



HAL
open science

Synthèse de nano-catalyseurs hybrides à base de cobalt pour la catalyse Fischer-Tropsch

Justine Harmel

► **To cite this version:**

Justine Harmel. Synthèse de nano-catalyseurs hybrides à base de cobalt pour la catalyse Fischer-Tropsch. Chimie organique. INSA de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0035 . tel-01647195

HAL Id: tel-01647195

<https://theses.hal.science/tel-01647195>

Submitted on 24 Nov 2017

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Justine HARMEL

Le jeudi 27 octobre 2016

Titre :

Synthèse de nano-catalyseurs hybrides à base de cobalt pour la catalyse
Fischer-Tropsch

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

LPCNO (INSA Toulouse, Toulouse) / LCC-C (INP Toulouse, Toulouse)

Directeur(s) de Thèse :

Katerina SOULANTICA, Chargée de Recherche, LPCNO, INSA Toulouse
Philippe SERP, Professeur des universités, LCC-C, ENSIACET-INP Toulouse

Rapporteurs :

Cyril GODARD, Chercheur, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Espagne
Jean-Yves PIQUEMAL, Professeur des universités, ITODYS, Université Paris Diderot

Autre(s) membre(s) du jury :

Marc RESPAUD, Professeur des universités, LPCNO, Toulouse
Montserrat GÓMEZ SIMON, Professeur des universités, LHFA, Toulouse
Antoine FECANT, Ingénieur de recherche, IFP, Solaize, France (Invité)
Bruno CHAUDRET, Directeur de recherche, LPCNO Toulouse (Invité)

*«Il n'avait même pas lu un poème depuis des mois.
C'était quoi cette vie? Une vie
où un homme est trop occupé même pour lire des poèmes?
Pas une vie. »
La vitesse foudroyante du passé, Raymond Carver*

*« J'ai dans les bottes des montagnes de questions
Où subsiste encore ton écho »
La nuit je mens, Alain Bashung*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre deux laboratoires, je tiens donc à remercier Bruno Chaudret, directeur du LPCNO et Azzedine Bousseksou, directeur du LCC pour leur accueil au sein de ces laboratoires au cours de ma thèse.

Je remercie également les rapporteurs Cyril Godard et Jean-Yves Piquemal d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi que Montserrat Gomez pour la présidence du jury.

Je remercie mes directeurs de thèse Philippe Serp et Katerina Soulantika, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet, et pour leur présence tout au long de ces trois ans.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration avec l'IFP-Energies Nouvelles. Cette collaboration a été pour moi très enrichissante scientifiquement. Je remercie Antoine Fécant pour la direction du projet et sa participation au jury. Merci aussi à Sylvie Maury pour son expertise. Merci à tous les membres du département pour leur accueil excellent à Solaize.

Je tiens à remercier tout particulièrement Adrien Berliet. Merci pour ton soutien technique et scientifique sans faille, ta motivation à travailler avec des oursins était contagieuse! Tes conseils techniques m'ont permis de faire fonctionner mon réacteur. Merci aussi pour ton accueil et la découverte des spécialités lyonnaises, je m'en souviendrai longtemps ! Kassioyé et Davide, merci pour toutes les explications, bon courage pour la suite.

Cette thèse a été réalisée en partie au LPCNO dans l'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique, je souhaite donc remercier tous les membres de ce laboratoire.

Dominikus, all the lab days starting with «*I read something funny...* » were great days, thanks a lot for your amazing or depressing moral support !

Lia, Udishnu, Sergio, Juan Ma, Edwin, Julian, Teresa, thanks to you all guys, what a great Toulouse gang !

Benoît, merci pour les encouragements du début, Cyril, merci pour les milliers de *post-it* ! Merci à Alexis, Alexandre, Angélique, Gaëlle, Laurent, Marc P., Mathieu A, Matthieu L, Susana, Simon C., Thomas A et tous les autres. Merci aussi à Lucy et Maël.

J'ai aussi eu la chance de travailler avec des physiciens du laboratoire. Je tiens à remercier Marc Respaud. Merci d'avoir participé à mon jury, merci pour tes conseils avisés et ton expertise scientifique de grande valeur.

Je remercie tout particulièrement Sébastien Pinaud. Seb, merci pour tout. Merci pour ton aide précieuse qui m'a débloquée d'innombrables fois. Tu n'es définitivement pas une pompe à vélo ! Je vais prendre exemple sur ta motivation à toute épreuve pour poursuivre et affuter mes connaissances en bétisier animalier !

Reasmey, merci pour tout. Merci de m'avoir transmis ta conception de la science. J'ai beaucoup appris grâce à toi. J'espère être un jour à la hauteur de l'estime que tu me portes.

L'autre partie de ma thèse s'est effectuée au sein du LCC dans l'équipe Catalyse et Chimie Fine, je remercie donc tous les membres de ce laboratoire. Stéphane L., merci pour la motivation, car certes, il aurait pu pleuvoir ! Faqiang, thanks for all the crazy discussions !

Enfin, cette aventure n'aurait pas été la même sans le soutien de tous les scientifiques fous, Kévin, Jeremy, Gérard, Pauline, Mirko, Yohan, Damien, Aurélien, Nadia et tous les autres, merci d'avoir embelli mes soirées avec vos délires !

Merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser et avec qui j'ai eu la chance d'avoir des discussions scientifiques (ou non !) passionnantes.

Enfin, pour finir, merci à ma famille, Ferdinand, Juliette, Alice, Adèle, et mes parents, merci infiniment à vous de m'avoir supportée.

Merci à tous.

Synthèse de nano-catalyseurs hybrides à base de cobalt pour la catalyse Fischer-Tropsch.

En raison de la raréfaction des ressources de pétrole et des variations des prix avec le contexte géopolitique, la réaction de catalyse de Fischer-Tropsch qui permet la production d'hydrocarbures à partir du mélange *syngas* des gaz CO et H₂ en présence d'un catalyseur à base de fer ou de cobalt, présente aujourd'hui un regain d'intérêt tant de la part des industriels que des académiques. Bien que découverte en 1923 par les allemands Franz Fischer et Hans Tropsch, les mécanismes qui entrent en jeu lors de cette réaction et les paramètres importants des propriétés des catalyseurs demeurent encore incertains. Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse visent à étudier l'impact de paramètres tels que la structure cristallographique et la forme de nano-objets de cobalt, phase active du catalyseur pour cette réaction. Ceci passe par la synthèse de catalyseurs modèles à base de nano-objets de cobalt et l'étude de leurs propriétés catalytiques.

Dans un premier temps, la préparation d'un catalyseur à base de cobalt présentant une structure cristallographique *hcp* et une morphologie anisotrope a été réalisée, via une voie de synthèse par décomposition d'un précurseur organométallique de cobalt, conduisant à la formation de nano-objets de cobalt anisotropes. Puis, des tests catalytiques ont été réalisés en réacteur *slurry*, en collaboration avec un partenaire industriel, l'IFP-EN. Cela a permis la réalisation de tests Fischer-Tropsch en conditions proches des conditions industrielles réelles. Ces études ont permis de mettre en évidence la très grande stabilité de ces catalyseurs en comparaison à des catalyseurs de référence.

Enfin, différents catalyseurs à base de cobalt, supportés sur des supports originaux de type macrostructurés permettant une meilleure gestion des échanges thermiques de la réaction, ont été préparés et leurs propriétés catalytiques étudiées sur un réacteur de type lit-fixe, mis en œuvre durant cette thèse.

Mots-clés : Fischer-Tropsch ; catalyse hétérogène ; cobalt ; nano-particules ; nano-objets ; support poreux ; réacteur lit-fixe ; réacteur *slurry*

Synthesis of hybrid cobalt-based nano-catalysts for Fischer-Tropsch synthesis

Due to the decreasing oil resources, and because of the fluctuations of the price as a result of the geopolitical context, the Fischer-Tropsch synthesis, that enables the production of hydrocarbons from the *syngas* mixture (CO and H₂) in the presence of a catalyst based on cobalt or iron, has recently gained a renewed interest from industrial as well as from the academic communities. Although this reaction was discovered in 1923 by the Germans Franz Fischer and Hans Tropsch, the mechanisms that come into play during this reaction and the crucial properties of the catalyst remain uncertain. In this context, the work presented in this thesis, aims to investigate the impact of parameters such as the crystallographic structure and the shape of the cobalt nano-objects, which is the active phase of the catalyst for this reaction. For this purpose, model cobalt nano-objects were synthesized and their catalytic properties were studied.

As a first step, a cobalt based catalyst exhibiting an *hcp* crystallographic structure and an anisotropic shape was prepared *via* a synthetic route involving the decomposition of an organometallic precursor of cobalt and leading to the formation of anisotropic cobalt nano-objects. Catalytic tests were then conducted in a *slurry* reactor, in collaboration with an industrial partner, IFP-EN. This collaboration allowed performing catalytic studies under conditions that are very close to the actual industrial conditions. These studies revealed an increased stability of these catalysts compared to reference catalysts that deactivate with time.

Finally, several cobalt-based catalysts, supported on innovative supports, such as macrostructured supports, allowing a better control of the exothermicity, were prepared and their catalytic properties studied on a fixed-bed reactor that was set up during the course of this thesis work.

Key-words: Fischer-Tropsch ; heterogeneous catalysis ; cobalt ; nano-particles ; nano-objects ; porous support; fixed-bed reactor; *slurry* reactor

Liste des symboles et abréviations les plus utilisées dans ce manuscrit

Symboles :

α : Facteur de probabilité de croissance de chaîne

θ : Angle de diffraction

n : nombre de carbone

W_n : Fraction massique du produit contenant n carbones

Abréviations :

ASF : Anderson-Schulz-Flory

ATG : Analyse Thermo-gravimétrique

BET : Brunauer-Emmett-Teller

BTL : Biomass to Liquid

Co : cobalt

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

DRIFTS: Diffuse reflectance Fourier transform infra-red spectroscopy

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

fcc : Empilement cubique face centrée

FID : Flamme Ionisation Detector

FTS : Synthèse Fischer Tropsch

GTL : Gas to Liquid

hcp : Empilement hexagonal compact

HDA : Hétéradécylamine

HREM : Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution

HT-FTS: Synthèse Fischer Tropsch-Haute Température

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy

LA : Acide Laurique (acide n-dodécanoïque)

LT-FTS: Synthèse Fischer Tropsch-Basse Température

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

M_s : Aimantation à saturation

SSITKA : Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis

STEM : Microscope électronique à balayage par transmission

TCD : Thermal Conductivity Detector

TOF: Turn Over Frequency

THF : Tetrahydrofuran

VSM : Vibrating Sample Magnetometer

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la catalyse de la réaction Fischer Tropsch

Chapitre 2 : Synthèse de catalyseurs à base de nano-objets de cobalt obtenus par méthode colloïdale en solution pour la catalyse Fischer Tropsch

Chapitre 3 : Tests catalytiques pour la réaction de Fischer Tropsch en réacteur slurry et caractérisation des catalyseurs

Chapitre 4 : Catalyse FTS en réacteur lit-fixe

Conclusion générale

Partie Expérimentale

Annexe : Techniques de caractérisation

Introduction générale

Ces dernières années ont vu une augmentation continue de la demande en énergie. La source principale d'énergie utilisée au cours du 20^{ème} siècle et encore actuellement est le pétrole (plus de 40% de l'énergie finale consommée dans le monde). Cependant, la raréfaction des ressources pétrolières, la fluctuation des prix (Figure 1), ainsi que des enjeux environnementaux nécessitent le développement de solutions alternatives pour la production d'énergies plus propres.

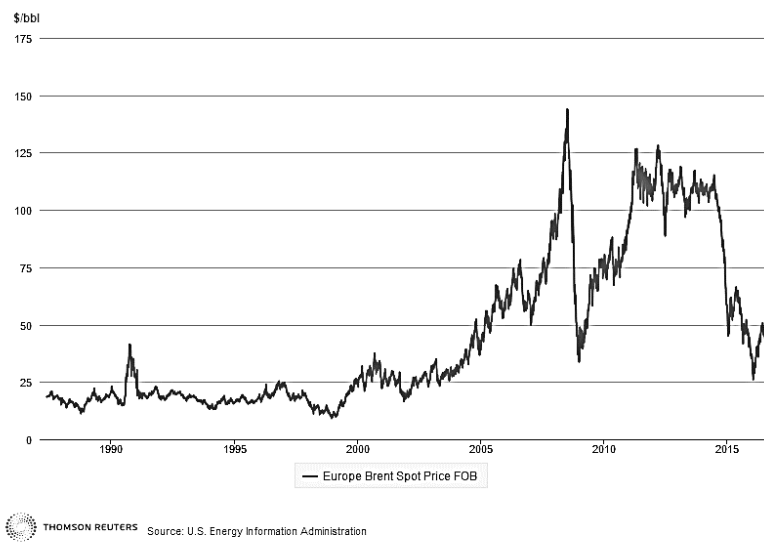
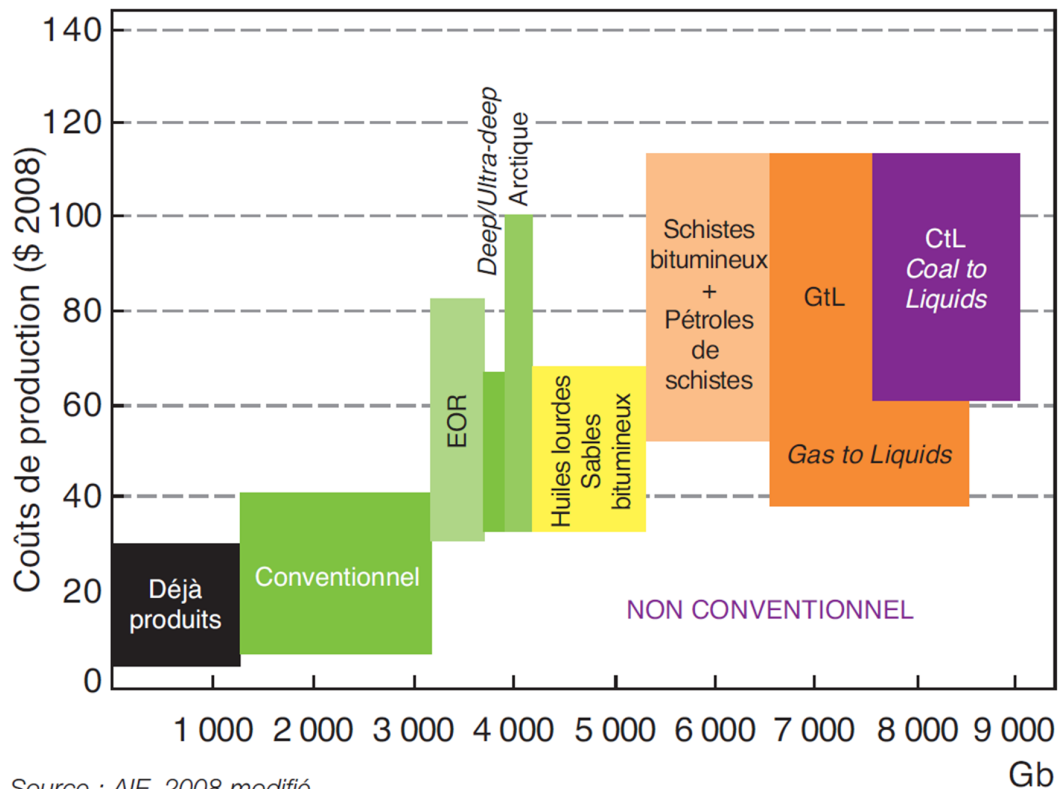


Figure 1 : Évolution du cours du prix du baril de pétrole entre 1990 et 2016 (en \$/bbl) Tiré de ¹

Un des grands enjeux des années à venir va donc être le développement de nouvelles sources d'énergies à même de remplacer le pétrole obtenu par extraction conventionnelle (Figure 2). La synthèse Fischer-Tropsch (FTS), permettant la production d'hydrocarbures à partir des gaz de synthèse CO et H₂ *via* une réaction de catalyse hétérogène, apparaît comme une des solutions de choix à ce problème. En effet, ces gaz peuvent être obtenus à partir du gaz naturel (Gas-to-Liquids GLT) ou de biomasse (Biomass-to-Liquids BTL).²⁻⁴ Depuis sa découverte en 1923 par Franz Fischer et Hans Tropsch, cette réaction connaît un intérêt croissant de la part des milieux industriels et académiques.



Source : AIE, 2008 modifié

Figure 2 : Ressources en énergie estimées et leur coût de production. Tiré de ³ (EOR : Enhanced Oil Recovery)

Cette réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone produit principalement des hydrocarbures (paraffines et oléfines) ainsi que de l'eau. Elle permet l'obtention d'un gazole propre, sans dérivés soufrés ou aromatiques, et donc plus respectueux de l'environnement.^{5,6} La FTS est actuellement utilisée à l'échelle industrielle dans différents sites de production, principalement en Afrique du Sud (Sasol) ou au Qatar (Shell) *via* le procédé GTL à partir de gaz naturel.

Les catalyseurs utilisés industriellement sont des catalyseurs à base de fer, en raison de leur faible coût et des catalyseurs à base de cobalt, ce dernier favorisant la production d'hydrocarbures lourds (cires). La méthode de préparation de ces catalyseurs, leur structuration ainsi que le choix du support influencent fortement les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). La préparation des catalyseurs a récemment évolué jusqu'à la nano-structuration de la phase active, la diminution de la taille des particules conduisant à une augmentation de la surface active pour la catalyse (Figure 3).⁷

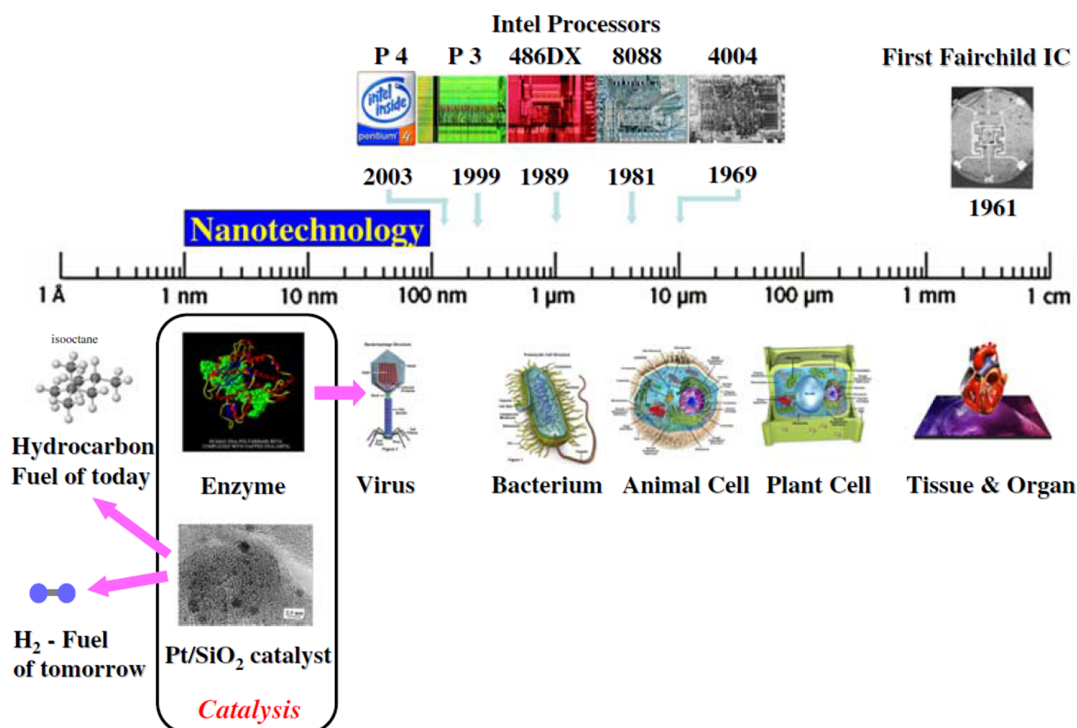


Figure 3 : Systèmes catalytiques, biologiques et microélectroniques à l'échelle nanométrique.

Tiré de ⁸

Dans ce contexte, un grand nombre d'études portant notamment sur le mécanisme de la réaction et l'optimisation du catalyseur, du support ou du réacteur ont été réalisées ces dernières années. Mais de nombreuses inconnues demeurent, notamment quant à l'impact de la morphologie du catalyseur et de sa structure cristallographique sur les performances catalytiques.

Le travail de cette thèse a pour objectif de tenter d'obtenir une meilleure compréhension de l'influence des paramètres structuraux des catalyseurs et de l'impact du support sur leurs propriétés catalytiques, en développant des catalyseurs modèles à base de cobalt supportés sur des supports conventionnels mésoporeux ou sur des supports originaux de type mousses métalliques macroporeuses ou matériaux carbonés nanostructurés. Cette thèse en cotutelle entre le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets UMR 5215 (LPCNO) et le Laboratoire de Chimie de Coordination UPR 8241 (LCC) s'inscrit également dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Français du Pétrole-Energies Nouvelles (IFP-Energies Nouvelles) et deux laboratoires (l'Institut de Recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon et l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg) sur la thématique de la synthèse Fischer-Tropsch catalysée au cobalt.

Le Chapitre 1 détaille les aspects importants et les récents développements de la réaction de Fischer-Tropsch. Les techniques de préparation courantes de catalyseurs au cobalt ainsi que les différents paramètres structuraux (forme, structure cristallographique de la phase active du catalyseur, support) ayant une importance en FTS sont approfondis.

Le Chapitre 2 présente la voie de synthèse colloïdale sélectionnée, qui conduit à l'obtention de nano-objets de cobalt anisotropes et monocristallins. L'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique du LPCNO a une grande expérience de la synthèse de nano-objets par voie chimique *via* la décomposition de complexes de coordination.⁹ La synthèse de nano-objets de cobalt présentant différentes formes et tailles contrôlées est bien maîtrisée. En se basant sur cet acquis, la synthèse de nanocatalyseurs modèles à base de cobalt présentant une morphologie anisotrope de type oursin supportés sur un support de silice/alumine a été réalisée.

Le chapitre 3 présente les résultats des catalyseurs modèles obtenus pour la FTS en réacteur *slurry*. Par le biais de la collaboration avec l'IFP-EN, les catalyseurs préparés ont pu être étudiés en FTS dans des conditions proches des conditions industrielles dans un réacteur *slurry* de l'IFP-EN à Solaize. Des études de microscopie environnementale lors de chauffage sous gaz ou en conditions de catalyse sous gaz de synthèse ont aussi été réalisées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) dans le cadre des travaux de thèse de Kassioyé Dembéle et en collaboration avec le Pr. Dr. Ovidiu Ersen et le Dr. Simona Moldovan. Dans une seconde partie, la mise au point d'une procédure pour éliminer les surfactants organiques résiduels issus de la réaction de synthèse des nano-objets de cobalt et l'impact de l'élimination de ces surfactants sur les propriétés catalytiques des catalyseurs est détaillée.

Le Chapitre 4 détaille l'étude des propriétés catalytiques de nano-objets de cobalt en réacteurs lit-fixe. Les meilleurs catalyseurs issus des études *slurry* ont été testés en lit fixe. Une étude cinétique SSITKA sur le meilleur catalyseur, réalisée dans le cadre de la thèse de Davide Lorito et en collaboration avec le Dr. Yves Schuurman à l'Institut de Recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCE-Lyon), est

également présentée. Puis, des catalyseurs à base de nano-fils de cobalt préparés par synthèse colloïdale en solution, supportés sur des supports non conventionnels de mousses métalliques macrostructurées ont été étudiés pour la catalyse Fischer-Tropsch. Ces études ont été réalisées dans l'équipe Catalyse et Chimie Fine du LCC dans un réacteur lit-fixe qui a été mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Puis, une gamme de nanoparticules de cobalt de différentes tailles supportées sur des supports carbonés obtenues par imprégnation à sec a été étudiée dans le but d'obtenir des informations sur l'influence de la taille des particules de Co sur la FTS.

Enfin, des perspectives pour la suite des études et l'obtention de catalyseurs optimisés présentant une meilleure stabilité seront suggérées.

Références

- (1) Oil Price Evolution https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_pri_spt_s1_d.htm.
- (2) Perego, C.; Bortolo, R.; Zennaro, R. Gas to Liquids Technologies for Natural Gas Reserves Valorization: The Eni Experience. *Catal. Today* **2009**, *142* (1–2), 9–16.
- (3) Les réserves de pétrole <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Tous-les-Zooms/Les-reserves-de-petrole>.
- (4) Ifp Energies Nouvelles. Contexte Pétrolier 2012 et Tendances. **2012**.
- (5) Fischer, F.; Tropsch, H. Patent, Process for the Production of Paraffin-Hydrocarbons with More than One Carbon Atom, 1930.
- (6) Schulz, H. Short History and Present Trends of Fischer–Tropsch Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *186* (1–2), 3–12.
- (7) Li, Y.; Somorjai, G. A. Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2289–2295.
- (8) Somorjai, G. a.; Tao, F.; Park, J. Y. The Nanoscience Revolution: Merging of Colloid Science, Catalysis and Nanoelectronics. *Top. Catal.* **2008**, *47* (1-2), 1–14.
- (9) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, *37* (11), 3374–3401.

Chapitre 1 : Etat de l'art sur la catalyse de la réaction Fischer Tropsch

I.	Chapitre 1 : Etat de l'art sur la catalyse de la réaction Fischer Tropsch	I-1
I.	La synthèse Fischer Tropsch	I-3
I.1	Historique	I-3
I.2	La réaction Fischer-Tropsch.....	I-6
I.3	Etapas de la réaction - Mécanisme	I-10
I.3.1	Mécanismes possibles	I-10
I.3.2	Probabilité de croissance de chaîne.....	I-15
I.4	Type de réacteurs.....	I-18
I.4.1	Les réacteurs à lit-fixe	I-19
I.4.2	Les réacteurs à lit-fluidisé	I-19
I.4.3	Les réacteurs slurry	I-19
I.4.4	Microréacteurs.....	I-21
I.5	Séparation des produits	I-22
II.	La FTS catalysée au cobalt.....	I-23
II.1	Préparation des catalyseurs au cobalt et paramètres clés qui déterminent leurs performances catalytiques	I-23
II.1.1	Différentes techniques de synthèse	I-24
II.1.2	Influence de la taille des particules	I-29
II.1.3	Facettes cristallographique exposées	I-33
II.1.4	Influence de la forme des particules de cobalt.....	I-36
II.1.5	Rôle et influence du support et des promoteurs.....	I-39
II.2	Désactivation des catalyseurs à base de cobalt	I-42
II.2.1	Empoisonnement du catalyseur	I-43
II.2.2	Formation de coke.....	I-44
II.2.3	Oxydation.....	I-44
II.2.4	Réaction vapeur-solide.....	I-46
II.2.5	Frittage	I-47
III.	Conclusion	I-49
IV.	Références.....	I-50

I. La synthèse Fischer Tropsch

I.1 Historique

La synthèse Fischer Tropsch (FTS) a été découverte en 1923 par Franz Fischer, Hans Tropsch et Helmut Pichler au Kaiser Wilhelm Institut, à l'origine d'un grand nombre de recherches, de publications et de brevets.¹⁻⁵ Le nom de ce procédé est donc directement lié aux scientifiques F. Fischer et H. Tropsch qui ont en 1925 breveté le principe de la conversion du monoxyde de carbone et du dihydrogène en hydrocarbures.² L'objectif de la FTS est donc la conversion du gaz de synthèse (CO et H₂) en un mélange d'hydrocarbures synthétiques encore appelé *syn crude*. Le procédé réalise la transformation catalytique du gaz de synthèse (*syngas*) majoritairement en hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques, mais aussi en composés oxygénés tels que des alcools. Les produits de cette réaction couvrent une large gamme de produits carbonés allant du méthane à des chaînes carbonées contenant plus de 40 carbones. (Figure I-1)

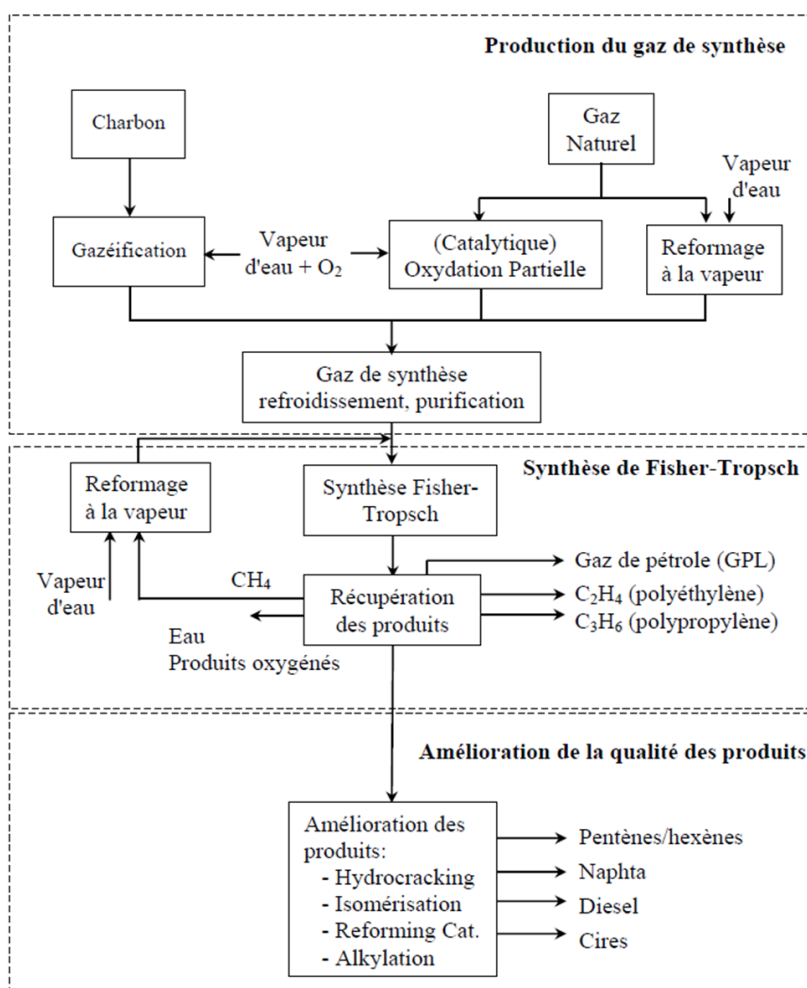


Figure I-1 : Diagramme simplifié d'un procédé FTS et des étapes de raffinement consécutives. Tiré de ⁶.

Ce procédé a été utilisé industriellement pour la première fois en Allemagne durant la seconde

guerre mondiale, permettant ainsi la production de quelques 750 000 t/an de produit brut à partir du charbon.^{3,7} L'utilisation industrielle de la FTS a ensuite été relancée à grande échelle, en Afrique du Sud à partir des années 50 par la compagnie Sasol, en raison de l'isolement énergétique du pays lors de l'*apartheid*, pour un fonctionnement à partir du charbon, abondamment présent dans le pays. Avant la fin de l'embargo, l'intégralité des carburants du pays étaient obtenus par le procédé Fischer-Tropsch, et aujourd'hui encore, la moitié des carburants consommés en Afrique du Sud est obtenu de cette manière. Actuellement, Sasol exploite industriellement dans le pays des usines pour la FTS à partir de charbon, mais aussi de gaz naturel.

Ces dernières années, la diminution des réserves de pétrole, les fluctuations des prix du baril, ainsi que le contexte global géopolitique instable ont amené certaines compagnies à reconsidérer la FTS pour une application industrielle.^{3,5} (Figure I-2) Un coût du pétrole élevé (au-dessus de 40€/barils (bbl)) permet de rendre la technologie FTS compétitive, le coût d'une installation classique étant estimé autour des 25000€/bbl/jour.

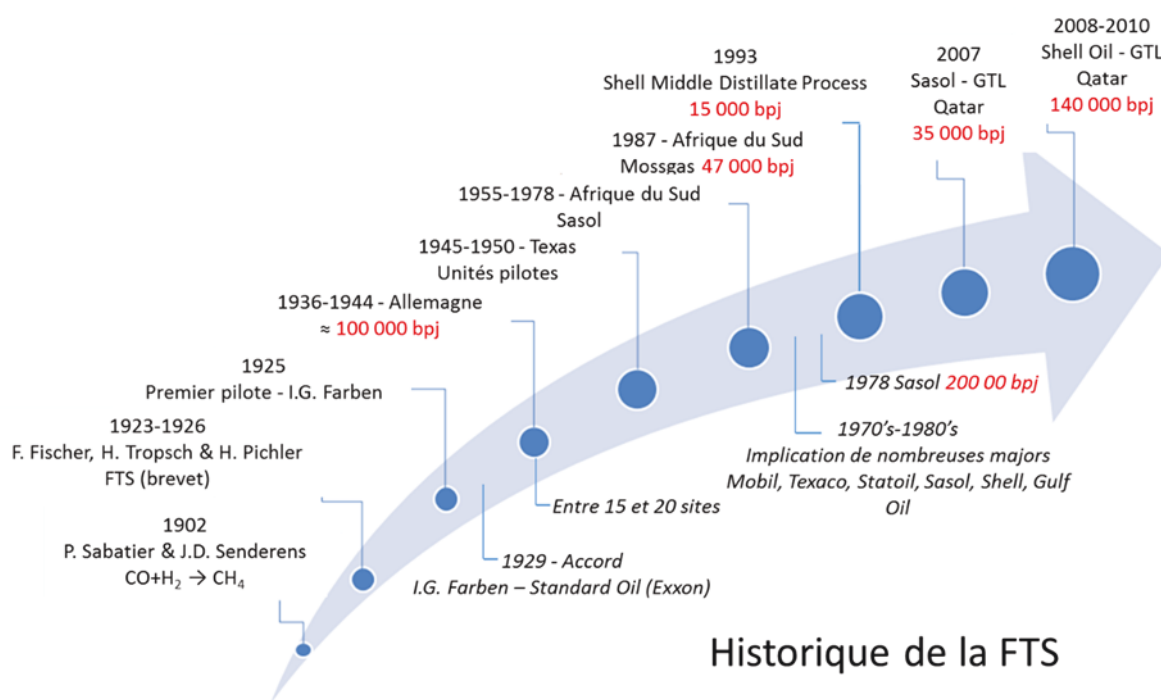


Figure I-2 Historique de la synthèse Fischer Tropsch

Ainsi, en plus de Sasol, Shell et ExxonMobil, d'autres grandes compagnies pétrolières, ainsi que des petites entreprises, développent leurs propres technologies et travaillent sur cette réaction soit à l'échelle pilote, soit sur des unités industrielles. (Figure I-3)

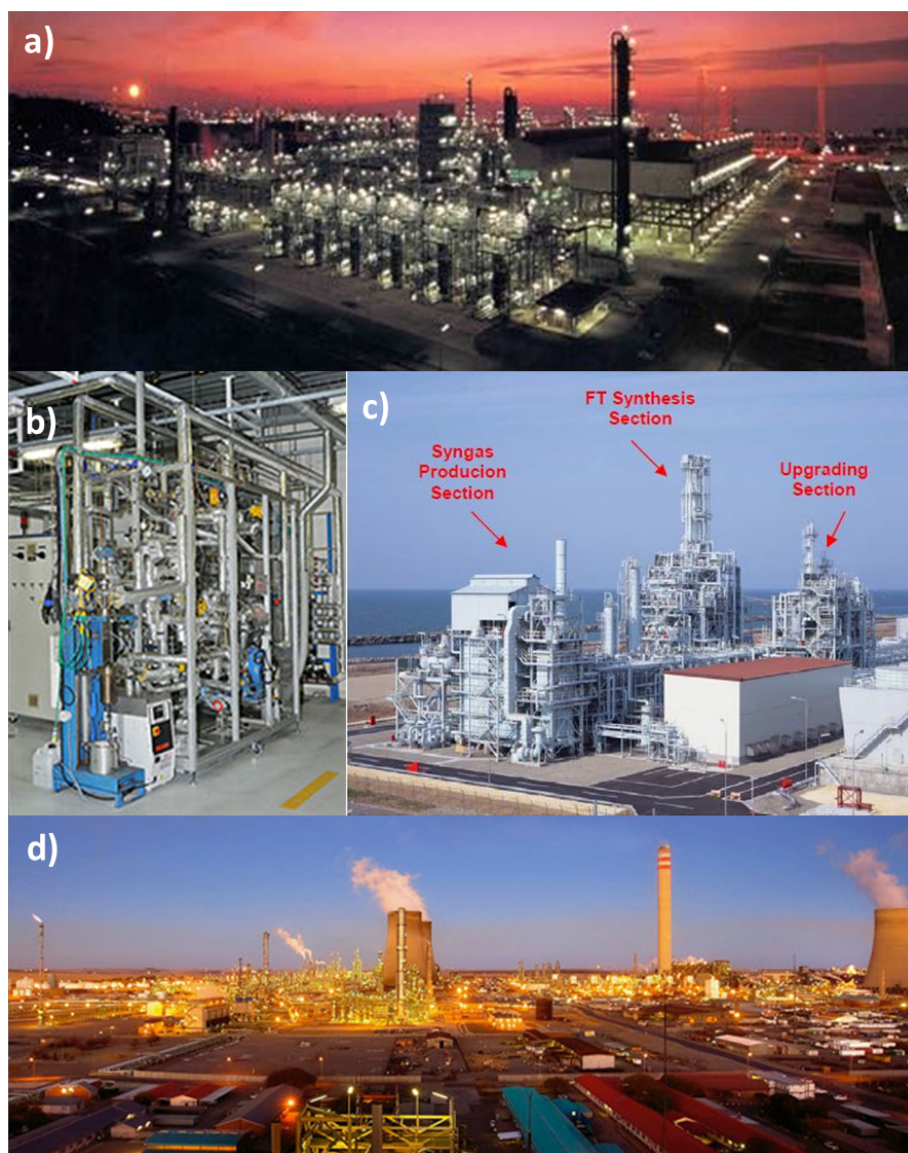


Figure I-3 : a) Shell's Bintulu, Malaysia gas-to-liquids (GTL) facility (Shell Middle Distillate Synthesis plant); b) Unité pilote du procédé Fischer-Tropsch à l'IFPEN-Lyon; c) JAPAN-GTL Demonstration Test Project réalisé par Japan Oil, Gas and Metals National Corporation et Nippon GTL Technology Research Association; d) Complexe Sasol « Synthetic fuels and chemicals » à Secunda

De plus, la synthèse FTS s'inscrit dans un plus grand schéma d'utilisation d'énergies renouvelables en remplacement du pétrole, les gaz réactifs pouvant être obtenus à partir du charbon (CTL *coal to liquid*), du gaz naturel (GTL *gas to liquid*) ou de la biomasse (BTL *biomass to liquid*). L'approche utilisant la biomasse comme source de gaz de synthèse, permet d'obtenir, en théorie, des hydrocarbures sans aucune empreinte carbone.⁸⁻¹⁰ De façon plus générale, le gaz de synthèse pouvant être produit à partir de nombreuses sources carbonés, cela conduit à une technologie nommée *anything to liquid* (XTL) (Figure I-4).

Technologie XTL

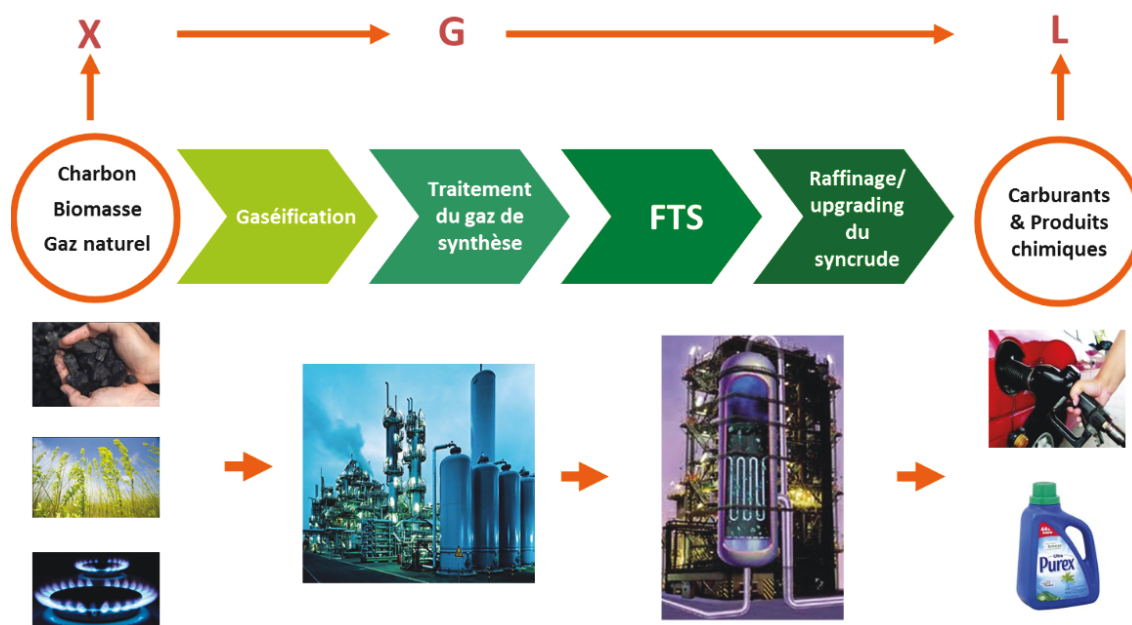


Figure I-4 : Schéma explicatif de la technologie XTL

Un des avantages principaux du procédé Fischer Tropsch est qu'il donne accès à des hydrocarbures avec une contamination en soufre ou en produits aromatiques quasiment nulle, permettant ainsi, pour une utilisation en diesel automobile, de limiter les émissions de gaz nocifs pour l'environnement. A cause de cet intérêt marqué, les mécanismes du fonctionnement de la FTS font toujours l'objet d'intenses débats et de nombreuses études. Malgré cela, le principe de la synthèse demeure relativement mystérieux est résumé par la phrase suivante « *CO and H₂ gases enter the reactor and liquid hydrocarbon goes out* ». ³

I.2 La réaction Fischer-Tropsch

La réaction de Fischer Tropsch est une réaction de polymérisation exothermique, catalysée par des métaux de transition. Cette réaction permet d'obtenir à partir des gaz monoxyde de carbone et dihydrogène, notamment des hydrocarbures et de l'eau (Équation I-1).



