression cinétique de forme loi puissance. Ceci a été appliqué aux deux familles d'expériences réalisées, à composition variable et à temps de contact variable.

3.4.1. H₂/CO variable

Les conversions calculées sont d'autant plus grandes que les ratios d'alimentation sont élevés (figure 14.). Une faible quadrature est observable, cependant la variation de X_{CO} avec la coordonnée longitudinale est quasi linéaire pour les cinq réglages envisagés

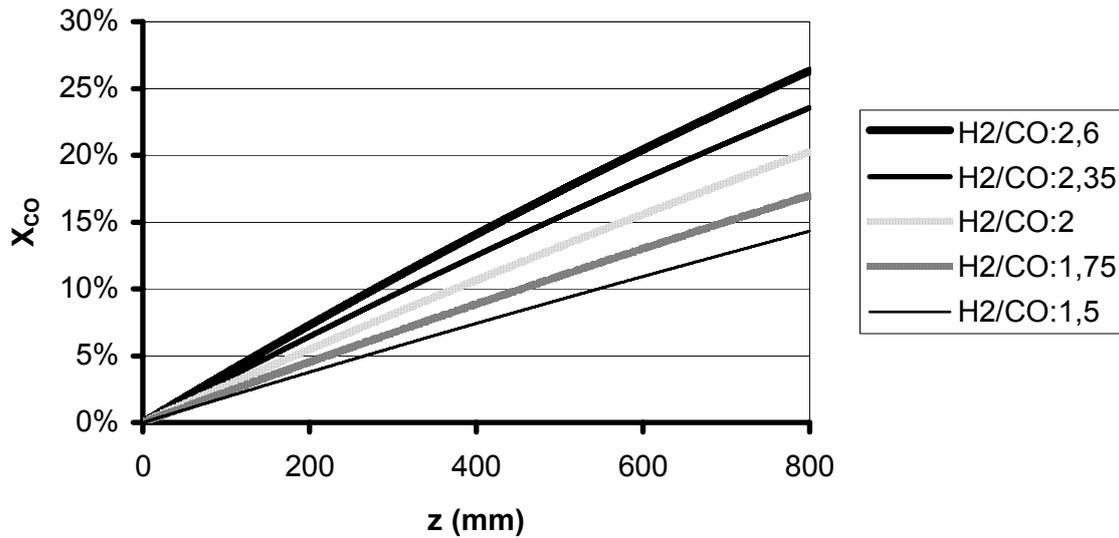


Figure 14.: Evolution de la conversion en fonction de la coordonnée longitudinale à H₂/CO variables et Q°=660ml/h

L'influence de la modification du rapport des pressions partielles est quasi linéaire sur l'intervalle de conversions correspondant aux expériences réalisées (figure 15.). Sur la gamme disponible, éventuellement extrapolable aux faibles conversions, la conversion calculée double pour le doublement du rapport H₂/CO.

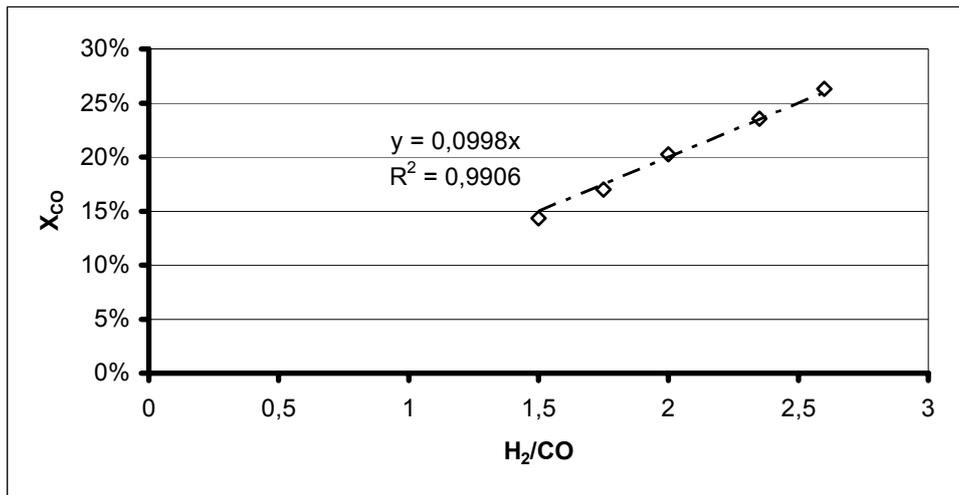


Figure 15.: Evolution de la conversion en fonction de $H_2/CO=2$

3.4.2. Temps de contact variable

Les conversions calculées sont d'autant plus grandes que les débits d'alimentation initiaux sont faibles (figure 16.). La quadrature reste faible pour les temps de contact inférieurs à 1,35 s (soit des débits inférieurs à 533 ml/h).

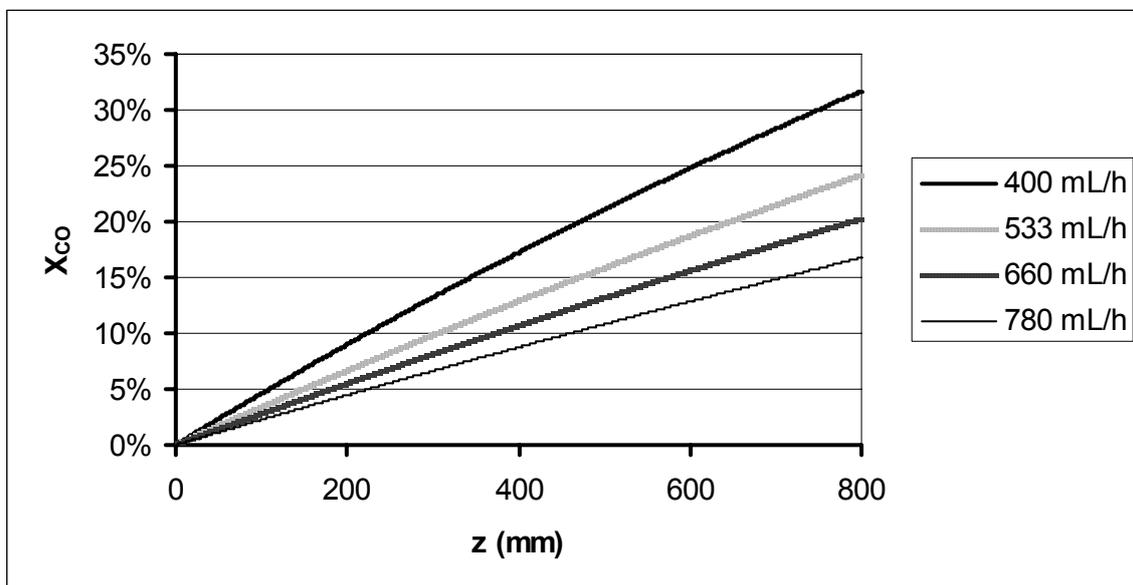


Figure 16.: Evolution de la conversion en fonction de la coordonnée longitudinale Q° variables et $H_2/CO=2$

La variation de la conversion de CO est quasi linéaire sur l'intervalle correspondant aux expériences réalisées si l'on cherche à la corrélérer avec le rapport de la longueur du canal au débit entrant (figure 17.). Le rapport L/Q° est homogène à un temps de contact spécifique

$m_{\text{cata}}/F^{\circ}_{\text{CO}+\text{H}_2}$, L pouvant être considéré en lieu et place d'une masse linéaire de catalyseur d'épaisseur donnée. Il est alors possible de proposer une longueur équivalente nécessaire à l'établissement d'une conversion totale, sous réserve de pouvoir extrapoler la tendance aux hautes conversions. Dans ce cas, pour un débit entrant fixé à 660 ml/h à ratio $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 4,6 m de réacteurs seraient nécessaires. Ceci correspondrait à une masse de catalyseur 5,75 fois supérieure à celle utilisée au cours des tests. Exprimée en terme d'épaisseur de revêtement catalytique, il faudrait une épaisseur équivalente de 288 μm pour 80cm de canal, ce qui ne permettrait plus de négliger les effets de limitation intradiffusionnelle. L'utilisation de deux épaisseurs de 140 μm environ sur chaque face du canal pourrait éventuellement permettre des performances satisfaisantes. Toutefois, aucun élément expérimental n'est pour l'heure disponible pour corroborer ces projections de dimensionnement.

Pour une longueur de réacteur donnée fixée à 80cm et 50 μm d'épaisseur de catalyseur, une baisse de débit à 115 ml/h devrait également permettre une conversion totale. Cependant ces calculs sont ici encore conditionnés par la validité de l'extrapolation aux hautes conversions.

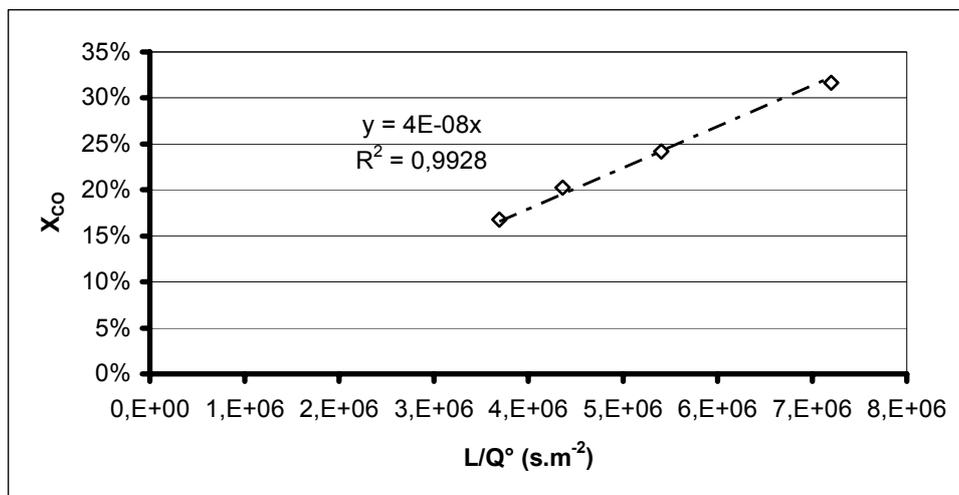


Figure 17.: Evolution de la conversion en fonction de L/Q°

IV. Comparaison des réacteurs

Les performances² des catalyseurs 20% m Co/SiO_2 testés en réacteur à catalyse supportée en paroi peuvent être comparée à celles obtenues pour le même système catalytique

² Exprimées par exemple en termes de sélectivités et conversion

dans une configuration de réacteur différente telle que le lit-fixe, plus couramment employé pour l'évaluation comparative d'espèces actives.

4.1. Eléments de comparaison avec les performances du catalyseur en réacteur à lit-fixe

Afin de pouvoir comparer les performances relatives du catalyseur dans un environnement réactif plus traditionnel avec ceux obtenus en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi de géométrie « chambre », quelques tests catalytiques additionnels ont été réalisés.

Ceux-ci ont utilisé un réacteur tubulaire de 6mm de diamètre interne et d'un volume de 2,5 mL [20].

Une première étude a porté sur la mise en réaction d'une masse de catalyseur équivalente à celle qui avait été déposée sous forme de film de 50 μm d'épaisseur, soit 31,5 mg. La seconde étude, plus succincte, a visé à atteindre un seuil de conversion comparable à ceux obtenus en géométrie chambre.

4.1.1. Tests en lit fixe à masse de catalyseur équivalente

La masse de catalyseur nécessaire a été récupérée par grattage de dépôts de 110 μm réalisés conformément à la méthode exposée au chapitre III.. Les poudres ainsi récupérées ont été tamisées et diluées dans un volume de carborundum suffisant à remplir la chambre de réaction. Les conditions de réaction employées étaient similaires en termes de température, pression composition d'entrée et de débits de réactifs ramenés à la masse de catalyseur à celles retenues au paragraphe 2.1..

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 8.. Ils correspondent aux sélectivités et conversions obtenues après 72 heures de réaction.

Tableau 8.: Influence de la composition d'entrée sur la conversion et la distribution des produits

entrées de gauche : en réacteur à lit fixe (31,5mg 20%*m* Co/SiO₂ dilué dans 2,5 mL de SiC)

entrées de droite : en réacteur à catalyse supportée en paroi

P _{H2} /P _{CO}	1,5		2		2,5		3	
X _{CO} (%)	1,3	10,01	2,18	12,00	3,61	15,00	4,68	16,02
C ₁ -C ₄ (%)	45,6	46	46,9	52,5	48,8	53,6	51,3	59
C ₅ -C ₉ (%)	31	24,9	33,6	27,9	34,1	25,2	34,3	26,7
C ₁₀₊ (%)	23,4	29,1	19,5	19,6	17,1	27,1	14,4	14,3
α	0,80	0,80	0,77	0,77	0,75	0,76	0,73	0,74

Il apparaît que si les niveaux de sélectivité atteints dans les deux types de réacteurs sont très similaires, les niveaux d'activité du catalyseur déposé sur plaque sont systématiquement supérieurs de dix points à ceux qu'il est possible d'atteindre en lit fixe.

Une explication réside dans le fort taux de dilution du catalyseur employé en lit-fixe. La masse active représente un volume de l'ordre de 0,1 mL et est donc diluée 25 fois dans un lit de SiC de même granulométrie (100µm). A ce titre, si le lit-fixe est très certainement isotherme, une majeure partie du flux de réactifs doit court-circuiter les grains de catalyseurs. Ceci implique donc une très faible conversion et un comportement différentiel du réacteur.

Dans un même temps la géométrie et les dimensions caractéristiques du réacteur chambre induisent une participation de toute la masse disponible du catalyseur ainsi que de la totalité des réactifs. Ces différences de transfert de matière font apparaître le taux d'efficacité des réacteurs micro-structurés comme très supérieur à celui des lits fixes dilués, même si le comportement intrinsèque du catalyseur reste identique.

4.1.2. Lit fixe vs. réacteur « chambre » à iso-conversion

La comparaison des performances en sélectivité entre deux réacteurs aussi différents nécessite de se situer dans des conditions de conversion comparables. Ne souhaitant pas modifier les conditions d'entrée, la seule alternative consiste à augmenter la masse de catalyseur déployée dans le réacteur à lit-fixe. En conséquence 2,5 mL de catalyseur a été employés dans ce test, soit une masse de 1,33g. Le catalyseur a été tamisé à 100µm, ce qui permet de considérer les limitations intra-diffusionnelles comme négligeables [21].

Les conditions d'entrée ont été conservées constantes, soient une température de 180°C, une pression de 1 atmosphère, un rapport des pressions partielles H₂/CO de 2 ainsi qu'un débit d'entrée de 600 mL/h en réactifs.

La conversion atteinte en lit-fixe a été de 14,01%. Celle-ci présentant un ordre de grandeur équivalent aux 12% obtenus en réacteur « chambre » sous mêmes conditions, aucun test additionnel n'a été effectué. Les sélectivités obtenues sont reportées dans le tableau 9., la productivité du catalyseur étant ici exprimée en kg de CO converti par heure et kg de catalyseur.

Tableau 9.: Comparaison des sélectivités TWR vs. PBR à iso-conversion

Réacteur	Productivité	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀ -C ₁₆ (%)	α
Lit-fixe	27	54,7	29,9	16,5	0,76
TWR	660	51,0	26,5	22,5	0,77

Il apparaît que la différence de sélectivité observée concerne essentiellement les produits en C₅+. Ainsi, en PBR, la sélectivité en essences est supérieure d'environ 4 points à celle atteinte en TWR. Parallèlement, cette sélectivité inférieure en C₅-C₉ profite, dans la configuration TWR, aux coupes Diesel qui atteignent 22,5 %m. La valeur atteinte par le coefficient de propagation de chaîne ne laissait pas présager d'une différence de sélectivité aussi importante. Cependant, la confiance à accorder à sa détermination en réacteur à lit-fixe est moindre que dans le TWR, le PBR fonctionnant ici en mode intégral alors que α ne peut être rigoureusement défini que pour un mode différentiel.

Cette modification de sélectivité s'accompagne d'une variation très significative de la productivité du catalyseur. Il apparaît donc que, même dans le cas d'un lit-fixe non dilué, la participation des sites actifs de la couche de 50 μ m soit très supérieure à celle des grains de catalyseurs empilés dans le lit-fixe. Dans ce dernier cas, seule la périphérie des grains serait alors utile ; cette possible limitation extra-diffusionnelle pourrait induire la forte disparité observée. Des résultats similaires ont pu être obtenus par Babovic *et al.* [22-23].

4.2. Dépendance Sélectivité/Conversion

La représentation de la sélectivité par coupe en fonction de la conversion en monoxyde de carbone permet de définir le rendement (Y) atteignable pour une coupe donnée. Cette représentation permet également de vérifier si l'introduction de paramètres de gestion de la synthèse différents peut affecter le comportement intrinsèque du catalyseur.

Les figures 18. à 20. représentent les sélectivités obtenues pour les différentes coupes en fonction des conversion correspondantes. Pour chaque graphique, les données issues des tests en réacteur « chambre » et « canal » ont été distinguées.

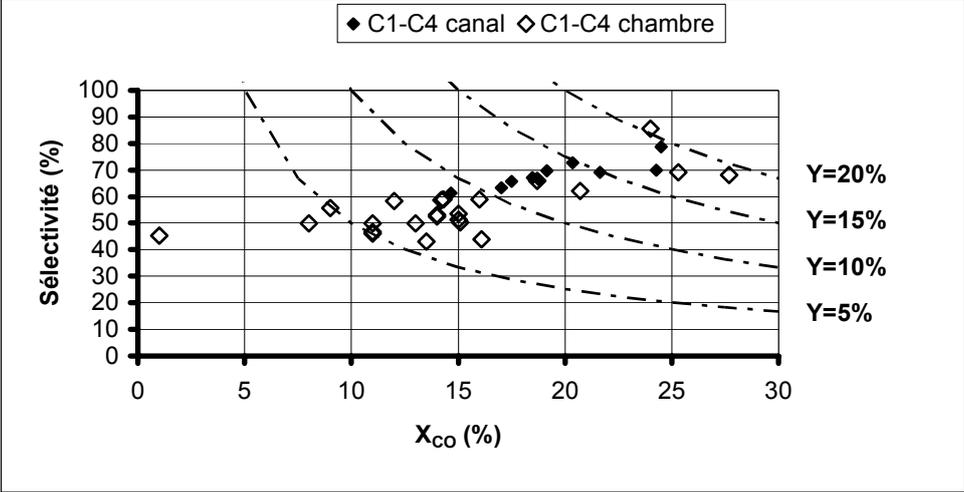


Figure 18.: $S_{C1-C4}=f(X_{CO})$ et courbes d'iso-rendement (Y)

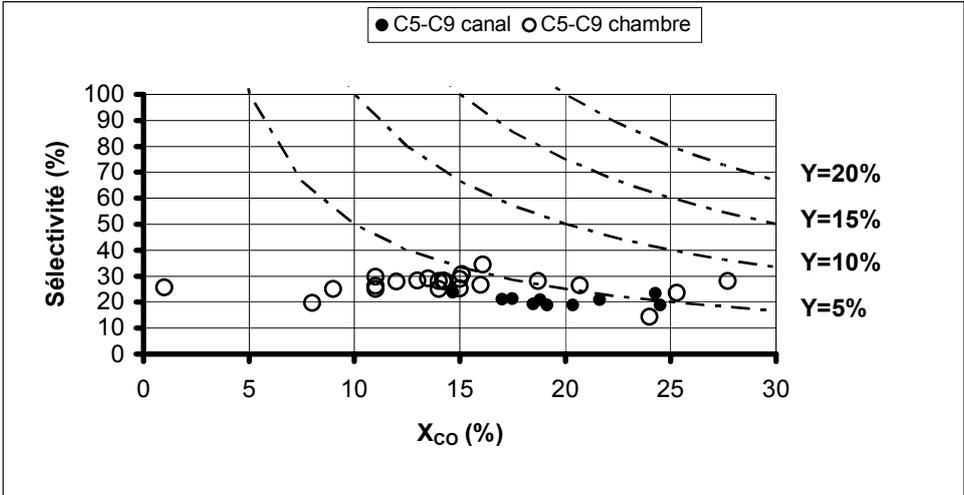


Figure 19.: $S_{C5-C9}=f(X_{CO})$ et courbes d'iso-rendement (Y)