I.2.1 Le choix du catalyseur

Tous les métaux du groupe VIII montrent une activité pour la réaction de Fischer Tropsch. Les produits de la réaction sont des chaînes de carbone d'une longueur variable, principalement alcanes, mais aussi alcènes, alcools, carbonyles ou acides carboxyliques.¹¹⁻¹⁵ Le ruthénium puis le fer, le nickel et le cobalt sont les métaux les plus actifs.¹¹ Industriellement, pour des raisons de coût, (le ruthénium est 50 000 fois plus cher que le fer (Figure I-5)), d'accessibilité, mais aussi d'activité, seuls le fer et le cobalt sont utilisés (les usines Sasol 1 et Sasol 2 fonctionnent avec des catalyseurs à base de fer).³

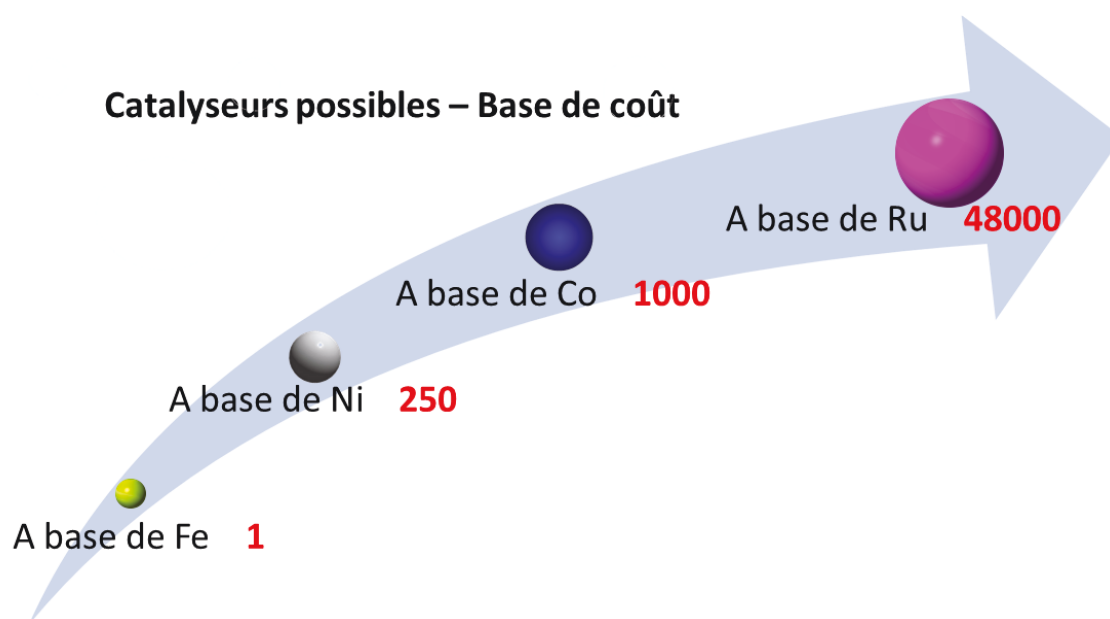


Figure I-5 : Différents catalyseurs possibles pour la FTS et leur coût respectif

La réaction catalytique peut être réalisée soit à hautes températures (HT-FTS à une température supérieure à 350°C), soit à basses températures (LT-FTS à une température inférieure à 250°C). La température de la réaction a une incidence majeure sur la distribution des produits obtenus. La réaction HT-FTS conduira à la formation de produits plus légers, avec un nombre de carbone plus faible dans la chaîne carbonée, qui sont les produits thermodynamiquement favorisés.⁵ De plus, à haute température, les réactions parallèles telles que la formation d'hydrocarbures ramifiés ou de cétones seront beaucoup plus observées qu'à plus faible température.⁴ La réaction LT-FTS produira donc moins de sous-produits indésirables et formera plus de cires ($C > C_{20}$).

Le Tableau I-1 récapitule les différents métaux majoritairement utilisés pour FTS, les conditions de réaction et la nature des produits obtenus.

Tableau I-1 : Différents métaux utilisés pour la FTS, leurs conditions d'utilisation, et les produits formés.

Adapté de ¹⁶

Métal	Température (°C)	Pression (bar)	Nature des produits
Fe	200-250	10-30	Alcanes, alcènes, produits oxygénés
Fe	320-340	10-30	Alcanes, alcènes, aromatiques, produits oxygénés
Co	170-220	5-30	Alcanes, quelques alcènes et produits oxygénés
Ru	150-250	100-1000	Cire paraffines solide
Ni	170-205	1	Alcanes, quelques alcènes

Comme montré dans le Tableau I-1 et le Tableau I-2, en plus de la réaction principale de formation d'alcanes, de nombreuses réactions secondaires se produisent donc durant la catalyse. Les produits de la FTS sont très nombreux. La réaction n'aura qu'une faible sélectivité sur les produits synthétisés, malgré un bon contrôle des paramètres opératoires. (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Réactions prédominantes et parasites de la FTS

	Réactions prédominantes de la réaction FT	ΔH_{r500K}
Alcanes	$nCO + (2n+1) H_2 \rightarrow H(CH_2)_nH + nH_2O$	-165 kJ.mol^{-1}
Alcènes	$nCO + 2n H_2 \rightarrow (-CH_2-)_n + nH_2O$	
Alcools	$nCO + 2n H_2 \rightarrow H(CH_2)_nOH + (n-1) H_2O$	
Carbonyles	$nCO + (2n-1) H_2 \rightarrow (CH_2)_nO + (n-1) H_2O$	
Acides carboxyliques	$nCO + (2n-2) H_2 \rightarrow (CH_2)_nO_2 + (n-2) H_2O$, avec $n>1$	
	Réactions parasites de la réaction Fischer Tropsch	ΔH_{r500K}
Water Gas Shift Reaction (WGSR) :	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-39 kJ.mol^{-1}
Réaction de Boudouard	$2CO \rightarrow C + CO_2$	-134 kJ.mol^{-1}
Formation de méthane	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-242 kJ.mol^{-1}

Un autre paramètre important est le rapport entre les gaz formant le *syngas* réactif (qui est lié à la charge utilisée). Le gaz de synthèse, produit dans des générateurs à gaz modernes à partir de charbon ou de résidus lourds de pétrole, contient un taux élevé de CO par rapport au gaz de synthèse produit à partir du gaz naturel, dont le rapport H_2/CO sera éventuellement à ajuster pour la

FTS. Dans le cas de catalyseurs à base de fer, il est important de prendre en compte la réaction de déplacement du gaz à l'eau ou Water Gas Shift Reaction (WGSR). Cette réaction secondaire de la synthèse ne va quasiment pas se produire avec les catalyseurs à base de cobalt, il n'y a donc pas de production de CO₂, produit parasite de la réaction. La réaction de WGSR produisant du dihydrogène (Tableau I-2), elle est donc importante dans l'ajustement du rapport H₂/CO. La Figure I-6 montre les gammes d'application pour des catalyseurs à base de fer (activité WGSR élevée) et à base de cobalt (activité en WGSR négligeable).

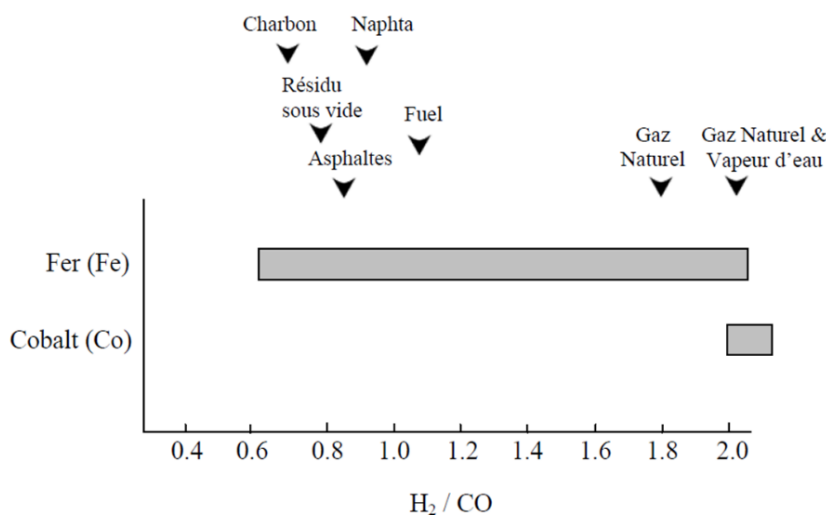


Figure I-6 : Rapport H₂/CO pour lesquels les catalyseurs à base de fer ou de cobalt peuvent être utilisés.^{6,17}

Le choix du catalyseur et des conditions de la réaction (pression et température) permettent donc de contrôler les produits de cette réaction ainsi que les performances catalytiques. Un catalyseur idéal sera donc un catalyseur avec une activité élevée, soit un taux de conversion du monoxyde de carbone élevé. Mais il devra également présenter une faible sélectivité envers le méthane, une forte sélectivité envers les hydrocarbures à longues chaînes, donc une probabilité de croissance de chaîne (noté α)^{*} la plus élevée, et enfin une stabilité élevée sur le long terme. À l'échelle de temps de vie d'une unité industrielle, cette stabilité doit être supérieure à environ 1000 h.⁵ Enfin, une fois la catalyse réalisée, des étapes de séparation des produits et de raffinage seront nécessaires afin d'obtenir uniquement les produits désirés, par exemple le diesel, mélange d'hydrocarbures comprenant entre 8 et 21 atomes de carbone.¹⁸⁻²⁰

Pour résumer, le Tableau I-3 compare les propriétés catalytiques des deux catalyseurs utilisés à l'échelle industrielle, à base de fer ou de cobalt, pour une réaction à basse température (LT-FTS).

* La définition du α , est donnée dans la partie I.3.2.

Tableau I-3 : Comparaison des catalyseurs à base de fer et de cobalt pour la FTS (Tableau adapté de Khodakov et al ²¹).

Paramètre	Catalyseur à base de cobalt	Catalyseur à base de fer
Coût	Plus coûteux (environ 1000 fois plus cher que le fer)	Moins coûteux
Durée de vie	Résistant à la désactivation	Moins résistant à la désactivation
Activité à faible conversion	Plus élevée	Plus faible
Probabilité de croissance de chaîne maximale (α)	0,94	0,95
WGSR	Peu significative	Importante
Quantité de soufre maximale Tolérée	<0,1 ppm	<0,2 ppm
Flexibilité en température et pression	Moins flexible : influence significative de la température et de la pression sur la sélectivité (forte augmentation de la sélectivité envers le méthane avec l'augmentation de la température)	Flexible Faible sélectivité envers le méthane même à haute température (613K)
Rapport H₂/CO	~ 2	0,5-2,5
Résistance à l'attrition	Bonne	Mauvaise (peu résistant)

Hormis le coût du catalyseur et des conditions plus restrictives de réaction, les avantages du cobalt sur le fer sont multiples, avec notamment : une meilleure activité, l'absence de WGSR et une meilleure résistance à l'attrition, c'est-à-dire l'usure mécanique du catalyseur résultant et la formation de petites particules pouvant être entraînées avec le flux de gaz.¹⁶

I.3 Etapes de la réaction - Mécanisme

I.3.1 Mécanismes possibles

Comme déjà mentionné, le produit de la synthèse ne consiste pas en un seul produit mais en un mélange d'hydrocarbures dont la composition dépend du catalyseur utilisé et des paramètres de la réaction. (Tableau I-1) Comme dans toutes les réactions de polymérisation, un certain nombre d'étapes intermédiaires successives sont nécessaires pour permettre la croissance de chaînes lors de la synthèse Fischer Tropsch. Le -CH₂ adsorbé est considéré comme le monomère.

Ces étapes intermédiaires peuvent être globalement résumées ainsi :

- Adsorption des gaz réactifs à la surface du catalyseur
- Formation du monomère permettant la croissance de chaîne
- Propagation de la croissance de chaîne
- Terminaison de la croissance de chaîne et désorption du produit

A chaque étape, il est donc possible pour l'hydrocarbure, issu de la croissance de la chaîne et encore adsorbé : *i/* de désorber, afin de donner le produit final et *ii/* de réagir avec un autre monomère de façon à poursuivre la croissance de chaîne. Le mécanisme détaillé n'est pas encore clairement défini et un grand nombre de publications théoriques et expérimentales cherchent à l'élucider.^{4,22-26} Différents mécanismes sont couramment évoqués, principalement le mécanisme « alkyl » (Figure I-7).

Ce mécanisme peut se décomposer en la suite d'étapes suivantes :

- Adsorption du CO à la surface du catalyseur
- Dissociation de la liaison C-O
- Adsorption dissociative du dihydrogène
- Réaction de 2 atomes de H avec un atome d'oxygène pour former H₂O
- Désorption de l'eau
- Réaction de 2 atomes de H avec un atome de carbone pour former -CH₂
- Formation d'une liaison C-C
- Désorption du produit

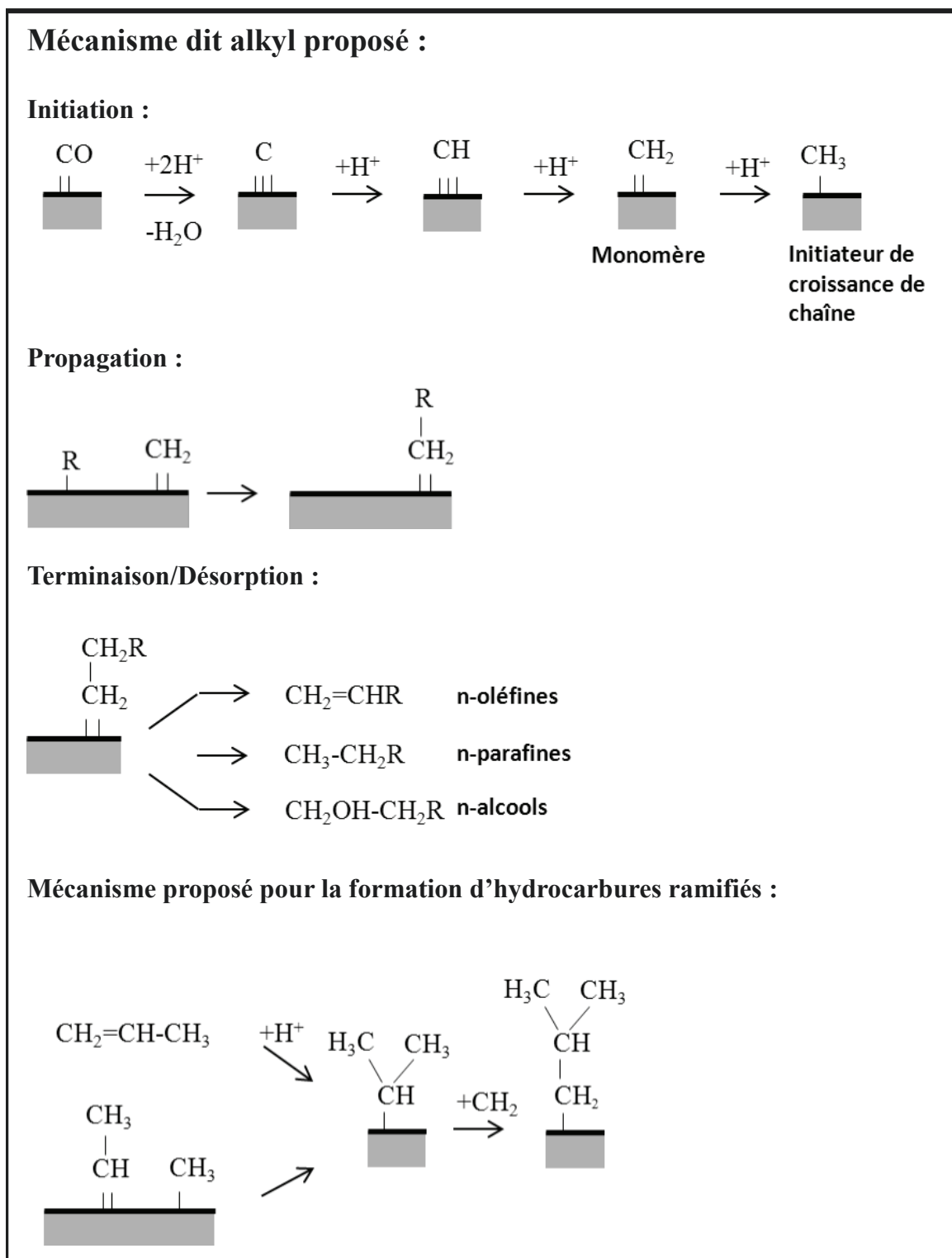


Figure I-7 : Mécanisme alkyl proposé pour la croissance de chaîne. Adapté de ¹³.

D'autres mécanismes possibles, considérés comme minoritaires et moins décrits dans la littérature, ont également été envisagés, parmi lesquels le mécanisme dit « énoï » ou le mécanisme d'insertion du CO.^{13,25} (Figure I-8 et Figure I-9)

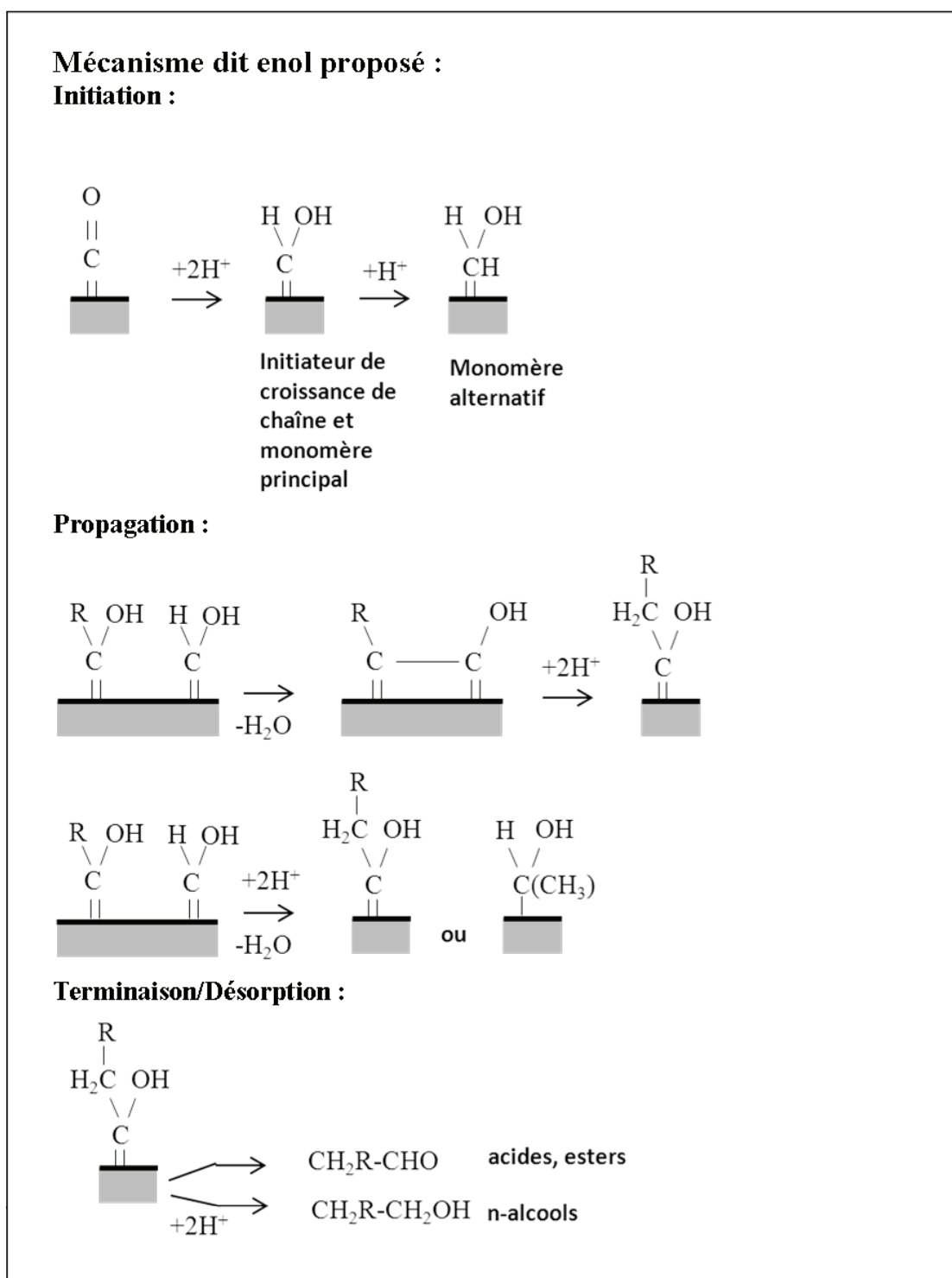


Figure I-8 : Mécanisme énoï proposé pour la croissance de chaîne. Adapté de¹³.

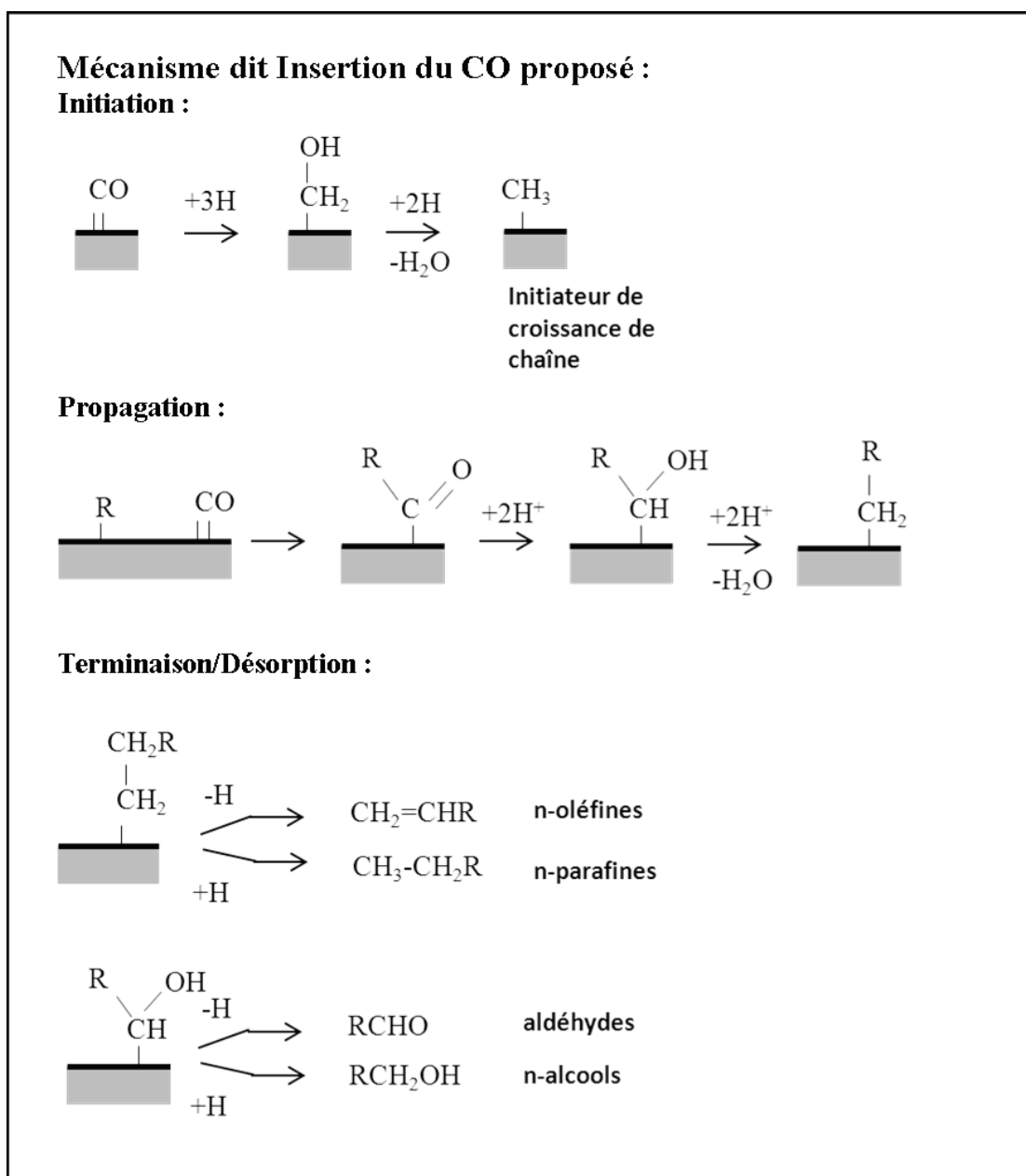


Figure I-9 : Mécanisme dit insertion du CO proposé pour la croissance de chaîne. Adapté de ¹³.

Afin d'avancer dans la compréhension des mécanismes réactionnels, le développement de techniques de caractérisation permettant un suivi sous atmosphère de gaz ou en conditions réelles de réaction, est très important. De nombreuses études ont ainsi été réalisées dans cette optique : suivi *in situ* SSITKA (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis),²⁷ suivi *in situ* par DRX (Diffraction des rayons X),²⁸ suivi DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) *operando*,²⁹ mesures magnétiques *in situ*,³⁰ ou encore des études *operando* par XAS (X-ray absorption spectroscopy) et par spectroscopie Raman.^{31,32}

I.3.2 Probabilité de croissance de chaîne

Les produits de la synthèse présentent une distribution en nombre de carbones (longueur de la chaîne carbonée).³³ Cette distribution de produits théorique peut être calculée par la distribution Anderson-Schulz-Flury, une fonction mathématique utilisée dans les procédés de polymérisation pour déterminer les rapports des polymères de différentes tailles. Appliquée à la FTS, et en considérant le nombre de carbones compris dans chaque produit, cette formule permet d'extrapoler la distribution des produits obtenus. A l'exception des produits C₁ et C₂ (formation de méthane plus élevée et formation d'éthylène plus faible), la distribution des produits observée expérimentalement est généralement cohérente avec la probabilité de croissance de chaîne calculée (α).³⁴ (Figure I-10) Ceci permet de confirmer que la réaction de Fischer Tropsch se produit bien en étapes successives sur le modèle d'une réaction de polymérisation.

α est indépendant du nombre de carbones et va s'exprimer comme suit :

$$\alpha = r_p / (r_p + r_t) \quad \text{Équation I-2}$$

avec r_p la vitesse de propagation et r_t la vitesse de terminaison de la chaîne

La distribution des produits peut ainsi être décrite par l'introduction d'un autre paramètre x_n , cette fois dépendant du nombre de carbones n .

$$x_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad \text{Équation I-3}$$

$$\log(x_n) = \log [(1 - \alpha)/\alpha] + n \log \alpha \quad \text{Équation I-4}$$

x_n représente donc la fraction molaire de tous les produits ayant un nombre de carbones de n .

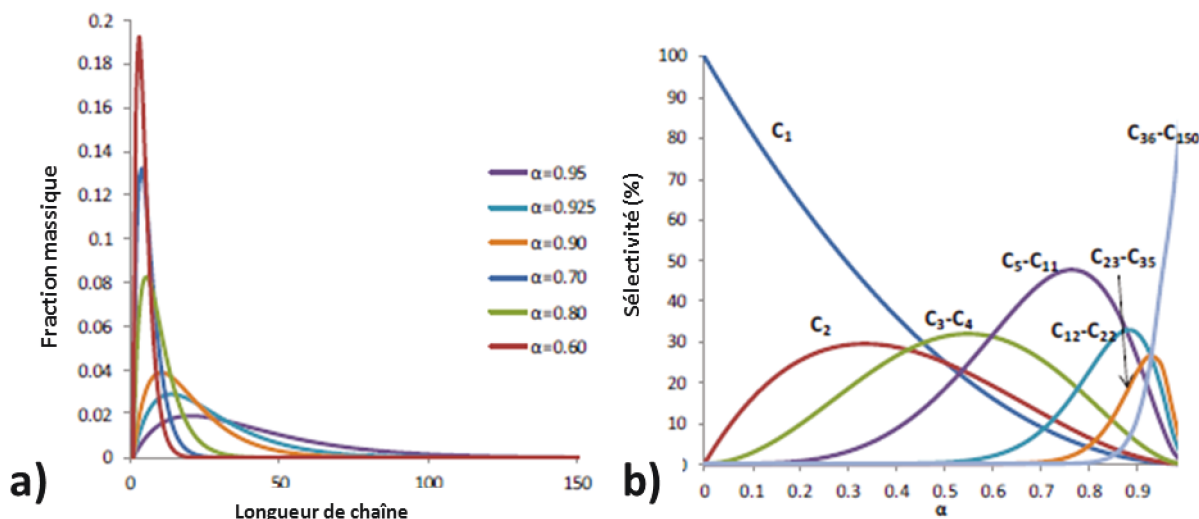


Figure I-10 : a) Distribution idéale de Anderson-Schulz-Flory des produits pour différentes probabilités de croissance de chaîne, et b) sélectivité envers différents produit en fonction du α . Adapté de ³⁵.

Cette distribution va fortement varier en fonction du choix du catalyseur et des conditions de la catalyse (LT-FTS ou HT-FTS). Dans le cas de la LT-FTS avec un catalyseur au cobalt, la probabilité de croissance de chaîne α va conduire principalement à la formation d'hydrocarbures à longues chaînes carbonées (cires).²¹ (Figure I-11).

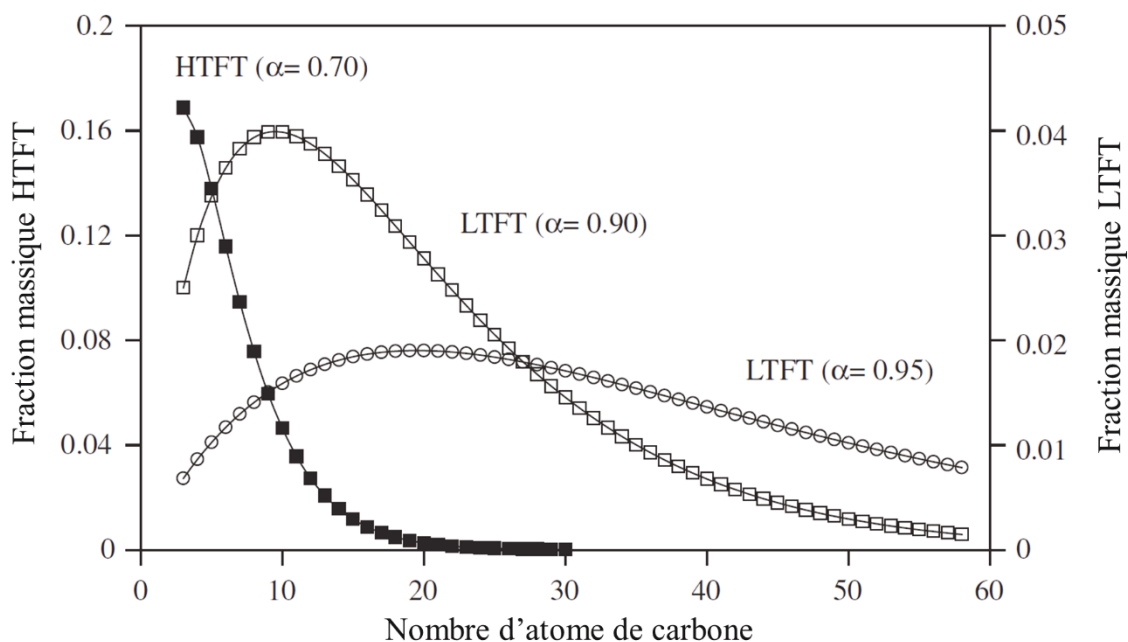


Figure I-11 : Distribution ASF des produits calculée pour des valeurs typiques de α pour les procédés HTFT et LTFT. Adapté de ⁵.

Toujours dans le cas du cobalt, une distribution des produits expérimentale typique présentera une déviation de la distribution calculée. (Figure I-12).

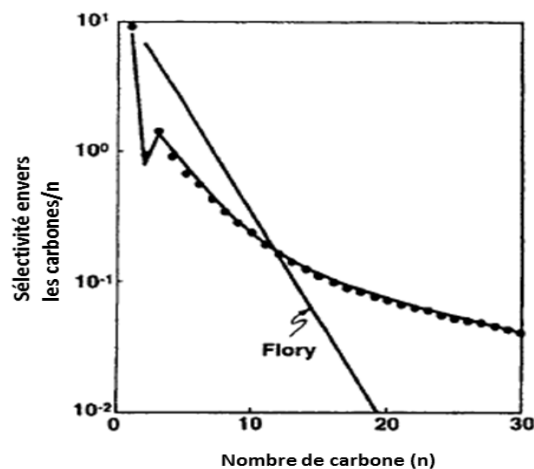


Figure I-12 : Distribution expérimentale des produits pour un catalyseur au cobalt, la ligne noire représente la distribution ASF idéale Adapté de ¹³.

De nombreux paramètres différents vont avoir un impact sur la sélectivité envers les différents produits. Le Tableau I-4 résume les tendances constatées en fonction de la variation de ces paramètres. En plus de la température, la pression à laquelle est effectuée la réaction, de même que les débits de gaz réactifs vont avoir un impact important sur la sélectivité des produits.

Tableau I-4: Tendances observées sur les changements de sélectivité en fonction de différents paramètres lors de la synthèse Fischer Tropsch. Adapté de ³⁶.

Paramètre	α	Formation de chaînes ramifiées	Rapport alcènes/alcanes	Sélectivité envers les alcools	Dépôt de carbone à la surface du catalyseur	Sélectivité envers le méthane
Température	---	++	~ (relation plus complexe)	(-)	++	++
Pression	++	--	~	++	~	-
Rapport H ₂ /CO	--	++	--	--	--	++
Conversion	~	~	--	--	+	-
« Space Velocity » (débit gaz/volume)	~	~	++	++	~	-

+: Augmente lorsque le paramètre augmente.

-: Diminue lorsque le paramètre augmente.

~: Relation plus complexe, pas de dépendance clairement mise en évidence.

I.4 Type de réacteurs

Le détail des différentes réactions ayant lieu durant la synthèse Fischer Tropsch ainsi que les mécanismes détaillés dans les parties précédentes, permettent de mettre en évidence la complexité de la réaction de Fischer Tropsch. Il s'agit d'une réaction impliquant des phases gaz, liquide et solide dans un même réacteur. Les réacteurs industriels se sont améliorés au cours du temps et les types de réacteurs ont évolués.⁵ Actuellement, cinq types de réacteurs sont utilisés en FTS dont quatre à l'échelle commerciale. (Figure I-13 et Figure I-14). Chacun de ces réacteurs a des caractéristiques et des conditions d'utilisation particulières. Le choix du réacteur va être effectué en fonction du type de production envisagée et de la nature des produits souhaités. Pour les réacteurs fonctionnant à basse température, le produit typique sera les cires ($C > C_{20}$) alors que pour les réacteurs fonctionnant à haute température les produits seront principalement des oléfines et des produits oxygénés.

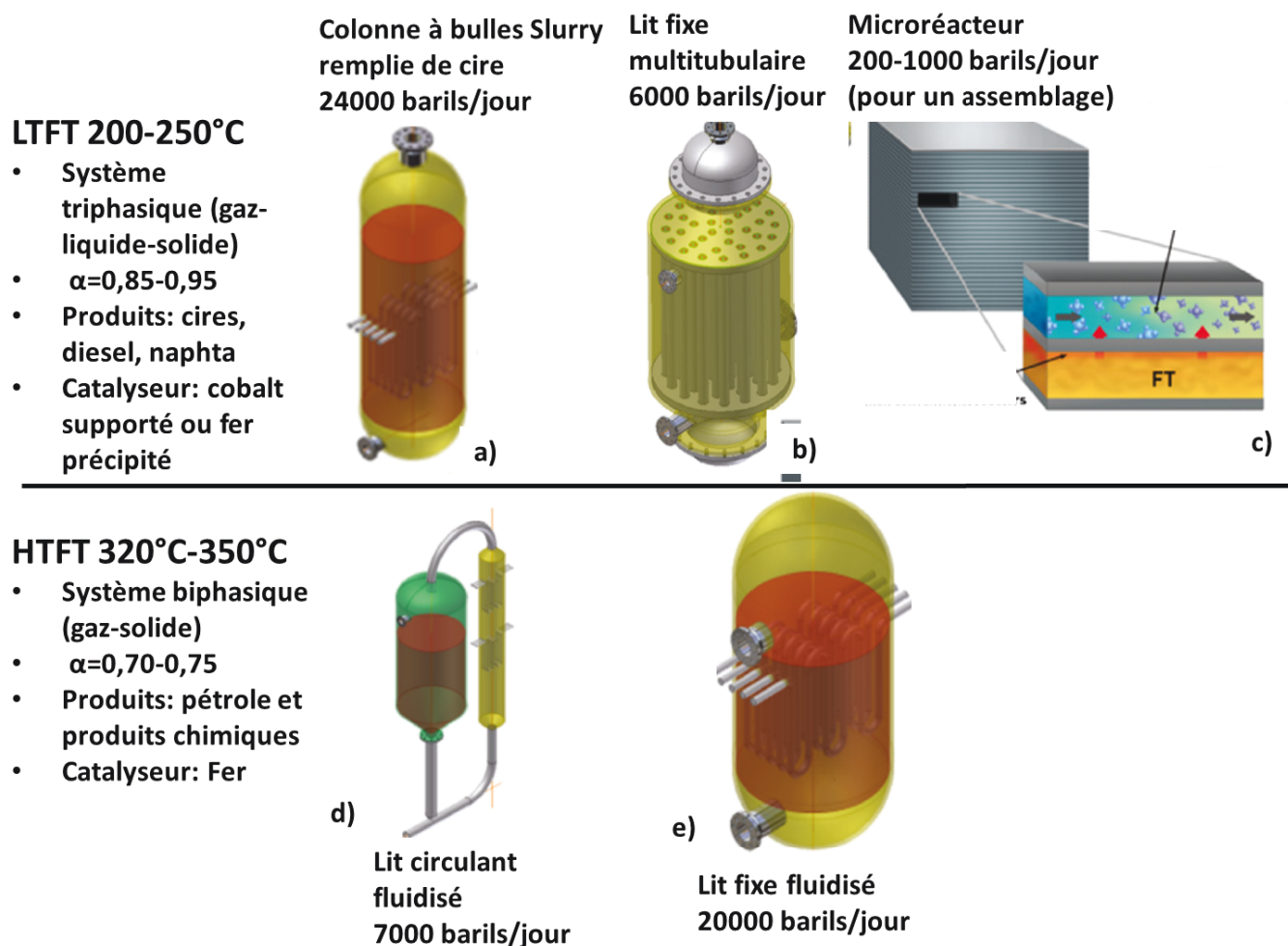


Figure I-13: Différents réacteurs utilisés industriellement pour la FTS Tiré de ³⁷.

I.4.1 Les réacteurs à lit-fixe

Le réacteur à lit fixe (Figure I-13b et Figure I-14d) est le réacteur le plus ancien et le plus courant à l'échelle du laboratoire. Il s'agit d'un tube, ou d'un ensemble de tubes parallèles d'un diamètre défini, remplis de catalyseur, à travers lequel les gaz réactifs vont circuler. Ces réacteurs sont principalement utilisés pour des procédés à basse température (LT-FTS) pour la synthèse de cires et de paraffines lourdes.³⁸ Ils sont peu sensibles à l'empoisonnement du catalyseur, l'empoisonnement étant contenu dans la partie supérieure du lit catalytique, sa propagation est limitée. Ce type de réacteur présente l'inconvénient de la formation de points chauds (*hot spots*) dans le lit catalytique dont la chaleur va être difficile à évacuer. Cette augmentation de la température, localisée dans le lit va induire des problèmes de frittage du catalyseur.³⁹ Un autre problème sera la présence d'une perte de charge importante. La conception de catalyseurs de type cœur-coquille, pour lesquels la phase active du catalyseur est située à l'extérieur du grain de catalyseur permet de limiter cette perte de charge.^{16,40} Enfin, ces réacteurs sont chers à réaliser et ont un entretien coûteux.⁴¹

I.4.2 Les réacteurs à lit-fluidisé

Les réacteurs de type lit fluidisé (Figure I-13d, Figure I-13e et Figure I-14a) fonctionnent sur le principe simple d'injecter les gaz par le bas pour soulever le lit catalytique et ainsi obtenir une fluidisation. Le catalyseur est injecté dans le courant de gaz et ce mélange gaz/solide est entraîné dans la partie montante du réacteur où a lieu la réaction. Les catalyseurs doivent donc être résistants à l'attrition. La méthode de fluidisation permet d'arriver à une très faible perte de charge, assurent un bon contrôle de la thermique et permettent aussi un remplacement du lit progressif et en ligne.⁴² Ces réacteurs sont très sensibles à l'empoisonnement car toute la charge catalytique peut être contaminée simultanément. Ils sont utilisés pour des procédés à haute température (HT-FTS) pour la synthèse de produits gazeux. Les coûts de fabrication et de maintenance de ces réacteurs sont plus faibles que pour un lit fixe.

I.4.3 Les réacteurs slurry

Les réacteurs de type *slurry*, (ou colonnes à bulles, Figure I-13a et Figure I-14c) fonctionnent sur le principe d'un réacteur à lit fluidisé, mais le catalyseur s'y trouve en suspension dans un mélange liquide d'hydrocarbures, (typiquement le squalène $C_{30}H_{50}$). Ces réacteurs sont principalement utilisés pour la LT-FTS. Ils permettent d'avoir un meilleur contrôle thermique et donc de s'affranchir, en partie, du problème des points chauds du lit fixe.

De plus, la perte de charge est faible ce qui limite les coûts de re-compression des gaz. Cependant, ils seront plus sensibles à l'attrition en raison des contraintes mécaniques plus importantes sur le catalyseur, et aussi à l'empoisonnement car la contamination de tout le chargement s'effectuera plus rapidement.⁴³ Les coûts de fabrication et d'exploitation des réacteurs *slurry* sont inférieurs d'environ 40% à ceux des réacteurs multitubulaires à lit fixe.⁴⁴

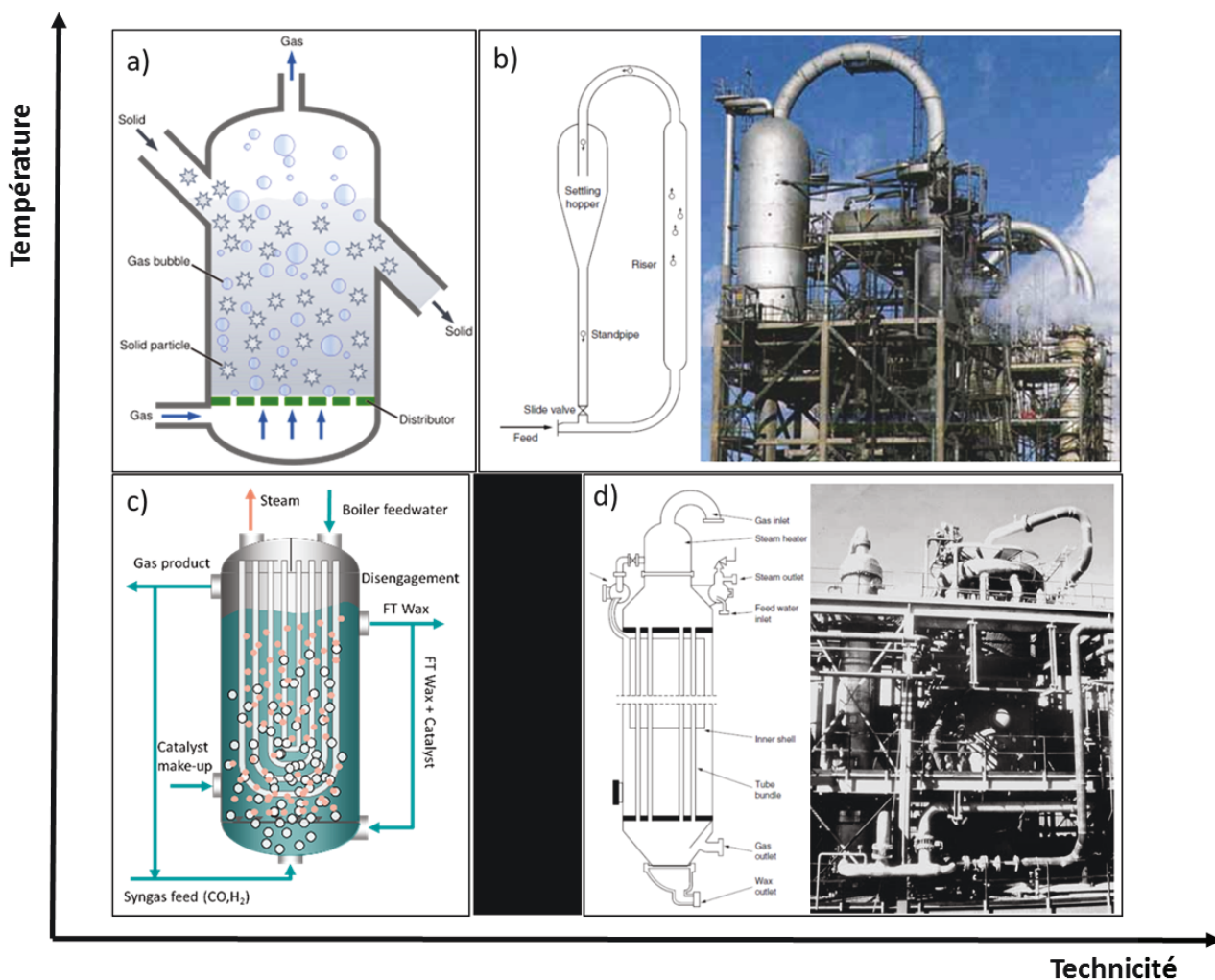


Figure I-14: Réacteur SFT industriels : a) lit fluidisé ; b) lit circulant (Sasol), c) *slurry* ; et d) lit fixe (Sasol).