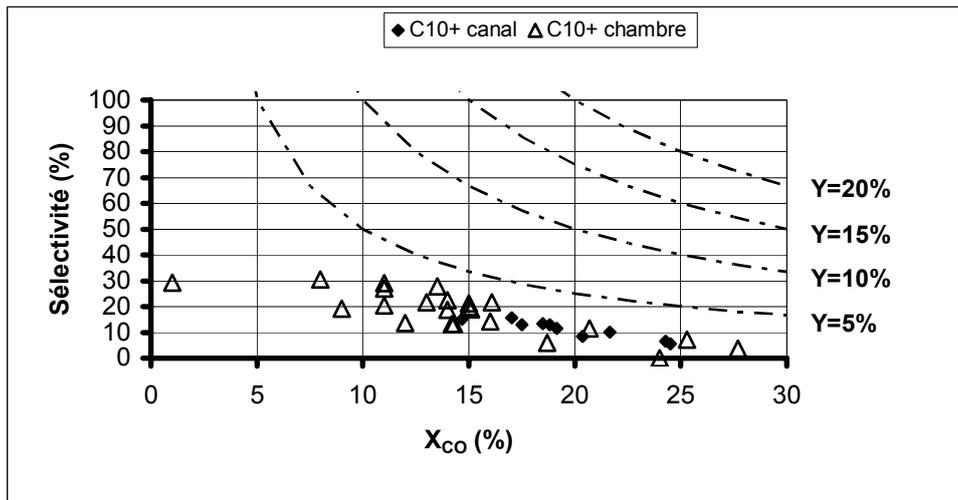


Figure 20.: $S_{C10+}=f(X_{CO})$ et courbes d'iso-rendement (Y)

Il apparaît que pour chaque coupe sélectionnée et sur l'intervalle de conversion considéré la sélectivité ait une évolution variant linéairement avec la conversion. Ainsi, quelque soit les modes d'écoulement ou d'alimentation utilisés, les fortes conversions favorisent la production de gaz de pétrole (C_1-C_4) et limitent les rendements en Diesel et produits lourds. Sur la gamme de conversion examinée, la sélectivité en essences reste assez stable.

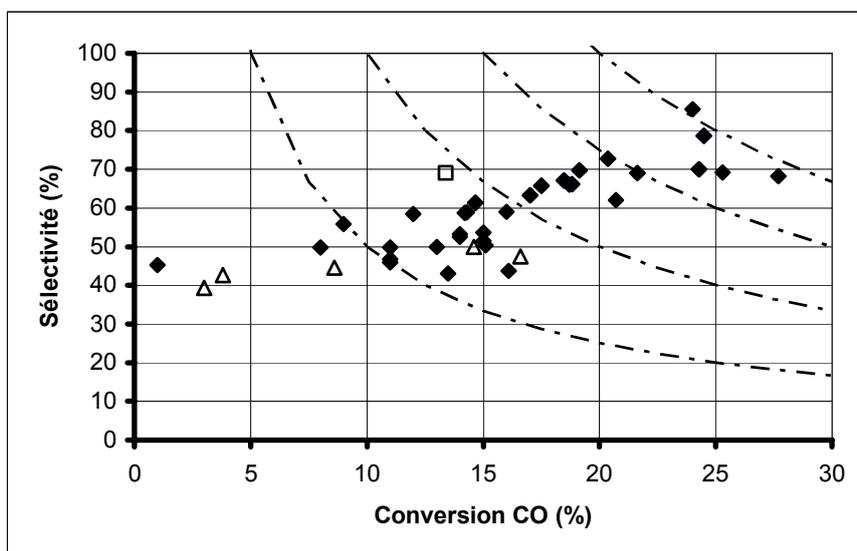


Figure 21.: $S_{C1-C4}=f(X_{CO})$: comparaisons avec les données de la littérature

Δ : Sharifnia *et al.* [25]

\square : Dunn *et al.* [24]

\blacklozenge : ce travail

Ces résultats pour la coupe C₁-C₄, sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres équipes sur des catalyseurs Co/SiO₂ testés sous conditions comparables [24-25] (figure 21.). L'absence de détails de sélectivités pour les coupes supérieures ne permet pas de généraliser cette comparaison.

Il semble donc difficile en régime permanent de définir un point de fonctionnement qui permettrait de modifier la sélectivité en une coupe donnée vers une zone de fonctionnement s'écartant notablement de celle qui est définie par l'alignement de nos points expérimentaux.

V. Conclusion

Le comportement catalytique global des revêtements réalisés s'avère conforme à celui observé pour des catalyseurs de même nature mais mis en œuvre sous d'autres formes [26]. Cependant, une activité catalytique supérieure est observée. Celle-ci est attribuée à une plus grande efficacité des transferts de matière au sein du revêtement par rapports à celle qu'il est possible d'atteindre dans un lit fixe par exemple. L'examen complet des données collectées par une approche cinétique semble confirmer cette hypothèse, les énergies d'activation et les ordres partiels obtenus étant corrélés avec ceux issus de la littérature.

Les paramètres cinétiques ont été considérés sous la forme de la vitesse de consommation du monoxyde de carbone exprimée selon une loi puissance. La détermination des ordres partiels et de l'énergie d'activation mène à des résultats comparables à ceux de la littérature pour catalyseurs au cobalt. La comparaison avec des expressions reposant sur des modèles empiriques ou mécanistiques permet également de discriminer parmi différentes expressions celles qui permettent une bonne adéquation de celles qui ne la permettent pas.

Il apparaît ainsi que parmi les formes empiriques, celles intégrant un éventuel effet de l'eau ne soient pas adaptées au cas qui nous concerne. Par ailleurs, l'expression de Anderson semble donner de bons résultats. Ces deux cas sont particulièrement intéressants car les équations concernées ont été établies chacune sur des gammes expérimentales différentes. Ainsi les effets de l'eau ont été mesurés pour des faibles conversions mais sous des conditions d'entrées (pression, température) proches de celles employées en systèmes industriels classiques. Par contre, l'expression de Anderson a été établie pour une gamme restreinte de conversion sous des conditions expérimentales sensiblement identiques à celles que nous

avons pu employer : il apparaît donc que les expressions que nous avons écartées ne soient pas forcément inadaptées car finalement très dépendantes des conditions expérimentales employées et ayant donc des gammes de validité différentes.

Les expressions issues de considérations mécanistiques ont donné deux résultats probants bien que reposant sur des hypothèses initiales partiellement contradictoires. Il n'est donc pas possible de discriminer entre les effets sur la seule base des quelques résultats expérimentaux disponibles.

L'exploitation de ces expressions selon diverses hypothèses pour un réacteur piston simulant le fonctionnement du réacteur de géométrie « canal » a permis de restreindre la sélection à deux formes : une expression proposée par Yates et Satterfield et une forme empirique selon la loi puissance régressée à partir de nos résultats expérimentaux. Ces deux expressions permettent la meilleure adéquation entre résultats expérimentaux et modèle, bien qu'elles tendent à surestimer la consommation de CO. Toutefois ce modèle repose sur des hypothèses négligeant les phénomènes de contraction molaire liés à l'avancement de la réaction. Pour les gammes de conversion obtenues, cette hypothèse apparaît comme assez généreuse et vraisemblablement erronée.

Une seconde modélisation a visé à corriger cet état de fait en proposant de combiner à la vitesse de consommation de CO une simulation d'orientation de la sélectivité grâce à une expression empirique de la probabilité de croissance de chaîne définie dans le modèle A.S.F.. Celle-ci a été exprimée sous une forme dérivée de deux lois puissances. Le coefficient de croissance de chaîne est complété par une vitesse de formation de méthane destinée à introduire le phénomène de divergence au modèle A.S.F pour les coupes légères en général et le méthane en particulier.

Ce mode de calcul plus complexe permet d'obtenir une assez bonne corrélation entre expérience et modèle pour les valeurs de X_{CO} définies à partir de l'expression de forme loi puissance. L'expression issue de Yates et Satterfield ne permet par contre plus de corréler les résultats entre eux. Cependant, si les estimations de X_{CO} peuvent être améliorées, l'évaluation de la valeur de α n'est pas satisfaisante. En effet, le coefficient de propagation de chaîne intégral est systématiquement surévalué ; cet effet est d'autant plus prononcé que la conversion est élevée. En conséquence, tous les calculs avals se retrouvent faussés. Ceci est particulièrement flagrant pour les estimations de sélectivités ramenées aux coupes d'hydrocarbures.

L'impact sur la contraction molaire peut cependant être pris en compte en fixant une valeur arbitrairement choisie dans l'intervalle de variation possible de ε_a (entre 0,33 et 0,5) sans obérer les simulations de $-r_{CO}$. En effet, la variation de valeur de ce paramètre induit une différence de l'ordre de 0,1% sur l'évaluation de X_{CO} , variation négligeable devant l'erreur expérimentale. En fixant ε_a , la forme $-r_{CO}=kP_{CO}^aP_{H_2}^b$ reste la plus adaptée sur la gamme de conversion examinée. Les autres expressions issues de formalismes empiriques ou mécanistiques et établies généralement à faible conversion ne permettent pas d'atteindre les valeurs expérimentales observées pour $-r_{CO}$.

Parmi les raisons pouvant expliquer l'inadéquation du modèle de sélectivité retenu, il est possible de mettre en cause les hypothèses de départ, comme par exemple :

- L'absence de la prise en compte de la formation des oléfines pouvant être réadsorbées et hydrogénées et qui induisent une dépendance de α avec le nombre de carbone.
- L'utilisation d'un modèle issue des hypothèses A.S.F., sujet à caution,
- Le manque de représentativité de la description de la distribution des produits sur la gamme C₁-C₄, CH₄ étant sous-estimé et C₂-C₄ certainement surestimé.

- [1]. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed., Wiley, **1972**
- [2]. Guillou L., Le Courtois V., 9^{eme} Colloque de la recherche de l'Inter groupe des Ecoles centrales, **2002**, Nantes
- [3]. Froment G.F., Bischoff K.B., *Chemical Reactor analysis and Design*, 2nd Ed., Wiley, **1990**
- [4]. Yates I.C., Satterfield C.N., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 61
- [5]. Brötz W.Z., *Elektrochem.*, **1949**, 5, 301
- [6]. Yang C.H., Masoth F.E., Oblad A.G., *Adv. Chem. Ser.*, **1979**, 178, 35
- [7]. Pannell R.B., Kibby C.L., Kobylinski T.P., *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*, **1980**, 447, Tokyo
- [8]. Wang J., Th., Bringham Young Univ., **1987**
- [9]. Zennaro R., Tagliabue M., Bartholomew C., *Catal. Today*, **2000**, 58, 309
- [10]. Das T.K., Conner W.A., Li J., Jacobs, G., Dry, M.E., Davis, B.H., *Energy & Fuels*, **2005**, 19, 1430
- [11]. Anderson R.B., *Catalysis*, Emmet P.H. Ed., **1956**, 4, 257
- [12]. Rautavuoma A.O.I., van der Baan H.S., *Appl. Catal.*, **1981**, 1, 247
- [13]. Adesina A.A., Hudgins R.R., Silveston P.L., *Can. J. Chem. Eng.*, **1986**, 64, 447
- [14]. Yates C.Y., Satterfield C.N., *Energy & Fuels*, **1991**, 5, 168
- [15]. Sarup B., Wojciechowski B.W., *Can. J., Chem. Eng.*, **1989**, 67, 62
- [16]. Wojciechowski B.W., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1988**, 30, 629
- [17]. van der Laan G.P., Th., Univ. Gröningen, **1999**
- [18]. Lox E.S., Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 61
- [19]. Lox E.S., Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 71
- [20]. Léonard S., Th., Univ. Tech. Compiègne, **2001**
- [21]. Iglesia E., *Appl. Catal. A: General*, **1997**, 161, 59
- [22]. Gough A., Leveson P.D., Ramshaw C., *Eurocat V*, **2001**, Limerick
- [23]. Babovic M., Gough A., Leveson P.D., Ramshaw C., *ICPICI*, **2001**, Bruges, 167
- [24]. Dunn B.C., Covington D.J., Cole P., Pugmire R.J., Meuzelaar H.L.C., Ernst R.D., Heider E.C., Eyring E.M., Shah N., Huffman G.P., Seehra M.S., Manivannan A., Dutta P., *Energy & Fuels*, **2004**, 18, 1519
- [25]. Sharifnia S., Mortazavi Y., Khodadadi A., *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, 1253
- [26]. Iglesia E., *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 161, 159

CONCLUSION :

SYNTHESE DE FISCHER-TROPSCH EN REACTEURS A CATALYSE SUPPORTEE EN PAROI SOUS REGIME PERMANENT

Les revêtements catalytiques réalisés à partir de la combinaison des traitements par PACVD et par greffage sol-gel assisté par aérosol présentés aux chapitres II. et III. ont été utilisés dans des réacteurs à catalyse supportée en paroi (TWR). Grâce à leurs dimensions et leur conditionnement, il est possible de les considérer comme des structures intermédiaires entre les réacteurs monolithiques et les micro-réacteurs. Ils bénéficient ainsi de certaines des propriétés de transfert inhérentes à ces différentes classes de systèmes tout en présentant une structure simplifiée.

Parmi les propriétés qui étaient attendues, il est par exemple possible de citer et d'attribuer :

- Une perte de charge limitée (évaluée à 30 mbar pour le canal de 1x0,25x800 mm à partir de l'équation de Fanning [1] et des pertes de charges singulières de Holland *et al.* [2]), grâce à l'absence de garnissage,
- Sous conditions d'utilisation normales, un régime d'écoulement laminaire ($Re=12$ et 34 par exemple pour le réacteur « chambre » et « canal » respectivement, sous 1,06 s de temps de contact [3]) largement dominé par la diffusion ($Pe_a=Pe_r=12$ sous les mêmes conditions), grâce à des dimensions caractéristiques inférieures ou égales au micron,
- Un meilleur contrôle de la température de réaction, le catalyseur étant greffé sur une paroi conductrice.

De plus, les partis pris de conception introduits dès l'étape de greffage du catalyseur doivent permettre de considérer que la structure du catalyseur est homogène en tout point du système : aucun problème de variation d'épaisseur de la phase active ne doit venir causer de dysfonctionnement réactif. Enfin, l'utilisation d'un revêtement sur une seule face pourrait permettre à l'avenir de simplifier certains aspects avancés de modélisation (par exemple au niveau de des gradients de concentration ou de la diffusion).

Toutefois, il pourrait s'avérer nécessaire de pondérer certains de ces arguments. Il a en particulier été montré à partir des catalyseurs déchargés que si la structure pouvait être considérée comme homogène au niveau macroscopique, la dispersion des masses métalliques au niveau microscopique ne l'était pas. Si le turnover (activité par site catalytique) est indépendant de la dispersion, le nombre de site est directement relié à la dispersion des masses métalliques [4]. La qualité du revêtement pourrait alors limiter la productivité maximale qu'il serait possible d'atteindre.

En outre, certains éléments expérimentaux semblent indiquer que le meilleur contrôle thermique lié à la forte inertie des réacteurs ne soit pas suffisant pour permettre de considérer une condition strictement isotherme. Il est alors envisageable que l'inadéquation des approches de modélisation de la sélectivité, reposant sur les hypothèses d'isothermicité et d'isocomposition, puisse en partie découler de ce facteur. Elles tendent en effet à systématiquement surévaluer la formation de produits lourds et à minimiser la sélectivité en méthane et gaz de pétrole, ces orientations de la distribution des produits étant généralement obtenues pour des températures limitées et homogènes.

Mais ce relatif manque de contrôle ne remet pas en question le comportement intrinsèque du catalyseur : ce dernier apparaît, malgré les conditions particulières retenues pour sa synthèse et sa mise en forme, comme ayant un comportement assez similaire à celui de catalyseurs de même type décrits dans la littérature.

Cependant, les combinaisons TWR-catalyseur étudiées montrent des productivités supérieures à celles rencontrées en réacteurs à lit-fixe. Si la sélectivité atteignable ne dévient pas de façon significative des valeurs traditionnellement rencontrées, l'augmentation de la conversion grâce à la participation intensive à la réaction d'une majeure partie du monolithe catalytique, permet des productivités pouvant être jusqu'à 20 fois supérieures à celles rencontrées en lit-fixe. Cette utilisation optimale du catalyseur ne s'accompagne pas par ailleurs de perte de performance sur le long terme. Ainsi aucune désactivation n'a été observée, même après plus de 700 heures de réaction. Toutefois, le catalyseur évolue, notamment en s'enrichissant en métaux issus du substrat inox. Il est donc possible que l'amélioration de rentabilité observée soit conditionnelle dans le temps dans la mesure où les conséquences de cette contamination n'ont pu être évaluées.

La proximité de comportement avec d'autres catalyseurs de même nature est confirmée par l'établissement d'une loi cinétique pour la vitesse de consommation du CO comparable à celles proposées dans la littérature. La proximité des ordres partiels ainsi que la cohérence des énergies d'activation renforce cette proximité. Cependant ces expressions tendent à surestimer la conversion intégrale atteignable en régime permanent.

L'ajout d'un niveau de modélisation supplémentaire destiné à utiliser la sélectivité de la réaction pour introduire un facteur correctif sur les pressions partielles n'a par contre pas permis de résultat probant. Ainsi le modèle simplifié proposé pour la sélectivité ne permet-il pas d'adéquation avec les résultats observés. Il apparaît cependant que la contraction molaire moyenne, que l'on avait cherché à associer à la distribution des produits formés, n'influence que peu les valeurs d'activité obtenues en sortie de réacteur à partir du moment où elle est choisie dans un intervalle correspondant aux possibles valeurs qu'elle peut prendre. Par conséquent, une valeur moyenne peut être arbitrairement fixée sans induire une erreur d'évaluation supérieure à celle que donnerait par exemple une mésestimation analytique de la distribution des produits.

- [1]. Holland F.A., Bragg R., *Fluid Flow for Chemical Engineers, 2nd Ed.*, **1995**, Edward Arnold Editions
- [2]. Holland F.A., Chapman F.S., *Pumping of Liquids*, **1966**, Reinhold Publishing Corp.
- [3]. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases & Liquids, 4th Ed.*, **1987**, McGraw-Hill Book Compagny
- [4]. Bartholomew C.H., *AIChE Spring National Meeting*, **2003**, New-Orleans

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :

Ce travail de thèse a porté sur la conception et la mise en œuvre de réacteurs structurés à micro-canaux et à catalyse supportée en paroi pour la synthèse de Fischer-Tropsch. Les résultats obtenus permettent de proposer les conclusions et perspectives qui suivent.

I. Traitement d'inox par PACVD et traitement thermique

Bien que ne relevant pas directement de la SFT, le traitement PACVD des inox est une étape nécessaire à l'obtention d'une interface permettant le greffage de la phase active. Il s'agit donc d'un aspect technologique périphérique mais néanmoins indispensable à l'objet de l'étude.

1.1. Conclusions

Le dépôt par PACVD d'un précurseur de type TMDSO sur inox a permis l'obtention de revêtements polymériques denses de polyméthylsiloxane. Ces films adhèrent au substrat métallique inoxydable mais présentent une nature chimique intrinsèque ainsi qu'une texture qui les rendent peu adaptés à une utilisation directe comme support catalytique.

L'utilisation d'une étape additionnelle de traitement thermique permet de corriger en partie ce défaut en minéralisant le polymère sous une forme proche d'une silice selon les paramètres retenus. En surface de ce substrat inox on ne trouve alors plus que de l'oxygène et du silicium selon une configuration qu'il est possible de faire évoluer en faveur de la formation d'une haute densité de sites silanols. Ces sites peuvent par la suite être impliqués dans des réactions de polycondensation avec d'autres silanols, issus par exemple d'un précurseur de support catalytique, et amenés au contact par un moyen adapté.

Cette méthode de traitement de surface originale se présente comme un transfert et une adaptation à de nouveaux impératifs d'une technologie éprouvée dans les domaines de la micro-électronique ou des technologies verrières. Si elle ne permet pas à elle seule de régler la problématique du greffage d'une espèce active sur un inox, elle s'affirme cependant comme un moyen additionnel à ceux déjà éprouvés (emploi de liants, frittage haute température ou dépôt à la flamme par exemple). Ce nouvel outil permet plus particulièrement de créer une interface entre le substrat et le catalyseur sans que les conditions de dépôt n'obèrent les propriétés de l'espèce à greffer.