Le Tableau I-5 compare les propriétés des trois réacteurs principalement utilisés.

Tableau I-5 : Différents réacteurs utilisés et leurs propriétés. Adapté de De Klerk ⁵

Type de réacteur	Lit fixe	Lit fluidisé	Slurry
Phase de réaction	Gaz + Liquide	Gaz	Gaz + Liquide
Taille des particules de catalyseur (mm)	>2	<0,1	<0,1
Limitation par transfert de masse	Elevé	Moyen-Faible	Moyen
Limitation par transfert de chaleur	Elevé	Moyen-Faible	Faible
Remplacement du catalyseur en ligne	Non	Possible	Possible
Résistance mécanique du catalyseur	Faible	Moyenne	Elevée
Empoisonnement	Local	Global	Global

I.4.4 Microréacteurs

Ce dernier type de réacteur, peu utilisé industriellement, peut être utilisé en catalyse afin de travailler à une échelle différente. Un microréacteur présente en général un très grand nombre de très petits canaux parallèles (épaisseur des canaux inférieure au millimètre) dans un réacteur d'une taille très réduite (quelques cm³) (Figure I-13c). Ces réacteurs présentent l'avantage d'augmenter fortement les vitesses de réaction tout en diminuant la taille du réacteur.^{45,46}

Les problèmes de transfert de masse et de chaleur rencontrés dans les réacteurs conventionnels sont surmontés dans le cas des microréacteurs. En particulier, ces réacteurs permettent de beaucoup

mieux dissiper la chaleur, ce qui est particulièrement intéressant pour les réactions fortement exothermiques. Ils seraient donc particulièrement adaptés à une utilisation en FTS. Ainsi, un microréacteur permet d'augmenter les vitesses de réaction en FTS jusqu'à 1000 fois.⁴¹ Cependant, dans un microréacteur, le rapport entre la surface du canal d'une faible épaisseur et le volume du réacteur est beaucoup plus élevé, ce qui implique que des phénomènes spécifiques à ces réacteurs, et négligeables dans le cas de réacteurs classiques, apparaissent. Par exemple, tous les phénomènes de paroi (transfert thermique...) vont devenir très importants, et donc vont nécessiter des études avancées de cinétique. Si les microréacteurs FTS présentent des propriétés intéressantes, leur industrialisation semble difficilement envisageable. Néanmoins, l'utilisation de ces microréacteurs pour une application d'appoint permettant une production en faible quantité mais avec une cinétique élevée et une bonne sélectivité est possible.

I.5 Séparation des produits

Une fois la réaction de Fischer Tropsch réalisée dans un des réacteurs décrits préalablement, l'étape importante est la séparation des produits obtenus. En effet, la réaction de catalyse va conduire à la formation de produits dans trois phases différentes à température ambiante : gaz, liquides et solides (cires). Afin de séparer ces différents produits, au moins un condenseur sera nécessaire pour séparer les cires formées des produits gazeux, et les récupérer (Figure I-15).

Enfin, après séparation des produits, des étapes de raffinage seront appliquées pour l'obtention des produits finis, afin d'harmoniser les longueurs de chaînes, principalement *via* l'oligomérisation (pour la conversion des alcènes en produits liquides de plus longue chaîne), l'hydrogénation et l'hydrocraquage (pour la conversion des alcanes lourds en produits plus légers).

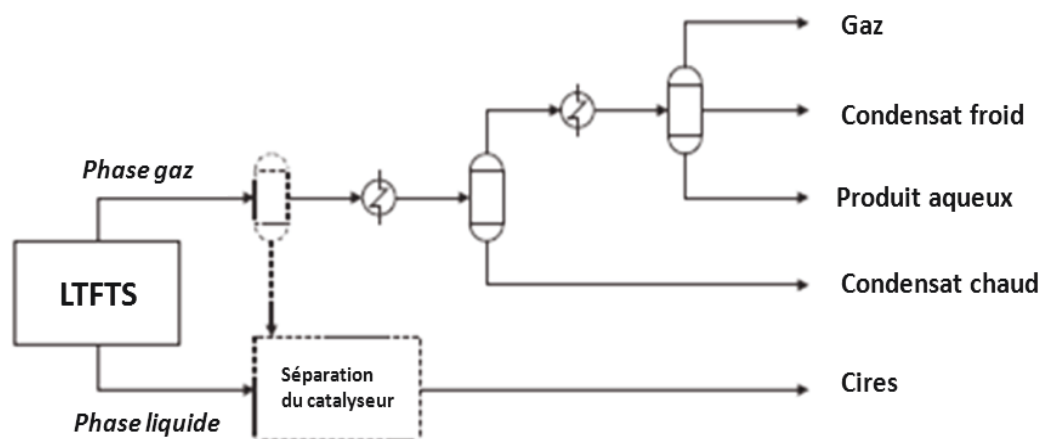


Figure I-15 : Procédé de séparation typique des produits syncrude pour la LTFT. Adapté de ⁵.

Le spectre des produits obtenus est donné dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Gamme des produits obtenus par le procédé FTS après une étape de raffinage Tiré de ⁶.

Nom	Composition
Fuel Gaz	C ₁ – C ₂
GPL	C ₃ – C ₄
Essence	C ₅ – C ₁₂
Naphta	C ₈ – C ₁₂
Kérosène	C ₁₁ – C ₁₃
Diesel	C ₁₃ – C ₁₇
Distillats moyens	C ₁₀ – C ₂₀
Cires légères	C ₁₉ – C ₂₃
Cires moyennes	C ₂₄ – C ₃₅
Cires dures	C ₃₅₊

II. La FTS catalysée au cobalt

En raison des propriétés intéressantes du cobalt comme métal actif, le choix s'est porté sur ce métal dans le cadre de ce travail de thèse. Malgré leur prix plus élevé, les catalyseurs au cobalt sont généralement favorisés par les industriels pour une application FTS en raison de leur meilleur rendement pour la formation d'alcane de longues chaînes en comparaison aux catalyseurs à base de fer.¹⁶ La suite de cette étude bibliographique portera donc uniquement sur les catalyseurs à base de cobalt, leur préparation et leur activité pour la FTS.

II.1 Préparation des catalyseurs au cobalt et paramètres clés qui déterminent leurs performances catalytiques

De très nombreux facteurs influencent les propriétés catalytiques des catalyseurs. Ces propriétés dépendent notamment du nombre d'atomes en surface de la phase active du catalyseur, dans notre cas le cobalt métallique. Ce nombre d'atomes dépend du chargement en cobalt, de la taille et la structure des particules métalliques, du support utilisé (interactions fortes avec le cobalt ou non), du précurseur utilisé et du taux de réduction. Un autre paramètre qui a une influence sur la performance catalytique est l'accessibilité de la surface active, qui peut être diminuée par diverses espèces présentes pendant la préparation des catalyseurs et qui peuvent s'adsorber sur la surface

active.

Le choix de la méthode de préparation du catalyseur est donc crucial. L'objectif est de préparer un catalyseur avec des particules de cobalt finement dispersées sur un support poreux avec un chargement en cobalt dans le catalyseur variable mais généralement compris entre 10 et 20 % massique.

Les différentes étapes indispensables pour la préparation d'un catalyseur de cobalt pour la catalyse Fischer Tropsch sont résumées sur la Figure I-16.

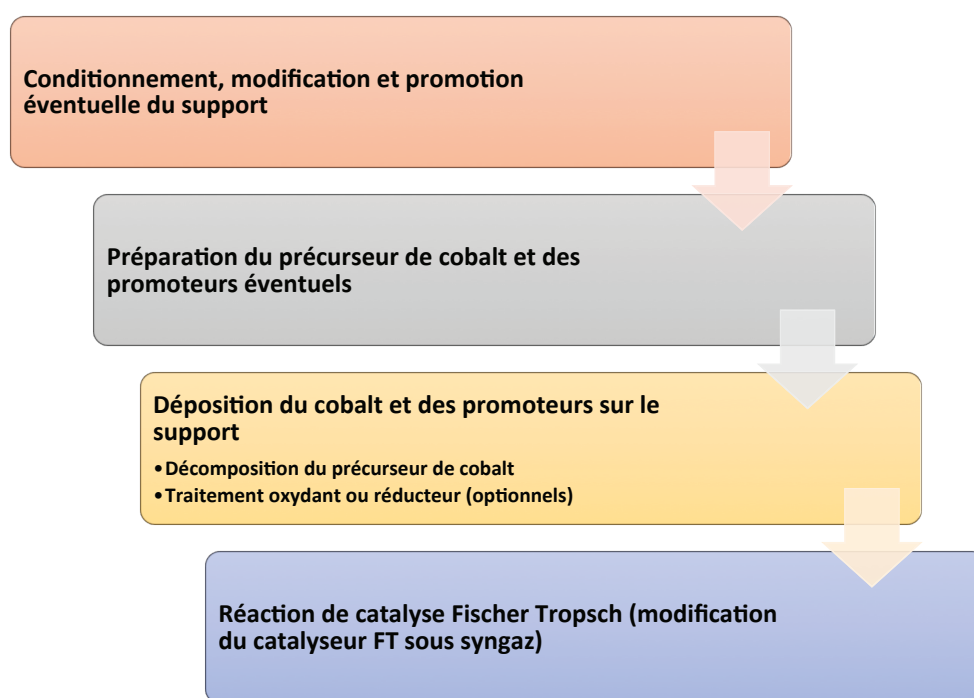


Figure I-16 Etapes principales de la préparation d'un catalyseur de cobalt supporté. Adapté de ¹⁶.

II.1.1 Différentes techniques de synthèse

Préparation de catalyseurs au cobalt conventionnels

- *Imprégnation*

Les catalyseurs sont généralement préparés par une méthode d'imprégnation du cobalt dans les pores du support, à partir d'un sel de cobalt, en général le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suivi d'une étape de séchage puis de calcination à haute température pour le décomposer. Le produit obtenu est composé de particules d'oxyde de cobalt Co_3O_4 imprégnées dans le support qui seront ensuite réduites pour former des particules de cobalt métallique, qui est la phase active pour la

catalyse de la réaction Fischer-Tropsch. Si cette méthode est très simple de réalisation, de nombreux paramètres (température, temps d'imprégnation, conditions de séchage...) sont à contrôler pour arriver à obtenir de manière reproductible un catalyseur au cobalt. Entre autres, la répartition du cobalt dans le support va dépendre fortement du pH de la solution d'imprégnation, en raison de l'interaction des cations Co^{2+} en solution avec le support. Les supports oxydes tels que l'alumine Al_2O_3 , la silice SiO_2 et le dioxyde de titane TiO_2 présentent un point de zéro charge (PZC) différent.⁴⁷ A un pH en dessous du PZC, la surface de l'oxyde va être chargée positivement, alors que pour un pH supérieur au PZC du support, la surface sera chargée négativement. Ainsi, une solution d'imprégnation avec un pH en dessous du PZC, conduira à une répulsion entre la surface du support et les cations de cobalt Co^{2+} conduisant à une répartition non homogène. Alors que si le pH est au-dessus, la distribution des cations Co^{2+} sera beaucoup plus homogène. Cette méthode conduit à la formation de particules de cobalt imprégnées dans un support poreux avec une distribution en taille assez large et une structure cristallographique majoritairement *fcc* (empilement cubique face centrée) après l'étape de réduction.⁴⁸

Cette méthode d'imprégnation est aussi réalisée en utilisant comme précurseurs des carbonyles de cobalt comme $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, les carbonyles permettant d'obtenir directement par décomposition à faible température le cobalt métallique supporté sans étape de réduction avec une atmosphère réductrice, et avec une bonne dispersion du métal dans le support. Dans ce cas, après une étape d'adsorption, les carbonyles vont réagir avec des sites de surface (type groupements hydroxyles) jusqu'à l'obtention du cobalt métallique.⁴⁹

Cette méthode permet d'imprégner le cobalt dans le support mais nécessite souvent plusieurs étapes d'imprégnation successives pour atteindre le chargement visé, car le chargement en cobalt obtenu après une étape d'imprégnation est généralement assez faible, de l'ordre de 5 à 10% massique.

- Méthode de déposition/précipitation

Pour cette méthode, un précurseur de cobalt en solution est déposé sur la surface du support en suspension par l'ajout d'un agent précipitant, typiquement des ions hydroxyles, de manière à empêcher la nucléation en solution. Une étape de réduction sous H_2 permet d'obtenir les particules supportées bien dispersées dans le support. Cette technique permet de mieux contrôler la distribution en taille des particules et réduit le risque de formation d'alliages de types aluminates ou silicates entre le métal et le support. Elle a été développée pour la préparation de catalyseurs métalliques supportés sur des oxydes avec un chargement élevé et une bonne dispersion.^{50,51} Cette méthode a été appliquée à la préparation de catalyseurs au cobalt sur des nanofibres de carbone par

le groupe de De Jong, obtenant ainsi un catalyseur avec un chargement élevé de 15% massique et des particules bien dispersées en taille.⁵⁰

- Méthode par microémulsion

Une microémulsion (Figure I-17) est un mélange thermodynamiquement stable d'un solvant polaire avec un solvant non polaire en présence d'une phase amphiphile (tensioactif).

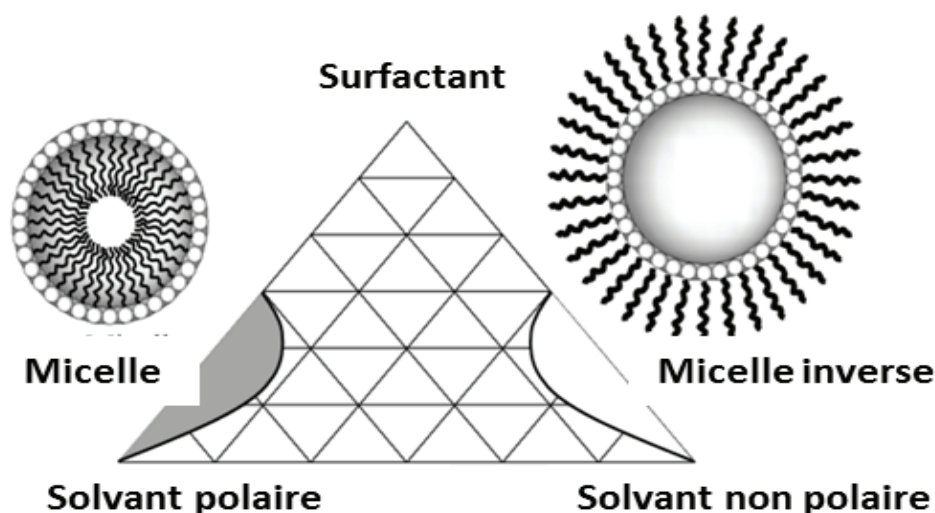


Figure I-17 Schéma d'un diagramme de phase ternaire pour un système de microémulsion avec les zones de stabilité d'une micelle et d'une micelle inverse. Adapté de ⁵²

Les micelles stabilisées sont utilisées comme gabarit pour la formation de nanoparticules métalliques. Le précurseur métallique est dissous dans une solution de micelles et stabilisé par le tensioactif. La préparation de catalyseurs par microémulsion permet de contrôler finement la taille des particules métalliques entre 5 et 50 nm, simplement en ajustant la composition des microémulsions. Cette technique donne ainsi accès à des catalyseurs modèles avec une taille bien définie et il est possible d'ajuster la taille des particules en modifiant la taille des micelles.

Après la préparation des micelles, celles-ci sont dispersées dans un support pour la catalyse, typiquement un support alumine, puis déstabilisées avec un solvant adapté et enfin, une étape de calcination, puis de réduction classique, permettent l'obtention des particules de cobalt. Cependant, cette méthode présente les mêmes problèmes que les méthodes colloïdales, puisque l'élimination des surfactants, notamment des contres-ions est difficile.^{16,52-55} Dans le cas du cobalt, la décomposition de sels de nitrate de cobalt, en présence de stabilisants, en suivant cette méthode a permis l'obtention de nanoparticules de cobalt avec des tailles bien définies.^{52,54,56,57} Ainsi Fischer *et al* ont obtenu par cette méthode des catalyseurs avec des particules de cobalt d'une taille

comprise entre 3 et 10 nm. Les particules obtenues sont cristallisées dans une structure *fcc* uniquement, contrairement au mélange *hcp* et *fcc* généralement obtenus pour les méthodes de préparation classiques de type imprégnation.^{57,58}

- Méthode colloïdale

Les méthodes de synthèse colloïdales ont été utilisées dans la préparation des catalyseurs afin de tenter d'avoir un contrôle plus fin sur la taille et la forme des particules du catalyseur, ainsi que sur leur structure cristallographique. Une fois ces particules préformées par une méthode de synthèse colloïdale, il est possible de les imprégner dans un support et d'obtenir ainsi des particules d'une taille connue, contrôlée, et bien dispersées dans le support.

Différentes approches ont été suivies pour préparer des catalyseurs de cobalt métallique impliquant différents surfactants tels que des thiols, des carboxylates, des polymères (PVP...), ou des phosphines. Dans le cas des systèmes issus de méthodes de synthèses colloïdales, le problème récurrent est la stabilisation des objets formés. Les objets obtenus sont stabilisés par des surfactants organiques utilisés lors de la synthèse qui peuvent être très difficile à éliminer sans déstabiliser les nanoobjets obtenus, qui auront alors tendance à s'agglomérer même dans des conditions douces. En revanche, la présence de surfactants résiduels peut rendre inaccessible pour les molécules de gaz réactives la surface des particules du catalyseur.⁵⁹

Un exemple de méthode colloïdale de préparation de catalyseur consiste en la réduction d'un sel métallique de cobalt par un réducteur tel que NaBH_4 ou LiBEt_3H . Les particules obtenues par cette technique sont assez petites (de 1 à 15 nm), et leur taille peut être contrôlée en ajustant la concentration en agent réducteur.⁶⁰⁻⁶² Des particules de cobalt obtenues par cette technique et stabilisées par le polymère PVP ont été testées, non supportées pour une réaction Fischer Tropsch en milieu aqueux. Ces particules sont actives et présentent une sélectivité envers les C_{5+} supérieure à 40% ce qui correspond à une très bonne sélectivité pour des particules de cobalt en AFTS (Aqueous Phase FTS).⁶³ Récemment, Delgado *et al.* ont utilisé une technique de décomposition du CoCl_2 par NaBH_4 pour obtenir des particules de taille bien définie dans différentes gammes entre 1.7 et 7 nm en faisant simplement varier la concentration de NaBH_4 . Ces particules ont ensuite été supportées sur TiO_2 par une simple étape d'imprégnation puis testées en FTS. Une augmentation de l'activité est observée pour les particules les plus petites, ce qui a été attribué à une meilleure réductibilité du métal.⁶⁰

Une étude de Melaet *et al* utilise des particules de cobalt de tailles bien définies, comprises entre 3 et 11 nm, préparées par une technique de décomposition à haute température de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en

présence d'acide oléique, et en étudie les propriétés catalytiques pour la FTS (technique *hot injection*).⁶⁴ Dupont *et al.* ont utilisé la décomposition du même $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans un liquide ionique de type 1-n-decyl-3-methylimidazolium N-bis(trifluoromethanesulfonyl)-imidate ($[\text{DMI}][\text{NTf}_2]$) utilisé comme solvant et stabilisant, ce qui permet d'obtenir des nanocubes de cobalt. (Figure I-18) Ces objets ont été testés, sans support en catalyse FTS, et montrent une activité avec une sélectivité intéressante, différente des objets de cobalt sphériques. (Figure I-19)

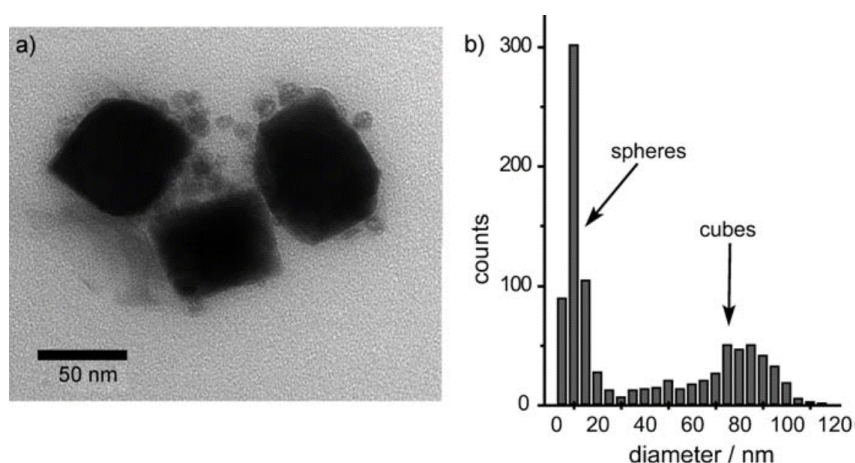


Figure I-18 Image MET de nanocubes et nanoparticules sphériques de cobalt (0) préparées par décomposition de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans le liquide ionique ($[\text{DMI}][\text{NTf}_2]$) et l'histogramme montrant la distribution en taille des objets obtenus. Tiré de⁶⁵

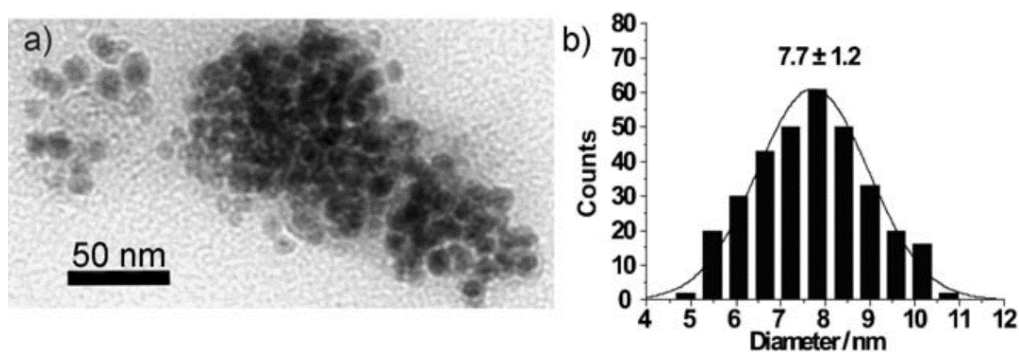


Figure I-19 Image MET de nanoparticules sphériques de cobalt (0) préparées par décomposition de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans le liquide ionique ($[\text{BMI}][\text{NTf}_2]$) et l'histogramme montrant la distribution en taille des objets obtenus. Tiré de⁶⁶

Une autre variante de cette approche est la synthèse de nano-objets métalliques par voie organométallique, qui consiste en la décomposition et/ou la réduction d'un précurseur organométallique en présence d'hydrogène.⁶⁷ Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des particules de taille et de forme très bien contrôlées, et bien cristallisées. Dans le cas du Co, cette méthode donne accès à des objets de cobalt de formes originales, déjà sous la forme de cobalt

métallique, la phase active pour la catalyse, sans étape supplémentaire de réduction.⁶⁸. C'est cette approche de synthèse colloïdale *via* la décomposition d'un précurseur organométallique vers des nanoparticules de Co métallique qui a été choisie dans le cadre de ce travail de thèse pour la synthèse de catalyseurs à base de cobalt et qui sera présentée plus en détail dans le Chapitre 2.

II.1.2 Influence de la taille des particules

La taille des particules du métal actif dans le catalyseur est un facteur très important pour l'activité en catalyse. L'activité d'un catalyseur est reliée à la surface exposée du métal et au nombre d'atomes spécifiques (sites spécifiques, arrêtes...), et ces paramètres vont varier fortement en fonction de la taille des particules. Pour la catalyse Fischer Tropsch, de nombreuses études traitent de l'impact de la taille des particules de cobalt sur l'activité catalytique et sur la sélectivité. La conclusion principale d'une grande partie des études réalisées quant à l'influence de la taille des particules de cobalt sur les propriétés catalytiques, est la suivante : il y a peu de variation pour des particules de taille comprise entre 20 et 200 nm, mais une influence importante pour les particules plus petites, avec une nette diminution de l'activité pour des particules de taille inférieure à 5 nm.^{16,57,69-72} Quelques publications tirent des conclusions différentes en observant peu de différence en réactivité mais une meilleure sélectivité pour les C₅₊, avec une diminution de la sélectivité envers le CH₄ pour des particules dans une gamme de tailles allant de 10 à 60 nm.⁷³ Toutes ces études sont parfois limitées par les difficultés à obtenir des particules de cobalt avec une distribution en taille assez fine.

Benzemer *et al.* ont mis en évidence en 2006 l'impact de la taille des nanoparticules de cobalt sur l'activité catalytique.⁷¹ Leur étude porte sur des nanoparticules de cobalt d'une taille comprise entre 2,6 et 27 nm supportées sur des nanofibres de carbone, ce support permettant de s'affranchir des interactions fortes entre le métal et le support. Ils ont montré que des particules de cobalt d'une taille inférieure à 6-8 nm sont beaucoup moins actives en Fischer Tropsch et ont une sélectivité C₅₊ beaucoup plus faible que des particules dont la taille varie entre 6 et 30 nm, gamme dans laquelle la taille des particules ne semble pas avoir d'influence notable (Figure I-20). De plus, la sélectivité envers le méthane suit la même tendance. Elle est élevée pour des particules d'une taille inférieure à 6 nm (Figure I-21). Ils expliquent ces résultats par un effet de la structure des particules, liée à leur taille. Cependant, ils ne sont pas parvenus à observer expérimentalement la formation de CoO ou de carbures de cobalt sur les particules plus petites, mécanismes qui auraient pu être l'explication de leur faible activité.

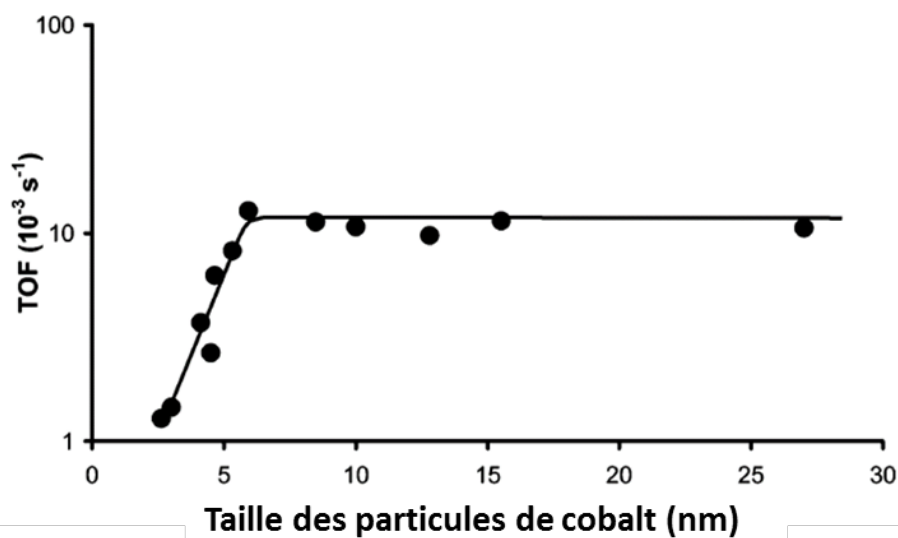


Figure I-20 : Influence de la taille des particules de cobalt supportées sur des nanofibres sur le TOF (220°C $\text{H}_2/\text{CO}=2$; 1 bar) Adapté de ⁷¹

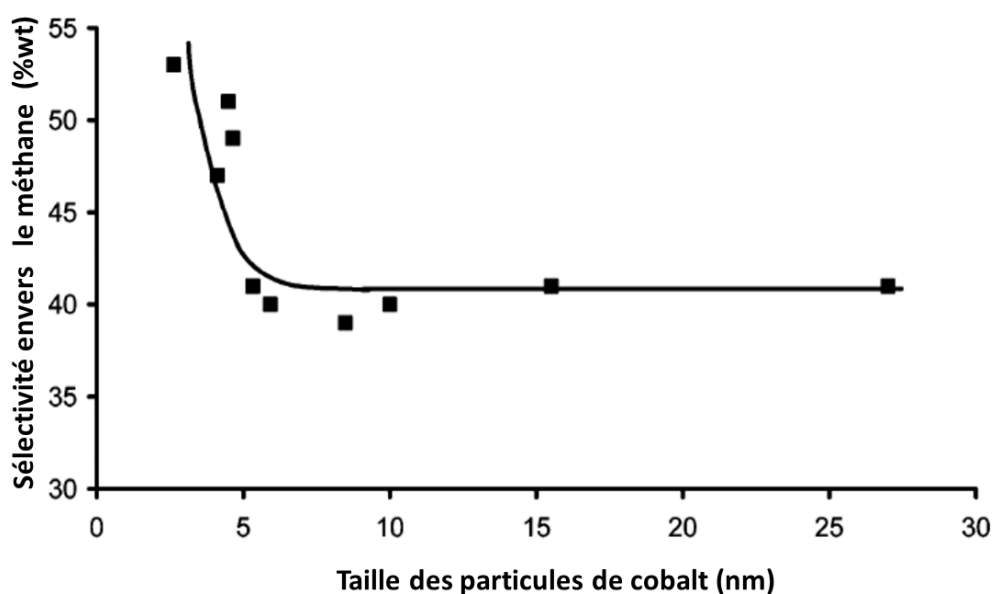


Figure I-21 : Influence de la taille des particules de cobalt sur la sélectivité envers le méthane (220°C $\text{H}_2/\text{CO}=2$; 1 bar) Adapté de ⁷¹

En 2009, le même groupe a réalisé une autre série de tests catalytiques sur une série de particules de 2,6 à 16 nm supportées sur des nanotubes de carbone (Figure I-22).⁶⁹ Ils ont conclu aux mêmes tendances avec toujours une taille critique autour de 6 nm.

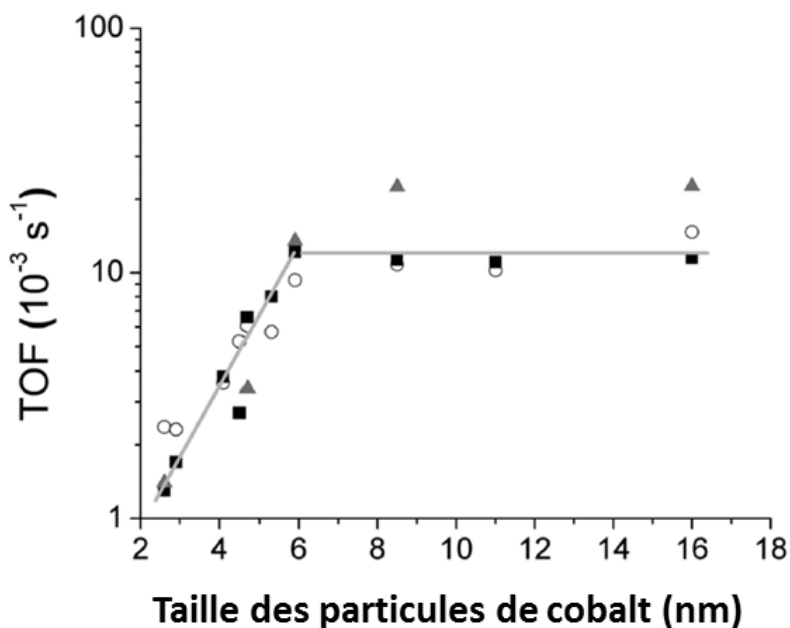


Figure I-22 : Relation entre la taille des particules de cobalt et le TOF pour : carré noir : P=1bar, 220°C, H₂/CO=2 ; triangle noir : P=35 bar, 210°C, H₂/CO=2 et rond blanc : P=1,85 bar, 210°C , H₂/CO=10 . Tiré de ⁶⁹

Par ailleurs, une étude de l'influence de la taille des particules de cobalt sur l'étape de dissociation du monoxyde de carbone, étape cruciale de la synthèse Fischer Tropsch montre une meilleure dissociation du CO pour des particules de cobalt d'une taille de 15 nm comparée à des particules de 4 nm et 10 nm.⁷⁴ (Figure I-23).

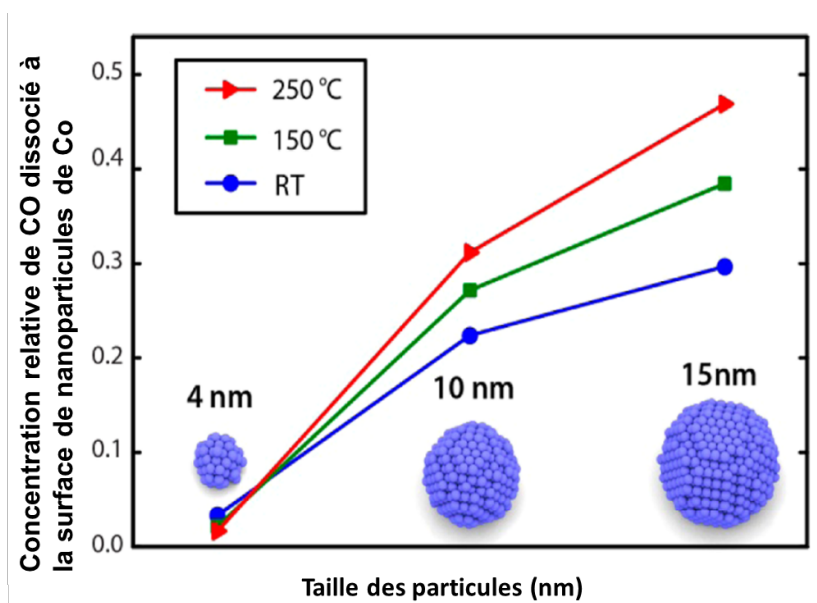


Figure I-23 : Concentration relative de CO dissocié à la surface de nanoparticules de Co de 4, 10, et 15 nm après exposition à un mélange CO/He à différentes températures. Tiré de ⁷⁴.

Enfin, une étude de Melael *et al* utilisant des particules de cobalt de tailles bien définies préparées par une technique de décomposition à haute température de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en présence d'acide oléique, tire les mêmes conclusions et fixe un maximum d'activité pour des particules d'une taille comprise entre 10 et 11 nm.⁶⁴

En conclusion, en raison du grand nombre de techniques de synthèse de particules utilisées, des types de support différents utilisés, et des conditions de catalyse qui varient, il est difficile d'établir un lien direct entre ces résultats. D'autant plus que pour certaines de ces particules de petite taille, la variation de l'activité catalytique a pu être perturbée par des interactions fortes entre le support et le métal. Néanmoins, il est possible de tirer des tendances, notamment une activité optimale, pour la FTS pour des particules de cobalt d'une taille comprise entre 10 nm et 15 nm qui peut être corrélée à la dissociation du CO, avec une chute de l'activité pour des particules d'une taille inférieure à 6 nm, éventuellement en raison de phénomènes de désactivation et de restructuration. Van Helden *et al.* présentent un récapitulatif des études menées sur l'impact de la taille des particules (Figure I-24).⁷⁵

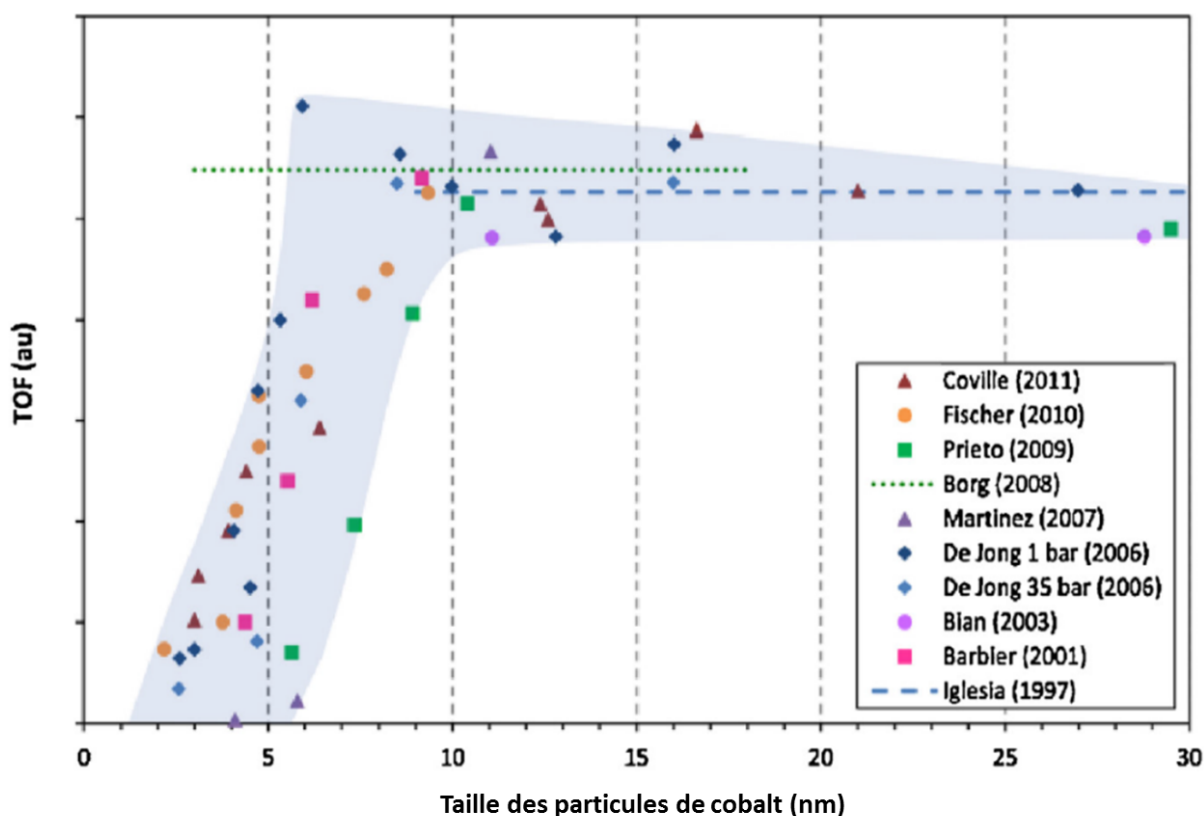


Figure I-24 : Résumé de la dépendance entre le TOF et la taille des particules de cobalt pour la FTS (unités arbitraires) Tiré de ⁷⁵.

II.1.3 Facettes cristallographique exposées

La détermination de la taille optimale des particules de cobalt est donc un facteur important pour la catalyse mais ce dernier est aussi directement lié aux facettes cristallographiques exposées, la réactivité dépendant fortement de la structure cristalline et de ses défauts.⁷⁶ Les nano-objets de cobalt cristallisent principalement en deux phases cristallographiques *hcp* (empilement hexagonal compact) ou *fcc* (empilement cubique face centrée) mais aussi en la phase epsilon (Figure I-25).⁷⁷ La phase thermodynamiquement favorisée est la phase compacte *hcp* jusqu'à 420°C.⁷⁸ Cependant, les deux phases compactes *hcp* et *fcc* sont présentes à température ambiante en raison de la très faible différence d'énergie entre elles.⁷⁹⁻⁸¹

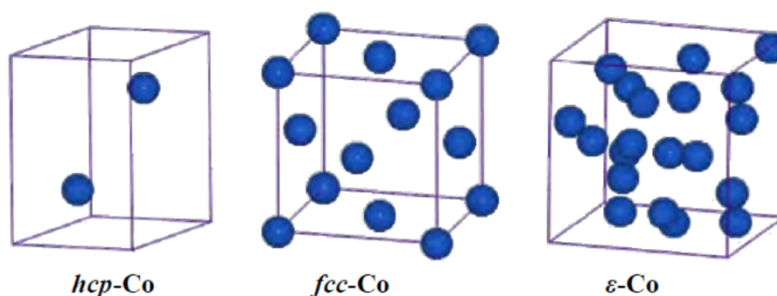


Figure I-25 : Différentes phases cristallographiques pour le cobalt. Tiré de ⁸².

Il a été plusieurs fois reporté que la phase *hcp* est plus active pour la catalyse notamment pour la FTS.⁸³⁻⁸⁶ Une étude menée par Ducreux *et al* combine des études expérimentales et théoriques sur le sujet. Le suivi *in situ* par DRX permet d'obtenir une conversion du monoxyde de carbone supérieure de près de 50 % dans le cas du catalyseur majoritairement *hcp* comparé à celle du catalyseur *fcc*.²⁸ L'insertion plus facile du carbone dans la structure *hcp* du Co est une hypothèse avancée pour l'activité catalytique plus élevée de cette structure cristallographique pour la FTS effectuée par des particules de la même taille, de la même forme et supportées sur le même support. Récemment, des études théoriques conduites par Liu sur des particules de cobalt ont permis d'avancer une explication par rapport à cette différence de réactivité. L'étude théorique DFT montre que la structure cristallographique *hcp* a une activité intrinsèque plus élevée que la *fcc* mais aussi un schéma réactionnel différent pour l'étape d'activation (dissociation du monoxyde de carbone), le CO étant dissocié directement à la surface du cobalt *hcp* alors qu'une dissociation assistée par l'hydrogène est préférée dans le cas du cobalt *fcc*.⁸³ (Figure I-26)

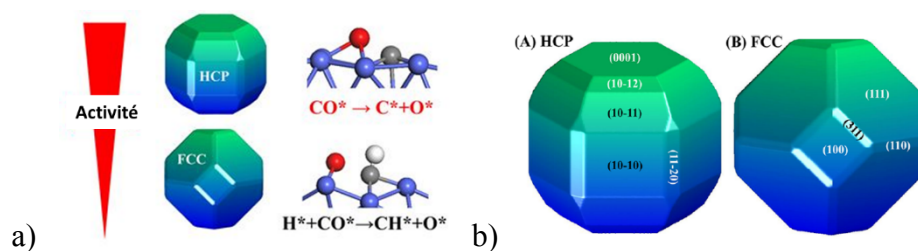


Figure I-26 : a) Mécanismes de dissociation du CO différents selon la structure cristallographique *fcc* ou *hcp* du cobalt ; et b) constructions de Wulff réalisée à partir de calculs DFT. Adapté de ⁸³.

Ainsi, ils démontrent à partir de calculs DFT des énergies de surfaces (construction de Wulff des cristaux de cobalt), que les facettes exposées par le cobalt *hcp* sont beaucoup plus actives pour l'étape d'adsorption et de dissociation du CO en l'absence d'hydrogène, notamment les facettes (11-21) puis les facettes (10-11) et (10-12) (Figure I-27).

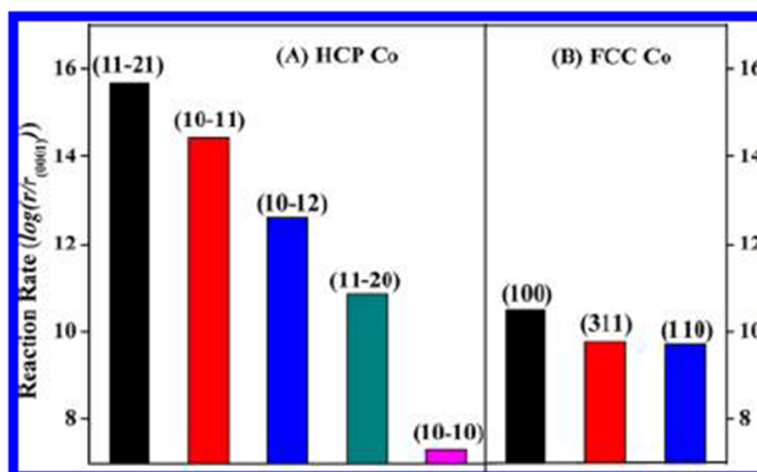


Figure I-27 : Cinétique de réaction calculée pour la dissociation du CO sur a) Co *hcp* et b) Co *fcc* (les cinétiques sont normalisées pour la face *hcp* (0001) en $s^{-1} \cdot \text{site}^{-1}$). Adapté de ⁸³.

De même, en conditions Fischer Tropsch, en présence du mélange *syngas*, ils constatent que le mécanisme de dissociation directe du CO est bien favorisé sur le Co *hcp* alors que le mécanisme de dissociation assisté par l'hydrogène semble favorisé pour le Co *fcc*.