1.2. Perspectives

Il a été établi que le revêtement obtenu n'est pas utilisable directement comme support catalytique. Une des perspectives de ce travail concerne alors la modification des conditions de dépôt retenues de façon à modifier les propriétés texturales des films formés. Il peut par exemple s'agir d'utiliser des précurseurs différents du TMDSO, présentant par exemple des substituants plus volumineux que les méthyles ou ayant une chaîne $-(Si-O)-$ ramifiée ou cyclique. Il est également envisageable de modifier la cinétique d'oxydation en cours de dépôt en injectant l'oxygène non plus comme gaz vecteur mais comme gaz plasmagène. Ce dernier moyen pourrait être une façon de s'affranchir du traitement thermique des revêtements

Une autre perspective consisterait à effectuer une caractérisation des propriétés barrières des films. Les dépôts obtenus semblent en mesure d'agir comme d'efficaces systèmes de protection anti-corrosion, le mode de dépôt permettant une couverture totale des pièces à traiter, quelle que soit leur symétrie. Cependant les cinétiques de diffusion des gaz dans ces films restent à déterminer, ainsi que le comportement sous conditions agressives (attaque chimique par NH_3 , H_2S ...). Ces revêtements pourraient plus particulièrement trouver des applications nouvelles pour la protection des systèmes échangeurs à micro-canaux, rendus particulièrement sensibles à la corrosion par les grandes surfaces qu'ils développent.

II. Greffage de Co/SiO_2 sur inox prétraité

Le greffage de la phase active apparaît comme la seconde étape périphérique mais indispensable à l'étude.

2.1. Conclusions

Une méthode de greffage de catalyseur Co/SiO₂ sur plaques d'inox modifié a été mise au point par pulvérisation d'un *sol-gel* des précurseurs du catalyseur.

Les conditions de dépôt rencontrées au cours de la génération de l'aérosol et au contact de la cible à traiter apparaissent comme particulièrement déterminantes en ce qui concerne la tenue et la morphologie du film catalytique obtenu. L'influence des paramètres de pulvérisation sur les propriétés locales du catalyseur n'a cependant pas été clairement établie, une étude détaillée du procédé d'aspersion étant nécessaire.

Les essais réalisés ont néanmoins permis de déterminer une fenêtre opératoire dans laquelle le greffage du catalyseur, bien qu'hétérogène au niveau microscopique, est efficace. Le procédé de greffage employé se présente donc comme une méthode fiable et reproductible pour l'obtention des revêtements d'épaisseur contrôlée.

2.2. Perspectives

Bien qu'il soit envisageable de procéder à la généralisation de cette technique de greffage à partir de solutions de compositions modifiées par rapport à celle utilisée dans ce travail, un certain nombre de points mériteraient d'être approfondis. Une meilleure connaissance des effets des conditions de transport et leur influence sur la structure des catalyseurs pourrait notamment être un outil utile pour permettre de mieux maîtriser les propriétés de ces derniers. A ce titre la granulométrie de l'aérosol doit être établie pour les différents régimes d'alimentation. Les transferts ayant lieu au cours du transport ainsi qu'à l'impact restent à déterminer et à interpréter à la lumière de données texturales associées. L'étude pourrait par la suite être élargie à d'autres teneurs et compositions du *sol* de départ.

III. Synthèse de Fischer-Tropsch en réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi

3.1. Conclusions

La SFT a pu être mise en œuvre de façon satisfaisante dans deux configurations différentes de réacteur micro-structuré à catalyse supportée en paroi.

Malgré des propriétés assez hétérogènes, les catalyseurs préparés selon les méthodes précédemment exposées ont affiché des performances très comparables à celles atteintes par des systèmes similaires sous conditions identiques. L'emploi d'un conditionnement monolithique différent des formes poudres classiquement rencontrées a permis d'atteindre des performances supérieures en terme de productivité, sans grever la sélectivité de la synthèse. Ainsi la masse de catalyseur introduite dans le réacteur apparaît comme étant mise à contribution de façon plus efficace, sans que cela ne semble induire de désactivation sur le moyen terme. Soumis à diverses conditions de réaction, le système catalytique conserve un comportement global cohérent avec celui rapporté dans l'état de l'art pour des catalyseurs similaires.

Toutefois, la mise en forme retenue peut induire de subtiles différences : il est apparu une évolution des distributions des masses métalliques ainsi qu'une diffusion d'espèces issues du substrat dans le catalyseur. L'impact de ces changements n'a pu être évalué au cours de ces travaux. Parallèlement, il a été remarqué que des conversions mesurables et significatives peuvent être atteintes à des températures de synthèse inférieures à celles typiquement employées (160°C par exemple, au lieu de 180-200°C).

Par la suite, l'exploitation des résultats obtenus, en prenant en compte l'influence des géométries des réacteurs utilisés a permis d'établir une expression cinétique de la vitesse de consommation de CO sous la forme d'une loi puissance similaire à celles présentes dans la littérature. Les ordres partiels et les énergies d'activation obtenues correspondent aux fourchettes de valeurs rapportées pour différents catalyseurs à base de cobalt testés sous conditions variables.

L'application de cette expression cinétique dans un réacteur d'écoulement piston ne permet de rendre compte des conversions atteintes qu'en tenant compte des effets de variations de pressions partielles induits par la contraction molaire qui accompagne l'avancement de la réaction. L'estimation de la contraction molaire comme fonction de la distribution des produits obtenus ne s'est pas avérée être pertinente dans la mesure où, sur la gamme expérimentale utilisée, il n'a pas été possible de modéliser de façon satisfaisante la

sélectivité de la synthèse. Cependant, le choix arbitraire d'une valeur de contraction molaire située dans la gamme de variation possible permet d'obtenir une évaluation de la conversion de CO présentant une marge d'erreur largement inférieure à celle obtenue en négligeant la variation de pression.

3.2. Perspectives

Bien que prometteuses, les structures utilisées sacrifient à la modularité la praticité de mise en œuvre. Ainsi, l'assemblage complexe de structures en empilement de feuillets structurés ne permet pas l'opération sous hautes pressions, l'étanchéité se présentant comme un point noir de la conception retenue. Le recours à des systèmes soudés et à usage unique pour des études ultérieures paraît alors nécessaire.

Un certain nombre d'éléments n'ont pu être apportés par cette étude, finalement préliminaire, sur les réacteurs micro-structurés à catalyse en paroi appliqués à la synthèse de Fischer-Tropsch. Si des fins de développement de nouveaux réacteurs sont recherchées, d'autres informations sont requises :

- Les effets liés à la géométrie pourraient bénéficier d'investigations supplémentaires : ainsi, l'utilisation de canaux de dimensions différentes couplée à une modélisation CFD devrait permettre d'affiner la compréhension des phénomènes chimiques et thermiques en divers points des réacteurs et autoriser une adaptation de la conception de façon à atteindre des conditions d'opération optimales.
- Parallèlement, une modélisation cinétique pour une espèce catalytique donnée, effectuée dans des conditions propices à l'établissement de relations fiables, permettrait d'obtenir les informations manquantes à une étude technico-économique permettant de trancher quant à l'opportunité d'employer de tels systèmes industriellement.

En effet, face aux monolithes imprégnés, les systèmes métalliques à micro-canaux similaires à ceux employés ici présentent certains avantages. Les possibilités accrues au niveau de leur fabrication permettent d'intégrer dans un même ensemble les différents organes du réacteur et du procédé tels que des échangeurs de chaleurs.... Toutefois, ces micro-systèmes restent coûteux et sensibles au bouchage, éventuellement à la corrosion et à

l'usure du temps. Aussi sans une évaluation critique de leurs performances comparées pour diverses sources de matière première il n'est pas évident de définir la taille et le concept les plus adaptés.



CHAPITRE VI. :

ANNEXES EXPERIMENTALES

Ce chapitre regroupe les différents moyens techniques et analytiques ayant été utilisés au cours des travaux précédemment exposés dans ce manuscrit et qui viennent éclairer les résultats obtenus et les conditions de leur obtention.

Les trois annexes techniques regroupées dans ce chapitre traitent ainsi :

- Des méthodes de caractérisation des catalyseurs utilisés,
- Du banc de test catalytique et des réacteurs étudiés,
- De la méthode d'évaluation de tenue mécanique des matériaux synthétisés.

I. Caractérisation des matériaux et catalyseurs

Sont abordées ici les différentes techniques de caractérisations texturales et structurales qui ont pu être employées pour qualifier les méthodes de préparations des matériaux et des catalyseurs. L'évaluation des performances catalytiques en synthèse fait l'objet d'une description séparée en annexes 2 et 4 pour les descriptions du système de test catalytique et des calculs d'exploitation respectivement. Le protocole qualitatif d'évaluation de la tenue mécanique est quant à lui explicité en annexe 3.

1.1. Caractérisations texturales

1.1.1. Adsorption-Désorption d'azote, analyse texturale [1]

Les analyses de la surface spécifique et de la porosité ont été effectuées sur les catalyseurs mis sous forme de poudre (forme initiale ou obtenue après broyage des poudres de récupération des catalyseurs greffés) ; les analyses ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010.

La technique consiste à adsorber des quantités connues d'azote à la surface du solide à étudier à la température de 77,4K puis de les désorber. La détermination des quantités de gaz adsorbés désorbés en fonction de la pression partielle permet d'obtenir une courbe isotherme dont la forme et l'exploitation numérique permet de déterminer la distribution et la forme des pores. Les pores sont classés selon une norme UIPAC en fonction de leur dimensions extrêmes selon :

- $d < 20 \text{ \AA}$, micropores
- d de 20 à 500 \AA , mésopores
- $d > 500 \text{ \AA}$ macro et mégapores

L'exploitation par calcul des courbes isothermes nécessite un certain nombre d'hypothèses. Ainsi la méthode d'analyse selon la théorie BET (d'après Brunauer, Emmet, Teller) ou d'adsorption multimoléculaire, ne s'applique que pour des gammes de pressions partielles de 0,05 à 0,35 et uniquement pour des isothermes d'adsorptions de type II ou IV correspondants à une mésoporosité. Elle permet, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{P}{(V_a \cdot (p_0 - p))}$ en fonction de $\frac{P}{p_0}$ de déterminer la surface spécifique du solide (V_a est le volume adsorbé (conditions STP), $\frac{P}{p_0}$ est la pression relative du gaz).

Dans le cas où le solide serait microporeux, la méthode serait inapplicable. Un solide présentant une isotherme composite (composée de participations de type I, II, III,...) comme c'est le cas pour un solide présentant en même temps des pores de différentes familles de taille, l'équation BET peut être appliquée sur un domaine de pression plus restreint. La valeur d'aire spécifique obtenue est alors appelée « *aire spécifique BET équivalente* ».