Néanmoins, cette étude théorique ne prend pas en compte les interactions avec le support (notamment entre le cobalt et l'alumine) qui peuvent jouer un rôle important sur l'activité catalytique réelle.¹⁶

Dans le cas des catalyseurs conventionnels, les particules de cobalt obtenues à la fin d'un traitement réducteur sous H_2 permettant de réduire l'oxyde de cobalt Co_3O_4 en cobalt métallique, sont

généralement majoritairement de structure *fcc* avec une petite partie de cobalt *hcp*. La proportion de cobalt *hcp* change en fonction de la température du traitement thermique, en raison de la stabilité relative des deux phases cristallographiques.⁴⁸

Une approche utilisée par le groupe de Khodakov pour obtenir uniquement du cobalt *hcp* consiste à passer par un traitement sous CO, conduisant à la formation du carbure puis à sa réduction sous H₂ formant ainsi uniquement du cobalt *hcp*. (Figure I-28)

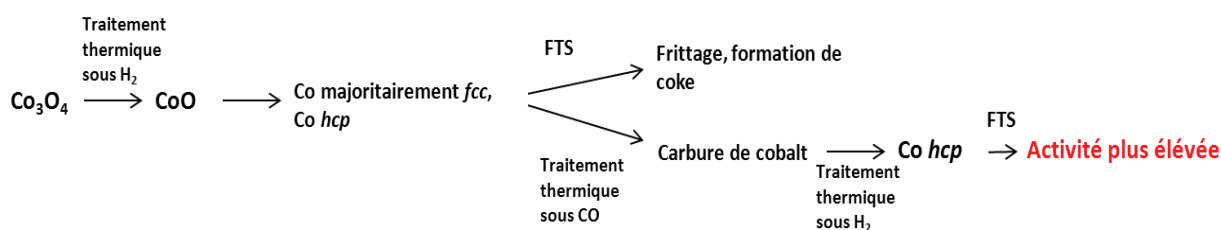


Figure I-28 : Modification de la structure de catalyseurs de cobalt supportés sur Alumine durant l'activation et la réaction FTS pour des particules d'une taille supérieure à 5 nm. Adapté de⁸⁷.

Ce traitement thermique a permis d'obtenir des particules cristallisées uniquement dans la phase *hcp* et d'étudier leurs propriétés catalytiques : l'activité du cobalt *hcp* est supérieure à celle des particules initiales, constituées d'un mélange avec une structure majoritairement *fcc*.

Par ailleurs, il a été observé que lors de phénomènes de frittage des particules de cobalt, seules les particules de cobalt *fcc* sont concernées par cet effet qui n'est pas observé sur les particules de cobalt *hcp*.^{87,88}

Une publication récente utilise une méthode originale de RMN en champ nul ou résonance nucléaire ferromagnétique pour étudier la structure et l'ordre chimique des nanoparticules dans le catalyseur. Cette étude montre que la présence de particules de cobalt *fcc* réduit l'activité catalytique. Ceci permet de mettre en évidence que l'amélioration de l'activité constatée dans le cas des particules de cobalt *hcp* provient bien de leur structure cristallographique et non d'un effet de meilleure dispersion de ces particules.⁸⁹ Néanmoins, récemment, Edouard Rebmann *et al.* ont étudié par des techniques SITTKA (Steady-State Isotopic Kinetic Analysis) (¹²CO → ¹³CO), des catalyseurs cobalt *fcc* et cobalt *hcp* supportés sur alumine obtenus par différents prétraitements thermiques (passage par un carbure de cobalt re-réduit pour obtenir le catalyseur *hcp*). Ils observent que contrairement à ce qui a été rapporté précédemment, la phase *fcc* est plus active dans leurs conditions de réaction (1,6 bar, rapport H₂/CO de 2). La sélectivité envers le méthane et les produits C₅₊ est quant à elle similaire pour les deux catalyseurs. A partir de ces résultats corrélés avec un

modèle cinétique développé, ils avancent donc que contrairement à la théorie de Liu *et al.*⁸³, le mécanisme est le même à la surface du cobalt *hcp* et *fcc*, seul le nombre de sites actifs étant modifié.^{35,90}

II.1.4 Influence de la forme des particules de cobalt

La forme des particules, qui dépend aussi de la structure cristallographique, va avoir une influence directe sur les facettes cristallographiques exposées.⁹¹ Les formes spécifiques de nanoobjets telles que sphériques, cubiques mais aussi octaédriques ou des formes de type bâtonnets ou fils déterminent les facettes exposées et donc la réactivité des objets.⁹²⁻⁹⁵ L'influence de la forme des particules sur leurs propriétés catalytiques été largement évoqué par le groupe de Somorjai.⁹⁶ Dans le cas du platine, ils ont mis en évidence que les facettes (100) exposées sur des cubes de platine ont une réactivité très différente de particules cuboctaédriques de platine exposant principalement les facettes (111), notamment pour la sélectivité lors de la réaction d'hydrogénation du benzène. Les cubes forment comme seul produit le cyclohexane alors que les cuboctaèdres forment un mélange de cyclohexane et cyclohexène.⁹⁷⁻¹⁰¹

Par ailleurs, dans le cas des nanoobjets de cobalt, des bâtonnets de cobalt (0) *hcp* exposant les facettes (10-10) ont été utilisés pour l'hydrogènyse du glycérol et sont plus actives que des particules sphériques de Co(0) *fcc*.¹⁰²

Pour la catalyse Fischer Tropsch, les synthèses majoritairement utilisées actuellement ne permettent pas un réel contrôle de la forme mais forment des particules de type pseudo-sphérique dont les faces exposées sont mal définies. Peu d'études se sont penchées sur l'identification des faces exposées de la phase réactive du cobalt.

Une étude a mis en évidence une différence de sélectivité pour la FTS entre des cubes de cobalt (0) préparés *via* la décomposition d'un précurseur organométallique et des particules sphériques préparées de la même manière.^{65,66} Les cubes présentent une sélectivité légèrement modifiée avec une probabilité de croissance de chaîne centrée autour de C₁₂, soit une sélectivité envers les hydrocarbures de type diesel, contrairement aux sphères qui présentent une distribution différente des produits, centrée autour des chaînes carbonées C₁₂ et C₂₁. Cette différence a été attribuée à la différence de la phase cristalline des deux types de particules Co *epsilon* pour les cubes et Co *fcc* pour les particules sphériques.

Un autre exemple de l'influence de la forme des particules pour la FTS, a été reporté pour des nano-

bâtonnets et des particules sphériques de Co_3O_4 .¹⁰³ Si aucune différence majeure sur l'activité n'est observée entre les deux types de particules, il a été démontré que dans le cas des bâtonnets, un phénomène de régénération du catalyseur se produit. Ce phénomène n'est observé que sur les bâtonnets, en raison de l'exposition des faces (110) à la surface des bâtonnets qui présentent du Co^{3+} en surface, qui peut promouvoir la re-réduction du cobalt, oxydé lors de l'exposition à l'eau du catalyseur (produit de la réaction), en $\text{Co}(0)$, ce que le Co^{2+} présent sur les faces (001) des particules ne peut pas réaliser (Figure I-29).

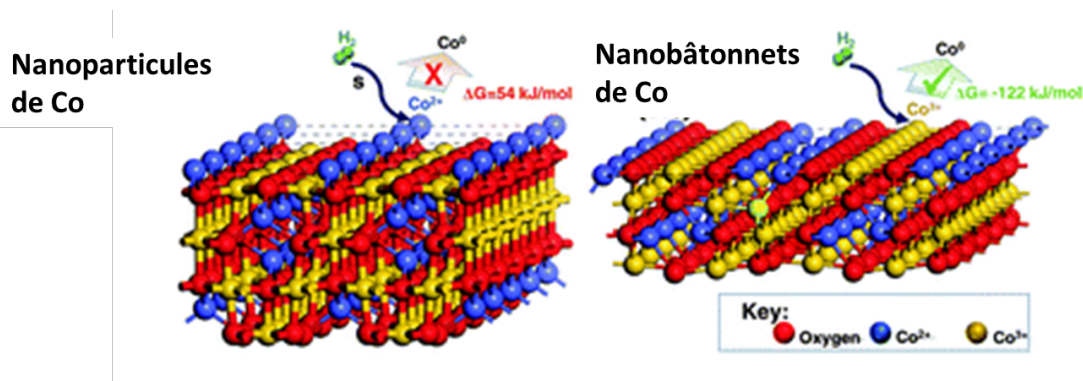


Figure I-29 : Schéma de la réaction de régénération sur les facettes (110) des nanobâtonnets de cobalt (réaction impossible pour les nanoparticules de cobalt exposant les facettes (001)) Adapté de ¹⁰³

Par ailleurs, des nanofils et des nanofeuillets de CoFe exposant des plans cristallographiques différents, ont été étudiés pour leur réactivité en FTS. Les propriétés catalytiques diffèrent fortement, les nanofils présentent notamment une conversion du CO beaucoup plus élevée que les nanofeuillets en raison d'une meilleure exposition des plans (110) les plus actifs en catalyse.¹⁰⁴ (Figure I-30)

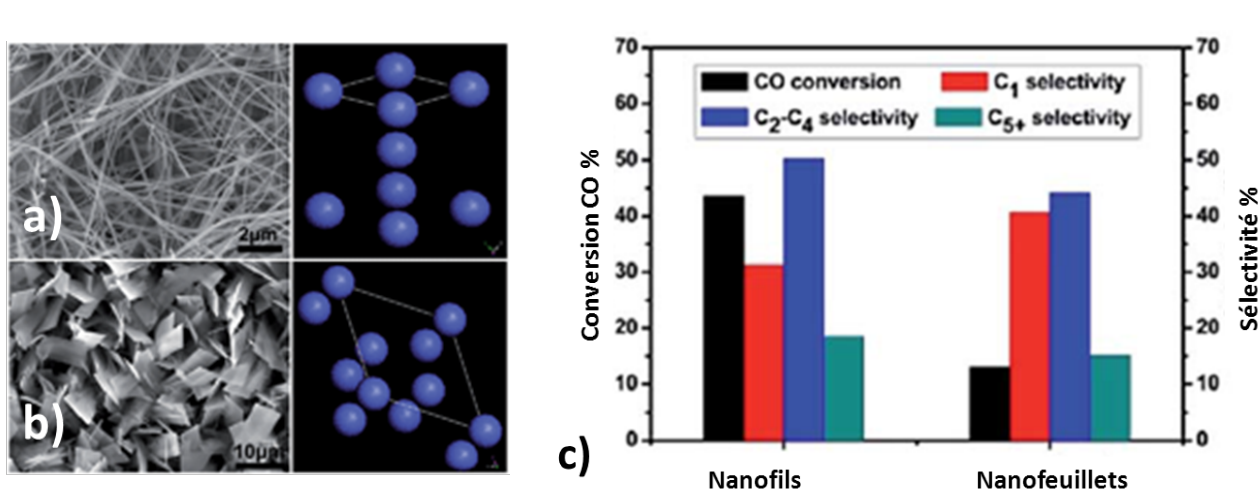


Figure I-30 a) nanofils de CoFe b) nanofeuillets de CoFe c) leurs performances respectives en FTS. Adapté de ¹⁰⁴

Enfin, une publication récente présente des nanocristaux bimétalliques de CoCu ou de CoPd avec des branches 1D, synthétisées par la nucléation hétérogène d'atomes de cobalt sur des germes pré nucléés de Cu ou de Pd *via* une synthèse en solution. (Figure I-31) Les branches de Co-Cu ou Co-Pd présentent une croissance selon l'axe (001).¹⁰⁵ Ces objets présentent une meilleure activité pour la FTS que les particules à base de cobalt préparées par la même méthode, qui ne présentent pas la même morphologie. De plus, l'incorporation du cuivre améliore la sélectivité envers les oléfines de courte chaîne et les produits oxygénés, alors que l'incorporation de palladium permet de favoriser la croissance de chaîne et d'obtenir des hydrocarbures avec des chaînes plus longues.

Un contrôle de la sélectivité de la réaction Fischer Tropsch peut donc être envisagé en suivant cette méthode et en faisant croître un métal par nucléation hétérogène sur un autre métal, formant ainsi un catalyseur bimétallique démontrant une sélectivité intéressante.

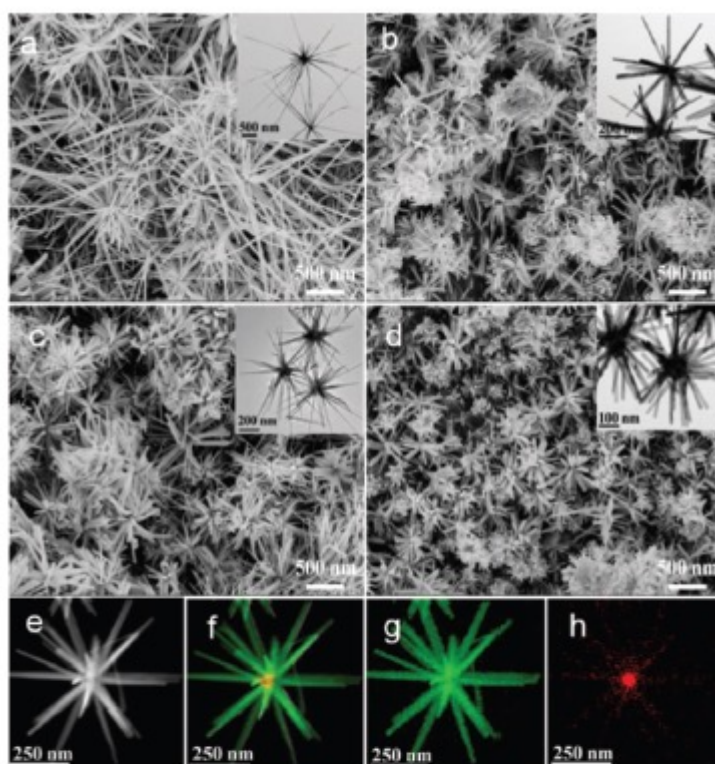


Figure I-31 Images MEB de a) $\text{CoCu}_{0,01}$ b) $\text{CoCu}_{0,05}$ c) $\text{CoCu}_{0,1}$ d) $\text{CoCu}_{0,2}$ ainsi que l'image TEM en champ clair de $\text{CoCu}_{0,01}$ avec la cartographie EDS correspondant aux éléments (cobalt en vert et cuivre en rouge) Adapté de 105

Ainsi, l'impact de la forme des nanoobjets utilisés en catalyse et notamment l'identification des faces les plus réactives est un enjeu important pour la compréhension des mécanismes réactionnels.

II.1.5 Rôle et influence du support et des promoteurs

En catalyse hétérogène, il est nécessaire de supporter la phase active sur un support poreux, afin de lui conférer une meilleure stabilité thermique et d'augmenter la surface active accessible en dispersant le métal mais aussi pour permettre une mise en œuvre du catalyseur à l'échelle industrielle.^{106,107} Mais le choix de ce support peut avoir des conséquences sur le comportement du catalyseur.^{108,109} Dans le cas du cobalt, les supports conventionnels utilisés sont les oxydes poreux SiO_2 ou Al_2O_3 . Cependant, des interactions fortes entre le métal et le support, Strong Metal Support Interactions (SMSI), peuvent compliquer la réduction du précurseur en cobalt métallique. La formation de silicates ou d'aluminates de cobalt, espèces inactives en catalyse, est ainsi possible. Le support de silice présente des interactions plus faibles avec le cobalt et donc une meilleure réductibilité de l'oxyde de cobalt, mais la dispersion du cobalt sur le support est beaucoup plus faible.¹¹⁰

Les catalyseurs supportés sur alumine sont les plus courants pour la catalyse au cobalt. L'alumine interagit fortement avec l'oxyde de cobalt, conduisant à la formation de petites nanoparticules. La réductibilité du cobalt est donc un problème dans le cas de catalyseurs supportés sur Al_2O_3 . L'ajout des promoteurs peut permettre d'améliorer la réductibilité du catalyseur. De nombreuses études montrent que l'ajout d'un métal noble, tel que le Pt, Ru, Rh ou le Pd, a un impact majeur à la fois sur la réactivité en FTS mais aussi sur la sélectivité. En effet, la dissociation du dihydrogène sur le promoteur va entraîner un effet de *spill-over* de l'hydrogène depuis le métal promoteur vers l'oxyde de cobalt facilitant ainsi sa réduction.^{16,87}

La Figure I-32, ci-dessous permet d'observer ce phénomène sur les profils TPR d'un catalyseur de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopé ou non avec 0,1 % de platine. Dans le cas du catalyseur dopé, la réduction de l'oxyde de cobalt intervient à une température beaucoup plus faible que dans le cas du catalyseur non dopé (660K contre 800K).¹¹¹ Le dopage a aussi pour effet d'améliorer la dispersion du cobalt dans le support. Une explication de ce phénomène serait qu'en présence d'un métal noble comme promoteur lors de la décomposition des précurseurs de cobalt, le nombre de sites permettant la nucléation de l'oxyde de cobalt augmentent, augmentant donc le nombre de particules de cobalt final. Ceci conduit à une meilleure dispersion dans le support.¹¹² Par ailleurs, le fait que la température de réduction du catalyseur soit plus basse que dans le cas d'un catalyseur non dopé, permet de réduire la formation d'oxydes mixtes métal/support (aluminate...), ainsi que le frittage des particules.¹¹¹

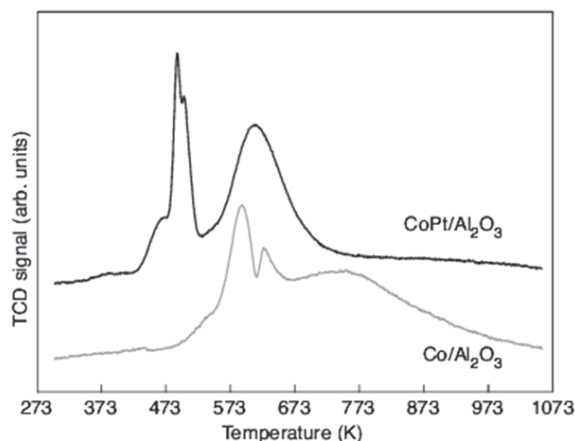


Figure I-32 : Profils TPR, de bas en haut, d'un catalyseur 15%wtCo/Al₂O₃, (ligne grise) et d'un catalyseur dopé au platine 0,1%Pt-15%Co/Al₂O₃ (ligne noire).^{111,113}

Un autre choix de support peut être envisagé, comme des supports carbonés nanostructurés.^{114,115} Le groupe de De Jong a utilisé des nanofibres de carbone comme support. Les nanofibres de carbone présentent à la fois une forte résistance mécanique, une surface spécifique élevée mais aussi un minimum d'interactions avec le catalyseur et permettent donc une bonne réductibilité du cobalt (Figure I-33). Ces avantages en font un système modèle permettant une étude de l'impact de la taille des particules sur leur activité en s'affranchissant à la fois des problèmes d'interactions avec le support et de mauvaise réduction du cobalt.^{69,71,116}

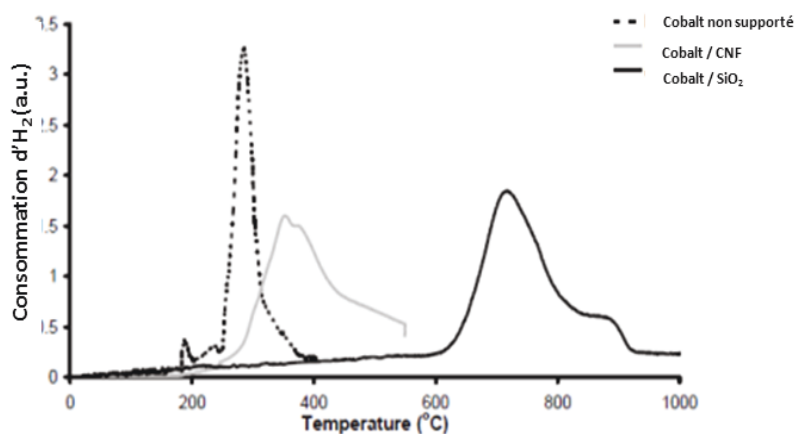


Figure I-33 : Comparaison des profils TPR de catalyseurs non-supportés et supportés sur des nanofibres et sur silice. Adapté de ⁷⁰

Quelques supports moins conventionnels ont également été testés. Ainsi, les travaux de thèse de Yuefeng Liu ont été consacrés au développement d'un support à base de carbure de silicium. Ils

démontrent que pour un catalyseur supporté sur SiC décoré par du TiO₂, les pores macroporeux et mésoporeux du support facilitent le contact entre le *syngas* et les sites actifs du catalyseur et permettent une meilleure évacuation des produits.^{117,118}

Park *et al.* ont utilisé une mousse métallique de nickel comme support pour le cobalt afin d'étudier les propriétés d'échange de chaleur dans le réacteur.¹¹⁹ Ils ont ainsi obtenu des catalyseurs présentant une faible sélectivité envers le méthane et une sélectivité envers les C5+ élevée grâce aux meilleures propriétés de transfert de chaleur que le support de type mousse confère au système.

Le choix du support est important, notamment parce qu'il peut conditionner la dispersion des particules de cobalt mais peut également influencer la distance inter-particulaire. Une étude de Munnik *et al.* montre que si la taille des particules de cobalt a un impact sur la réactivité, la distance entre les particules dans le support sera aussi importante.¹²⁰ Ils observent, dans le cas d'un catalyseur formé de petits agrégats de nanoparticules de cobalt proches les unes des autres, une migration vers la surface du catalyseur, suivie par une agrégation des particules, et donc une diminution de leur activité. Ce phénomène ne se produit pas dans le cas de particules de cobalt bien dispersées initialement dans le support. (Figure I-34)

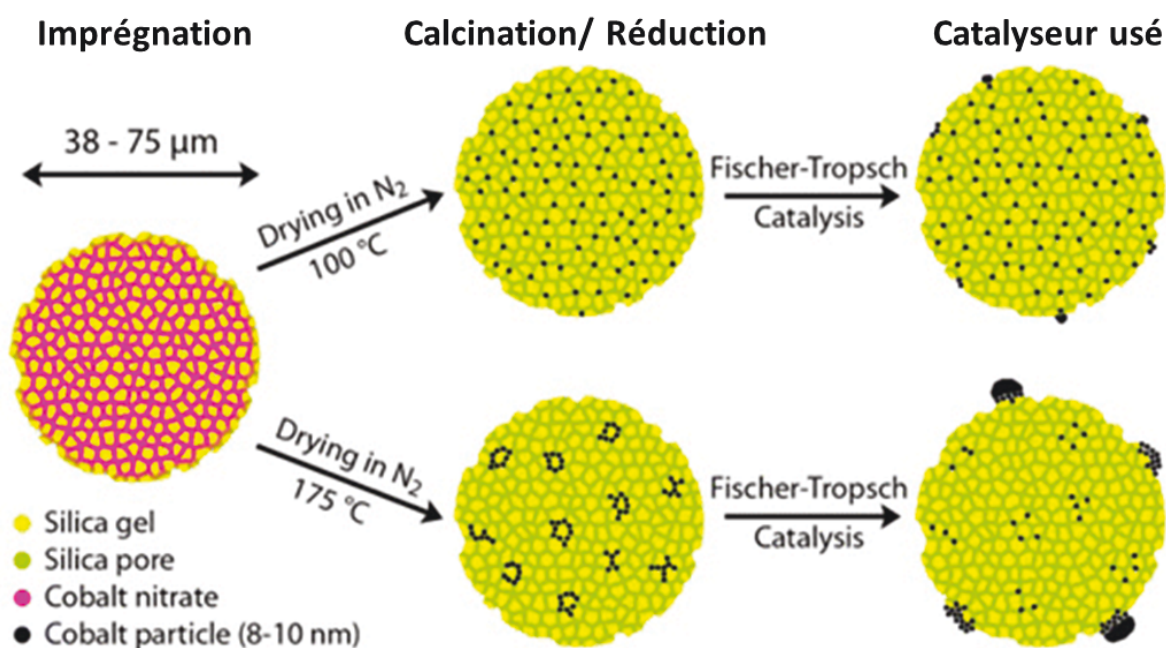


Figure I-34 : Schéma récapitulatif de l'influence du prétraitement du catalyseur sur la dispersion des particules dans le support et donc de la réactivité en FTS. Adapté de ¹²⁰.

II.2 Désactivation des catalyseurs à base de cobalt

Le problème majeur auquel la réaction de catalyse va être confrontée est la désactivation du catalyseur. Au cours du temps, l'activité du catalyseur va progressivement diminuer. A l'échelle industrielle, ce phénomène va nécessiter de remplacer le catalyseur, ou de le régénérer par des techniques de régénération *in-situ* ou *ex-situ*.^{5,121}

La désactivation d'un catalyseur de cobalt pour la catalyse LT-FTS peut être observée sur la Figure I-35. On note une désactivation en deux étapes avec une période de désactivation très rapide durant les premières centaines d'heures, suivie par une période de désactivation plus lente. La diminution de la conversion en CO est corrélée avec une augmentation de la sélectivité envers le méthane.

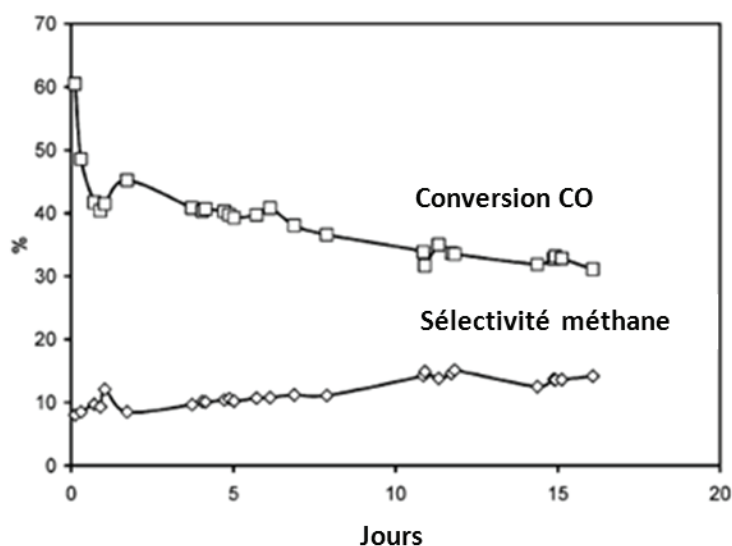


Figure I-35 Evolution de la conversion du monoxyde de carbone et de la sélectivité en méthane pour un catalyseur Co/Al₂O₃ en réacteur *slurry* (T=220°C, 20 bar, H₂/CO=2). Adapté de ¹⁶.

Il est nécessaire de comprendre les mécanismes de désactivation qui peuvent être nombreux afin d'essayer de les éviter ou de synthétiser des catalyseurs plus résistants.¹²² Dans le cas de catalyseur à base de cobalt pour la synthèse Fischer Tropsch, les mécanismes entraînant la désactivation du catalyseur sont très étudiés et les principales causes identifiées de désactivation sont les suivantes, aussi représentées dans la Figure I-36.^{21,123,124}

- Désactivation par empoisonnement
- Cokage
- Oxydation

- Désactivation par décomposition thermique
- Réaction vapeur-solide, reconstruction des faces exposées sous *syngas*, carburation.
- Attrition
- Effet de l'eau sur la synthèse Fischer Tropsch

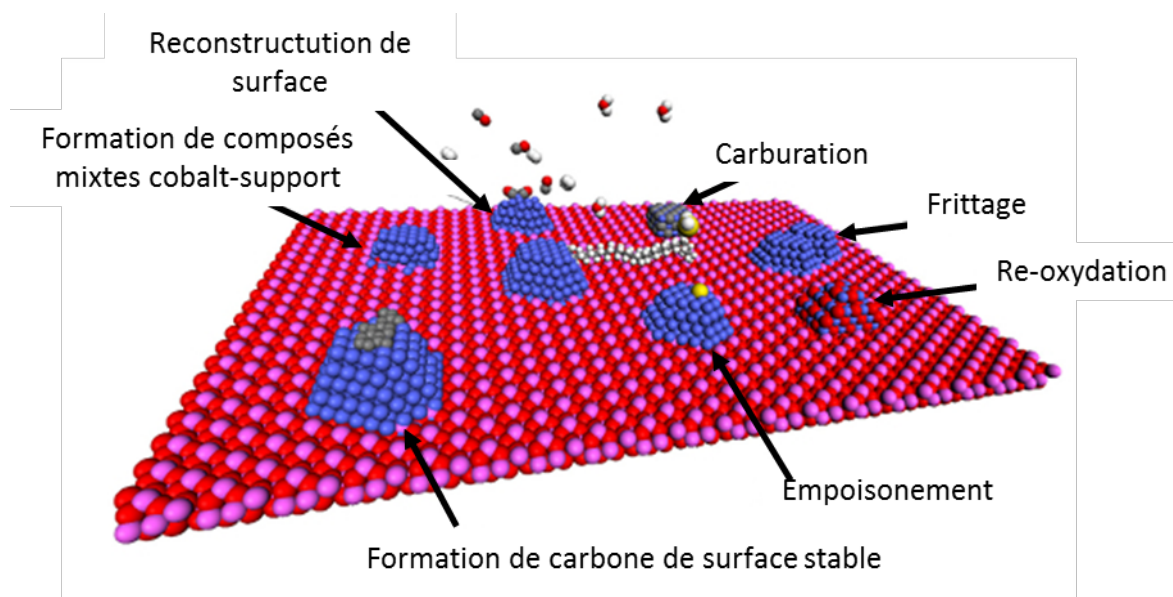


Figure I-36 Phénomènes à l'origine de la désactivation d'un catalyseur lors de la FTS. Tiré de¹²⁵.

II.2.1 Empoisonnement du catalyseur

La principale cause de désactivation des catalyseurs de cobalt est la désactivation par l'adsorption d'impuretés sur la surface métallique active du catalyseur. Cet effet d'empoisonnement conduit à une forte diminution de l'activité. Les deux poisons principaux sont les espèces chimiques contenant du soufre ou de l'azote. Ainsi, dans le cas d'une pollution avec une très faible quantité de H_2S dans le flux de gaz, on peut observer une diminution drastique de l'activité en Fischer Tropsch au fur et à mesure de l'adsorption de cette espèce sur la surface active du catalyseur (Figure I-37). Cet effet est expliqué par Saib *et al*¹²⁴ par une très haute énergie d'adsorption du soufre sur les surfaces compactes du cobalt.

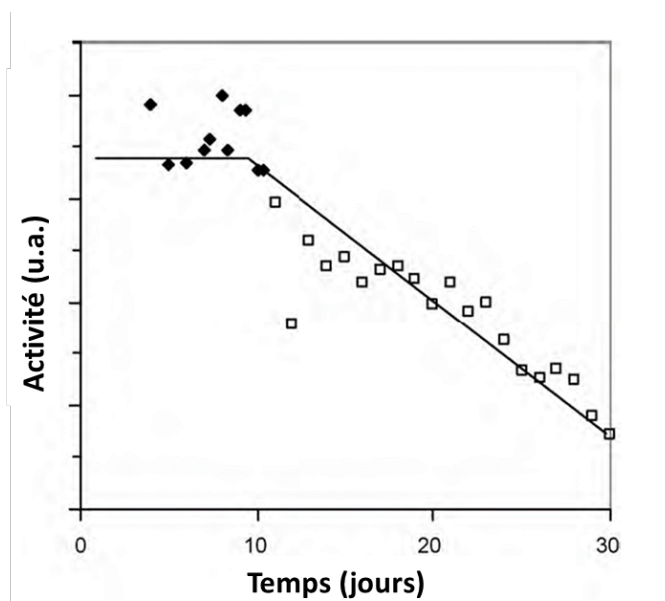


Figure I-37 : Impact d'une addition de H₂S au flux de gaz réactif lors de la réaction FT sur un catalyseur au cobalt (Points noirs : flux de gaz normal, points blancs : flux contaminé par 190 vppb de H₂S). Adapté de ¹²⁴.

Une fois adsorbé sur le cobalt, le soufre est très difficile à éliminer et va s'accumuler au cours du temps. Dans l'industrie, il est donc courant d'éviter ce problème en plaçant une garde d'oxyde de plomb ou de zinc en amont du lit catalytique pour éliminer les traces de soufre du flux de gaz. De la même manière, une désactivation plus faible est observée lors de la contamination par des espèces azotées qui vont s'absorber mais beaucoup plus faiblement sur le cobalt.

II.2.2 Formation de coke

Un autre effet entraînant la désactivation du catalyseur va être un phénomène de blocage physique de l'accès à la surface du catalyseur par une couche de carbone sous forme de coke, carbone issu de l'adsorption dissociative du monoxyde de carbone ¹²² Ce carbone va former une couche inactive sur la surface active du catalyseur, cet effet peut être observé en microscopie électronique sur le catalyseur après réaction.

II.2.3 Oxydation

Un processus d'oxydation peut avoir lieu lors de la catalyse, menant à la formation des oxydes de cobalt CoO_x inactifs pour la catalyse de la FTS. ^{121,126} L'origine de la formation de ces oxydes est la formation d'eau comme coproduit lors de la catalyse, qui oxyde la surface du cobalt. ¹²⁷ Cependant, il existe assez peu de preuves expérimentales avérées de ce phénomène, différentes études

conduisant à des conclusions différentes sur ce sujet. Des simulations indiquent que l'augmentation de la pression partielle d'eau ou de la conversion du CO, augmentent la tendance du cobalt métallique à s'oxyder.¹²⁸ Expérimentalement, dans des conditions classiques de catalyse, l'oxydation des petites particules de cobalt, d'une taille inférieure à 4,5 nm a été démontrée par une étude combinant notamment DRX et XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).¹²¹ Par ailleurs, une étude récente par STEM/EELS menée par l'équipe de Khodakov met en évidence une oxydation de la surface de particules de cobalt d'une taille comprise entre 7 et 15 nm au cours de la réaction dans des conditions de catalyse avec une conversion élevée du CO, qui est favorisé par des températures plus élevées.¹²⁹ (Figure I-38)

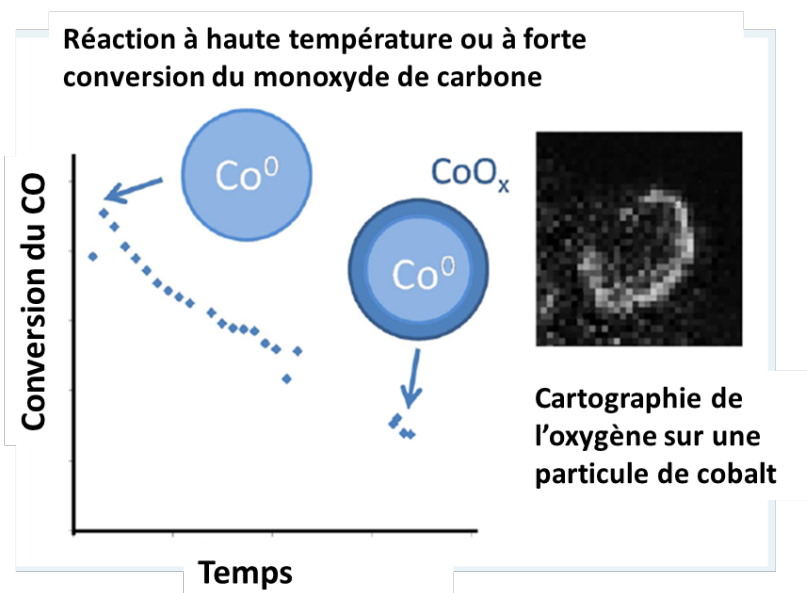


Figure I-38 : Schéma présentant l'oxydation d'une particule de cobalt au cours de la FTS Adapté de ¹²⁹.

Fischer *et al* ont réalisé, à l'aide d'un magnétomètre spécifique, un suivi *in-situ* de l'aimantation du catalyseur par des mesures magnétiques tout au long de la catalyse. Ainsi, une diminution continue de l'aimantation à saturation du catalyseur à base des petites particules (environ 5 nm) de Co est observée, lié à un mécanisme d'oxydation en CoO. Dans le cas de particules de Co d'une taille moyenne de 9 nm, l'aimantation diminue faiblement après la catalyse avec un taux de conversion du CO élevé, sans mise en évidence de la présence d'oxyde de cobalt (Figure I-39).³⁰ Ces résultats, corrélés avec des mesures de DRX *in situ*, et des simulations effectuées précédemment, illustrent le fait que la transition de phase des particules de cobalt (par oxydation en CoO ou par la formation d'espèces de cobalt aluminates) dépend fortement de la taille de ces particules, les plus petites ayant

une plus forte tendance à l'empoisonement.^{30,130}

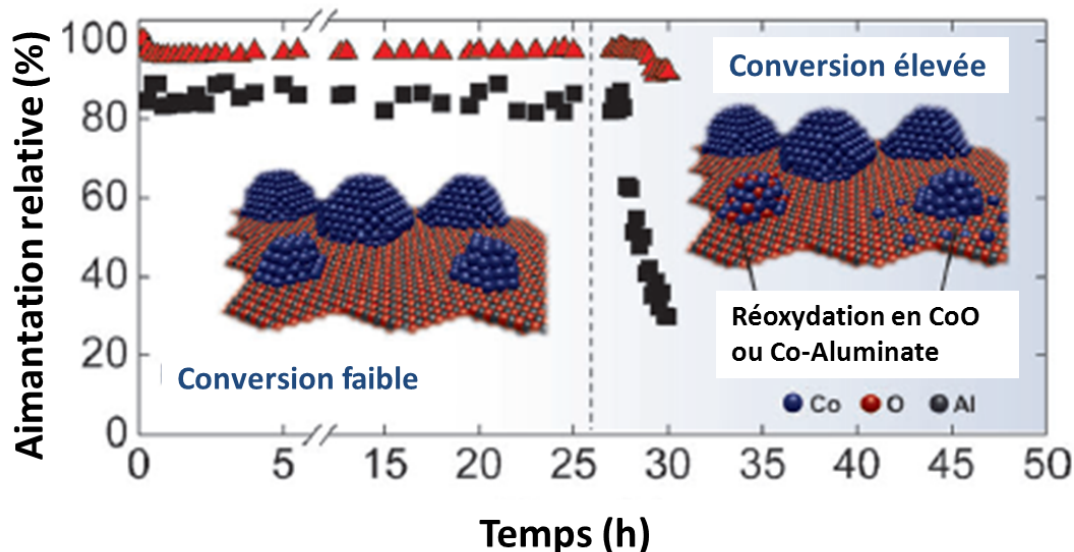


Figure I-39 : Aimantation relative (normalisée par rapport à la magnétisation initiale) en fonction du temps de réaction à faible conversion (sans addition d'eau et conversion du CO inférieure à 10%) pour les 25 premières heures, puis 3 heures de réaction FTS avec 6 bar d'eau ajouté au flux de *syngaz* simulant ainsi les conditions d'une conversion du CO de l'ordre de 67%. Points rouges : catalyseur avec des particules d'une taille moyenne de 9,5 nm ; points noirs : catalyseur avec des particules d'une taille moyenne de 4,5 nm. Adapté de ³⁰.

II.2.4 Réaction vapeur-solide

Un effet responsable de la désactivation est la modification de l'état de surface du cobalt induite par les réactifs gazeux autres que l'eau et les produits adsorbés à la surface. Les interactions fortes entre le métal actif et le support (SMSI) peut aussi être à l'origine de la désactivation.¹³¹ Dans le cas du cobalt supporté sur alumine il s'agirait d'une réaction entre les atomes de cobalt qui vont diffuser dans la matrice du support utilisé, et donc le désactiver vis-à-vis de la FT, en formant des aluminates de cobalt.^{123,127}

Aussi, la reconstruction des facettes de métal exposées sous *syngas* par des réactions de type vapeur/solide sera à l'origine d'une perte d'activité.¹³² Ces processus de reconstruction de surface ont été observés par STM sur des surfaces de Co (0001). La surface de cobalt nettoyée a été placée dans des conditions de catalyse à 300°C, sous flux de CO/H₂ rapport 1/2, à 4 bar.¹³³ On a pu constater que la surface après catalyse montre une rugosité beaucoup plus élevée due aux phénomènes de reconstruction de surface. (Figure I-40)

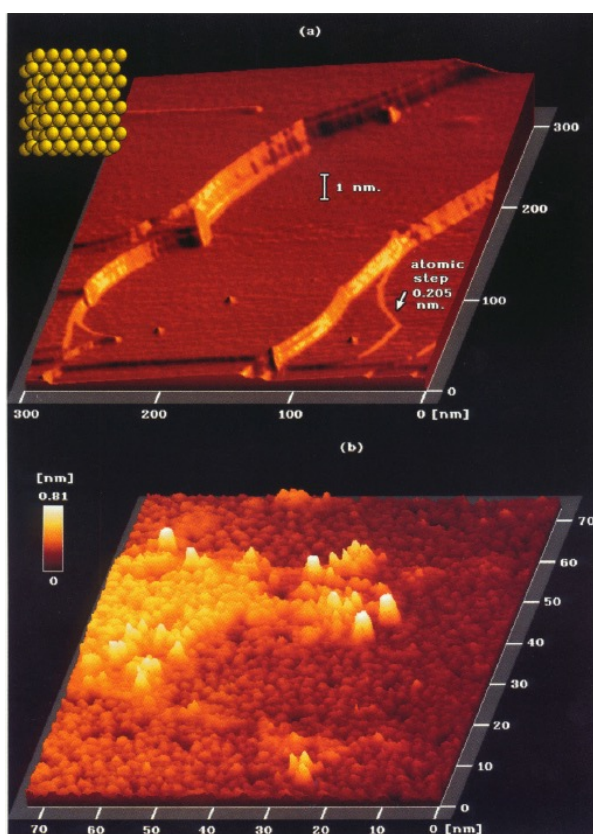


Figure I-40 : a) image STM d'une surface de Co (0001) exposant une terrasse plane de 150 nm (environ 600 atomes) de haut b) image STM de la surface de Co (0001) après exposition à une pression de syngaz $H_2/CO=2,300^\circ C$, 4 bar pendant une heure. Tiré de ¹³³.

Enfin, la formation de carbures de cobalt, probablement inactifs pour la synthèse Fischer Tropsch a été reportée. Ils a été observé par DRX et *in situ* DRX, que cette phase Co_2C peut se former dans le cas de conditions avec un excès de CO.^{28,134}

II.2.5 Frittage

Lors de la catalyse, les conditions de température conduisent au frittage, induisant une augmentation de la taille des particules. Ce phénomène va dépendre principalement de la température, mais aussi dans une moindre mesure de la nature du support et de sa porosité ainsi que de la taille des cristallites. (Figure I-41)

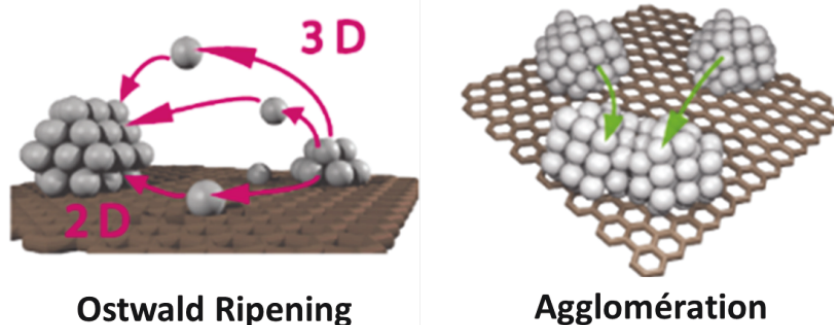


Figure I-41 : Schéma explicatif des phénomènes d'agglomération et de frittage sur des nanoparticules.

Adapté de ¹³⁵.

Ainsi plus la température de la réaction est proche de la température de fusion du cobalt, plus cet effet sera marqué, entraînant une augmentation de la taille des particules. La température de Hüttig (0,3 fois la température de fusion) correspond à la température à laquelle les atomes localisés sur les défauts de la structure cristallographique deviennent mobiles, et la température de Tamman (0,5 fois la température de fusion) correspond à la température à laquelle tous les atomes deviennent mobiles. Ce sont des repères des seuils de températures à partir desquels ces effets de frittage vont être observés.¹²²

Dans le cas du cobalt, les températures sont : $T_{\text{fusion}} = 1753 \text{ K}$, $T_{\text{Tamman}} = 877 \text{ K}$ et $T_{\text{Hüttig}} = 526 \text{ K}$.¹²² Ainsi, ce phénomène peut se produire lors des étapes de préparation du catalyseur (calcination, réduction) mais aussi dans les points chauds formés lors de la catalyse LT-FTS réalisée entre environ 443 K (170°C) et 503 K (230°C). Une augmentation de la taille moyenne des particules passant de 5 à 11 nm par un effet de frittage pour un catalyseur Co/SiO₂ a été observée en TEM par Kiss *et al.*¹³⁶ Une étude menée par le groupe de Khodakov par mesures *in-situ* synchrotron XRD, note un frittage des particules directement relié à la désactivation du catalyseur.^{87,88} Claeys *et al* ont pu suivre ce phénomène de frittage par des mesures magnétiques réalisées au cours de la catalyse sur des particules de cobalt.¹³⁷ Pour minimiser les effets du frittage, le choix d'un support résistant à de hautes températures tel que l'alumine et ayant de fortes interactions avec le cobalt sera favorisé pour limiter la migration des atomes de cobalt. Il faut distinguer le frittage dont l'origine est la mobilité des atomes (mûrissement d'Ostwald), du phénomène d'agglomération des nanoparticules, dont l'origine est la migration de particules sur le support et leur coalescence en une particule d'une taille supérieure. Ces deux phénomènes vont se produire durant la réaction de Fischer Tropsch (Figure I-41).

III. Conclusion

En conclusion, on a pu voir que la FTS est une réaction de catalyse hétérogène complexe pour laquelle un grand nombre de paramètres entre en jeu depuis la synthèse du catalyseur, le choix du support jusqu'à la conception du réacteur.

La synthèse d'un catalyseur modèle avec une structure cristallographique et une forme bien définie demeurent un défi et pourrait apporter de nombreuses réponses sur les interrogations, tant sur l'impact de la taille et de la forme des objets, que sur le mécanisme ou encore l'influence des faces cristallographiques exposées. Si un grand nombre de techniques de caractérisation de pointe *in-situ* ou *operando* se développent et permettent une meilleure compréhension des liens entre la structure des objets et leurs propriétés catalytiques, une compréhension claire des paramètres cruciaux à l'échelle nanométrique n'a pas encore été atteinte. Il est important de pouvoir répondre à ces questions et de pouvoir déterminer un lien direct entre les propriétés structurales des objets et leurs propriétés en catalyse. L'obtention d'un catalyseur présentant une surface très active va dépendre de la compréhension de ces paramètres. Dans le cas de la FTS catalysée au cobalt, si l'influence de la taille des particules semble être établie, l'influence de la forme des objets et de leur structure cristallographique est encore incertaine. A l'heure actuelle, encore peu d'études ont été réalisées sur ce sujet, en raison notamment de la difficulté à obtenir des nanoobjets de forme bien définie et de caractériser complètement la phase active des objets avant et après catalyse.

Le Chapitre 2 de cette thèse va donc détailler la synthèse d'objets modèles dont les propriétés structurales, ainsi que la forme et la taille seront contrôlées pour une application en catalyse Fischer Tropsch. Ces objets seront obtenus par une méthode de synthèse colloïdale ce qui permettra d'obtenir des objets de cobalt métallique Co(0) sans étape de réduction qui risquerait de les modifier. Puis, le Chapitre 3 détaillera les propriétés catalytiques de ces catalyseurs modèles lors de la FTS en réacteur *slurry* ainsi qu'une étude de l'impact des ligands résiduels en catalyse.

Enfin, le Chapitre 4 détaillera les propriétés catalytiques pour la FTS en lit-fixe de nanoobjets de cobalt sur des supports originaux.

IV. Références

- (1) F. Fischer and H. Tropsch. Über Die Direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen Bei Gewöhnlichem Druck. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft B*, **1926**, 59, 830–831.
- (2) Fischer, F.; Tropsch, H. Patent, Process for the Production of Paraffin-Hydrocarbons with More than One Carbon Atom, 1930.
- (3) Schulz, H. Short History and Present Trends of Fischer–Tropsch Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 186 (1–2), 3–12.
- (4) Dry, M. E. The Fischer – Tropsch Process: 1950 – 2000. *Catal. Today* **2002**, 71 (3-4), 227–241.
- (5) Klerk, A. de. *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*; Royal Society of Chemistry, 2010.
- (6) Nadour Tahar. PhD Dissertation, Simulation D'un Réacteur Slurry Pour La Technologie Gas-To-Liquid, Université M'hamed Bougara Boumerdès, 2010.
- (7) Stranges, A. N. A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926-45. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 163, 1–27.
- (8) van Steen, E.; Claeys, M. Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid Process. *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31 (5), 655–666.
- (9) Luque, R.; de la Osa, A. R.; Campelo, J. M.; Romero, A. A.; Valverde, J. L.; Sanchez, P. Design and Development of Catalysts for Biomass-To-Liquid-Fischer–Tropsch (BTL-FT) Processes for Biofuels Production. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (1), 5186–5202.
- (10) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, 106 (9), 4044–4098.
- (11) Vannice, M. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals I. The Specific Activities and Product Distributions of Supported Metals. *J. Catal.* **1975**, 37 (3), 449–461.
- (12) Schulz, H.; Claeys, M. Reactions of α -Olefins of Different Chain Length Added during Fischer–Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst in a Slurry Reactor. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 186 (1-2), 71–90.
- (13) Steynberg, A.; Dry, M. *Fischer-Tropsch Technology*; Elsevier, Ed.; 2004.
- (14) Davis, B. H. Nanocatalysis for Fuel Production. In *Nanotechnology for the Energy Challenge*; Garcia-Martinez, J., Ed.; Wiley, 2010; pp 281–317.
- (15) Perego, C.; Bortolo, R.; Zennaro, R. Gas to Liquids Technologies for Natural Gas Reserves Valorization: The Eni Experience. *Catal. Today* **2009**, 142 (1–2), 9–16.
- (16) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (5), 1692–1744.
- (17) van der Laan, G. P. PhD Dissertation, Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis, University of Groningen, 1999.
- (18) Schulz, H.; Claeys, M. Kinetic Modelling of Fischer–Tropsch Product Distributions. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, 186 (1-2), 91–107.

- (19) Markvoort, A. J.; van Santen, R. A.; Hilbers, P. A. J.; Hensen, E. J. M. Kinetics of the Fischer–Tropsch Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (36), 9015–9019.
- (20) Iglesia, E. Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *161* (1-2), 59–78.
- (21) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fue. **2007**, *107* (5), 1692–1744.
- (22) Rofer-DePoorter, C. K. A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Rev.* **1981**, *81* (5), 447–474.
- (23) Brady, R. C.; Pettit, R. Mechanism of the Fischer-Tropsch Reaction. The Chain Propagation Step. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (5), 1287–1289.
- (24) Outi, A.; Rautavuoma, I.; van der Baan, H. S. Kinetics and Mechanism of the Fischer Tropsch Hydrocarbon Synthesis on a Cobalt on Alumina Catalyst. *Appl. Catal.* **1981**, *1* (5), 247–272.
- (25) Ojeda, M.; Nabar, R.; Nilekar, A. U.; Ishikawa, A.; Mavrikakis, M.; Iglesia, E. CO Activation Pathways and the Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **2010**, *272* (2), 287–297.
- (26) Pilot, I. a. W.; van Santen, R. a.; Hensen, E. J. M. The Optimally Performing Fischer-Tropsch Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (47), 12746–12750.
- (27) Frøseth, V.; Storsæter, S.; Borg, Ø.; Blekkan, E. A.; Rønning, M.; Holmen, A. Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) of CO Hydrogenation on Different Co Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *289* (1), 10–15.
- (28) Ducreux, O.; Rebours, B.; Lynch, J.; Roy-Auberger, M.; Bazin, D. Microstructure of Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2008**, *64* (1), 49–62.
- (29) Paredes-Nunez, A.; Lorito, D.; Guilhaume, N.; Mirodatos, C.; Schuurman, Y.; Meunier, F. C. Nature and Reactivity of the Surface Species Observed over a Supported Cobalt Catalyst under CO/H₂ Mixtures. *Catal. Today* **2014**, *242*, 178–183.
- (30) Fischer, N.; Clapham, B.; Feltes, T.; van Steen, E.; Claeys, M. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 1342–1345.
- (31) Rochet, A.; Moizan, V.; Pichon, C.; Diehl, F.; Berliet, A.; Briois, V. In Situ and Operando Structural Characterisation of a Fischer-Tropsch Supported Cobalt Catalyst. *Catal. Today* **2011**, *171* (1), 186–191.
- (32) Rochet, A.; Moizan, V.; Diehl, F.; Pichon, C.; Briois, V. Quick-XAS and Raman Operando Characterisation of a Cobalt Alumina-Supported Catalyst under Realistic Fischer–Tropsch Reaction Conditions. *Catal. Today* **2013**, *205*, 94–100.
- (33) Zhang, Q.; Kang, J.; Wang, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. *ChemCatChem* **2010**, *2* (9), 1030–1058.
- (34) Dry, M. E. Practical and Theoretical Aspects of the Fischer-Tropsch Process. *J. Appl. Catal. A Gen.* **1996**, *138*, 319–344.
- (35) Rebmann, E. PhD Dissertation, Etude Mécanistique de La Synthèse Fischer- Tropsch Sur Des Catalyseurs Au Cobalt Supporté, Université de Lyon 1 – Claude Bernard, 2015.

- (36) Schulz, H. Trends in Research and Development of Coal Conversion to Liquid Fuels and Basic Chemicals in Europe. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51* (11), 2225–2241.
- (37) Botesa, F. G.; Niemantsverdrietb, J. W.; Loosdrecht, J. van de. A Comparison of Cobalt and Iron Based Slurry Phase Fischer–Tropsch Synthesis. *Catal. Today* **2013**, 112–120.
- (38) Villermaux, J. Réacteurs Chimiques - Principes Réacteurs Chimiques. *Tech. l'Ingénieur* **1994**, *33*, 1–45.
- (39) Sadeqzadeh, M.; Hong, J.; Fongarland, P.; Luck, F.; Curulla-ferre, D.; Schweich, D.; Bousquet, J.; Khodakov, A. Y. Effect of Different Reaction Conditions on the Deactivation of Alumina-Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts in a Milli Fixed-Bed Reactor : Experiments and Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6913–6922.
- (40) Iglesia, Enrique , Stuart Soled, Joseph Baumgartner, S. R. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **1995**, *153*, 108–122.
- (41) Guillou, L. PhD Dissertation, Synthèse de Fischer-Tropsch En Réacteurs Structurés À Catalyse Supportée En Paroi, Ecole Centrale de Lille, 2005.
- (42) Shakourzadeh, K. Lits Fluidisés Circulants. *Tech. l'Ingénieur* **2012**, *33*, 1–17.
- (43) Chambrey, S.; Fongarland, P.; Karac, H.; Piché, S.; Griboval-Constant, A.; Schweich, D.; Lucke, F.; Savinc, S.; Khodakov, A. Y. Fischer–Tropsch Synthesis in Milli-Fixed Bed Reactor: Comparison with Centimetric Fixed Bed and Slurry Stirred Tank Reactors. *Catal. Today* **2011**, *171*, 201–206.
- (44) A.M. Subiranas. Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in One Reactor, Universität Fridericiana Karlsruhe, 2009.
- (45) Aubin, J.; Xuereb, C. Microréacteurs Pour L 'Industrie. *Tech. l'Ingénieur* **2008**, *33*, 1–16.
- (46) Ladeveze, F. PhD Dissertation, Microreacteurs En Synthèse Chimique : Rôle De L'Hydrodynamique Et Effets De La Miniaturisation, Insitut National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- (47) Schwarz, J. a. The Adsorption/impregnation of Catalytic Precursors on Pure and Composite Oxides. *Catal. Today* **1992**, *15* (1), 395–405.
- (48) du Plessis, H. E.; Forbes, R. P.; Barnard, W.; Erasmus, W. J.; Steuwer, A. In Situ Reduction Study of Cobalt Model Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (28), 11640–11645.
- (49) Bailey, D. C.; Langer, S. H. Immobilized Transition-Metal Carbonyls and Related Catalysts. *Chem. Rev.* **1981**, *81* (2), 109–148.
- (50) Bezemer, G. L.; Radstake, P. B.; Koot, V.; Van Dillen, a. J.; Geus, J. W.; De Jong, K. P. Preparation of Fischer-Tropsch Cobalt Catalysts Supported on Carbon Nanofibers and Silica Using Homogeneous Deposition-Precipitation. *J. Catal.* **2006**, *237* (2), 291–302.
- (51) Khassin, A. a.; Yurieva, T. M.; Kustova, G. N.; Itenberg, I. S.; Demeshkina, M. P.; Krieger, T. a.; Plyasova, L. M.; Chermashentseva, G. K.; Parmon, V. N. Cobalt-Aluminum Co-Precipitated Catalysts and Their Performance in the Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *168* (1-2), 193–207.
- (52) Fischer, N. PhD Dissertation, Preparation of Nano and Ångström Sized Cobalt Ensembles and Their Performance in the Fischer-Tropsch Synthesis, University of Cape Town, 2012.
- (53) Claeys, M.; Van Steen, E. On the Effect of Water during Fischer-Tropsch Synthesis with a

- Ruthenium Catalyst. *Catal. Today* **2002**, 71 (3-4), 419–427.
- (54) Captured, N.; Situ, I.; Fischer, N.; Clapham, B.; Feltes, T.; Steen, E. Van; Claeys, M. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53, 1342–1345.
- (55) Capek, I. Preparation of Metal Nanoparticles in Water-in-Oil (W/o) Microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 110 (1-2), 49–74.
- (56) Carlo, G.; Lualdi, M.; Venezia, A.; Boutonnet, M.; Sanchez-Dominguez, M. Design of Cobalt Nanoparticles with Tailored Structural and Morphological Properties via O/W and W/O Microemulsions and Their Deposition onto Silica. *Catalysts* **2015**, 5 (1), 442–459.
- (57) Fischer, N.; van Steen, E.; Claeys, M. Preparation of Supported Nano-Sized Cobalt Oxide and Fcc Cobalt Crystallites. *Catal. Today* **2011**, 171 (1), 174–179.
- (58) Fischer, N.; van Steen, E.; Claeys, M. Structure Sensitivity of the Fischer–Tropsch Activity and Selectivity on Alumina Supported Cobalt Catalysts. *J. Catal.* **2013**, 299, 67–80.
- (59) Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Claver, C. Colloidal Ru, Co and Fe-Nanoparticles. Synthesis and Application as Nanocatalysts in the Fischer-Tropsch Process. *Catal. Today* **2012**, 183 (1), 154–171.
- (60) Delgado, J. a.; Claver, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Ordonsky, V. V.; Godard, C. Fischer–Tropsch Synthesis Catalysed by Small TiO₂ Supported Cobalt Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, 513, 39–46.
- (61) Wang, H.; Kou, Y. Aqueous-Phase Fischer-Tropsch Synthesis Catalyzed by Cobalt Nanoparticles. *Chinese J. Catal.* **2013**, 34 (10), 1914–1925.
- (62) Delgado, J. A.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Claver, C.; Godard, C. Effect of pH on Catalyst Activity and Selectivity in the Aqueous Fischer-Tropsch Synthesis Catalyzed by Cobalt Nanoparticles. *Catal. Commun.* **2015**, 71, 88–92.
- (63) Xiao, C.; Cai, Z.; Wang, T.; Kou, Y.; Yan, N. Aqueous-Phase Fischer-Tropsch Synthesis with a Ruthenium Nanocluster Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47 (4), 746–749.
- (64) Melaet, G.; Lindeman, A. E.; Somorjai, G. A. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Synthesis and in the Hydrogenation of CO₂ Studied with Nanoparticle Model Catalysts on Silica. *Top. Catal.* **2014**, 57 (6), 500–507.
- (65) Scariot, M.; Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. a.; Ebeling, G.; Dupont, J. Cobalt Nanocubes in Ionic Liquids: Synthesis and Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, 47 (47), 9075–9078.
- (66) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. a; Teixeira, S. R.; Dos, S. A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. Catalytic Gas-to-Liquid Processing Using Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2008**, 1 (4), 291–294.
- (67) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, 37 (11), 3374–3401.
- (68) Liakakos, N. PhD Dissertation, Organometallic Approach to the Growth of Metallic Magnetic Nanoparticles in Solution and on Substrates, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2013.
- (69) den Breejen, J. P.; Radstake, P. B.; Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Frøseth, V.; Holmen, A.; Jong, K. P.

de. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 7197–7203.

- (70) Bezemer, G. L. PhD Dissertation, Cobalt Supported on Carbon Nanofibers as Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis, Utrecht Universiteit, 2006.
- (71) Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3956–3964.
- (72) Prieto, G.; Martínez, A.; Concepción, P.; Moreno-Tost, R. Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Synthesis: Structural and in Situ Spectroscopic Characterisation on Reverse Micelle-Synthesised Co/ITQ-2 Model Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *266* (1), 129–144.
- (73) Kikuchi, E.; Sorita, R.; Takahashi, H.; Matsuda, T. Catalytic Performances of Cobalt-Based Ultrafine Particles Prepared by Chemical Reduction in Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *186* (1-2), 121–128.
- (74) Tuxen, A.; Carenco, S.; Chintapalli, M.; Chuang, C.-H.; Escudero, C.; Pach, E.; Jiang, P.; Borondics, F.; Beberwyck, B.; Alivisatos, A. P.; et al. Size-Dependent Dissociation of Carbon Monoxide on Cobalt Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (6), 2273–2278.
- (75) van Helden, P.; Ciobîcă, I. M.; Coetzer, R. L. J. The Size-Dependent Site Composition of FCC Cobalt Nanocrystals. *Catal. Today* **2015**, *261*, 48–59.
- (76) Xia, Y.; Yang, H. Nanoparticles for Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (8), 1671–1672.
- (77) Dinega, D.; Bawendi, M. A Solution Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1999**, *12*, 1788–1791.
- (78) Young, D. Phase Diagrams of the Elements. *Lawrence Livermore Lab.* **1975**, 1–64.
- (79) Betteridge, W. The Properties of Metallic Cobalt. *Prog. Mater. Sci.* **1980**, *24* (C), 51–142.
- (80) Houska, C. R.; Averbach, B. L.; Cohen, M. The Cobalt Transformation. *Acta Metall.* **1960**, *8*, 81–87.
- (81) Lee, B.; Alesenz, R.; Ignatev, A.; Van Hove, M. A. Surface Structures of the Two Allotropic Phases of Cobalt. *Phys. Rev. B* **1978**, *17* (4), 1510.
- (82) Liu, S.; Li, Y.; Shen, W. Tuning the Catalytic Behavior of Metal Nanoparticles: The Issue of the Crystal Phase. *Chinese J. Catal.* **2015**, *36*, 1409–1418.
- (83) Liu, J.-X.; Su, H.-Y.; Sun, D.-P.; Zhang, B.-Y.; Li, W.-X. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts: HCP versus FCC. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16284–16287.
- (84) Enache, D. I.; Rebours, B.; Roy-Auberger, M.; Revel, R. In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **2002**, *205* (2), 346–353.
- (85) Kwak, G.; Woo, M. H.; Kang, S. C.; Park, H.-G.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W.; Ha, K.-S. In Situ Monitoring during the Transition of Cobalt Carbide to Metal State and Its Application as Fischer–Tropsch Catalyst in Slurry Phase. *J. Catal.* **2013**, *307*, 27–36.
- (86) Sadeqzadeh, M.; Karaca, H.; Safonova, O. V.; Fongarland, P.; Chambrey, S.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Curulla-Ferre, D.; Luck, F.; et al. Identification of the Active Species in the Working Alumina-Supported Cobalt Catalyst under Various Conditions of Fischer-Tropsch Synthesis. *Catal. Today* **2011**, *164* (1), 62–67.

- (87) Karaca, H.; Safonova, O. V.; Chambrey, S.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Khodakov, A. Y. Structure and Catalytic Performance of Pt-Promoted Alumina-Supported Cobalt Catalysts under Realistic Conditions of Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Catal.* **2011**, *277*, 14–26.
- (88) Karaca, H.; Hong, J.; Fongarland, P.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Hortmann, K.; Safonova, O. V.; Khodakov, A. Y. In Situ XRD Investigation of the Evolution of Alumina-Supported Cobalt Catalysts under Realistic Conditions of Fischer-Tropsch Synthesis. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (5), 788–790.
- (89) Liu, Y.; Luo, J.; Shin, Y.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Hébraud, A.; Schlatter, G.; Pham-Huu, C.; Meny, C. Sampling the Structure and Chemical Order in Assemblies of Ferromagnetic Nanoparticles by Nuclear Magnetic Resonance. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, DOI: 10.1038/ncomms11532.
- (90) Rebmann, E.; Fongarland, P.; Lecocq, V.; Diehl, F.; Schuurman, Y. Kinetic Modeling of Transient Fischer–Tropsch Experiments over Co/Al₂O₃ Catalysts with Different Microstructures. *Catal. Today* **2016**, in press, DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.041.
- (91) Somorjai, G. a; Li, Y. Surface Chemistry Special Feature: Impact of Surface Chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108* (3), 917–924.
- (92) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103.
- (93) Xia, Y. Are We Entering the Nano Era? *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 2–6.
- (94) Xia, Y.; Xia, X.; Peng, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *135* (25), 7947–7966.
- (95) Collins, G.; Holmes, J. D. Engineering Metallic Nanoparticles for Enhancing and Probing Catalytic Reactions. *Adv. Mater.* **2016**, in press, DOI:10.1002/adma.201503970.
- (96) An, K.; Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **2012**, *4* (10), 1512–1524.
- (97) Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. a. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *Nano Lett.* **2007**, *7* (10), 3097–3101.
- (98) Somorjai, G. A.; Aliaga, C. Molecular Studies of Model Surfaces of Metals from Single Crystals to Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions. Evolution from Prenatal and Postmortem Studies of Catalysts. *Langmuir* **2010**, *26* (21), 16190–16203.
- (99) Rioux, R. M.; Song, H.; Yang, P.; Somorjai, G. A. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*; Elsevier, 2008.
- (100) Somorjai, G. a.; Blakely, D. W. Mechanism of Catalysis of Hydrocarbon Reactions by Platinum Surfaces. *Nature* **1975**, *258* (5536), 580–583.
- (101) Rioux, R. M.; Song, H.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Chapter 7 - Platinum Nanoclusters' Size and Surface Structure Sensitivity of Catalytic Reactions; Corain, B., Schmid, G., Toshima, N., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 149–166.
- (102) Liu, Q.; Cao, X.; Wang, T.; Wang, C.; Zhang, Q.; Ma, L. Synthesis of Shape-Controllable Cobalt Nanoparticles and Their Shape-Dependent Performance in Glycerol Hydrogenolysis. *RSC Adv.* **2014**, *5* (7), 4861–4871.
- (103) Wen, C.; Dunbar, D.; Zhang, X.; Lauterbach, J.; Hattrick-Simpers, J. Self-Healing Catalysts: Co₃O₄

Nanorods for Fischer–Tropsch Synthesis. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (35), 4575–4578.

- (104) Sun, J.; Zheng, S.; Zhang, K.; Song, D.; Liu, Y.; Sun, X.; Chen, J. The Crystal Plane Effect of CoFe Nanocrystals on Fischer–Tropsch Synthesis. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (32), 13116–13122.
- (105) Ba, R.; Zhao, Y.; Yu, L.; Song, J.; Huang, S.; Zhong, L.; Sun, Y.; Zhu, Y. Synthesis of Co-Based Bimetallic Nanocrystals with One-Dimensional Structure for Selective Control on Syngas Conversion Sup01. *Nanoscale* **2015**, 7, 12365–12371.
- (106) Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 199–218.
- (107) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2015**, 6687–6718.
- (108) Bessell, S. Support Effects in Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **1993**, 96 (2), 253–268.
- (109) Cargnello, M.; Doan-Nguyen, V. V. T.; Gordon, T. R.; Diaz, R. E.; Stach, E. a; Gorte, R. J.; Fornasiero, P.; Murray, C. B. Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts. *Science* **2013**, 341 (6147), 771–773.
- (110) Khodakov, A. Y.; Lynch, J.; Bazin, D.; Rebours, B.; Zanier, N.; Moisson, B.; Chaumette, P. Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer – Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **1997**, 168, 16–25.
- (111) Jacobs, G.; Das, T. K.; Zhang, Y.; Li, J.; Racoillet, G.; Davis, B. H. Fischer–Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 233 (1-2), 263–281.
- (112) Jacobs, G.; Ji, Y.; Davis, B. H.; Cronauer, D.; Kropf, A. J.; Marshall, C. L. Fischer-Tropsch Synthesis: Temperature Programmed EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Support Type, Cobalt Loading, and Noble Metal Promoter Addition to the Reduction Behavior of Cobalt Oxide Particles. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 333 (2), 177–191.
- (113) Diehl, F.; Khodakov, A. Y. Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals : A Review. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2009**, 64 (1), 11–24.
- (114) Xiong, H.; Jewell, L. L.; Coville, N. J. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels. *ACS Catal.* **2015**, 5 (4), 2640–2658.
- (115) Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 253 (2), 337–358.
- (116) Eschemann, T. O.; Lamme, W. S.; Manchester, R. L.; Parmentier, T. E.; Cognigni, A.; Rønning, M.; de Jong, K. P. Effect of Support Surface Treatment on the Synthesis, Structure, and Performance of Co/CNT Fischer–Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **2015**, 328, 130–138.
- (117) Liu, Y. Silicon Carbide and Nano-Carbons Containing Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis, Université de Strasbourg, 2013.
- (118) Liu, Y.; de Tymowski, B.; Vigneron, F.; Florea, I.; Ersen, O.; Meny, C.; Nguyen, P.; Pham, C.; Luck, F.; Pham-Huu, C. Titania-Decorated Silicon Carbide-Containing Cobalt Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Catal.* **2013**, 3 (3), 393–404.
- (119) Park, J. C.; Roh, N. S.; Chun, D. H.; Jung, H.; Yang, J. I. Cobalt Catalyst Coated Metallic Foam and Heat-Exchanger Type Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 119, 60–66.

- (120) Munnik, P.; De Jongh, P. E.; De Jong, K. P. Control and Impact of the Nanoscale Distribution of Supported Cobalt Particles Used in Fischer-Tropsch Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (20), 7333–7340.
- (121) van de Loosdrecht, J.; Balzhinimaev, B.; Dalmon, J.-A.; Niemantsverdriet, J. W.; Tsybulya, S. V.; Saib, A. M.; van Berge, P. J.; Visagie, J. L. Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis: Deactivation by Oxidation? *Catal. Today* **2007**, *123* (1–4), 293–302.
- (122) Moulijn, J. a.; Van Diepen, a. E.; Kapteijn, F. Catalyst Deactivation: Is It Predictable? What to Do? *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212* (1-2), 3–16.
- (123) Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A. Deactivation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts: A Review. *Catal. Today* **2010**, *154* (3-4), 162–182.
- (124) Saib, a. M.; Moodley, D. J.; Ciobîcă, I. M.; Hauman, M. M.; Sigwebela, B. H.; Weststrate, C. J.; Niemantsverdriet, J. W.; van de Loosdrecht, J. Fundamental Understanding of Deactivation and Regeneration of Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts. *Catal. Today* **2010**, *154* (3-4), 271–282.
- (125) Fischer-Tropsch technology and deactivation mechanisms
<https://www.mn.uio.no/ingap/english/research/projects/fischer-tropsch/>.
- (126) Van Berge, P. J.; Van De Loosdrecht, J.; Barradas, S.; Van Der Kraan, a. M. Oxidation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts as a Deactivation Mechanism. *Catal. Today* **2000**, *58* (4), 321–334.
- (127) Dalai, a. K.; Davis, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: A Review of Water Effects on the Performances of Unsupported and Supported Co Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *348* (1), 1–15.
- (128) Swart, J. C. W. PhD Dissertation, A Theoretical View on Desactivation of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts, University of Cape Town, 2008.
- (129) Lancelot, C.; Ordonsky, V.; Stephan, O.; Sadeqzadeh, M.; Karaca, H.; Lacroix, M.; Curulla Ferre, D.; Luck, F.; Fongarland, P.; Griboval-Constant, A.; et al. Direct Evidence of Surface Oxidation of Cobalt Nanoparticles in Alumina Supported Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (12), 4510–4515.
- (130) Van Steen, E.; Claeys, M.; Dry, M. E.; Van De Loosdrecht, J.; Viljoen, E. L.; Visagie, J. L. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-Reduction of Cobalt in Water/hydrogen Mixtures. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (8), 3575–3577.
- (131) Tauster, S. J. Strong Metal-Support Interactions. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20* (11), 389–394.
- (132) Ehrensperger, M.; Wintterlin, J. In Situ High-Pressure High-Temperature Scanning Tunneling Microscopy of a Co(0001) Fischer–Tropsch Model Catalyst. *J. Catal.* **2014**, *319*, 274–282.
- (133) Wilson, J.; de Groot, C. Atomic-Scale Restructuring in High-Pressure Catalysis. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (20), 7860–7866.
- (134) Scalbert, J.; Cléménçon, I.; Lecour, P.; Braconnier, L.; Diehl, F.; Legens, C. Simultaneous Investigation of the Structure and Surface of a Co/alumina Catalyst during Fischer–Tropsch Synthesis: Discrimination of Various Phenomena with Beneficial or Disadvantageous Impact on Activity. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (8), 4193–4201.
- (135) Meier, J. C.; Galeano, C.; Katsounaros, I.; Witte, J.; Bongard, H. J.; Topalov, A. A.; Baldizzone, C.; Mezzavilla, S.; Schuth, F.; Mayrhofer, K. J. J. Design Criteria for Stable Pt/C Fuel Cell Catalysts. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5* (1), 44–67.
- (136) Kiss, G. Hydrothermal Deactivation of Silica-Supported Cobalt Catalysts in Fischer–Tropsch

Synthesis. *J. Catal.* **2003**, *217*, 127–140.

- (137) Claeys, M.; Dry, M.; Van Steen, E.; van Berge, P.; Booyens, S.; Crous, R.; van Helden, P.; Labuschagne, J.; Moodley, D. J.; Saib, A. M. Impact of Process Conditions on the Sintering Behavior of an Alumina Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst Studied with an in-Situ Magnetometer. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 841–852.

Chapitre 2 : Synthèse de catalyseurs à base de nano-objets de cobalt obtenus par méthode colloïdale en solution pour la catalyse Fischer Tropsch

II. Chapitre 2 : Synthèse de catalyseurs à base de nano-objets de cobalt obtenus par méthode colloïdale en solution pour la catalyse Fischer Tropsch	II-1
I. Introduction	II-4
I.1 Synthèse de nano-objets par voie colloïdale	II-4
I.1.1 Nucléation et croissance	II-5
I.1.2 Contrôle de la taille et de la forme de nano-objets métalliques	II-6
I.2 Nanoparticules de cobalt de taille et forme contrôlées	II-7
I.3 Synthèse de nano-objets par la méthode seeded growth	II-9
I.4 Démarche pour la synthèse de catalyseurs modèles de Co hcp de forme anisotrope	II-10
II. Synthèse de nano-objets de cobalt libres, en solution	II-11
II.1. Synthèse de nano-bâtonnets de cobalt	II-11
II.2 Caractérisation des nanoparticules sphériques de cobalt	II-14
II.3 Stabilité thermique des nano-objets	II-15
II.3.1 Nano-bâtonnets	II-15
II.3.2 Nanoparticules sphériques	II-16
III. Imprégnation des objets préformés dans un support mésoporeux	II-16
III.1 Caractérisation du support	II-16
III.2 Imprégnation des objets préformés	II-17
III.2.1 Imprégnation de nanoparticules sphériques	II-17
III.2.2 Imprégnation de nano-bâtonnets	II-20
IV. Croissance de nano objets de cobalt in situ en présence du support Siralox5	II-22
V. Croissance de nano objets de cobalt in situ par une méthode seeded growth à partir de particules de cobalt pré-imprégnées	II-23
V.1 Synthèse et caractérisation des germes pré-imprégnés de cobalt (catalyseur conventionnel IFP-EN à base de cobalt)	II-24
V.2 Croissance des nano-objets de cobalt par la méthode seeded growth	II-25
V.3 Influence du rapport cobalt/ LA/HDA dans la solution mère	II-27
V.4 Série de germes de cobalt pré-imprégnés avec un chargement en cobalt variable	II-31
V.5 Croissance des nano-objets de cobalt sur les différents échantillons	II-32
V.5.1 Croissance sur CoO 1%/Siralox5	II-32
V.5.2 Croissance sur Co 4%/Siralox5	II-35
V.5.3 Croissance sur Co 8%/Siralox5	II-36
V.5.4 Croissance sur Co 8%/Siralox5 avec particules de cobalt sphériques mieux dispersées	II-39
V.5.5 Croissance sur des germes d'oxyde de cobalt	II-42
VI. Croissance de nano-objets de cobalt à partir de nanoparticules sphériques préformées imprégnées	II-43

VI.1 Croissance des nano-branches de cobalt sur des nanoparticules de cobalt sphériques préformées imprégnées	II-44
VI.2 Croissance de nano-branches de cobalt sur des nanoparticules de cuivre sphériques préformées imprégnées	II-45
VI.3 Croissance des nano-objets de cobalt sur un catalyseur supporté de particules de platine sphériques préformées imprégnées	II-46
VII. Stabilité thermique des nano-objets de cobalt sur les catalyseurs fournis par l'IFP-EN..	II-48
VIII. Conclusion	II-52
IX. Références.....	II-53

I. Introduction

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des catalyseurs modèles afin de répondre à des questions toujours ouvertes concernant la synthèse Fischer-Tropsch. Nous avons déjà expliqué au cours du Chapitre 1 le rôle important que jouent les caractéristiques morphologiques (taille, forme, structure cristalline...) des nanoparticules (NPs), et l'impact qu'elles peuvent avoir sur leurs propriétés catalytiques, dans notre cas pour la FTS. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter quelques éléments bibliographiques concernant les principes de la formation de nanoparticules par voie colloïdale et les facteurs qui déterminent leur structure. Puis, la préparation de nos catalyseurs sera détaillée.

Les méthodes de synthèse colloïdales sont les mieux adaptées pour la préparation des nano-objets, car elles permettent en particulier un contrôle très fin de la taille et la forme des objets, ainsi que de leur structure cristallographique. Néanmoins, il faut noter que les objets obtenus par cette méthode sont stabilisés par des surfactants organiques adsorbés en surface. Leur présence pourrait rendre inaccessible la surface des particules de catalyseur pour les molécules de gaz réactives, et modifier leur réactivité.¹ Ces ligands peuvent être très difficiles à éliminer sans déstabiliser les nano-objets formés, qui auront alors tendance à s'agglomérer, même dans des conditions douces, et perdre ainsi leurs propriétés spécifiques.

I.1 Synthèse de nano-objets par voie colloïdale

Les nanoparticules en solution ne sont pas des entités stables en raison de leur grande énergie de surface. Elles ont donc tendance à s'agréger pour minimiser leur énergie totale. Dans un milieu liquide, les forces de Van der Waals, électrostatiques, ou encore magnétiques vont s'exercer et attirer les particules entre elles, entraînant ainsi leur agrégation.² Un des paramètres cruciaux de la synthèse de nano-objets par voie chimique en solution est donc leur stabilisation dans le milieu. Des stabilisations de différents types existent : *a*) une stabilisation électrostatique (adsorption d'ions chargés à la surface des particules) ce qui induit une force de répulsion coulombienne entre les particules permettant d'éviter l'agglomération, *b*) une stabilisation stérique (adsorption de ligands organiques encombrés ou de polymères à la surface) ce qui induit un encombrement stérique autour des particules et empêche leur agglomération, ou *c*) une stabilisation électrostérique qui est la combinaison des deux types de stabilisations précédents, impliquant l'adsorption d'espèces organiques en surface contenant une tête polaire hydrophile et une longue chaîne carbonée apolaire hydrophobe et

encombrante qui va accroître la solubilité dans les solvants apolaires (par exemple, la stabilisation de nanoparticules métalliques par des ligands à longues chaînes carboxyliques ou amines dans un solvant apolaire).³⁻⁵

I.1.1 Nucléation et croissance

Le modèle le plus couramment considéré pour expliquer la synthèse de NPs par voie colloïdale est le mécanisme décrit par La Mer,⁶ (Figure II-1) impliquant deux étapes successives.

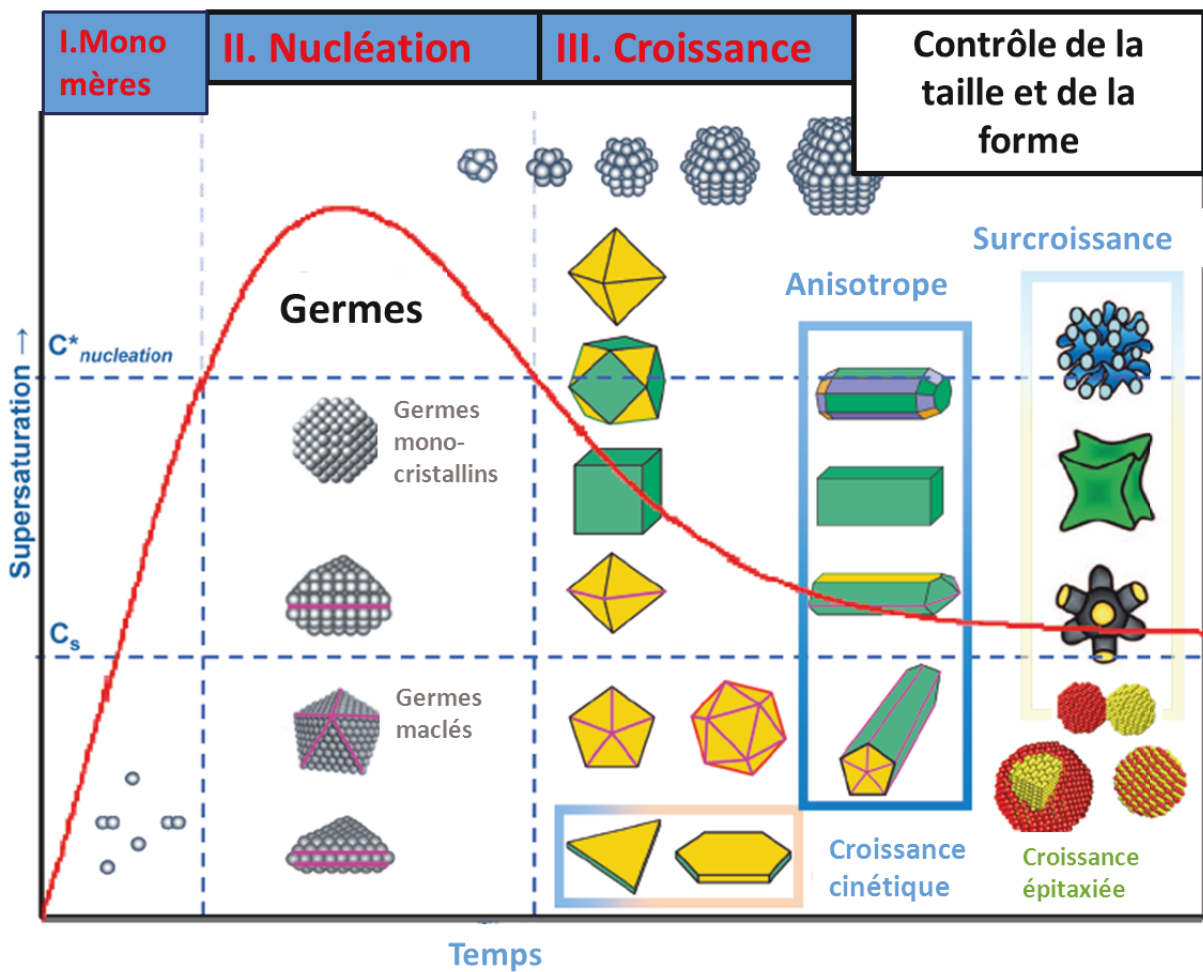


Figure II-1 : Schéma du mécanisme de nucléation-croissance conduisant à la formation de nano-objets en solution. Adapté de^{6,12,13}

Dans un premier temps, la nucléation homogène : la décomposition d'un précurseur va conduire à la libération en solution d'atomes pas suffisamment stabilisés par les ligands, qui vont s'organiser en nucléi (agrégats d'atomes). Puis intervient l'étape de croissance durant

laquelle les nucléi vont grossir pour donner les nanoparticules finales. La croissance des nano-objets peut s'effectuer soit par addition d'atomes sur les nucléi produits dans la première étape, soit par coalescence de nucléi. L'*oriented attachment* est un type de coalescence de nanoparticules *via* des faces de haute énergie. Dans ce cas, l'alignement des plans cristallographiques des deux entités est en général parfait et les deux particules fusionnent en un seul cristal *via* le partage d'une orientation cristallographique commune.⁷⁻¹¹ Après formation, les nanoparticules peuvent encore s'évoluer par murissement, comme le murissement d'Ostwald (consommation des petites particules pour former des plus grosses).

I.1.2 Contrôle de la taille et de la forme de nano-objets métalliques

Dans le cas de NPs métalliques, la croissance se fait par consommation des espèces moléculaires contenant les atomes métalliques présents en solution. La taille des particules dépendra de la maîtrise du taux de nucléation puis de la croissance, paramètres qui peuvent être contrôlés par le choix du précurseur, la nature et la concentration en réactifs (métal et ligands) et/ou la température. La température a un rôle crucial, notamment sur la cinétique de l'étape de nucléation, en fournissant l'énergie nécessaire à la nucléation des monomères. Les ligands stabilisants peuvent quant à eux modifier la réactivité du précurseur en formant des espèces moléculaires différentes du précurseur initial, avec des stabilités qui dépendent de la nature et de la quantité des ligands. Ainsi, le choix du précurseur et des ligands va influencer la nucléation *via* la cinétique de sa décomposition. Les ligands vont aussi avoir un rôle important en s'adsorbant préférentiellement sur certaines faces des particules. Ils vont ainsi modifier la stabilité des faces, et influencer l'étape de croissance en modulant la morphologie des objets. Il est donc important de bien choisir les ligands stabilisants ainsi que leur concentration afin de parvenir à un contrôle de la forme et donc des faces exposées.¹⁴⁻¹⁸

Dans le cas de nano-objets de cobalt, outre leur intérêt pour la catalyse, un contrôle de la forme a également un intérêt pour de nombreuses autres applications, comme pour la fabrication d'aimants permanents, ou encore l'enregistrement magnétique.^{19,20}

Dans la prochaine section, nous allons énumérer quelques exemples de synthèses aboutissant à un contrôle de la taille et/ou de la morphologie de nano-objets de Co qui ont été décrits dans la littérature.

I.2 Nanoparticules de cobalt de taille et forme contrôlées

Des particules sphériques de cobalt de taille contrôlée ont pu être obtenues par différentes méthodes. Une méthode de synthèse par microémulsion (Chapitre 1 : II.1.1) a permis d'obtenir des particules de cobalt de taille contrôlée entre 3 et 10 nm en variant les conditions lors de la réduction d'un sel de nitrate de cobalt par NaBH_4 .^{21,22} De la même manière, la réduction de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par NaBH_4 en présence du polymère PVP (polyvinylpyrrolidone) permet d'obtenir, en faisant varier la concentration en agent réducteur, une gamme de nanoparticules sphériques de cobalt de taille contrôlée comprise entre 1,7 et 7 nm. Cependant, les objets obtenus présentent une incorporation de bore venant du réducteur utilisé.²³ En faisant varier la rampe de température lors de la décomposition par *hot-injection* du précurseur $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, variant ainsi la cinétique de la nucléation, Timonen *et al* parviennent à obtenir des nanoparticules sphériques de cobalt de taille contrôlée comprise entre 5 et 15 nm. Une diminution de la rampe de la température du chauffage après la période de nucléation conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules obtenues.²⁴ Un contrôle de la taille des particules de cobalt est donc possible en ajustant les paramètres de la synthèse ou la cinétique de la réaction.