Cette aire spécifique équivalente représente un renseignement qui peut être complété par le volume équivalent microporeux, estimé à partir de la théorie de Dubinin (équation 1), et le diamètre poreux moyen associé recalculé.

$$\log(v_a) = \log(v_0) - D \cdot \left(\log\left(\frac{p_0}{p}\right)\right)^2 \quad (1)$$

où v_a est le volume adsorbé et condensé (conditions STP), v_0 le volume maximal condensable dans les micropores, D une constante dépendant de la température et du système étudié et p_0 la pression de vapeur saturante à la température de l'essai.

Dans le cas d'isothermes composite il faut également veiller à choisir la pression partielle de saturation adaptée pour recalculer le volume poreux total de l'échantillon.

1.1.2. Microscopie électronique à balayage, analyse EDS

Si les analyses texturales précédentes permettent d'avoir une information concernant la structure globale du matériau, il est possible d'observer localement ces propriétés grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB). La résolution est alors typiquement de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-9} m [1].

Une analyse MEB permet d'acquérir différentes informations à partir de l'observation des interactions entre un faisceau d'électrons incident et l'échantillon observé. Les électrons secondaires permettent d'établir une image en relief du solide considéré. Les électrons réfléchis ou rétro-diffusés enseignent sur la répartition des différentes masses atomiques des constituants du solide. Enfin, l'arrachement des électrons du matériau induit une émission de photon X qui permet de caractériser les éléments chimiques constitutifs du matériau.

Les images obtenues exploitent les électrons secondaires, parfois couplé avec les électrons rétro-diffusés de façon à détecter les éventuelles anomalies de distributions de masses. Une analyse locale de composition peut alors être effectuée à l'aide de la sonde EDS qui collecte les photons X. Cette analyse locale peut être réalisée ponctuellement, sur une zone définie ou selon un tracé préprogrammé. Une image X peut être reconstituée en procédant à l'accumulation de plusieurs balayages sur une zone prédéfinie. Une image reconstituée peut alors être proposée.

1.2. Caractérisations structurales

1.2.1. Diffraction des rayons X

Les matériaux réduits en poudre sont exposés à un rayonnement X de longueur d'onde connue. Les rayons diffractés par le matériau sont analysés ce qui permet de déterminer la nature cristalline des composés de la poudre.

Le rayon est diffracté selon des directions particulières selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

où n est l'ordre de la réflexion, λ est la longueur d'onde du rayon X incident, d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires définis par les nombre h , k et l et θ est l'angle de Bragg (demi angle de diffraction). En diffraction des poudres, la longueur d'onde est gardée constante alors que l'angle de Bragg varie. Le balayage angulaire restitue un spectre X présentant des pics de diffraction aux valeurs de 2θ correspondants aux plans hkl présents dans l'échantillon. Par comparaison avec les spectres de diffractions de matériaux de référence, il est alors possible d'identifier les phases présentes dans l'échantillon.

L'analyse a été effectuée a partir d'un rayonnement X obtenu d'une anticathode en cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) sur une plage angulaire de 20 à 120° , incrémentée de $0,02$; le temps d'exposition retenu a été de $1,5s$.

Le traitement a été effectué par comparaison avec les fichiers JCPDS sur le spectre filtré.

1.2.2. Microscopie Raman

La microscopie Raman a été effectuée dans la zone spectrale 150 à 3500 cm^{-1} à un grossissement optique de 50 . L'excitation laser a été appliquée à l'aide d'un laser à argon de type Nd-YAG monochromatique de longueur d'onde $532,18\text{nm}$ (laser vert). L'acquisition par détecteur CCD a été effectuée avec une durée d'exposition de 2 minutes, en une seule accumulation et avec un filtre D0,6.

1.2.3. Spectroscopie infrarouge

L'acquisition des spectres infrarouge a été effectuée au GéPIFRÉM (UPRES-EA 2698) à l'aide d'un spectromètre Spectrum one FT-IR de marque Perkin-Elmer. L'acquisition des spectres a été effectuée en mode de réflexion sur une gamme de nombres d'onde allant de 450 à 4000 cm^{-1} .

1.2.4. Spectroscopie des photons induits par rayons X (XPS)

L'irradiation d'une surface par un faisceau de photons X permet l'excitation des électrons du solide à caractériser. Si le changement d'état énergétique le permet, l'électron peut être émis dans le vide de la chambre d'analyse et être détecté. Les photoélectrons ainsi émis sont caractérisés par leur niveau énergétique et leur vecteur d'onde. Ces données permettent notamment d'identifier la nature des éléments présents à la surface du matériau analysé, de les quantifier mais aussi d'identifier leur environnement chimique. Ce sont les deux premiers types de résultats qui ont été considérés principalement dans notre étude.

On notera que l'analyse par XPS est une analyse surfacique, le faible libre parcours moyen des photoélectrons ne permettant pas une analyse en profondeur au delà de la dizaine de nanomètre.

II. Système de test catalytique

Le dispositif de test catalytique se compose de quatre parties distinctes : un système de contrôle des alimentations, un réacteur, un système d'analyse en ligne par chromatographie phase gaz ainsi qu'un automate programmable permettant de synchroniser et de commander les fonctions des différents organes susnommés.

2.1. Alimentation en réactifs

Le tableau de contrôle permet l'alimentation en gaz (H_2 , CO , N_2) selon différents modes (Figure 1.). L'utilisation combinée de débitmètres massiques régulateurs (MFR, Brooks 5850TR et Bronkhorst EL-Flow)), d'un régulateur de pression (, Brooks 8607), d'électrovannes 2/3 () commandées par automate programmable (Zélio SR1-B121-BD (Siemens Télémécanique)) et de vannes boisseaux (2 ou 3 voies, Swaglok) permet de moduler les flux entrants en composition ou en fréquence. Cette dernière application n'a pas fait l'objet d'études rapportées ici et n'est citée qu'à titre indicatif.

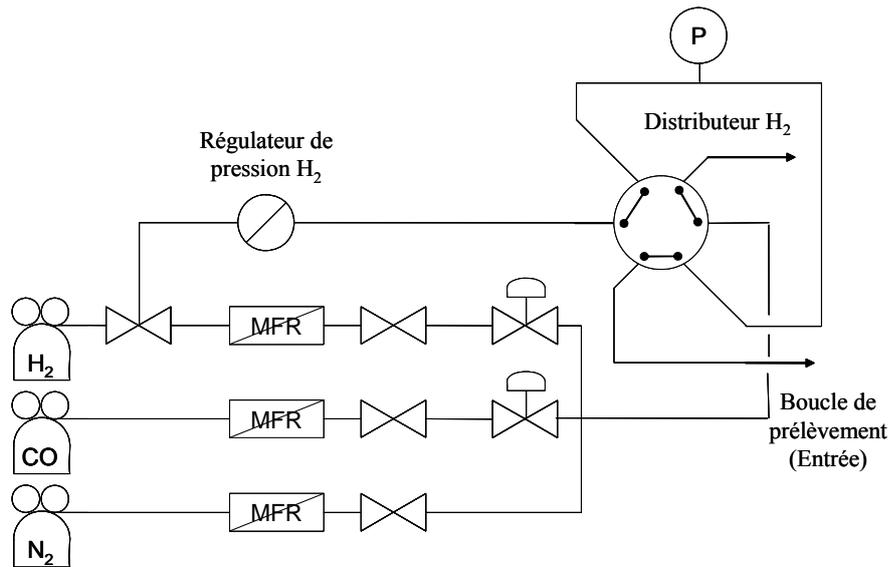


Figure 1. : Système d'alimentation en gaz

Ainsi, sans ou avec un minimum de modification, il est possible selon les besoins de procéder à la SFT soit en mode co-alimenté soit en mode d'alimentations séparées. En mode d'alimentations séparées, une vanne 6 voies sert de sélectionneur permettant de suivre la pression en entrée et dans la cavité de distribution à l'aide d'un capteur de pression différentielle (P , Sedeme).

2.2. Analyse des phases gaz (entrée et sortie)

Le système d'analyse en ligne se compose de deux vannes de prélèvement 10 voies contrôlant la nature des effluents analysés par deux chromatographes phase gaz (Figure 2.).

Ces deux vannes sont placées dans une boîte à air thermostatée à 250°C. Elles sont montées en série et comportent chacune deux boucles d'échantillonnage de volume calibré. Le contenu de chacune est envoyé vers le chromatographe adapté selon que l'on souhaite analyser la composition d'entrée du réacteur ou celle de sortie, soient les gaz permanents et les produits de réactions présents dans la phase gazeuse.

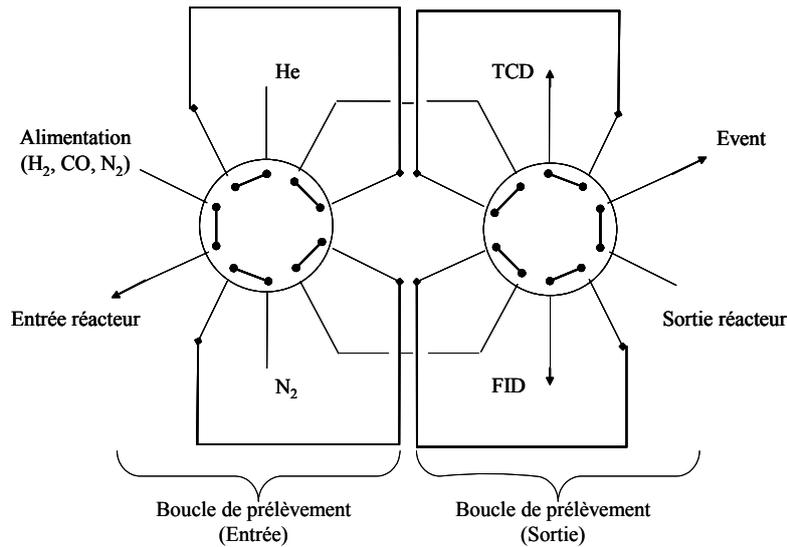


Figure 2. : Boucles d'échantillonnage entrée/sortie

Les gaz permanents (CO et H_2 n'ayant pas réagit, N_2) sont séchés sur une colonne de garde de silicagel qui piège également les C_{4+} . Ils sont ensuite analysés à l'aide d'un chromatographe phase gaz Girdel (série 30) équipé de deux colonnes remplies et d'un capteur catharométrique (T.C.D.). Les données relatives aux colonnes et aux conditions d'analyse sont récapitulées dans le tableau 1.. La colonne DHES est destinée à séparer le CO_2 des autres gaz présents sous la forme d'un seul pic composite. Le tamis moléculaire sépare ensuite ce pic composite en H_2 , N_2 , CH_4 et CO dans cet ordre. L'azote sert de référence pour les bilans.

On notera que bien qu'il soit possible d'analyser le méthane à l'aide de ce système, celui-ci est resté en dessous de la limite de détection dans tous les cas. De même aucune trace de CO_2 n'a pu être détecté.

Tableau 1. : Conditions d'analyse TCD

Colonne 1	DHES, 1/4", 4,2m
Colonne 2	Tamis 13X, 1/4", 7m
Débit du vecteur He	60 ml/min
Pression d'entrée	1,9 bar
T° colonnes	Ambiante
T° injecteur	40°C
T° détecteur	40°C
Courant TCD	150 mA

Les produits de réactions sont envoyés vers un chromatographe phase gaz Agilent 6890A, équipé d'un injecteur split/splitless, d'une colonne capillaire contrôlée par un système

de programmation de température ThermoOrion EZFlash. Le détecteur est un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.). Les données relatives à la colonne et aux conditions d'analyse sont récapitulées dans le tableau 2.. Ce dispositif permet une analyse des produits gazeux de C₁ à C₁₈.

On notera qu'il n'est pas possible d'obtenir une bonne séparation sur la gamme C₁-C₄. Elle se présente alors comme un seul pic composite commun pour toute la fraction. Ceci est attribué à la faible longueur de la colonne (5m).

Tableau 2. : Conditions d'analyse FID

Colonne	TDX-DB1 (5m, 0,32mm)		
Gaz	Air	H ₂	N ₂
Débits	300ml/min	30ml/min	15ml/min
Pression d'entrée du vecteur N ₂	0,52 bar		
T° injecteur (splitless)	250°C		
T° détecteur	250°C		
Programmation de température	30°C maintenu 120s, puis chauffage à 230°C à 15°C/min et pallier à 230°C pendant 120 secondes.		

Toute la ligne analytique est gardée à la température de 250°C à l'aide de cordons chauffants contrôlés par l'automate programmable afin d'éviter la condensation des produits de la réaction.

Les signaux analytiques correspondants au T.C.D. et au F.I.D. sont recueillis et traités à l'aide d'un intégrateur papier Shimadzu C-R5A deux voies.

De manière à pouvoir proposer une analyse qualitative et quantitative, une procédure de calibration effectuée par injection d'étalons externes a été effectuée. Des quantités connues de CO, N₂, CH₄, C₆H₁₂, C₆H₁₄, C₈H₁₈, C₁₂H₂₄, C₁₂H₂₆ et C₁₆H₃₄ ont été utilisées pour ces étalonnages. L'exploitation des résultats permet de déterminer les facteurs de réponses respectifs de ces espèces en T.C.D. et F.I.D., ainsi que les incertitudes analytiques.

2.3. Automatisation et contrôle

Le contrôle et la régulation en température de la boîte à air, de l'éventuel four et des divers éléments chauffants les lignes de prélèvement est assurée à l'aide de trois boîtiers de régulation (régulation PI) asservis à un automate programmable à microprocesseur. Celui-ci permet de contrôler la température et d'éventuellement imposer des programmations de vitesse de chauffe et de pallier. Un régulateur WEST6100 (régulation PID) indépendant est employé pour le contrôle des programmations de température des réacteurs de test.

L'automate programmable possède en outre 3 sorties analogiques et 16 sorties logiques contrôlables par *timer*. De cette façon il est possible d'asservir un automate périphérique additionnel dédié à l'injection périodique de réactifs *via* les électrovannes 2/3. Les autres relais événementiels permettent de commuter les actionneurs pneumatiques contrôlant les deux vannes 10 voies d'échantillonnage et de synchroniser les analyses TCD et FID ainsi que leurs acquisitions et traitements numériques.

Des sondes de températures redondantes sont installées à différents points du système afin de suivre en permanence la température. Il est possible de cette façon de veiller à ce que la ligne complète soit gardée à 250°C.

2.4. Réacteurs utilisés

Trois réacteurs de configuration et conception différentes ont été employés :

- un réacteur tubulaire utilisable soit en co-alimentation soit en alimentation séparée
- un réacteur à catalyse supportée en paroi
- un réacteur modulaire à micro-canal et catalyse supportée en paroi pouvant être utilisé soit en co-alimentation soit en alimentation séparée.

2.4.1. Réacteur tubulaire à alimentation séparée

Ce réacteur correspond à celui décrit par Léonard [2]. Il se compose d'un corps en inox dans lequel est placé un tube d'alumine poreuse maintenue à l'aide de joints graphites Fargraf. La tube d'alumine définit ainsi deux compartiments concentriques : une zone interne tubulaire (diamètre de 7mm) qui vient accueillir le catalyseur retenu à l'aide de tampons de laine de silice et une zone externe prenant la forme d'un compartiment semi-fermé. L'alimentation en réactifs peut s'opérer par l'entrée coaxiale du compartiment intérieur ou par

mise en pression du compartiment externe. Les débits sont alors régulés soit par débitmétrie massique soit par contrôle de la perte de charge.

Les extrémités du tube d'alumine ayant été émaillées, seule une partie du tube reste poreuse. Elle définit ainsi une zone de réaction limitée de 2mL. Le catalyseur est conditionné spécifiquement dans cette zone.

2.4.2. Réacteurs structurés à catalyse supportée en paroi

Un descriptif détaillé des deux configurations des réacteurs utilisés est inclus dans le chapitre IV..

2.5. Conversion, sélectivité et bilan carbone

A partir des résultats analytiques bruts il est possible de déterminer les conversions et sélectivités expérimentales. A l'aide d'un étalonnage externe il est possible d'effectuer un bilan carbone.

2.5.1. Calcul de la conversion

L'analyse T.C.D. en ligne des gaz permanents en entrée et sortie du réacteur permet de déterminer périodiquement la composition de la phase gaz et plus particulièrement celle de CO et de N₂. L'analyse permet, après un étalonnage destiné à déterminer les facteurs de réponse du T.C.D. aux différents gaz, de déterminer les quantités analysées grâce à $Q_i = S_i \cdot k_i$, avec S_i , la surface de la réponse du T.C.D. et k_i le facteur de réponse associé au gaz analysé. Il est alors possible de déterminer en entrée et en sortie la quantité de CO présente grâce au rapport des surfaces $S_{CO}/S_{N_2} = k_{CO}^{-1} \cdot Q_{CO} / k_{N_2}^{-1} \cdot Q_{N_2}$ d'où $Q_{CO} = (S_{CO} \cdot k_{N_2}^{-1} \cdot Q_{N_2}) / (S_{N_2} \cdot k_{CO}^{-1})$, avec $Q_{N_2} = Q_{N_2}^{\circ} = \text{constante}$.

La conversion peut alors être calculée à partir de $X_{CO} = (Q_{CO}^{\circ} - Q_{CO}) / Q_{CO}^{\circ}$ qui peut être exprimée en remplaçant les expressions de Q_{CO} comme $X_{CO} = 1 - ((S_{N_2}^{\circ} \cdot S_{CO}) / (S_{N_2} \cdot S_{CO}^{\circ}))$.

L'incertitude déterminée à partir des données du calibrage externe est de +/- 1%.

2.5.2. Sélectivité

La sélectivité est déterminée à partir des résultats de l'analyse en ligne par F.I.D.. Pour les alcanes, la surface du pic est proportionnelle au nombre de moles de chaque produit et au nombre de carbones qui le compose. D'autre part, si l'expression $Q_i = S_i \cdot k_i$ s'applique également, le facteur de réponse k_i peut être considéré comme constant pour tous les hydrocarbures [3].

La sélectivité massique au rang n peut alors être obtenue par $W_n = S_n / \sum S_i$ où S_i est la surface du pic correspondant à l'hydrocarbure de n carbones.

Le coefficient de propagation de chaîne peut alors être déterminé en portant le $\ln(W_n/n)$ en fonction de n . La détermination de la pente de la distribution de produits obtenue permet d'extrapoler une ou plusieurs valeurs expérimentales de α sous réserve de validité du modèle A.S.F. sur un intervalle limité ou sur la totalité de la distribution.

L'incertitude déterminée à partir des données du calibrage externe est fonction de la coupe considérée. Elle est estimée à $\pm 1\%$ pour C_{1-4} et pour C_{5-9} et $\pm 2\%$ pour C_{10+} .

2.5.3. Probabilité de croissance de chaîne

α est déterminé par régression linéaire sur la distribution des produits exploitée selon les coordonnées A.S.F.. Cette régression est réalisée sur la gamme C_5-C_{15} en règle générale mais peut avoir été restreinte dans le cas où des anomalies de distributions seraient observées.

Strictement, α n'est valide que dans un réacteur homogène, *i.e.* un mélangeur parfait. L'utilisation de ce facteur n'est donc correcte que dans un réacteur ayant ce comportement hydrodynamique ou éventuellement dans un réacteur piston utilisé en mode différentiel, soit à faible conversion (4% maximum).

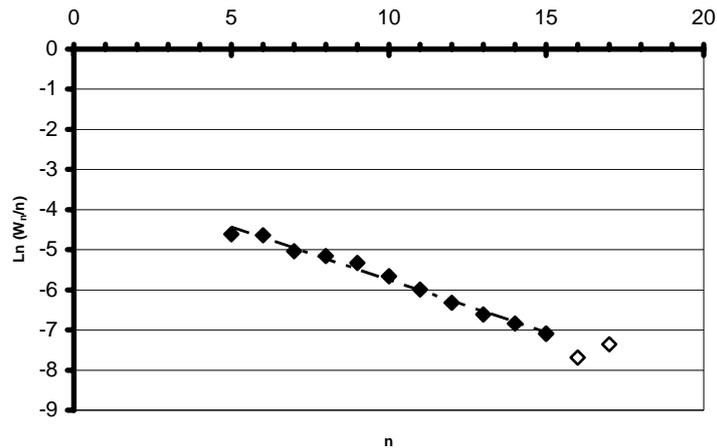


Figure 3. : Exemple de distribution des produits C₅-C₁₇ en coordonnées A.S.F et droite de régression sur C₅-C₁₅

La confiance accordée à la valeur de α va dépendre de la dispersion des points expérimentaux autour de la droite moyenne de régression ainsi que de la confiance relative accordée à chacun d'eux (figure 3.). Sur un tel intervalle de mesure, nous estimerons l'incertitude sur α à environ +/- 3% au moins.