Différentes formes de nano-objets de cobalt ont été obtenues par voie chimique en solution, telles que des nanodisques, des nano-bâtonnets, des nanocubes ou encore des multipodes. La première synthèse d'objets de cobalt non sphériques a été décrite par Puentes *et al.*, par la décomposition thermique du précurseur $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en présence de TOPO (trioctylphosphine oxide) et d'acide oléique. Ils ont obtenu des nanodisques de cobalt *hcp* exposant la face (0001) sur la face la plus exposée du disque. Ces nano-objets avaient été à tort décrits dans un premier temps comme des nano-bâtonnets de Co.²⁵ Les auteurs ont démontré que la présence de ligands amines avec de longues chaînes carbonées favorise la formation de ces objets.^{25,26} Pour obtenir des nanocubes de cobalt, Dupont *et al.* ont utilisé la décomposition de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans un liquide ionique de type 1-n-decyl-3-méthylimidazolium N-bis(trifluorométhanesulfonyl)-imidate ($[\text{DMI}][\text{NTf}_2]$) qui joue le double rôle de solvant et d'agent stabilisant.^{27,28} Le choix du stabilisant peut donc permettre un contrôle sur la forme des objets obtenus à partir d'un même précurseur de cobalt en raison des mécanismes de stabilisation détaillés précédemment tels que la stabilisation de différentes faces.

Un contrôle de la forme des objets obtenus a aussi été proposé par une voie de synthèse en milieu polyol. Des nanoparticules sphériques de cobalt *hcp* ont ainsi été synthétisées par décomposition d'acétate de cobalt, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, par du 1,2-dodécane-1,2-diol qui joue le

rôle de réducteur doux.²⁹ Des nano-bâtonnets à base de cobalt *hcp* ont aussi été obtenus par cette méthode en décomposant un précurseur de laurate de cobalt dans du 1,2-butanediol en présence de NaOH et d'un sel de ruthénium RuCl₃ qui le rôle d'agent nucléant *via* la formation de germes de Ru pour une nucléation hétérogène du Co.³⁰

L'approche utilisée dans cette thèse pour la synthèse de nano-objets de cobalt est la voie organométallique. Cette méthode, développée dans un premier temps au Laboratoire de Chimie de Coordination dans l'équipe de B. Chaudret, implique la décomposition thermique de précurseurs organométalliques en présence de dihydrogène jouant le rôle d'agent réducteur. Dans le cas du cobalt, des précurseurs tels que le [Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂)] ou le [Co{N(SiMe₃)₂}(THF)] et des stabilisants de type polymères (PVP) ou acides et amines à longues chaînes carbonées ont été employés avec succès.^{15,31-39}

Par cette approche, et en modulant les conditions de synthèse des NPs de tailles et formes très diverses (sphères, nanodisques, nano-bâtonnets, nanofils, multipodes) ont été obtenues, quelques exemples sont présentés en Figure II-2.^{40,41}

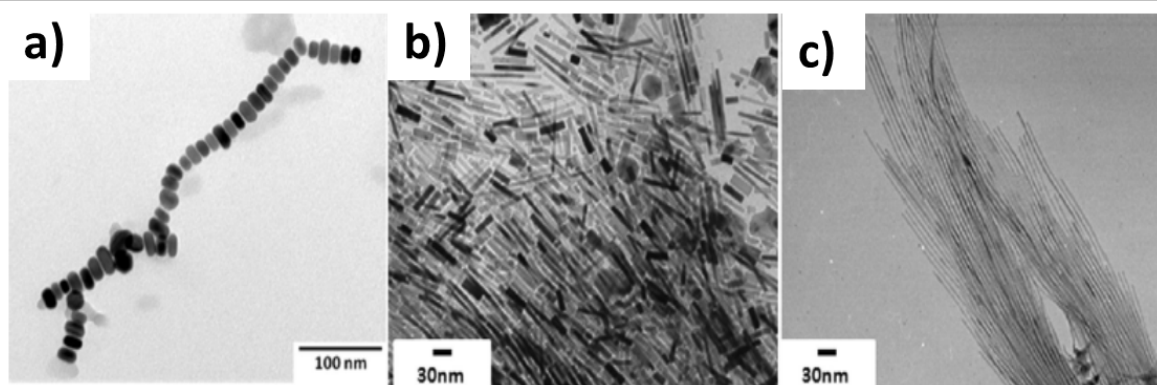


Figure II-2: a) Nanodisques de cobalt obtenus par décomposition de [Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂)] en présence d'hexadécylamine et de rhodamine B ; b) et c) nano-bâtonnets et nanofils de cobalt obtenus par décomposition du même précurseur en présence d'oleylamine et d'acide oléique. Adapté de³⁴

Dans le cas de la synthèse par réduction du complexe [Co{N(SiMe₃)₂}(THF)], le contrôle des différentes étapes et notamment du rapport cobalt/acide/amine permet d'obtenir des nano-bâtonnets de cobalt monocristallins de structure cristallographique *hcp*, (Figure II-3) ainsi que des nano-objets d'autres morphologies (NPs et oursins). Les objets obtenus présentent une absence d'oxydation ainsi qu'une très bonne monodispersité en taille (Figure II-4)^{37,42,39}

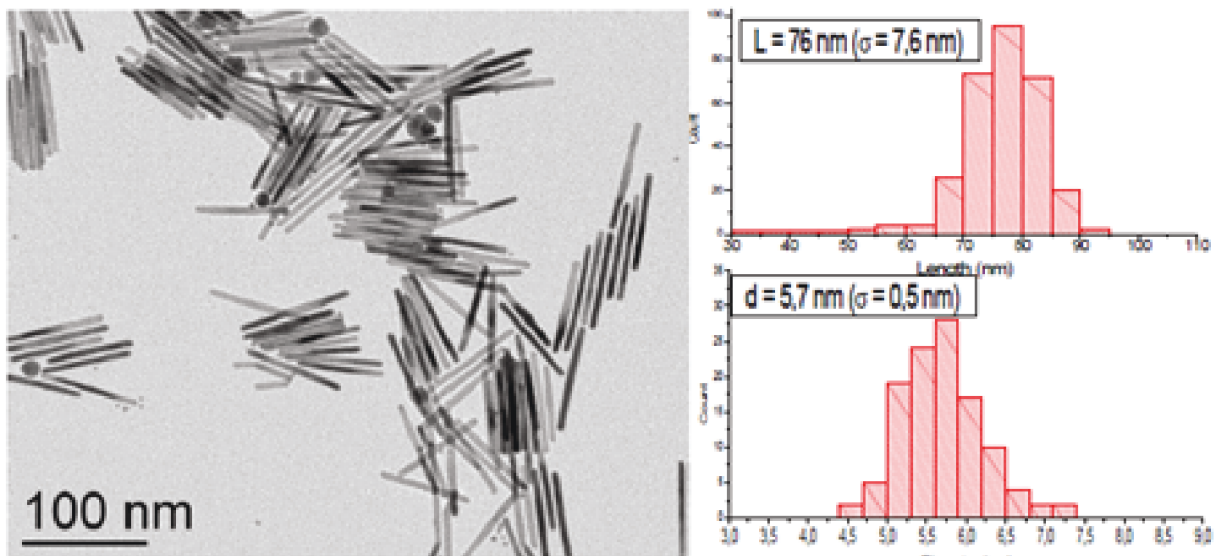
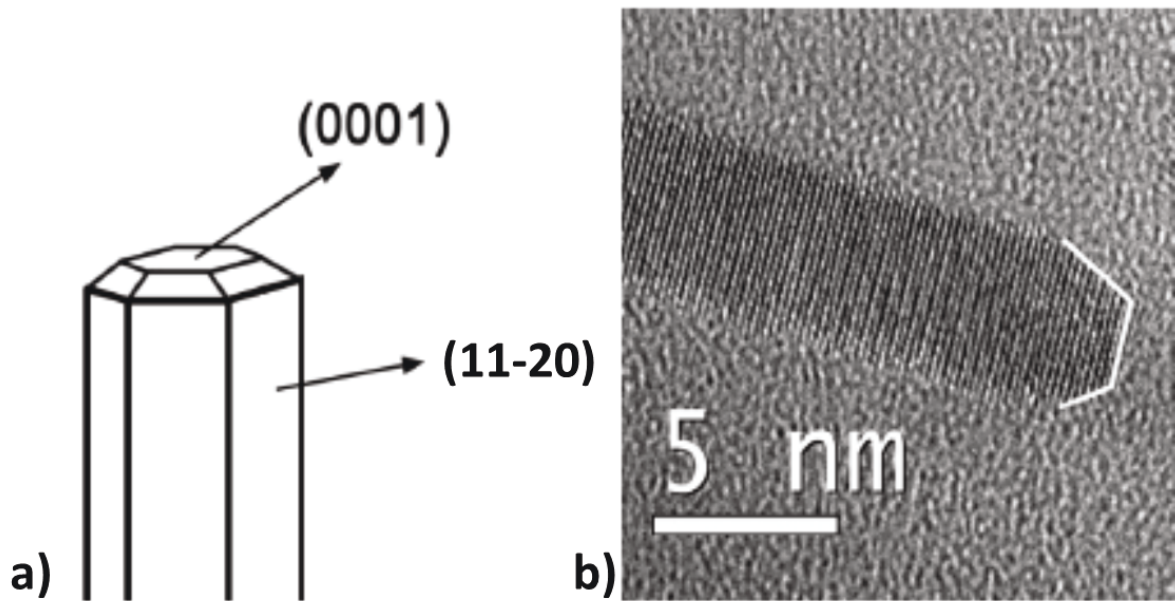


Figure II-4 : Image MET de nano-bâtonnets de cobalt (à gauche) et distribution en taille (à droite).

Tiré de ⁴²

I.3 Synthèse de nano-objets par la méthode *seeded growth*

La méthode de synthèse *seeded growth* (ou encore croissance ensemencée) est une technique de synthèse où la croissance de nano-objets s'effectue par une surcroissance sur des nanoparticules, qui font office de germes, déjà formées dans une étape préalable. Le principe de cette technique repose sur une différence d'énergie d'activation entre la nucléation et la

croissance, la barrière énergétique permettant la formation des germes (nucléation homogène) étant plus élevée que celle permettant le dépôt sur un germe préformé (croissance). Ainsi, dans des conditions de réaction douces, la croissance homogène en solution peut être évitée, et la croissance hétérogène à partir des germes déjà présents ou formés préalablement *in-situ*, favorisée.^{2,14,43}

Il est donc nécessaire d'effectuer des modifications des conditions réactionnelles pour limiter la nucléation homogène en solution qui donnerait des nano-objets non-associés aux germes sur lesquels la croissance doit s'effectuer. La stratégie *seeded growth* est couramment utilisée pour la synthèse de nanomatériaux à base de nanoparticules de composition chimique différente. En effet, les germes utilisés sont en général des nano-objets et peuvent être de la même nature ou d'une nature différente du matériau à faire croître. Des surfaces macroscopiques peuvent aussi jouer le rôle de germes, sur lesquels un matériau va se déposer pour former des nanostructures. Dans le cas des nano-objets de cobalt, la croissance de fils de cobalt, à partir de surfaces métalliques macroscopiques faisant office de germes pour la croissance du cobalt, a été étudiée dans le cadre de la thèse de Nikos Liakakos.^{19,42,44} La croissance épitaxiale de nanofils de cobalt sur des substrats cristallins de Pt (111) et d'autres surfaces métalliques, telles que Ru (0001) et Co (0001), a ainsi été réalisée en optimisant les paramètres de synthèse, et notamment la concentration en précurseur de cobalt, afin de favoriser la croissance hétérogène de nanofils sur la surface métallique.

I.4 Démarche pour la synthèse de catalyseurs modèles de Co *hcp* de forme anisotrope

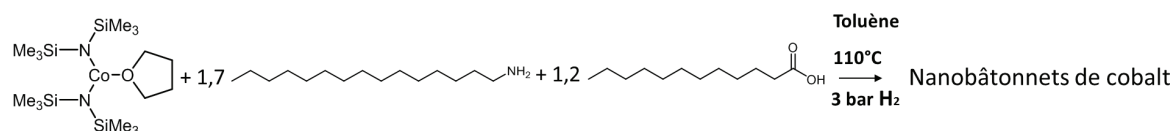
Les nano-bâtonnets de cobalt sont des objets modèles pour la catalyse Fischer Tropsch du fait de leur structure cristallographique *hcp* qui serait plus active pour la catalyse selon plusieurs publications (*cf.* Chapitre 1.I.3)⁴⁵⁻⁴⁸, mais aussi en raison de leur forme anisotrope permettant l'exposition en surface de faces cristallographiques spécifiques. La première étape de ce travail a été de synthétiser des nano-objets de cobalt de forme contrôlée par la voie de synthèse « organométallique ». Cette méthode a l'avantage de produire des nano-objets sans oxydation du cobalt. Dans un premier temps, nous avons synthétisé des nano-objets libres en solution et avons examiné leur stabilité thermique. Puis, nous avons essayé d'immobiliser ces nano-objets sur un support poreux classique et commercial de catalyse de type silice alumine. Enfin, notre savoir-faire sur la croissance par la méthode *seeded growth* nous a permis de faire croître le même type de nano-objets à l'intérieur du support. Dans le cadre de la

collaboration, l'IFP-EN a fourni des supports poreux et des catalyseurs à base de cobalt supporté.

II. Synthèse de nano-objets de cobalt libres, en solution

II.1. Synthèse de nano-bâtonnets de cobalt

La décomposition du précurseur de cobalt $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ en présence des ligands acide laurique (LA) et hexadécylamine (HDA) sous pression de H_2 (3 bar) permet d'obtenir des nano-objets de cobalt de taille et de formes contrôlées. La variation du rapport entre le précurseur de cobalt et les espèces stabilisantes HDA et LA permet de modifier la forme des objets obtenus.^{36,38} Cette même méthode, légèrement modifiée (conditions générales Équation II-1), a été utilisée pour la synthèse des nano-bâtonnets de Co. (Partie Expérimentale C2.1 pour les conditions détaillées de la synthèse)



Équation II-1 : Réaction de synthèse de nano-bâtonnets de cobalt

La Figure II-5 montre une image MET du produit brut de la réaction pour un rapport molaire Co/HDA/LA de 1/1,7/1,2. On peut noter que des nanoparticules sphériques sont présentes avec les nano-bâtonnets.

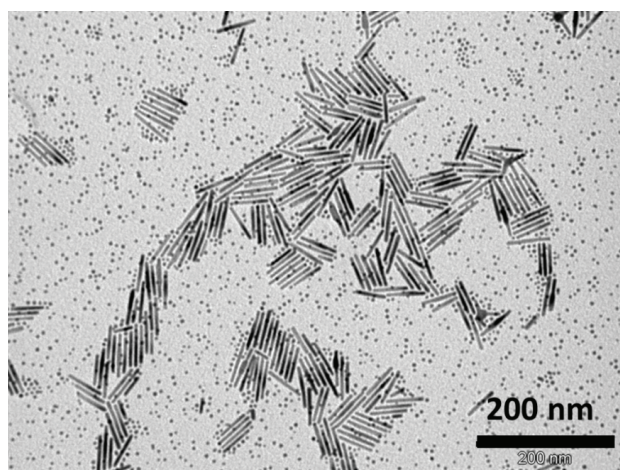


Figure II-5 : Image MET du produit brut de synthèse (nano-bâtonnets de cobalt et nanoparticules sphériques)

Puisque les performances catalytiques peuvent être associées à la morphologie des nanoparticules, nous avons besoin de séparer ce mélange de deux différents types de nano-objets de Co. Une fois cette séparation réalisée, nous aurons l'opportunité de tester ces deux types de nano-objets en FTS. Pour séparer nanoparticules sphériques et nano-bâtonnets, le produit réactionnel est lavé en boîte à gants, par une décantation assistée par un aimant qui ne retient que les nano-bâtonnets, les nanoparticules n'étant pas retenues par l'aimant du fait de leur caractère superparamagnétique. Les nano-bâtonnets de cobalt récupérés (rendement d'environ 50%, soit environ 30 mg) sont monodisperses en taille ($53 \text{ nm} \pm 5,1 \text{ nm}$ de longueur et $4,9 \text{ nm} \pm 0,9 \text{ nm}$ de diamètre) (Figure II-6).

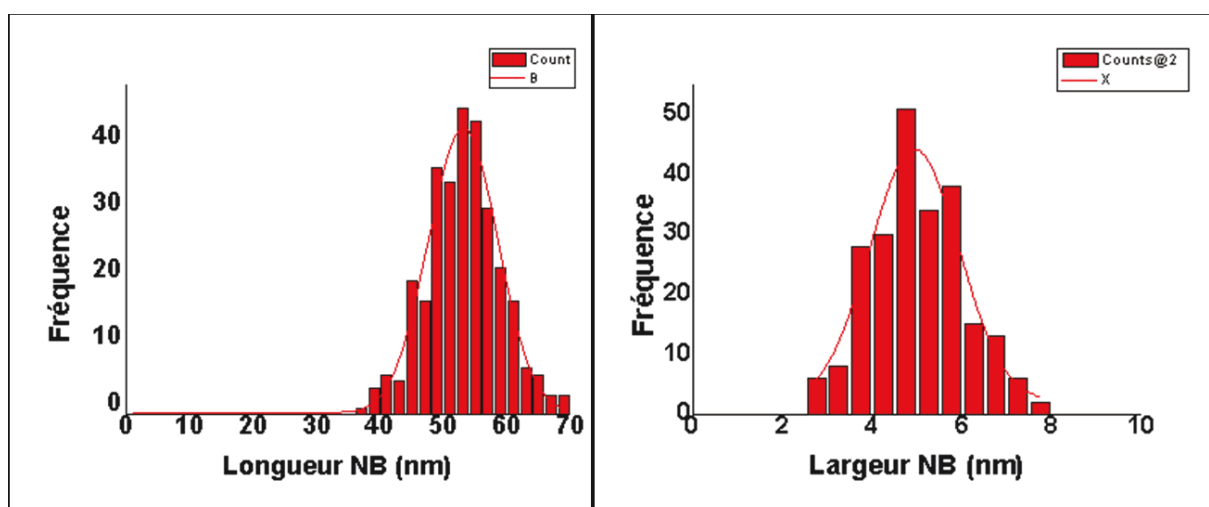


Figure II-6 : Image MET des nano-bâtonnets de cobalt isolés après lavage (haut) et distribution en taille des dimensions des nano-bâtonnets (en bas)

L'analyse ICP-AES réalisée sur plusieurs lots nous donne un pourcentage de cobalt massique compris entre 94 et 97% soit environ 6 et 3% de ligands résiduels respectivement.

Des mesures par analyse thermique gravimétrique (ATG) ont également été réalisées sur ces nano-objets. Elles montrent une perte de masse entre 280°C et 300°C, qui correspond à la dégradation des ligands organiques résiduels. Cette perte de masse est comprise entre 3 et 4 % de la masse totale de l'échantillon, ce qui est cohérent avec analyses ICP.

Les mesures magnétiques effectuées par VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) (Voir Annexe) pour différents lots de nano-bâtonnets synthétisés, et normalisées par la masse de Co (96,56% Co massique obtenu par analyse élémentaire ICP-AES), conduisent à une aimantation à saturation de $163 \pm 16 \text{ emu.g}^{-1}$, soit une valeur identique à la valeur du Co massif (Figure II-7). Par ailleurs, le cycle d'hystérésis effectué à 4K après une descente sous champ magnétique FC, (*Field Cooling*) à 5T ne présente pas de décalage avec la mesure effectuée après une descente en température sans champ ZFC, (*Zero Field Cooling*). Cela confirme donc l'absence d'oxydation et le caractère métallique des nano-bâtonnets synthétisés (Figure II-7).

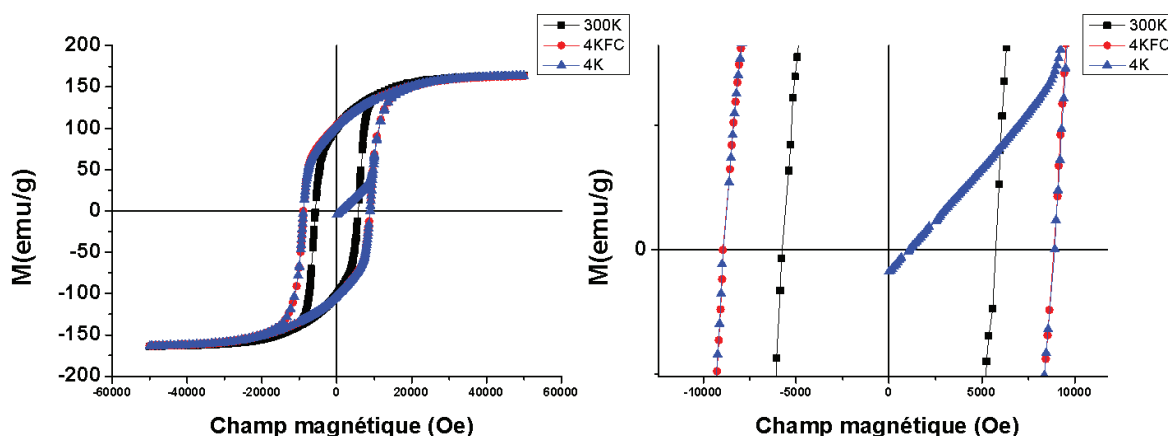


Figure II-7 : Cycle d'hystérésis des nano-bâtonnets de cobalt obtenu par mesure VSM à ± 5 Tesla (mesures à 300K, 4K ZFC et 4K FC) (normalisé par la masse totale de cobalt dans l'échantillon mesurée)

Ainsi, il est possible d'obtenir des nano-bâtonnets de cobalt métallique sans couche d'oxyde sur la surface, d'environ 50 nm de longueur pour 5 nm de largeur, avec une bonne dispersion en taille et une très faible quantité de ligands organiques résiduels à la surface des objets. Ces objets sont monocristallins et ont une structure cristallographique *hcp*.⁴²

Ce protocole permettant d'obtenir seulement 30 mg de nano-bâtonnets, il a été nécessaire d'adapter les conditions de synthèse pour en obtenir une plus grande quantité pour la catalyse.

Le *scale-up* de la synthèse de ces objets a été réalisé avec succès, jusqu'à obtenir en une seule

synthèse environ 150 mg de nano-bâtonnets après lavage, ce qui correspond à un rendement d'environ 65%. (Partie Expérimentale C2, Figure II-8)

Synthèse	Standard	2x Standard	4x Standard
Produit brut	a) 200 nm	b) 200 nm	c) 200 nm
Après lavage	d) 200 nm	e) 200 nm	f) 200 nm
Taille des nano-bâtonnets	Longueur = 53,5 nm ± 6 nm $m_{\text{nano-bâtonnets}} = 28 \text{ mg}$	Longueur = 52,1 nm ± 5 nm $m_{\text{nano-bâtonnets}} = 88,2 \text{ mg}$	Longueur = 53,1 nm ± 6 nm $m_{\text{nano-bâtonnets}} = 154,3 \text{ mg}$

Figure II-8 : *Scale-up* de la synthèse des nano-bâtonnets de cobalt Images MET a) ; b) ; c) des produits bruts de synthèse d) ; e) ; f) des nano-bâtonnets après lavage

II.2 Caractérisation des nanoparticules sphériques de cobalt

Les nanoparticules présentes dans le surnageant de la synthèse sont séparées des nano-bâtonnets lors des lavages, et contiennent donc une grande quantité de ligands. L'ICP donne une valeur de 3,92% ($\pm 0,2\%$) de cobalt massique. Les particules sphériques isolées présentent une taille très monodisperse centrée autour de 5 nm. (Figure II-9)

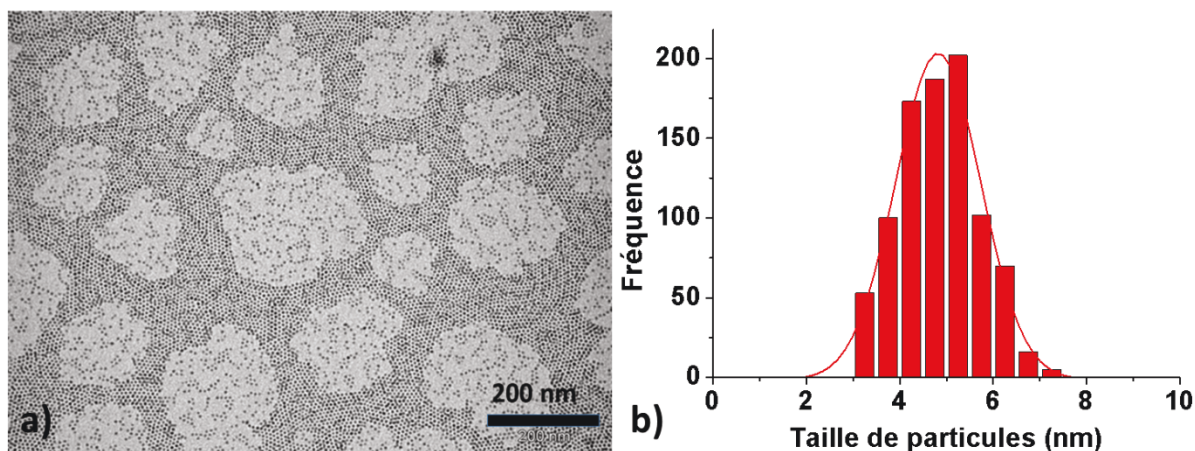


Figure II-9: a) Image MET des nanoparticules sphériques de cobalt ; et b) distribution en taille (diamètre des particules)

Les propriétés magnétiques des nanoparticules sphériques de cobalt diffèrent de celles des bâtonnets. En effet, en raison de leur petite taille de 5 nm, ces nanoparticules sont superparamagnétiques. On peut noter une faible aimantation à saturation, environ 3 emu/g de l'échantillon global (cobalt et ligands) ce qui confirme la quantité très faible de cobalt et le large excès de ligands. Par ailleurs, de même que les nano-bâtonnets de cobalt, ces particules sphériques ne présentent pas de trace d'oxydation. (Figure II-10)

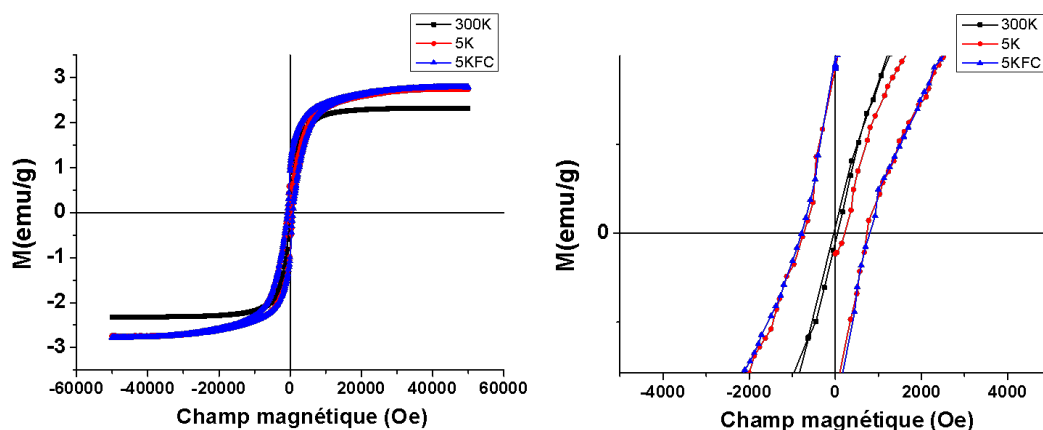


Figure II-10 : Cycle d'hystérèse des nanoparticules sphériques de cobalt obtenu par mesure VSM à ± 5 Tesla (mesures à 300K, 5K ZFC et 5K FC) (normalisé par la masse totale de l'échantillon mesurée)

Cette taille est très intéressante pour l'étude de l'impact de la taille des nano-objets en FTS, car leur taille est proche du maximum d'activité mesuré par le groupe de De Jong sur des particules de cobalt supportées sur des nano-fibres de carbone.⁴⁹

Cependant, ces objets contiennent un très large excès de ligands. La quantité estimée par la perte de masse en ATG est d'environ 98% de ligands, soit seulement 2% ($\pm 0,1\%$) massique de cobalt. Des lavages par centrifugation n'ont pas permis de séparer ces particules de l'excès de ligands. Cette quantité très élevée de ligands risque de poser problème lors de la catalyse, en bloquant l'accessibilité de la surface des particules.

II.3 Stabilité thermique des nano-objets

II.3.1 Nano-bâtonnets

Les nano-objets synthétisés doivent leur forme à une stabilisation par des ligands organiques adsorbés préférentiellement sur certaines faces : les acides et amines à longues chaînes carbonées, mais aussi des amides. Ces ligands organiques sont dégradés lors d'un traitement thermique, entre 280 et 300°C. La question se pose alors de la stabilité de ces nano-objets

durant ce traitement thermique. Une étude de leur stabilité thermique a été réalisée avec des suivis de perte de masse en ATG sous différentes atmosphères (air ou Ar/H₂) couplés à des analyses MET. Il apparaît que la morphologie des nano-bâtonnets bruts n'est pas conservée après traitement thermique même à une température de 250°C. (Figure II-11)

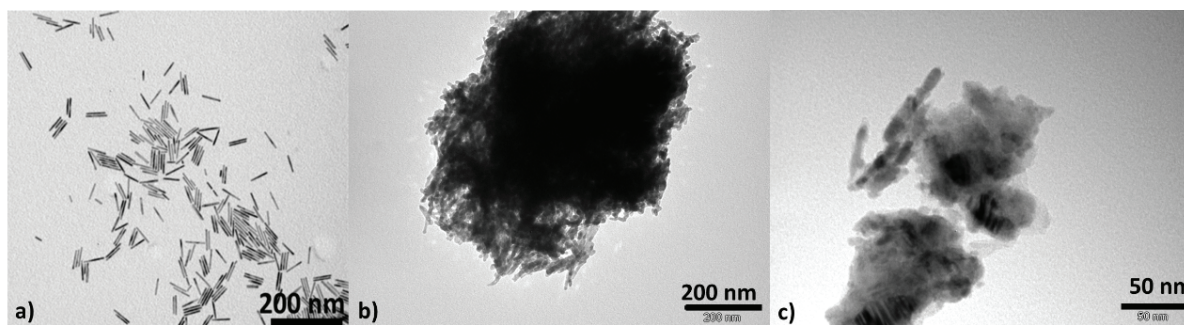


Figure II-11: Images MET a) des nano-bâtonnets de cobalt initiaux; b) après traitement thermique sous air à 250°C pendant 2h ; et c) après traitement thermique sous Ar/H₂ à 250°C pendant 2h

II.3.2 Nanoparticules sphériques

Dans le cas des NPs sphériques, le même type de comportement est observé après traitement thermique, la perte des ligands conduisant de la même manière à l'agrégation des particules. L'observation en microscopie électronique n'a pas été réalisée, le traitement thermique ayant conduit à l'obtention de blocs solides macroscopiques impossible à déposer sur une grille de MET.

Ainsi, on a pu observer que les nano-objets bruts non supportés ne conservent pas leur morphologie après un traitement thermique à 250°C sous air ou sous Ar/H₂.

III. Imprégnation des objets préformés dans un support mésoporeux

III.1 Caractérisation du support

Il est nécessaire de supporter les nano-objets de cobalt dans un support mésoporeux afin de leur conférer une stabilité thermique lors de la catalyse et de permettre ainsi la catalyse en réacteur *slurry*. Un support commercialisé par Sasol, le support Siralox5, (alumine Al₂O₃ 95%/ silice SiO₂ 5%), composé de grains d'environ 50 μm, a été choisi comme support pour notre étude, pour permettre des comparaisons avec les catalyseurs standards de l'IFP-EN en

s'affranchissant ainsi des effets d'interactions avec différents types de support. (Tableau II-1 et Figure II-12)

Tableau II-1 Caractérisation du support Siralox5 utilisé. (Données IFP-EN)

Siralox5	
Al₂O₃/SiO₂	95%/5%
Taille des particules (d50)	50 µm
Surface BET (Azote)	171 m ² .g ⁻¹
Volume poreux azote	0,52 mL.g ⁻¹
Surface BET (Mercure)	180 m ² .g ⁻¹
Volume mésoporeux	0,45 mL.g ⁻¹
Volume macroporeux	0,09 mL.g ⁻¹
Diamètre de pore moyen	9,2 nm

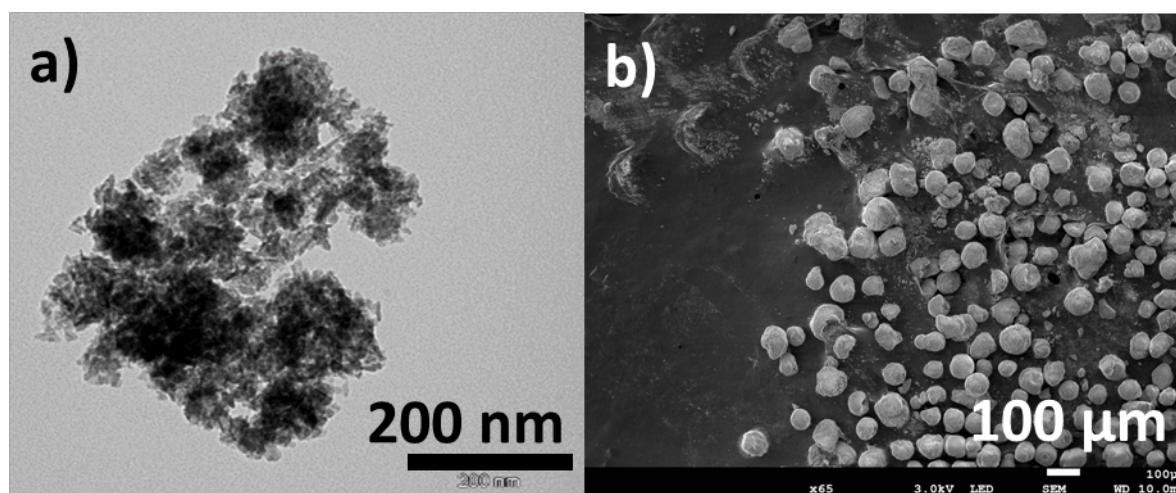


Figure II-12: a) Image MET du support silice alumine Siralox5 ; et b) image MEB du même support

III.2 Imprégnation des objets préformés

III.2.1 Imprégnation de nanoparticules sphériques

L'imprégnation des nano-objets a été réalisée en suivant un protocole classique d'imprégnation. Les NPs ont été re-dispersées dans du THF aux ultrasons puis une quantité de support Siralox5a été ajoutée pour atteindre un chargement en cobalt dans le support de 2% en masse et la solution a été agitée à température ambiante avant d'être séchée sous vide. La poudre obtenue a été récupérée en boîte à gants. (Partie Expérimentale C2.2) Les analyses MET sont présentées sur la Figure II-13.

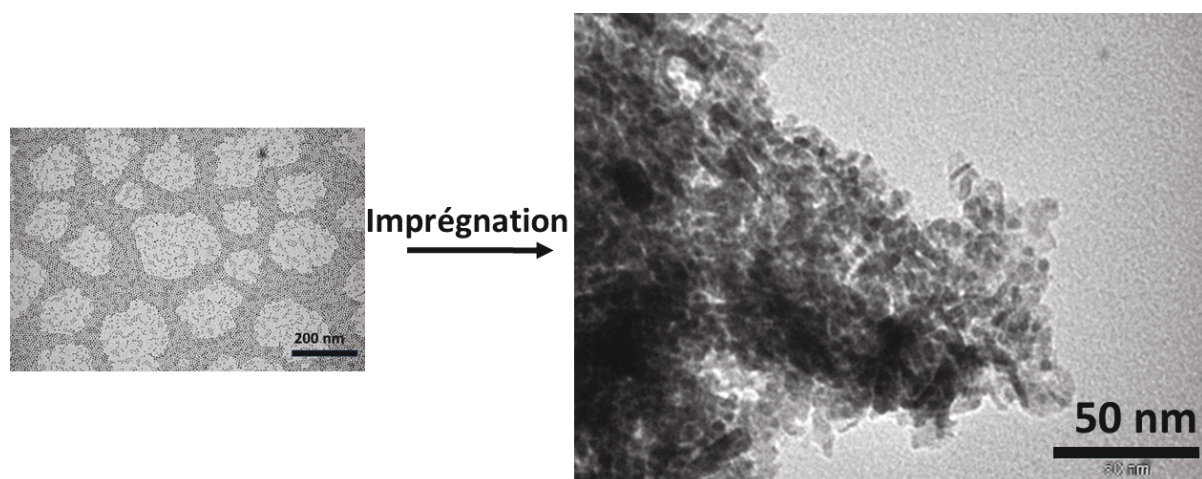


Figure II-13 : Images MET des NPs sphériques de cobalt (à gauche) et des NPs imprégnées dans le support (à droite)

Les NPs semblent être imprégnés dans les pores du support. Pour confirmer cette supposition, uniquement basée sur des clichés de MET et ne donnant pas d'information sur la présence des objets à l'intérieur ou non des grains du support, des coupes d'une épaisseur de 70 nm après fixation de la poudre dans une résine époxy ont été réalisées avec un ultramicrotome. Ces coupes ont ensuite été observés par MET afin de permettre leur observation. (Figure II-14)

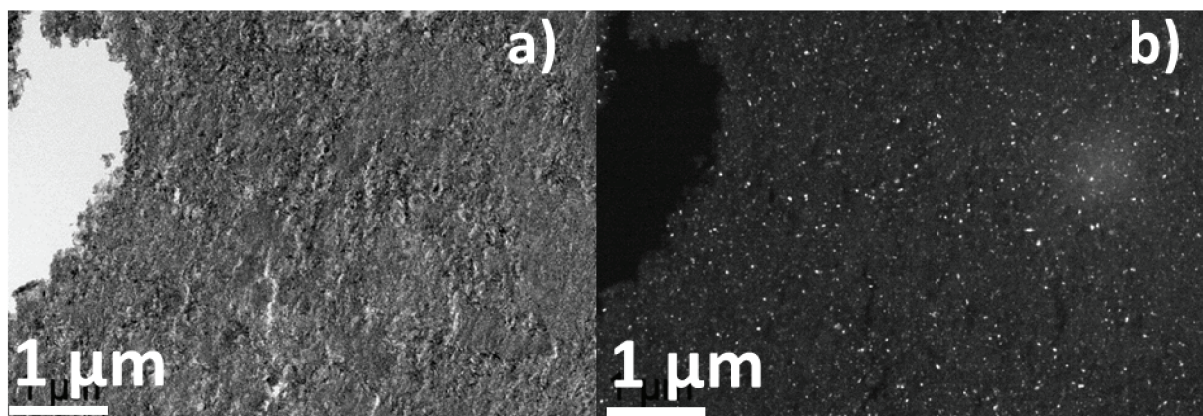


Figure II-14 : a) Image MET en champ clair d'une coupe de microtomie des particules de cobalt à l'intérieur du support ; et b) la même image MET en champ sombre.

Les images réalisées en MET champ sombre sur la coupe de microtomie permettent d'observer la distribution homogène du cobalt à l'intérieur de la porosité du support, les points clairs sur la Figure II-14 b correspondant au cobalt. Sur ce catalyseur, une perte de masse de 38%, observée en ATG, est attribuée aux ligands résiduels. Un tel excès de ligands pourrait poser problème pour l'utilisation de ce catalyseur, car cela devrait modifier sa

II-18

réactivité. Après traitement thermique sous air à 250°C pendant 2 heures de façon à éliminer les ligands, les NPs sphériques imprégnées dans le support sont toujours présentes et visibles sur les images MET. Leur taille est peu modifiée après ce traitement. (Figure II-15) Dans le cas des particules sphériques, l'imprégnation permet donc une stabilisation des nano-objets. Il faut noter que les objets anisotropes observés sur l'image MET correspondent à des feuillets d'alumine présents dans le support et non à une éventuelle coalescence des particules. Néanmoins après un tel traitement, il reste encore 31% de ligands.

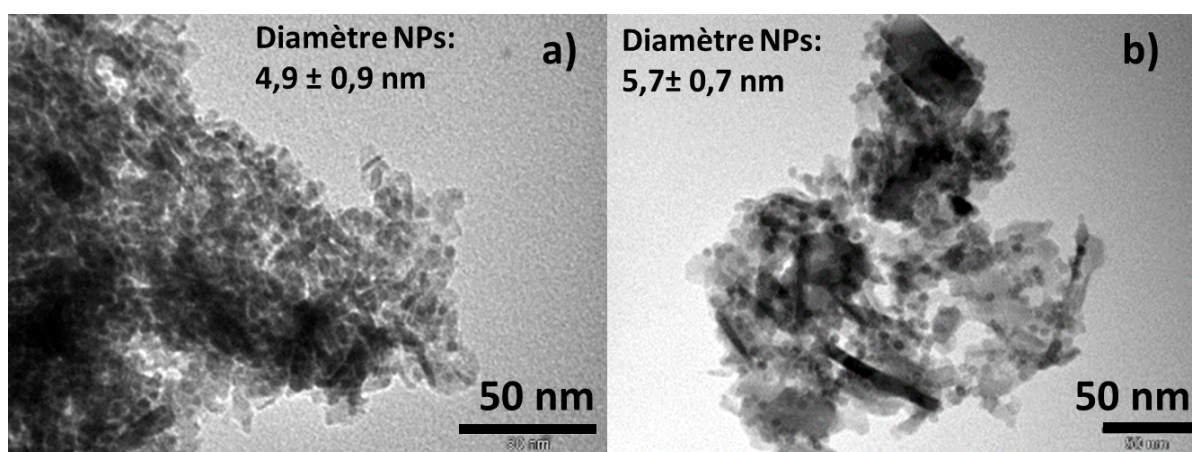


Figure II-15 : Images MET a) des nanoparticules sphériques imprégnées ; et b) des nanoparticules sphériques imprégnées après traitement thermique sous air à 250°C pendant 2 heures

Après un traitement thermique de 2 heures à 500°C sous air, les ligands sont éliminés. On peut alors observer que les NPs sphériques imprégnées dans le support de silice alumine ont été frittées. Ce phénomène est visible sur les images MET, la taille des particules atteignant entre 10 et 20 nm. (Figure II-16)

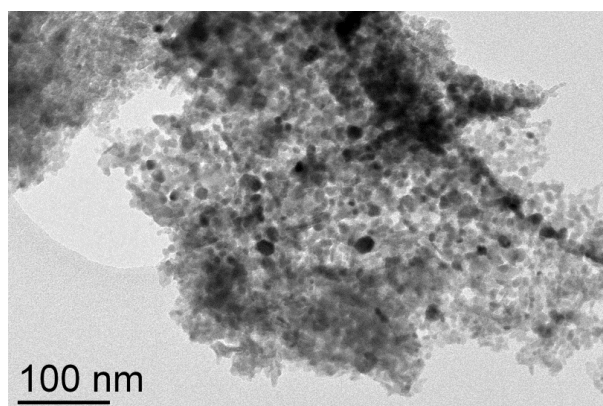


Figure II-16: Image MET des nanoparticules sphériques imprégnées après traitement thermique sous air à 500°C pendant 2 heures

En raison de l'excès de ligands dans l'échantillon et de l'augmentation de la taille des particules lors d'un tel traitement thermique, ce catalyseur n'a pas été testé en catalyse.

III.2.2 Imprégnation de nano-bâtonnets

L'imprégnation des nano-bâtonnets a été réalisée en suivant le même protocole d'imprégnation que pour les NPs de cobalt (chargement en cobalt visé : 10% en masse) (Partie Expérimentale C2.2). De même que pour les NPs sphériques, d'après les observations MET, les nano-bâtonnets semblent être imprégnés dans les pores du support. (Figure II-17)

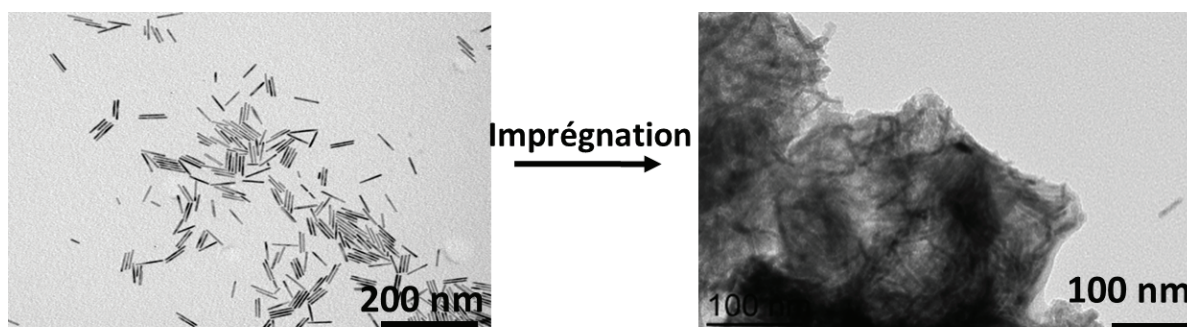


Figure II-17 : Images MET des nano-bâtonnets de cobalt (à gauche) et des nano-bâtonnets imprégnés dans le support (à droite)

Cependant, une découpe de l'échantillon obtenue par ultramicrotomie nous permet de d'observer la présence de cobalt (tâches noires) uniquement à la surface des pores et non pas à l'intérieur des pores du support. (Figure II-18)

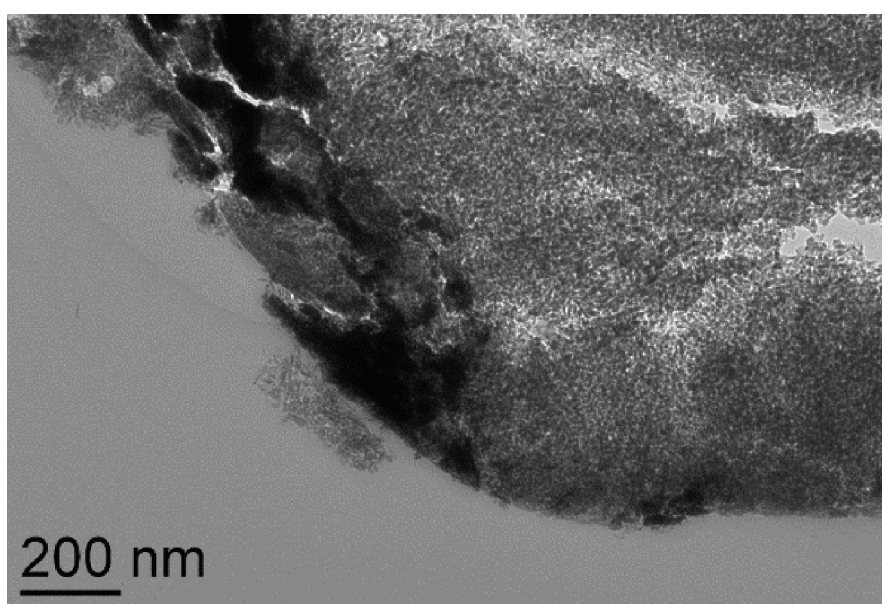


Figure II-18 : Image MET coupe de microtomie de nano-bâtonnets de cobalt imprégnés dans le support

Cette observation a été confirmée par les clichés de STEM/EDX (*Scanning Transmission Electron Microscope/Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). On voit sur le cliché de STEM/EDX présenté sur la Figure II-19 que la surface du grain est recouverte de bâtonnets de cobalt mais que l'intérieur du grain ne contient pas de cobalt. Les nano-bâtonnets de cobalt ne sont donc pas imprégnés dans la porosité du support mais restent à la surface des grains. La taille moyenne des pores du support Siralox5 a été estimée à environ 9 nm. Les nano-bâtonnets de cobalt ayant une longueur d'environ 50 nm pour un diamètre moyen de 5 nm, cela explique la difficulté d'obtenir une imprégnation homogène dans le support.

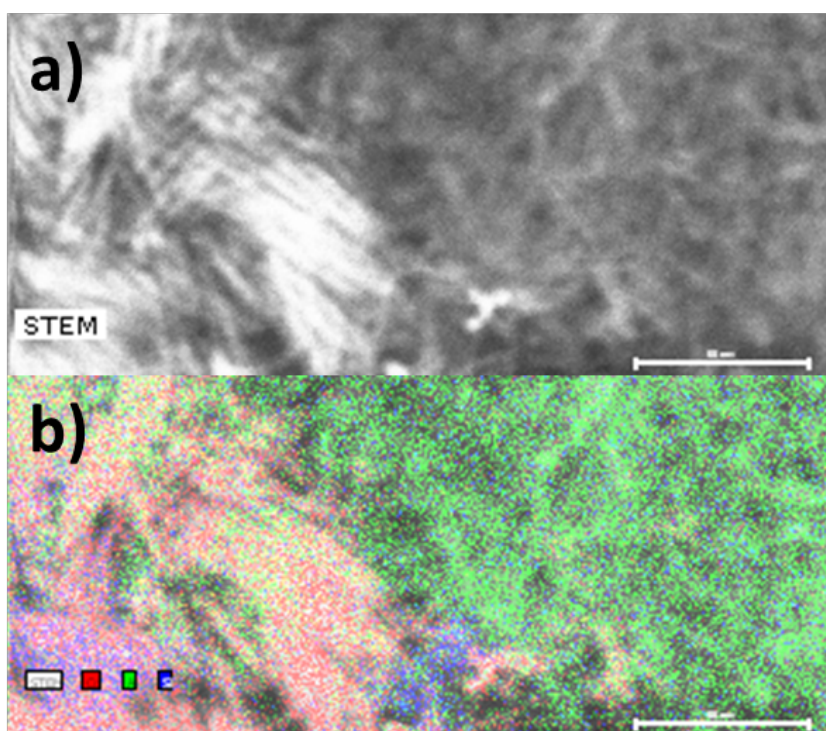


Figure II-19 : a) Image STEM d'une coupe de microtomie des nano-bâtonnets imprégnés dans le support et b) superposition de cette image STEM avec l'analyse de la composition chimique par EDX avec le cobalt en rouge, l'aluminium en vert et le silicium en bleu.

En conclusion, il n'a pas été possible d'imprégner les bâtonnets de cobalt dans ce support par une méthode simple d'imprégnation.

IV. Croissance de nano objets de cobalt in situ en présence du support Siralox5

Bien que les NPs sphériques aient pu être introduites dans la porosité du substrat, l'échec de l'imprégnation des objets les plus intéressants nous a conduits à envisager une approche de croissance *in situ* des nano-bâtonnets à l'intérieur des pores du support.

Après une étape d'agitation du précurseur organométallique en présence du support, qui devrait permettre la diffusion homogène du précurseur dans les pores, et donc sa décomposition à l'intérieur des pores et éventuellement la croissance des nano-objets dans le support, la solution a été placée sous une pression de dihydrogène pour réduire le précurseur. (Équation II-2). (Partie Expérimentale C2.3)



Équation II-2 : Conditions de la réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du support Siralox5

Le surnageant de la réaction est noir et contient des nano-objets de cobalt, issus d'une croissance homogène en solution. D'après les images MET des échantillons avant lavage, obtenus avec deux chargements en cobalt différents (30% et 10% en masse), la croissance des objets semble s'effectuer en solution et non à l'intérieur de la porosité du support. (

Figure II-20) De plus, après lavage, la poudre du support reste blanche et ne semble donc pas contenir de nano-objets de cobalt.

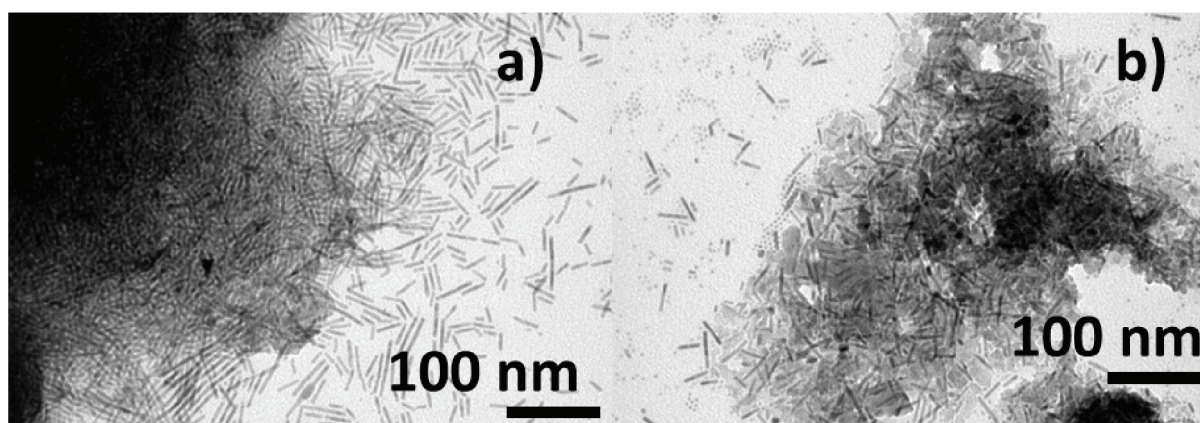


Figure II-20 : Images MET avant lavage du produit de la réaction de croissance de nano-bâtonnets de cobalt en présence du support a) Co 30% en masse et b) Co 10% en masse.

Il est connu qu'en ajustant le rapport Co/HDA/LA à 1/2/2, on obtient la croissance de nano-oursins de cobalt en solution.⁴² La même réaction en présence du support a été effectuée afin de contrôler la réactivité du précurseur et de limiter la nucléation homogène en solution. Néanmoins, là aussi, le support après lavage reste blanc comme le support sans nano-objets de cobalt. La

Figure II-21 montre que la formation des nano-objets se fait là encore en solution et hors du support.

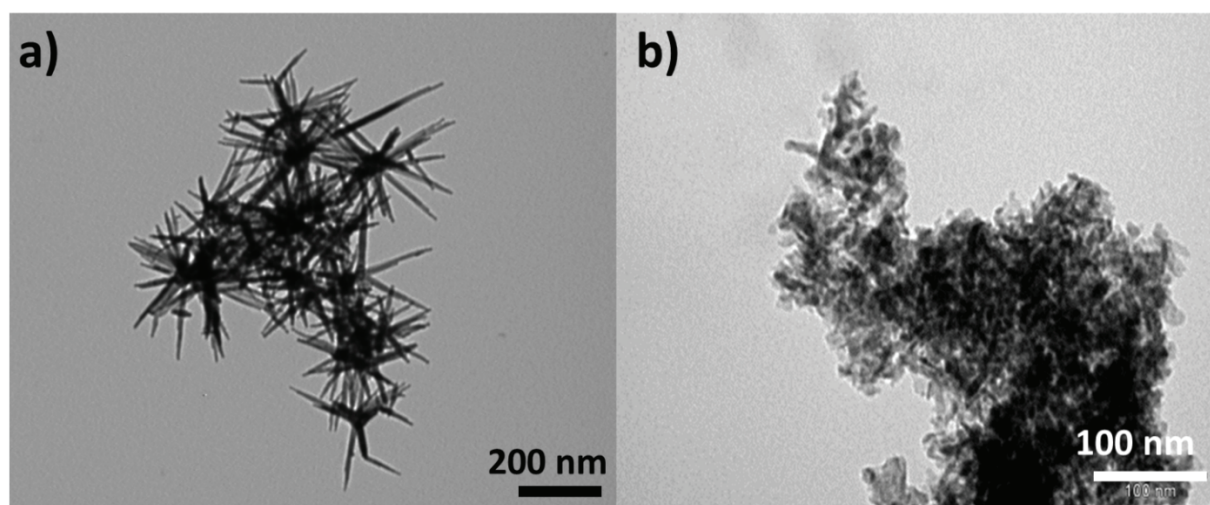


Figure II-21 : Images MET de la croissance de nano-objets de cobalt en présence du support (Co 10% en masse) avec un rapport Co/HDA/LA de 1/2/2 : a) surnageant ; et b) solide récupéré (support)

Si une croissance des nano-objets par nucléation homogène en solution est observée systématiquement, aucune croissance n'est observée à l'intérieur des pores du support de silice alumine. La croissance des nano-bâtonnets de cobalt directement à l'intérieur du support n'a donc pas été possible. La création d'une interface cobalt/support n'est pas facilement créée dans les conditions utilisées pour la synthèse de nano-objets anisotropes. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, la forme anisotrope des nano-bâtonnets ne facilite pas leur introduction dans la porosité du support par imprégnation.

V. Croissance de nano objets de cobalt in situ par une méthode *seeded growth* à partir de particules de cobalt pré-imprégnées

Pour parvenir à synthétiser des catalyseurs contenant des nano-objets de Co de morphologie allongée, une méthode de croissance des branches de cobalt à partir de germes déjà imprégnés

dans le support a été testée. Cette approche, inspirée de la stratégie *seeded growth* devrait permettre la diffusion d'une solution du/des précurseurs de cobalt dans les pores du support et donc un meilleur accès aux particules déjà présentes faisant office de germes, à partir desquels une surcroissance des nano-objets de cobalt pourrait être effectuée. Pour assurer une croissance anisotrope du cobalt à partir de NPs immobilisées sur le support, les conditions réactionnelles (composition de la solution contenant le cobalt pour la surcroissance, température...) doivent être similaires aux conditions appliquées en l'absence de germes pour obtenir des nano-objets anisotropes. Néanmoins, il est nécessaire d'adapter les conditions réactionnelles pour limiter la nucléation homogène en solution qui donnerait des nano-objets non-associés au support.

V.1 Synthèse et caractérisation des germes pré-imprégnés de cobalt (catalyseur conventionnel IFP-EN à base de cobalt)

Un catalyseur de cobalt a été préparé à l'IFP-EN en suivant une méthode conventionnelle d'imprégnation (Chapitre 1 : II.1.1).⁵⁰ Une solution de $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est imprégnée dans le support, puis une calcination sous air et une réduction sous H_2 sont nécessaires pour former le catalyseur de cobalt final. Ce catalyseur est en fait préparé en deux étapes d'imprégnation, et ces deux étapes sont nécessaires pour atteindre un chargement final après calcination de 15% en masse de cobalt sous la forme de Co_3O_4 après calcination. Une étape de réduction sous H_2 est ensuite nécessaire pour obtenir le catalyseur de Co métallique. (Figure II-22)

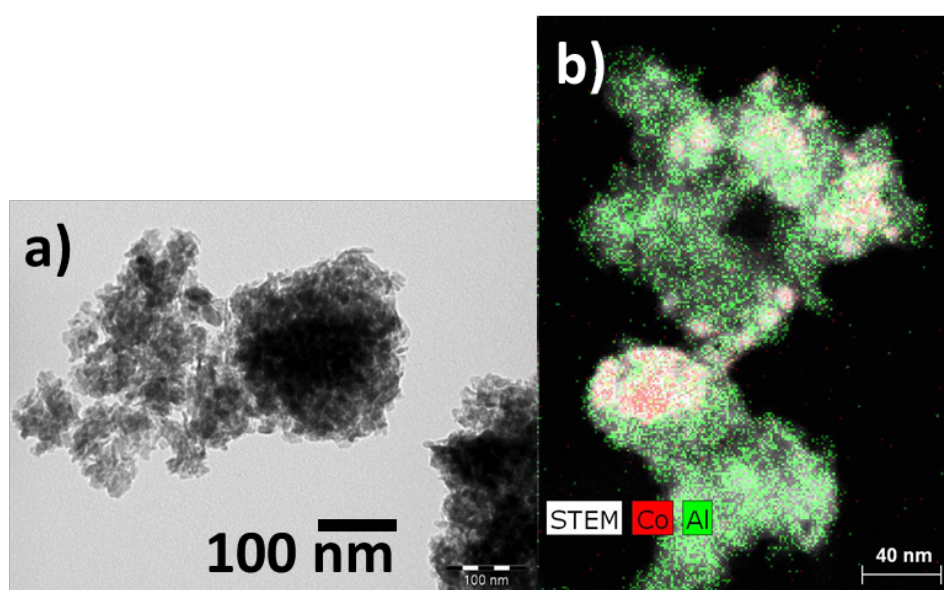


Figure II-22: a) Image MET du catalyseur IFP-EN (Co 15% en masse) ; et b) image STEM/EDX du même échantillon

Les particules de cobalt ainsi formées, présentent une grande dispersité en taille et cristallisent majoritairement dans la phase *fcc*. La taille moyenne des cristallites de cobalt a été estimée par DRX à 17,3 nm. Le taux de réduction des oxydes de cobalt en Co^0 est estimé par TPR (Temperature-Programmed Reduction) à 88% du cobalt total du catalyseur. Ce solide qui contient des particules de Co va ainsi servir de substrat pour la croissance secondaire de Co à partir d'une solution homogène. Les particules de Co seront les germes à partir desquels la croissance secondaire pourra s'effectuer.

V.2 Croissance des nano-objets de cobalt par la méthode *seeded growth*

La décomposition du précurseur de cobalt a été effectuée en présence du catalyseur de cobalt supporté, dispersé dans du toluène. (Équation II-3)



Équation II-3 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du cobalt supporté

En ce qui concerne la composition de la solution de Co ajouté pour la surcroissance, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps des conditions qui, en l'absence de germes conduisent à la formation de nano-bâtonnets de Co (Co/HDA/LA de 1/1,7/1,2). Néanmoins, la concentration en Co est diminuée de $[\text{Co}]=50\text{mM}$ pour la synthèse des nano-bâtonnets sans support, à $[\text{Co}]=15\text{mM}$, afin de favoriser la croissance hétérogène à partir des nanoparticules de Co présentes sur le support et de limiter la croissance homogène en solution.

Dans ce cas, après le mélange des ligands HDA et LA et l'ajout du précurseur de cobalt, la solution est homogénéisée. La poudre des germes pré-imprégnés en nanoparticules de Co (15% en masse) sur Siralox5 est ensuite ajoutée à cette solution. La solution est agitée pendant 10 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support, puis placée sous 3 bar de dihydrogène pendant 24h à 110°C. A la fin de la réaction, une solution noire avec un précipité noir sur le barreau aimanté sont obtenus. (Partie expérimentale C2.4)

La même méthode a été appliquée pour l'ajout de deux quantités différentes de cobalt : 30% ajouté au 15% de Co de départ soit un contenu théorique en cobalt du catalyseur de 45% en masse de Co, et 15% ajouté au 15% de Co de départ soit un contenu théorique en cobalt du catalyseur de 30%. La Figure II-23a montre l'image MET du produit brut de la réaction issu

de l'ajout de 30% de cobalt. La Figure II-23b montre l'image MET du produit brut de la réaction issu de l'ajout de 15% de cobalt. Nous pouvons observer la présence de particules de Co anisotropes sur le substrat, mais une quantité élevée de nano-objets en solution est également à noter.

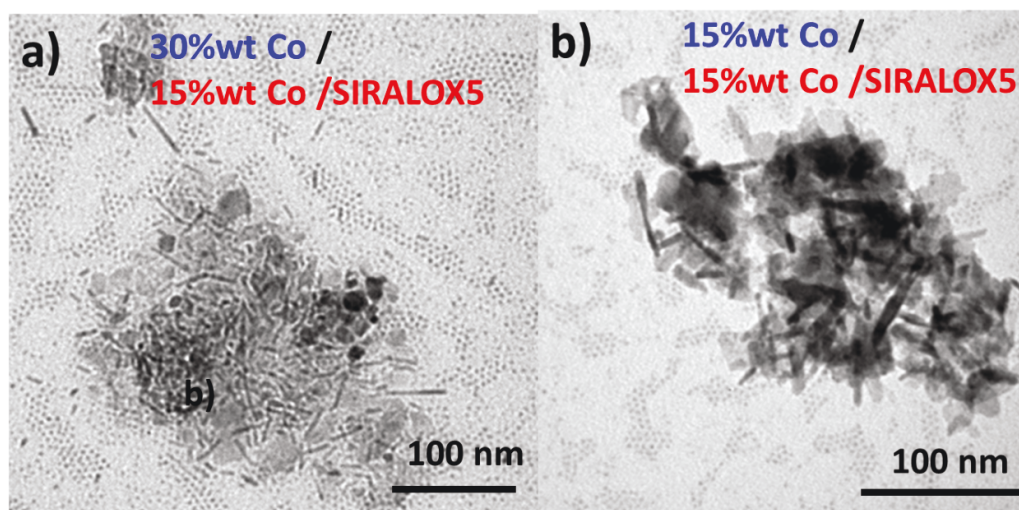


Figure II-23 : Images MET du produit de la réaction de croissance de nano-bâtonnets de cobalt en présence de nanoparticules de Co (15% en masse)/Siralex5 avant lavage : a) chargement en cobalt additionnel 30% en masse ; et b) chargement en cobalt additionnel 15% en masse.

Comme nous pouvons l'observer par MET, dans les deux cas nous avons obtenu une nucléation homogène en solution qui a conduit à une croissance de nano-objets de cobalt. Cependant, dans les conditions étudiées, il n'est pas possible de conclure quant à une croissance avérée de nano-bâtonnets à partir des germes de cobalt du catalyseur dans les conditions étudiées. Une explication à cette croissance en solution qui ne ressemble pas au résultat obtenu en absence de support (nano-bâtonnets), serait une interaction préférentielle entre le catalyseur parent IFP-EN et un (ou plusieurs) des constituants du mélange ligands/précurseur de Co. L'acide laurique, qui présente une grande affinité pour le Co pourrait s'adsorber sur le Co déjà existant ou encore sur le support Siralex 5, avant même que la réaction de la surcroissance ne commence. Si ce type d'adsorption préférentielle se produit, cela induira une modification du rapport Co/HDA/LA en solution. Les études précédentes menées dans le cadre de la thèse de Nikos Liakakos ont démontré que ce rapport est crucial pour l'obtention de nano-objets de forme contrôlée de type nano-bâtonnets.⁴² En particulier, il a été montré qu'un défaut d'acide laurique conduisait à des NPs de cobalt de forme isotrope plutôt qu'à des nano-bâtonnets. De ce fait, une étude de l'impact du rapport des ligands acide et amine de la solution mère a été effectuée.

V.3 Influence du rapport cobalt/ LA/HDA dans la solution mère

Le rapport Co/HDA/LA a ainsi été modifié de façon à augmenter la quantité d'acide par rapport au rapport habituel de Co/HDA/LA de 1/1,7/1,2. En se basant sur les résultats obtenus dans le cas de la croissance classique homogène en solution, un rapport Co/HDA/LA de 1/2/2 conduit à la formation d'objets de type oursins (Figure II-24) avec des branches de cobalt *hcp* et un cœur *fcc*, comme décrit par Liakakos *et al.*³⁸

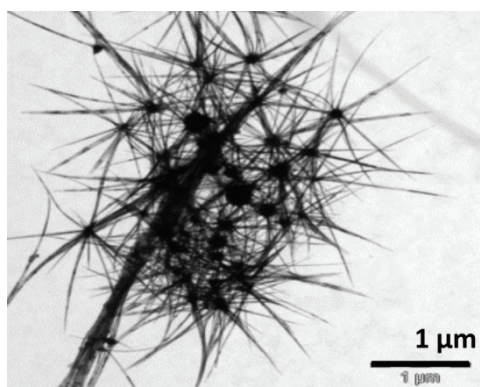


Figure II-24 Image MET de nano-objets de cobalt obtenus en solution pour un ratio Co/HDA/LA de 1/2/2

Pour une quantité de précurseur $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ donnée, un rapport LA/HDA élevé produira une quantité plus faible d'espèces riches en amine, qui se réduisent facilement (et donc participent principalement à la nucléation), et une quantité plus importante d'espèces riches en acide qui sont stables, et qui contribuent surtout à la croissance des nucléi. Ainsi, on limite la nucléation homogène en solution, et la plus grande partie du Co qui est associé à l'acide participe à la croissance à partir des nucléi déjà existants. Le rôle de nucléi peut aussi être joué par un support solide. Dans ce cas, la nucléation à partir d'espèces facilement réductible n'est pas nécessaire et on cherchera à stabiliser le cobalt de la solution pour favoriser seulement la croissance. Le rapport Co/HDA/LA de 1/2/2 est celui utilisé pour la croissance de nano-bâtonnets sur un substrat métallique de faible surface spécifique, (la surface du métal du substrat faisant office de germe pour la croissance). Le même phénomène peut être espéré dans le cas du catalyseur de Co imprégné sur le support Siralox5. Néanmoins, du fait de la grande surface spécifique du catalyseur et de sa capacité d'absorption, l'évolution du rapport HDA/LA peut varier considérablement par rapport à un substrat métallique massif. Nous avons donc décidé d'examiner l'effet du rapport Co/HDA/LA sur la morphologie des nano-objets finaux du catalyseur. Un blanc, réalisé en se plaçant dans les conditions de la

synthèse, le support Siralox5 en présence des ligands seuls (sans le précurseur de cobalt), suivi par les lavages du support, montre qu'une quantité d'environ 10% massique de ligands demeure dans le support. Une partie des ligands s'adsorbe donc bien sur le support Siralox5. Une série de rapports différents entre les ligands a alors été testé (Équation II-4) et les images MET des produits obtenus sont présentées sur la Figure II-25.



Équation II-4 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du cobalt supporté

Ainsi à partir d'un rapport Co/HDA/LA de 1/2/2 on observe clairement la croissance de branches de cobalt qui semblent partir des germes de cobalt présents dans le support. De plus, à partir de ce rapport, il n'y a plus de formation d'objets en solution par croissance homogène, les surnageants sont incolores et leur observation en MET ne montre pas de nano-objets. On note aussi qu'en augmentant la proportion de LA jusqu'à un rapport 1/2/3 les branches de cobalt sont plus longues.

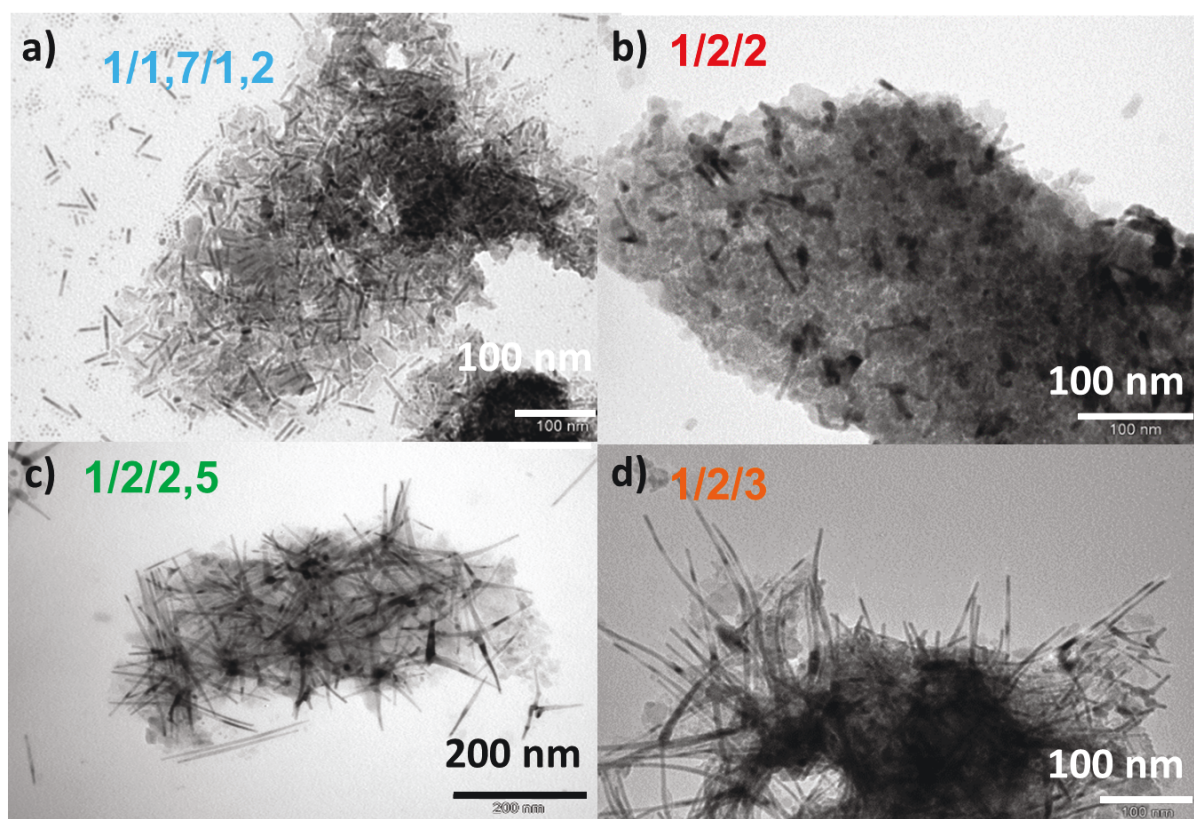


Figure II-25 : Images MET des échantillons résultant de la croissance de branches de cobalt par *seeded growth* avec différents rapports cobalt/HDA/LA. (Rapport indiqué sur chaque image MET).

Les échantillons ont été observés en STEM/EDX. Ces observations ont permis de confirmer une croissance des nano-branches de cobalt qui commence à partir des particules de cobalt ensemencées dans le support. (Figure II-26)

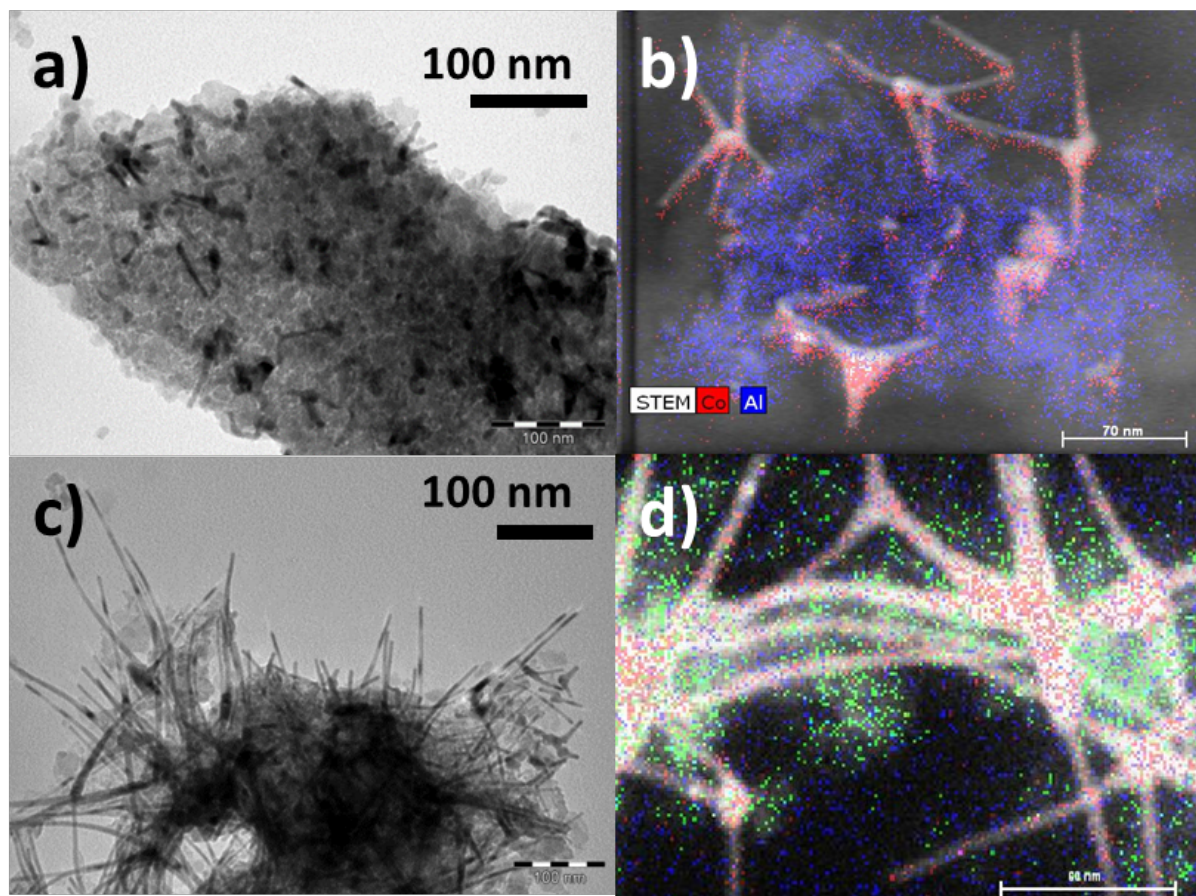


Figure II-26 : a) Image MET d'un échantillon résultant de la croissance de branches de cobalt avec un rapport Co/HDA/LA de 1/2/2, b) image STEM/EDX du même échantillon (le rouge correspond au cobalt et le bleu à l'aluminium en cartographie EDX), c) image MET d'un échantillon résultant de la croissance de branches de cobalt avec un rapport Co/HDA/LA de 1/2/3 ; et d) image STEM/EDX du même échantillon (le rouge correspond au cobalt et le vert à l'aluminium en en cartographie EDX)

La Figure II-27 compare les diffractogrammes du support Siralox5 avec celui des germes de cobalt pré-imprégnés 15%Co/Siralox5 et celui de l'échantillon issu de la croissance de branches de cobalt (Co/HDA/LA=1/2/3). On peut voir l'apparition des pics attribués au Co *hcp* ($55,5^\circ$ et $48,6^\circ$) après la croissance des branches de cobalt.

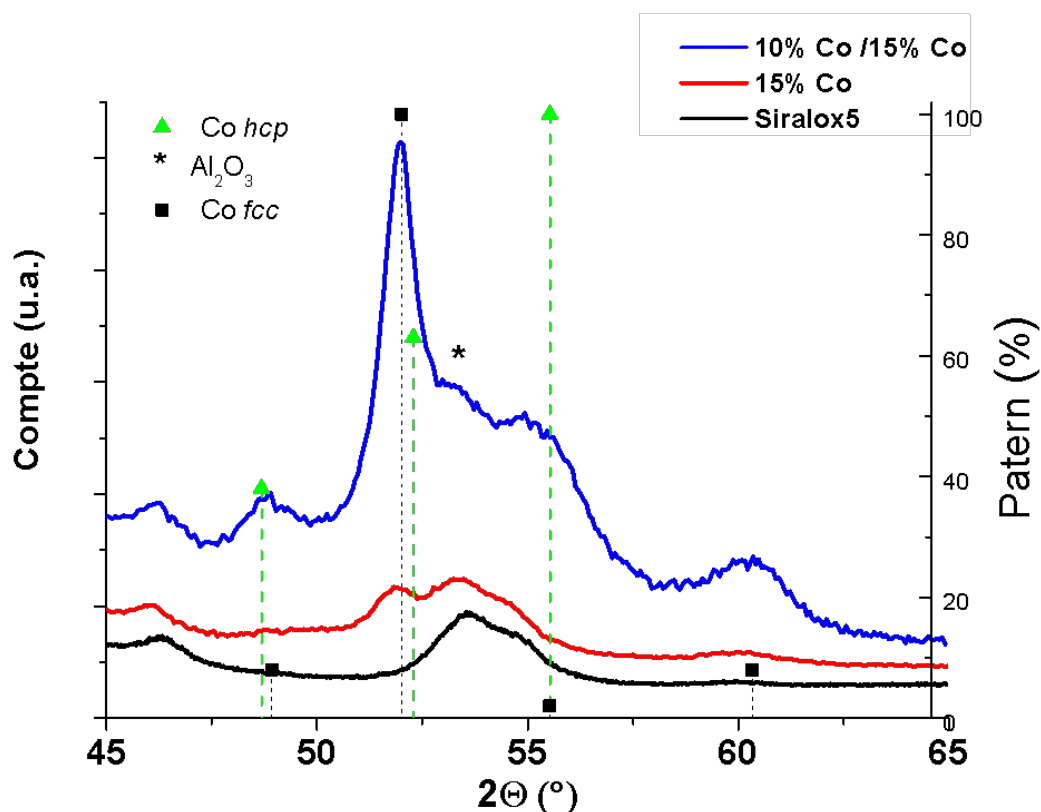


Figure II-27 : Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon des germes de cobalt Co pré-imprégnés (15%Co-Siralox5) (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (10%Co/15%Co-Siralox5) (en bleu) ($K\alpha$ Co)

Ainsi, l'ajustement du rapport entre le cobalt et les ligands a permis d'obtenir :

- une croissance hétérogène du cobalt uniquement à partir des particules de cobalt ensemencées dans le support (surnageant clair et sans nano-objets pour les rapports 1/2/2, 1/2/2,5 et 1/2/3)
- des branches de cobalt *hcp* (croissance anisotrope du cobalt) à l'intérieur de la porosité du support)

Cette étude a permis de déterminer les conditions optimales pour la croissance de nano-objets de cobalt issus d'une nucléation hétérogène, la croissance des branches de cobalt s'effectuant à partir des NPs de cobalt du catalyseur supporté de l'IFP-EN.

Le rapport Co/HDA/LA a donc été fixé à 1/2/3 pour la suite, car il favorise la croissance des branches de cobalt.

V.4 Série de germes de cobalt pré-imprégnés avec un chargement en cobalt variable

Afin de pouvoir étudier l'activité du cobalt *hcp* ajouté, une série de catalyseurs a été préparée à partir de germes pré-imprégnés de cobalt avec un chargement en cobalt variable.

Pour toute la série, un chargement total en cobalt de 15% en masse a systématiquement été visé en ajustant la quantité de cobalt ajouté pour la surcroissance, afin d'atteindre un pourcentage de masse de cobalt suffisant pour la catalyse Fischer Tropsch et de permettre une comparaison avec le catalyseur de référence de 15% en masse de l'IFP-EN (15%Co-Siralox5 : Référence IFP-EN).

En premier lieu une série de catalyseurs d'un chargement variable en cobalt a été préparée par l'IFP-EN, avec un chargement de 1%, 4% et 8% en masse *via* la méthode classique d'imprégnation à sec, suivi par des étapes de calcination et de réduction.

Le taux de réduction de ces différents catalyseurs varie en raison d'interactions avec le support plus ou moins importantes. La taille moyenne des cristallites a pu être déterminée par DRX sur le catalyseur non réduit, en se basant sur la raie principale du Co_3O_4 ($36,9^\circ$ (2θ)). La taille des particules de Co a pu ensuite être estimée en appliquant la formule : $d\text{Co} = 0,75 \times d\text{Co}_3\text{O}_4$ qui en donne une bonne estimation.⁵⁰ Le Tableau II-2 présente les caractéristiques des différents catalyseurs.

Tableau II-2 : Caractérisations des différents catalyseurs faisant office de germes pré-imprégnés

Echantillon	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille par DRX (nm)	Co (% massique) ^a	Composition
15%Co-Siralox5 (Référence IFP-EN)	128	0,35	14,7	15,3	88% Co ⁰ 12% CoO
1%CoO-Siralox5	173	0,51	non mesurable	1	100% CoO
4%Co-Siralox5	176	0,51	14,3	4,1	80% Co ⁰ / 20% CoO
8%Co-Siralox5	157	0,43	12,4	9,1	100% Co ⁰
8%Co(acac)-Siralox5	180	0,52	2,8	8,3	100% CoO
15%Co₃O₄-Siralox5	-	-	~ 20	15,3	100%Co ₃ O ₄
15%CoO-Siralox5	-	-	~ 20	15,3	CoO (Co ₃ O ₄ résiduel)

^a Déterminé par ICP

Un catalyseur supplémentaire à 8% en masse de cobalt a été préparé *via* une autre méthode de synthèse permettant d'obtenir des NPs de cobalt de tailles plus petites (autour de 3 nm contre environ 15 nm pour les catalyseurs préparées par imprégnation) et mieux dispersées (Tableau II-2 entrée 5).

V.5 Croissance des nano-objets de cobalt sur les différents échantillons

La quantité de cobalt à ajouter est calculée par rapport à la quantité de cobalt déjà présente sur le catalyseur parent IFP-EN de façon à obtenir un catalyseur final avec une quantité de cobalt de 15% massique. Puisque le surnageant est incolore après la réaction de synthèse (et ne contient pas de nano-objets de cobalt), nous avons considéré que tout le cobalt ajouté en solution allait être consommé lors de la surcroissance. La variation de la quantité de cobalt ajouté pour la surcroissance est obtenue en faisant varier la concentration en cobalt de la solution.

V.5.1 Croissance sur CoO 1%-Siralex5

Suivant le même protocole de synthèse que celui précédemment utilisé (Équation II-4), la croissance de 14% de cobalt supplémentaire sous forme de branches de cobalt a été réalisée sur un échantillon de 1% de CoO supporté dans le support Siralex5. (Entrée 2 Tableau II-2 et Figure II-28) Il faut noter que dans ce cas, la croissance s'effectue non pas sur des nanoparticules de Co métallique mais sur des NPs d'oxyde CoO.



Équation II-5 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du cobalt supporté 1%CoO-Siralex5

Cet échantillon a été caractérisé par l'observation en MET de coupes par microtome de l'échantillon, permettant de confirmer la bonne dispersion des oursins à l'intérieur du support. (Figure II-29) Des observations MEB des objets obtenus ont permis de conclure quant à la conservation de la morphologie des grains du support Siralex5 pendant la croissance des branches de cobalt. On peut en particulier noter qu'il n'y a pas d'effet d'éclatement des grains. (Figure II-30). La Figure II-31 compare les diffractogrammes des échantillons avant et après la croissance des branches de cobalt.