2.5.4. Bilan carbone

A partir des données T.C.D. et F.I.D. il est possible de comparer les quantités entrantes et sortantes de carbone. Le bilan est alors effectué comme $(n_C^\circ - n_C) / n_C^\circ$. Pour cela il est nécessaire de connaître le nombre de C en sortie sous forme CO et utilisé par les différents hydrocarbures ($n_C = n_{CO} + n_{CHx}$). L'aire de la réponse F.I.D. étant proportionnelle à la quantité de carbone présent, un étalonnage externe effectué par injection de volumes connus de méthane permet de déterminer la quantité de carbone utilisé grâce à $n_{CHx} = f(\sum S_i)$.

Des bilans chroniquement déficitaires de 15% environ laissent supposer une imprécision analytique. Il est ici supposé que les produits lourds analysés en phase gaz jusqu'à C₁₆₋₂₈ soient sous estimés. Ce déficit est d'autant plus marqué que le rendement en produits lourds est élevé, ce qui tend à confirmer l'hypothèse d'un système analytique perfectible.

III. Evaluation de la tenue mécanique

Ce test s'inspire de la méthode ASTM-D3359-02 de l'*American Society for Material Testing*. Cette méthode se décline sous deux formes, l'une pour les tests en laboratoire, l'autre pour les tests sur site. La seconde, qui est celle qui a été employée, est aussi communément appelée « Test de la croix en X » ou méthode A.

La préparation de l'opération se décline en deux phases.

- Dans un premier temps, il s'agit de procéder à une incision en X au milieu de l'échantillon à caractériser. Cette incision doit être effectuée avec une lame fine et tranchante de type cutter et ce afin de minimiser le stress engendré au cours de l'opération. Les branches de la croix doivent être incisées en se servant d'un guide afin de garantir leur rectitude. Les deux branches doivent se couper en faisant un angle minimum de 30 à 45°. Selon la norme ASTM-D3359-02, les branches doivent mesurer 4cm de long et se situer au centre de l'éprouvette. La taille standard des échantillons utilisés dans ce travail ne permet pas de placer une telle croix au centre des éprouvettes fabriquées. Dans les faits la longueur de branche sera de 4,4cm et joindra les sommets opposés des éprouvettes rectangulaires de 4x2cm.
- La seconde étape consiste à apposer un morceau de ruban adhésif qui recouvre l'intégralité de l'incision. Ce ruban doit être lissé à l'aide d'un tampon mou telle une gomme.

Le ruban doit ensuite être retiré en un seul mouvement sec. Ensuite, l'aspect de la croix ainsi que le dépôt visible sur le ruban sont comparés selon une grille de critères qualitatifs (figure 4). Ceci permet de noter l'échantillon sur une échelle de 5 points :

- A5 : Le film n'est pas retiré et ne présente pas de retrait de matériau
- A4 : Il y a de légères traces de retraits le long des incisions
- A3 : Il y a des retraits dans une zone de 1,6mm de part et d'autre des incisions
- A2 : Il y a des retraits dans une zone de 3,2mm de part et d'autre des incisions
- A1 : Il y a retrait d'une grande partie de la zone marquée sous le ruban
- A0 : Il y a retrait d'une grande partie de la zone au-delà de la marque

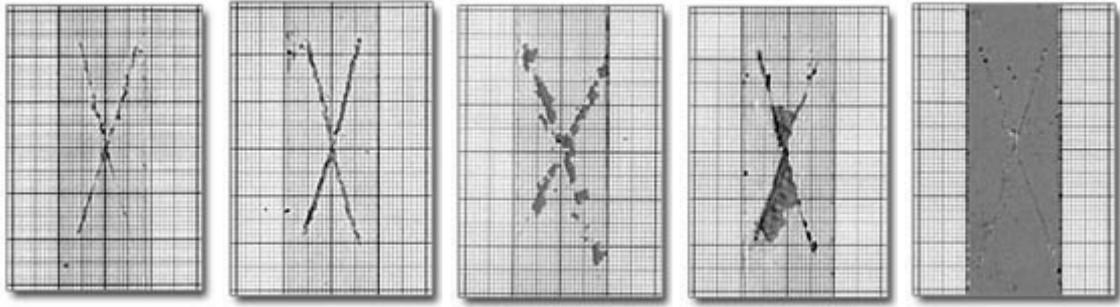


Figure 4. : Aspects des marques en X de A4 à A0 (décroissant de la gauche vers la droite) [4]

Dans les faits il faut remarquer que cette qualification est très subjective. Par exemple la notion de retraits de matériau et de trace de retraits entre A4 et A3 est assez délicate à discerner [4]. Ensuite, cette méthode est très sensible au changement d'expérimentateur et de type de bande adhésive.

De plus cette méthode n'est pas adaptée aux revêtements de plus de 125 μm , à moins de procéder à un marquage différent. Enfin, cette méthode est relativement peu fiable lorsqu'il s'agit d'évaluer l'adhésion de matériaux multicouches.

- [1]. Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., *Tech. Ing.*, **2003**, P1050
- [2]. Léonard S., Th., U. Sci. Tech., **2001**, Lille
- [3]. Wietz W.A., *J. Gas Chromatography*, **1967**, 68
- [4]. F.A. Vanhaeren, NACE International Website, www.nace.org, consulté le 10-12-04

ABREVIATIONS UTILISEES:

Acronymes :

AGC-21 :	<i>Advanced gas conversion – 21st century</i>
ASF :	Anderson-Schulz-Flory
bbl/d ou bbl/j :	barils par jours
BET :	Brunauer Emmet Teller
BTL :	<i>Biomass-to-Liquids</i>
CRNP:	Post-décharge de plasma d'azote (<i>cold remote nitrogen plasma</i>)
CTL :	<i>Coal-to-Liquids</i>
CVD:	Dépôt chimique phase vapeur (<i>chemical vapour deposition</i>)
DRX :	diffraction des rayons X
EDX :	électrons X rétrodiffusés
FID :	détecteur à ionisation de flamme
GC :	Chromatographe en phase gaz
GTL :	<i>Gas-to-Liquids</i>
IR :	infra-rouge
IRTF ou FTIR :	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB :	microscope électronique à balayage
PACVD:	Dépôt chimique phase vapeur assisté par plasma (<i>plasma assisted CVD</i>)
PDMS :	polydiméthylsiloxane
RPECVD :	<i>cf. PACVD</i>
SAS :	<i>Sasol advanced Synthol</i>
SFT :	Synthèse de Fischer-Tropsch
SMDS :	<i>Shell middle distillate synthesis</i>
STP :	Conditions standard de température et de pression
TCD :	détecteur catharométrique
TEOS:	tétraéthoxyorthosilane
TMDSO:	tétraméthylidisiloxane
TWR :	réacteur à catalyse supportée en paroi (tube wall reactor)
WGS :	<i>Water-Gas-Shift</i>
XPS ou SPX :	photospectroscopie des électrons X

Caractères latins :

a :	ordre partiel/CO
b :	ordre partiel/H ₂
bp :	basse pression
C :	constante de calcul BJH
E :	énergie
e :	épaisseur
F :	débit volumique
hp :	haute pression
k :	constante cinétique
K :	pseudo-constante cinétique
l :	largeur

L :	longueur
n :	nombre de mole
Q :	débit massique
r :	vitesse
S :	sélectivité
T :	température
t :	temps
W :	masse
X :	conversion

Caractères grecs :

α :	probabilité de croissance de chaîne
Δ :	différence finie (macro)
δ :	différence finie (micro)
ε :	facteur de contraction molaire
θ :	temps adimensionnel

Indices (rattaché à) :

a ou A :	espèce a ou A
BET :	Brunauer Emmet Teller
i :	espèce quelconque
p :	propagation
t :	terminaison

Exposants (relative à) :

° :	entrée ou degré
eff.:	effectif
exp.:	expérimental
in:	entrée
out:	sortie
th.:	théorique

Résumé :

La cinétique et l'exothermicité de la synthèse de Fischer-Tropsch en font une réaction délicate à mener. L'utilisation de réacteurs miniaturisés, qui permettent un meilleur contrôle thermique et utilisent des modes de mise en contact des réactifs et du catalyseur essentiellement contrôlés par la diffusion, pourrait apparaître comme un moyen d'améliorer la maîtrise des conditions de synthèse. Le but de ce travail est de proposer des outils permettant l'application et l'étude de la dite synthèse dans des réacteurs de 200 μ L de volume.

Des réacteurs assemblés à partir de feuillets structurés ont été réalisés. Une méthode de greffage de catalyseur Co/SiO₂ sur un inox préalablement traité a été proposée. Le rôle du prétraitement est de permettre l'adhésion du revêtement catalytique sur le substrat. La méthode de greffage par *sol-gel* assisté par aérosol a permis d'obtenir des films catalytiques d'épaisseur contrôlée.

Les revêtements ont été testés en synthèse de Fischer-Tropsch sous conditions de réactions variables et dans deux réacteurs différents. L'examen des performances expérimentales a permis l'établissement de la vitesse de consommation de CO, modélisée pour les deux environnements fluidiques pour une gamme de conversion de 10 à 30 %. La comparaison avec des systèmes catalytiques similaires souligne le potentiel supérieur des réacteurs structurés miniatures en terme d'accroissement de la productivité principalement.

Mots clef : catalyseur monolithique, réacteur à catalyse supportée en paroi, micro-réacteur, carburant synthétique, vitesse de réaction

Abstract :

Fischer-Tropsch synthesis kinetic and exothermicity tend to make it quite uneasy to handle. Inner properties of miniaturized catalytic reactors such as better thermal management and diffusion controlled mass transfer may appear as an issue to ease its operation. The scope of this work is to propose tools to set the concerned synthesis in reactors presenting an internal volume of 200 μ L.

Stacked reactors were engineered from functionalised stainless steel foils. A method to graft a Co/SiO₂ catalysts on pre-treated steel was proposed. Pre-treatment allows the bonding of the catalyst on the substrate. The aerosol assisted grafting method from an sol-gel preparation gave thickness controlled active coatings.

These coatings were tested under a wide scope of Fischer-Tropsch synthesis conditions in two different structured reactors. Experimental results allowed to propose an expression for CO consumption rate. It was used in order to model the behaviour of the catalyst for the two different fluidic environments on a 10 to 30 % conversion range. Comparison with similar catalytic species showed the higher potential of miniaturised structured reactors especially for productivity enhancement.

Key words : monolithic catalyst, tube wall catalytic reactor, micro-reactor, syngas, reaction rate