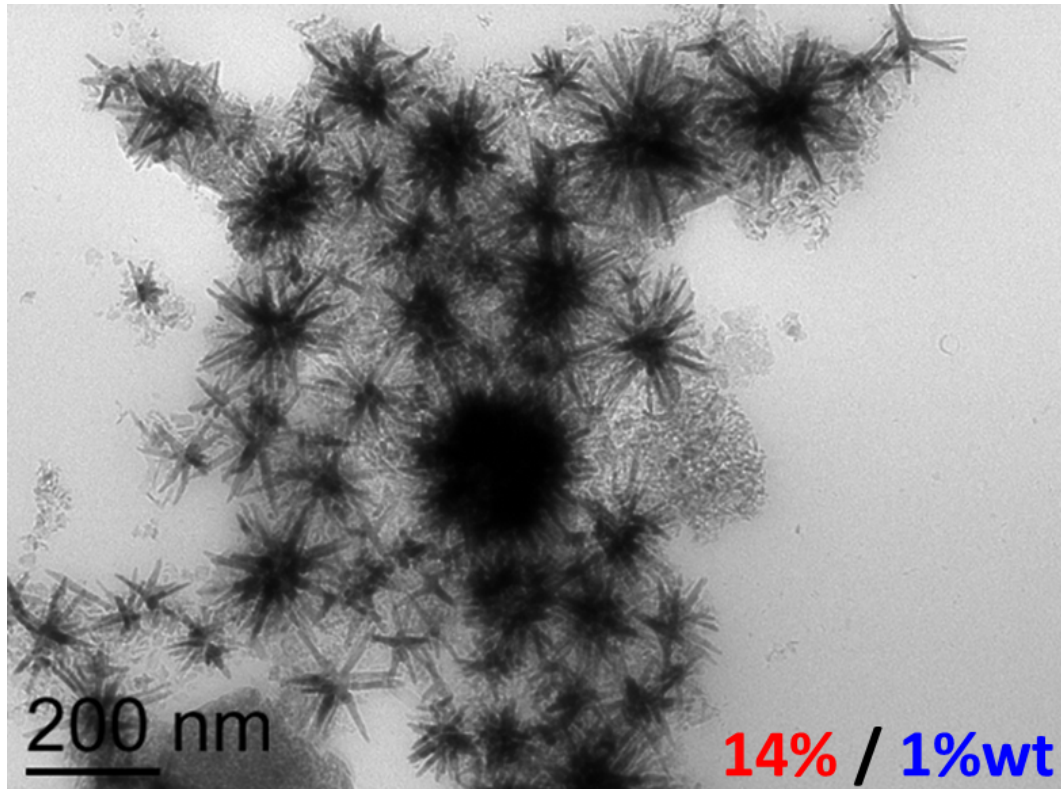


Figure II-28: Image MET de la croissance de branches de cobalt 14%Co sur l'échantillon 1%CoO-Siralox5

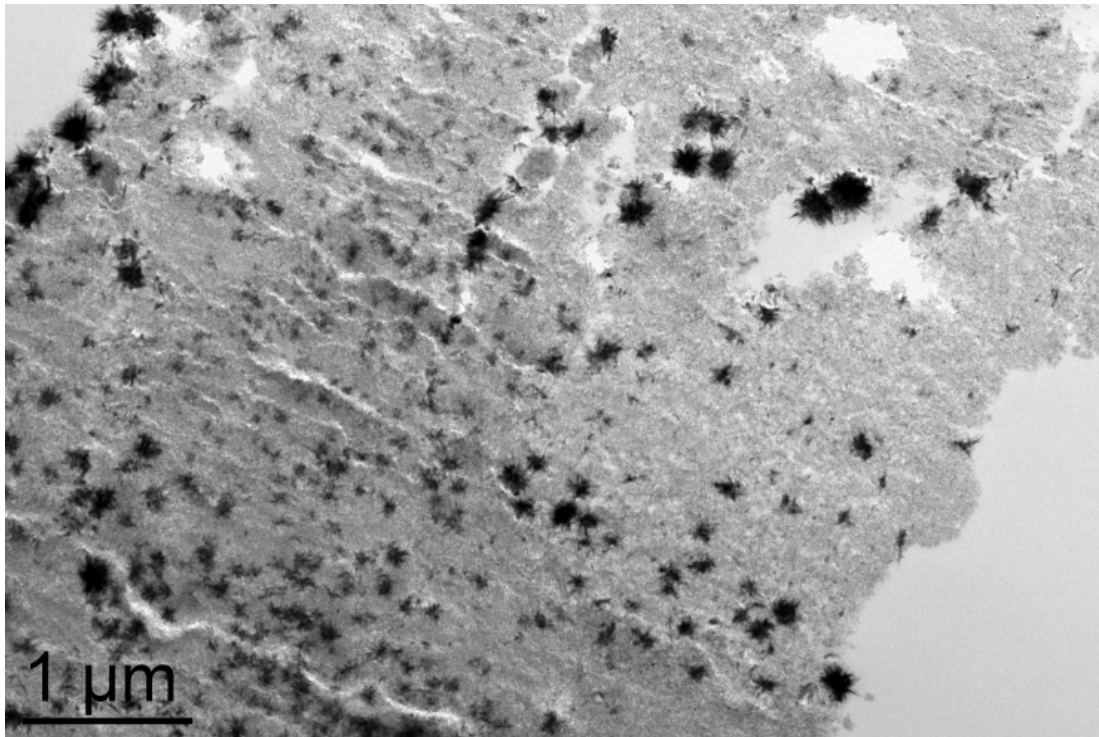


Figure II-29: Image MET d'une coupe microtome de l'échantillon résultant de la croissance de 14% de cobalt sur l'échantillon 1%CoO-Siralox5

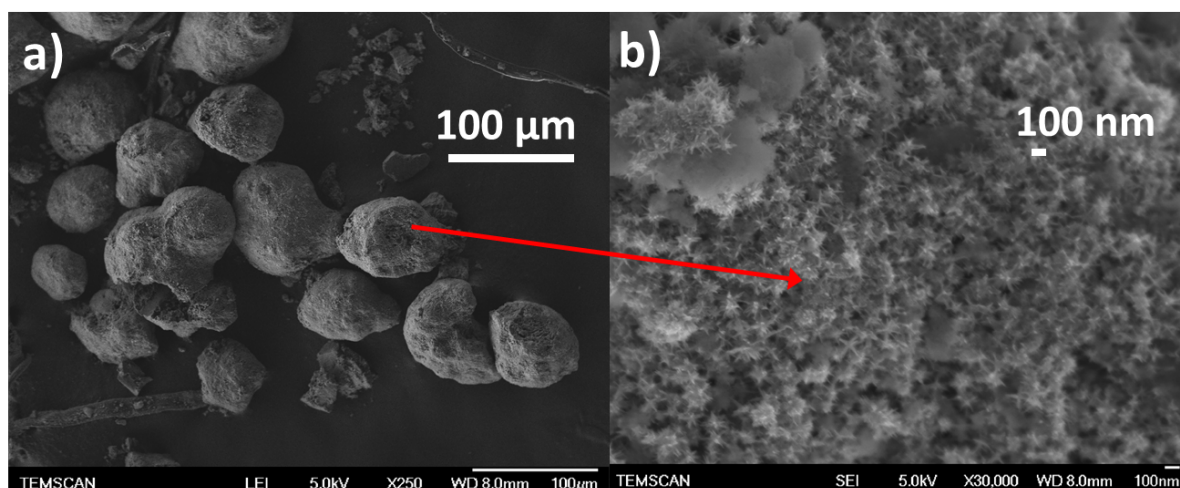


Figure II-30: Image MEB de l'échantillon 14%Co/1%CoO-Siralox5 : a) grandissement x250, et b) grandissement x30 000

On peut noter que le diffractogramme de l'échantillon de 1%CoO est très proche de celui du support Siralox5 en raison de la petite taille des particules. Le diffractogramme de l'échantillon 14%/1%CoO permet de mettre en évidence, l'apparition de pics attribués au cobalt *hcp*.

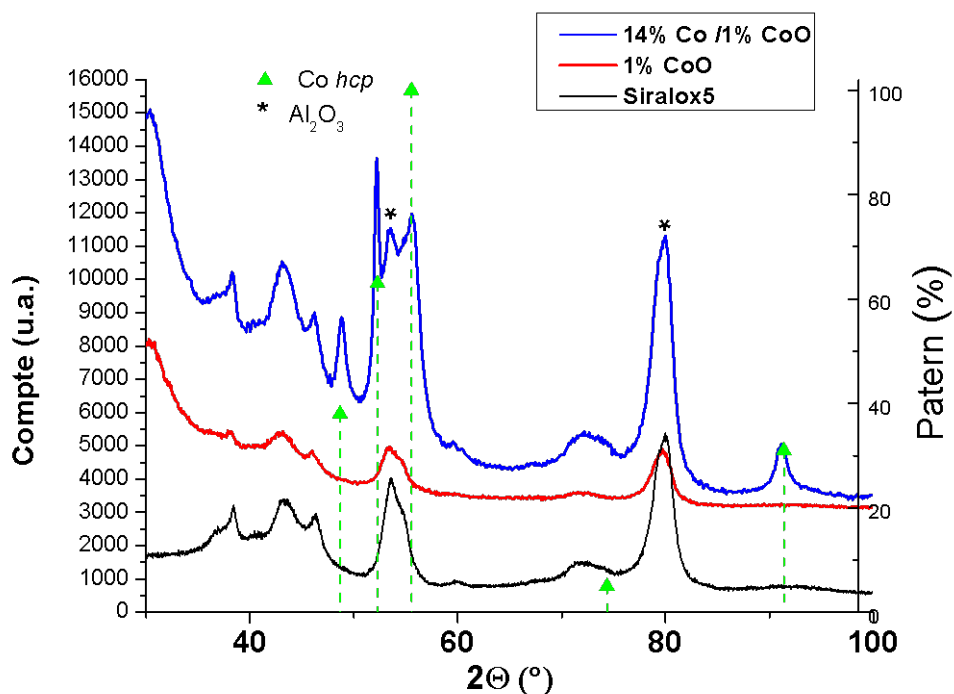


Figure II-31 : Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon 1%CoO-Siralox5 (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (14%Co/1%CoO-Siralox5) (en bleu) ($K\alpha$ Co)

L'ATG réalisée sur cet échantillon montre une perte de masse de 8% environ vers 280°C qui correspond à la perte des ligands résiduels dans l'échantillon. La quantité de cobalt finale a été déterminée par ICP à 13,3% de Co.

Afin de permettre les tests catalytiques en réacteur *slurry*, la réalisation d'un *scale-up* de la synthèse a été nécessaire. En effet, pour permettre un bon fonctionnement du réacteur *slurry* une quantité de catalyseur de plusieurs grammes est nécessaire.

V.5.2 Croissance sur Co 4%-Siralox5

Suivant le même protocole de synthèse, la croissance de 11% de cobalt supplémentaire sous forme de branches a été réalisée sur un échantillon de 4% de Co supporté dans le support Siralox5. (Entrée 3 Tableau II-2 et Figure II-32)



Équation II-6 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du cobalt supporté 4%Co-Siralox5

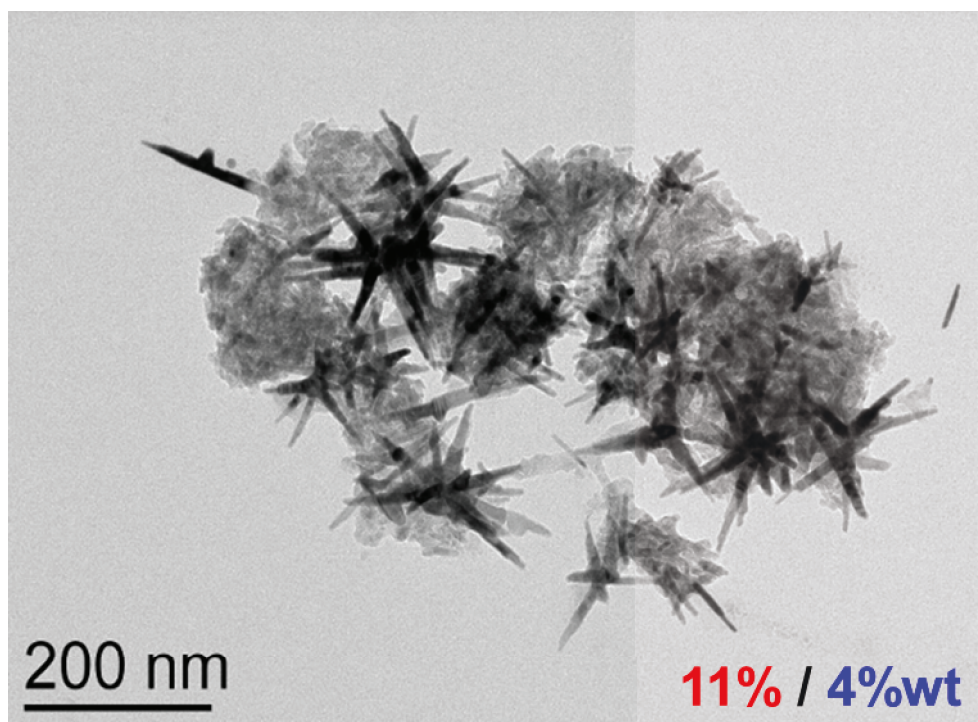


Figure II-32: Image MET de l'échantillon de la surcroissance de 11% Co sur l'échantillon 4%Co-Siralox5

L'ATG réalisée sur cet échantillon montre une perte de masse de 8,6 % environ vers 280°C qui correspond à la perte des ligands résiduels dans l'échantillon. La Figure II-33 compare les II-35

diffractogrammes de l'échantillon avant et après la croissance des branches de cobalt. Comme pour l'échantillon précédent, le diffractogramme de l'échantillon 11%/4%Co permet de mettre en évidence, après la croissance des branches de cobalt, l'apparition de pics attribués au cobalt *hcp*.

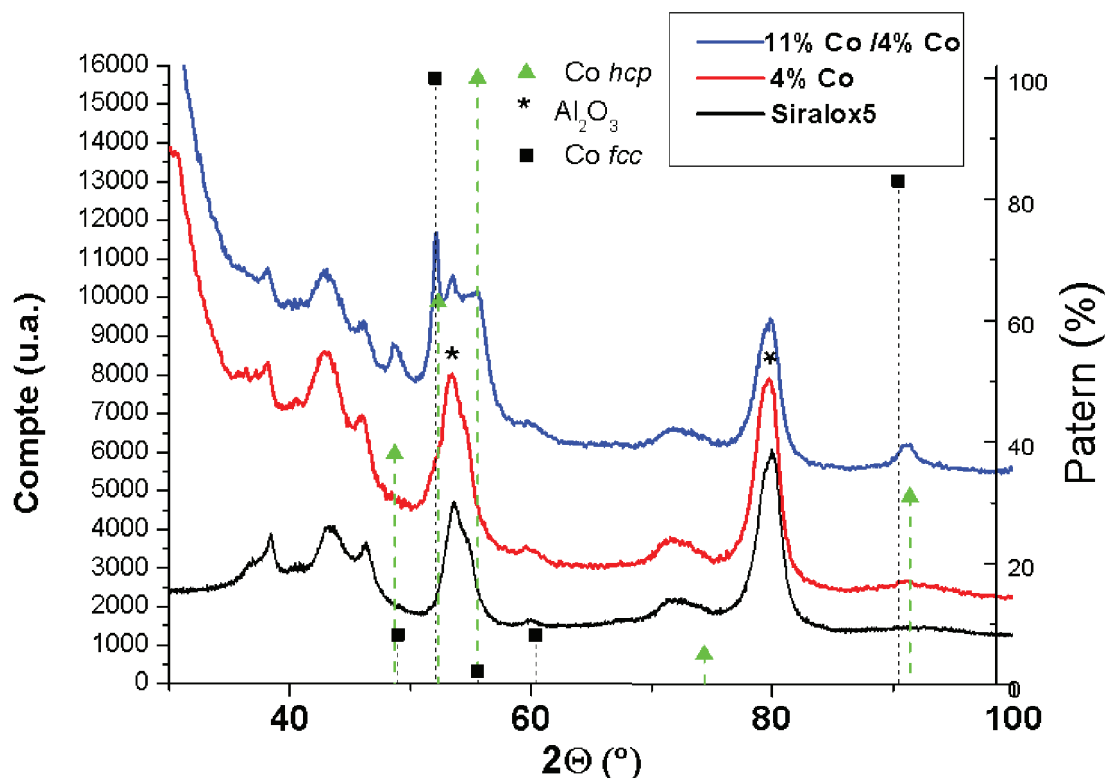


Figure II-33 : Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon des germes de cobalt Co pré-impregnés (4%Co-Siralox5) (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (11%Co/4%Co-Siralox5) (en bleu) ($K\alpha$ Co)

V.5.3 Croissance sur Co 8%/Siralox5

Suivant le même protocole de synthèse, la croissance de 7% de branches de cobalt a été réalisée sur un échantillon à 8% de Co supporté dans le support Siralox5. (Entrée 4 Tableau II-2). L'échantillon a été observé en microscopie. (Figure II-34) L'image de la coupe d'ultramicrotomie permet de confirmer la bonne dispersion du cobalt dans le support. (Figure II-35).



Équation II-7 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du cobalt supporté 8%Co-Siralox5

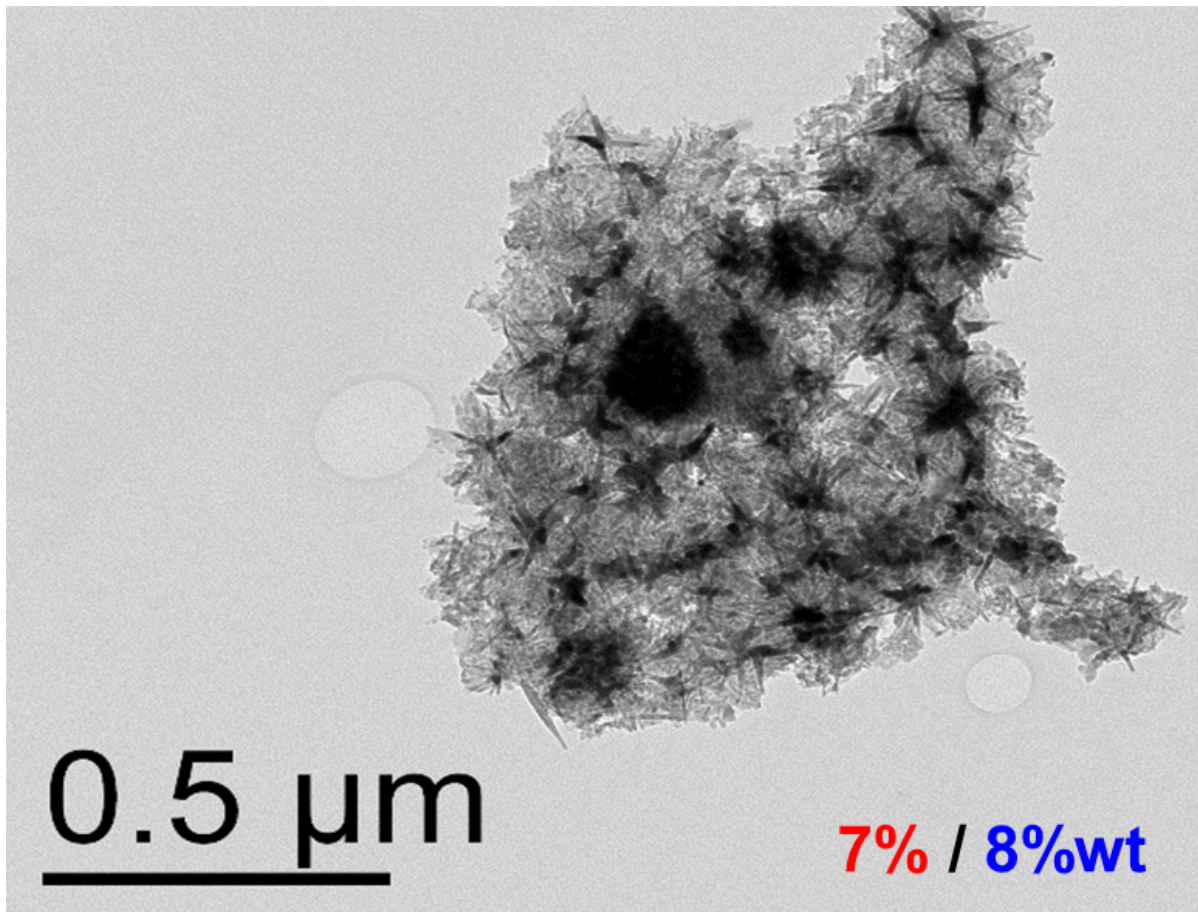


Figure II-34: Image MET de l'échantillon de la croissance de 7% Co sur l'échantillon 8%Co-Siralox5

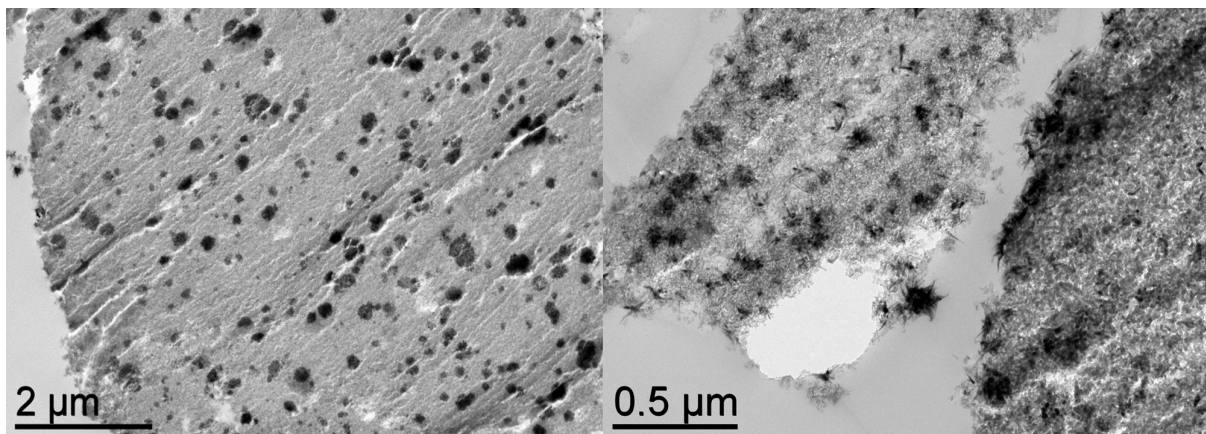


Figure II-35 : Images MET d'une coupe microtome de l'échantillon de la croissance de 7% Co de branches de cobalt sur l'échantillon 8%Co-Siralox5

Le diffractogramme de l'échantillon après la croissance des branches de cobalt permet de mettre en évidence l'apparition de nouveaux pics attribués à la croissance de cobalt *hcp*.

(Figure II-36) On peut noter que le cobalt des germes déjà présents dans l'échantillon est majoritairement *fcc*.

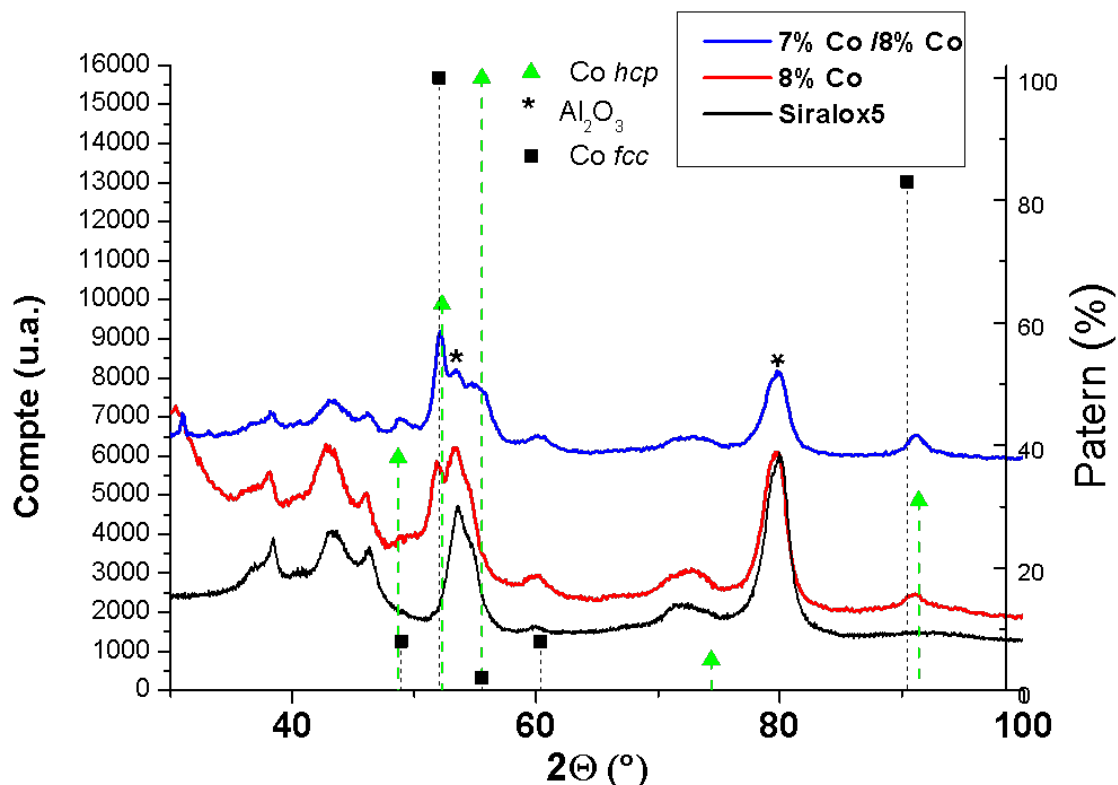


Figure II-36: Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon des germes de cobalt Co pré-imprégnés (8%Co) (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (7%Co/8%Co) (en bleu) ($K\alpha$ Co)

L'ATG montre une perte de masse de 9% environ vers 280°C qui correspond à la perte des ligands résiduels dans l'échantillon. La quantité de cobalt finale a été déterminée par ICP à 13,0% massique de Co.

Des observations MEB des objets obtenus permettent de mettre en évidence la conservation de la morphologie des grains du support Siralox5. (Figure II-37)

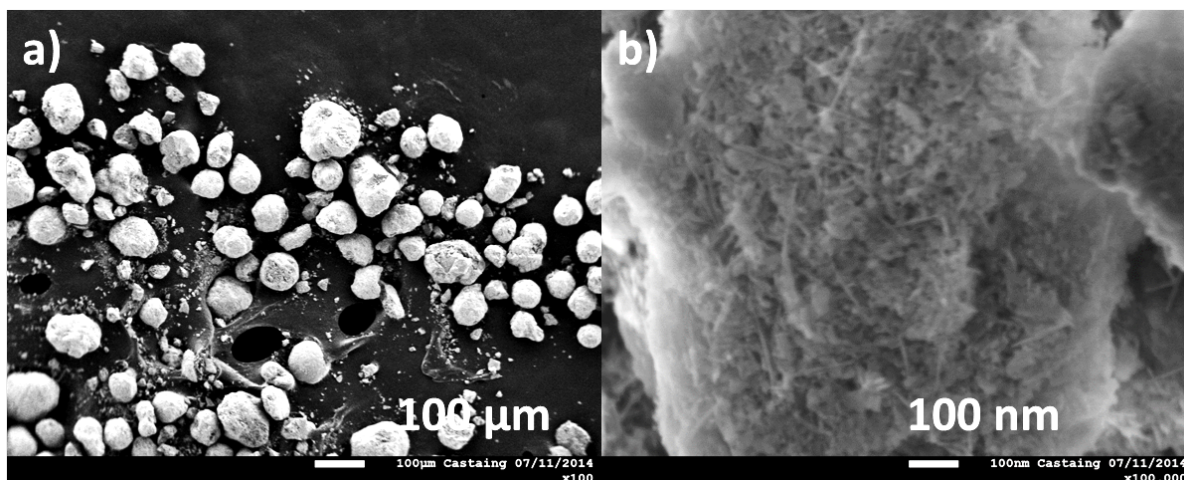


Figure II-37 : Image MEB de l'échantillon 7%Co/8%Co-Siralox5

V.5.4 Croissance sur Co 8%/Siralox5 avec particules de cobalt sphériques mieux dispersées

Afin d'étudier l'influence de la taille des NPs du catalyseur IFP-EN sur la structure du catalyseur final, des particules de cobalt de départ pré-imprégnées ont été obtenues par une imprégnation en excès d'une solution d'acétylacétonate de cobalt dans l'acide acétique, suivi par une étape de séchage et d'une étape de calcination à 400°C pendant 4h. Ceci conduit à l'obtention de petites particules de CoO d'environ 5 nm bien dispersées dans le support.

Ainsi, ces particules de CoO mieux dispersées offrent un plus grand nombre de germes pour mieux « répartir » les branches de cobalt, permettant ainsi de maximiser la surface de cobalt exposée pour la catalyse. (Entrée 5 Tableau II-2). La synthèse a été réalisée suivant le même protocole que précédemment : ajout de 7% de cobalt aux 8% de NPs de CoO déjà présentes. On peut ainsi observer sur l'image MET que la croissance des branches de cobalt a eu lieu et que ces branches, partant de points d'ancrage plus petits et mieux dispersés sont plus fines que les branches de l'échantillon obtenu par croissance de 7% de cobalt sur le catalyseur de 8% Co-Siralox5. (Figure II-38 et Figure II-39)

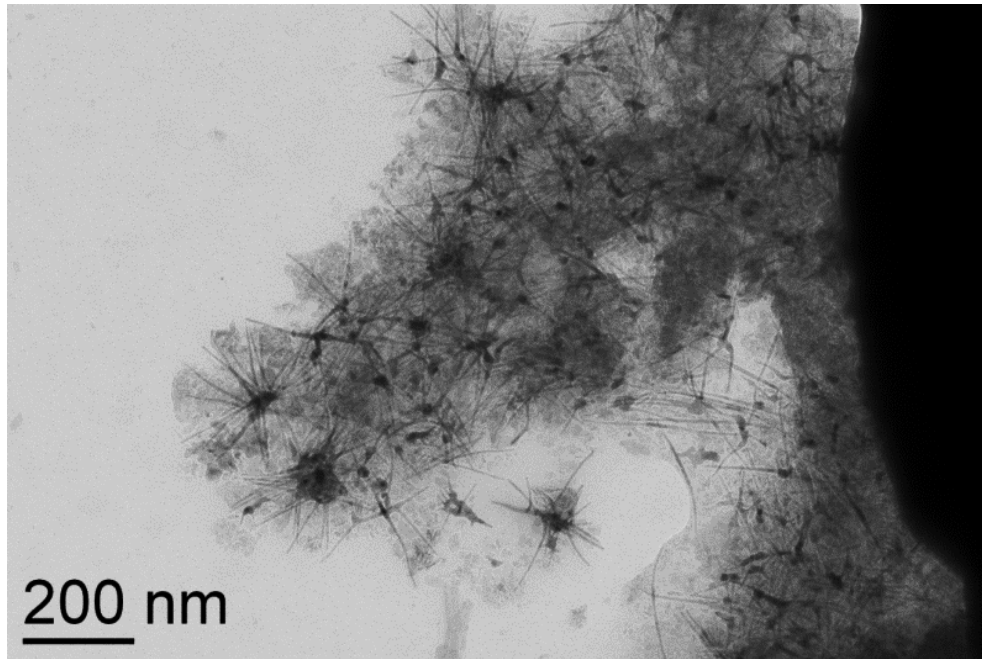


Figure II-38 Image MET de l'échantillon résultant de la croissance de 7% de branches de cobalt sur l'échantillon 8%Co(ex acac)-Siralox5

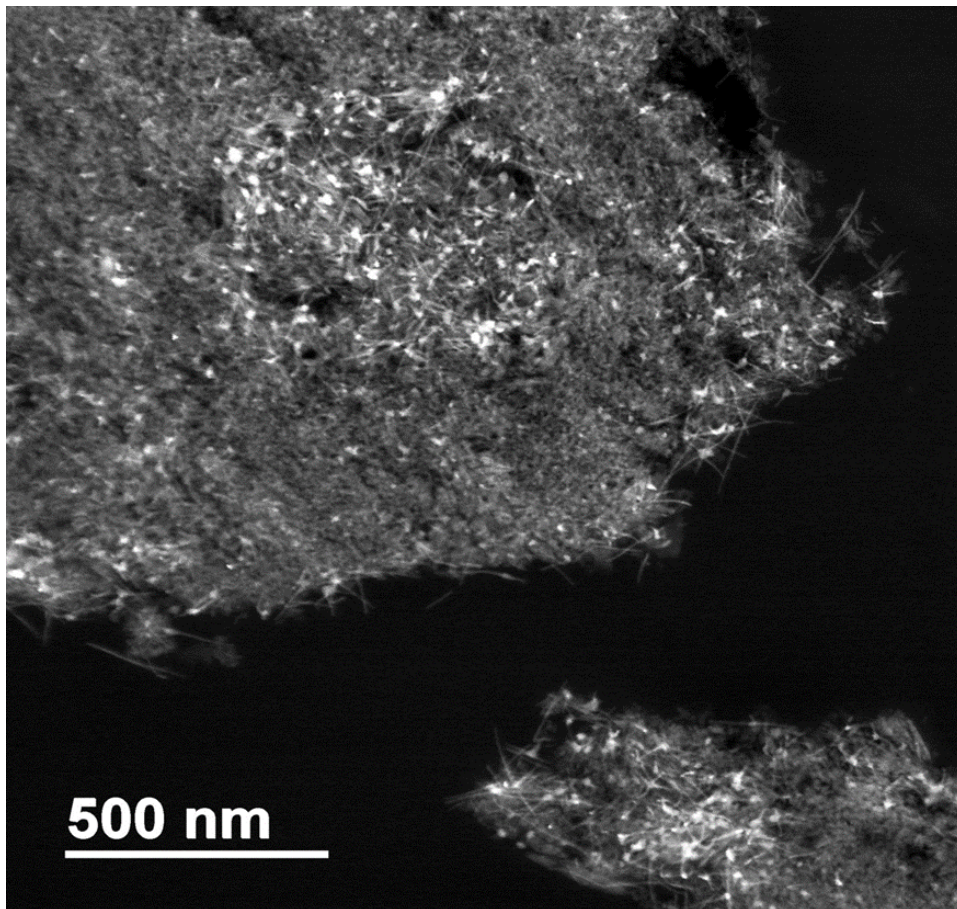


Figure II-39 : Image MET champ sombre d'une coupe microtome de l'échantillon résultant de la croissance de 7% de branches de cobalt sur l'échantillon 8%Co (ex acac)-Siralox5

Des observations MEB des objets obtenus permettent d'observer une légère fragmentation des grains du support Siralox5, leur taille restant supérieure à 10 μm . (Figure II-40)

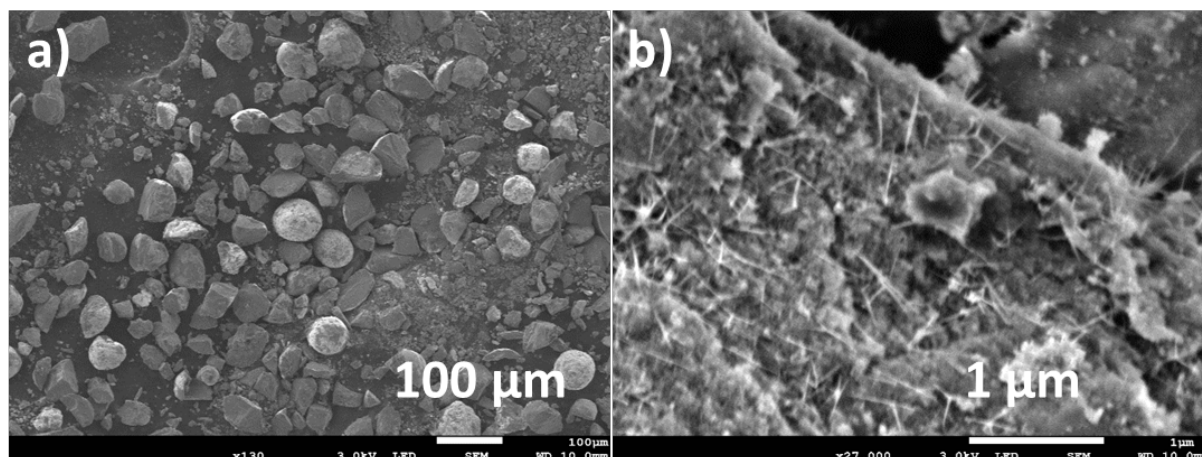


Figure II-40 : Images MEB l'échantillon résultant de la croissance de 7% de branches de cobalt sur l'échantillon 8%Co (ex acac)-Siralox5

La croissance des branches de cobalt a pu être, une nouvelle fois, confirmée par l'apparition des pics du cobalt *hcp* sur le diffractogramme de l'échantillon 7%/8/Co. (Figure II-41)

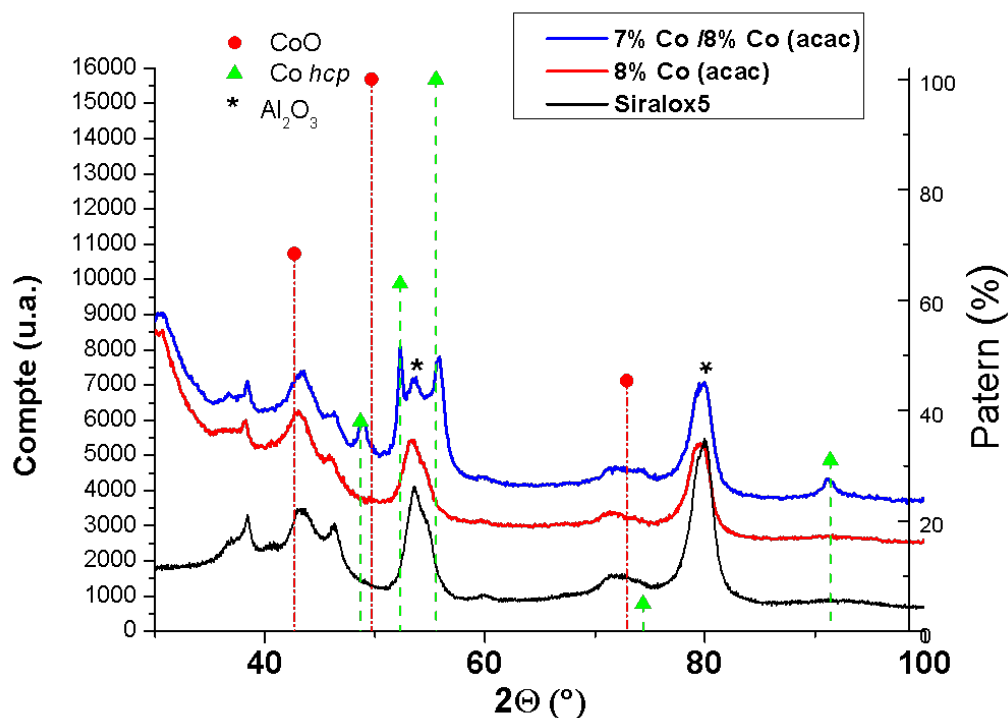


Figure II-41 : Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon des germes de cobalt Co pré-impregnés (88%Co (ex acac)) (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (7%Co/8%Co) (en bleu) ($K\alpha$ Co)

L'ATG montre une perte de masse de 10% environ vers 280°C qui correspond à la perte des ligands résiduels dans l'échantillon. La quantité de cobalt finale a été déterminée par ICP à 11,0% massique de Co.

V.5.5 Croissance sur des germes d'oxyde de cobalt

Nous avons vu que dans le cas de la croissance sur les germes de cobalt 1% en masse, la croissance s'effectue correctement sur des germes de CoO. Nous avons donc voulu étudier la croissance des branches de cobalt *hcp* sur des oxydes. Pour cela, la croissance des branches de cobalt a été testée sur des germes d'oxyde de cobalt CoO et Co₃O₄. La croissance des branches de cobalt a été testée sur deux types de germes de cobalt pré-imprégnés, oxyde de cobalt CoO et Co₃O₄. Le catalyseur Co₃O₄-Siralox5 (15% en masse de cobalt) a été fourni par l'IFP-EN. (Entrée 6 Tableau II-2). Le catalyseur CoO-Siralox5 (15% en masse de cobalt) contient seulement des nanoparticules de CoO. Il a été obtenu par traitement thermique sous argon à 350°C pendant 4h du catalyseur Co₃O₄-Siralox5 (15% en masse de cobalt). (Entrée 7 Tableau II-2).

Après la surcroissance de cobalt, (10% en masse Co ajouté), les images MET des échantillons obtenus, montrent une croissance des branches de cobalt sur le CoO supporté (Figure II-42a) et aucune de croissance à partir des germes dans le cas du Co₃O₄. En revanche une croissance homogène avec la formation de NPs sphériques en solution est obtenue. (Figure II-42b).

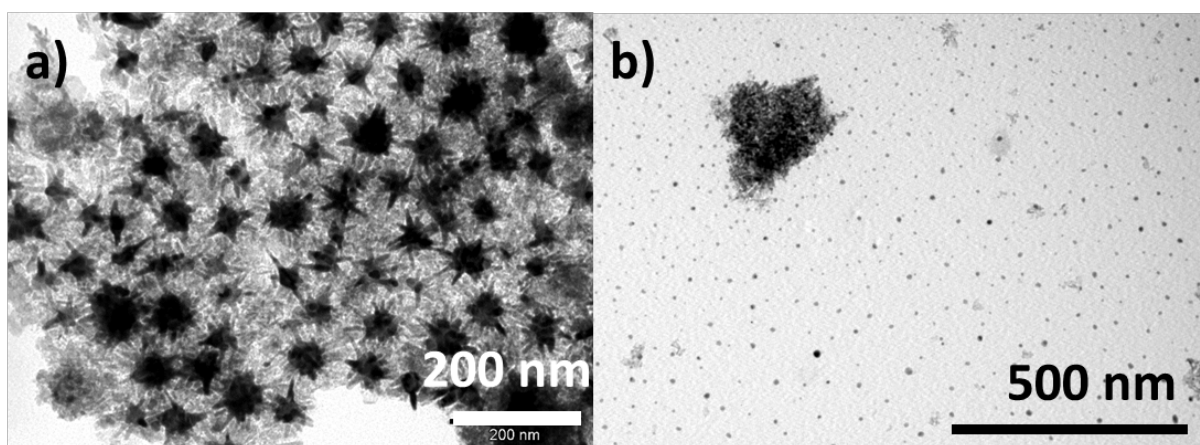


Figure II-42 : a) Image MET de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur l'échantillon de cobalt CoO-Siralox5 ; et b) image MET de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur l'échantillon de cobalt Co₃O₄-Siralox5

La Figure II-43 présente les diffractogrammes DRX avant et après la croissance des branches de cobalt.

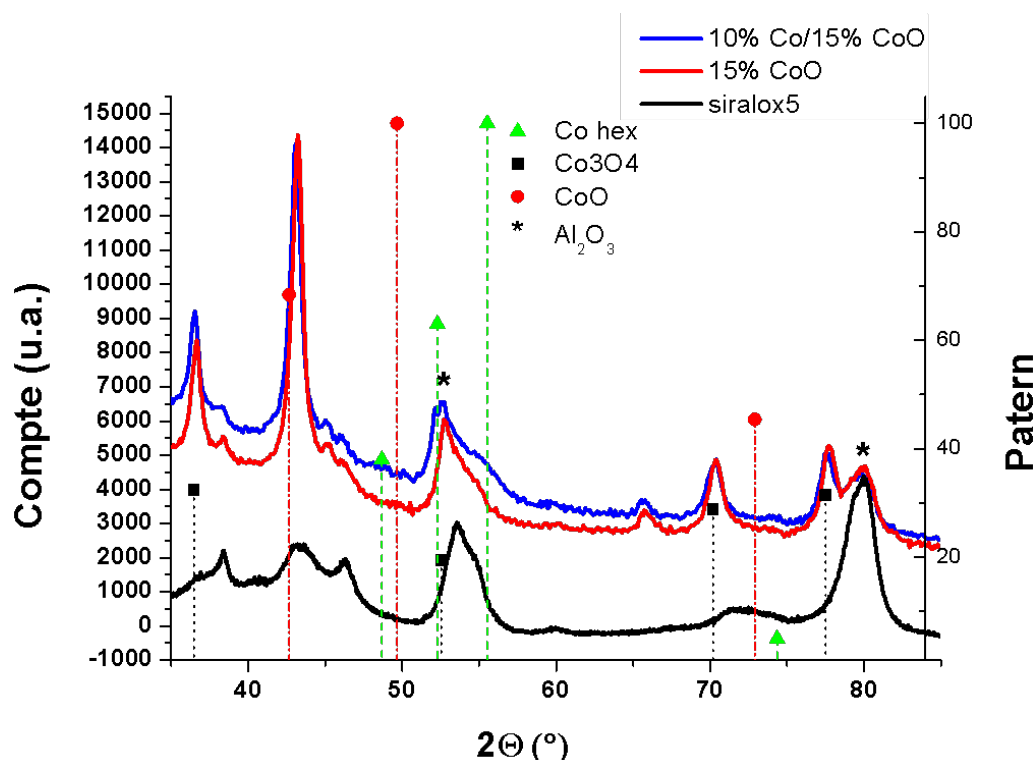


Figure II-43 : Diffractogrammes DRX du support Siralox5 (en noir), de l'échantillon CoO-Siralox5 (en rouge) et de l'échantillon après la croissance de branches de cobalt (en bleu) (Kα Co)

On peut noter que du Co_3O_4 résiduel est toujours présent dans l'échantillon de CoO. Le diffractogramme DRX de l'échantillon issu de la croissance de branches de cobalt sur CoO montre l'apparition d'un pic du cobalt *hcp* à $52,2^\circ$. (Figure II-43)

Ainsi, la croissance par *seeded growth* de branches de cobalt est possible sur des germes de CoO et semble ne pas se produire sur des germes de Co_3O_4 . Un désaccord trop important entre les paramètres de maille des structures cristallographiques (Co *hcp* et Co_3O_4), paramètres permettant de définir la possibilité d'une croissance épitaxiale d'un matériau sur un autre, pourrait expliquer ce résultat.

VI. Croissance de nano-objets de cobalt à partir de nanoparticules sphériques préformées imprégnées

Suivant le même principe de la croissance de branches de cobalt *hcp* par la méthode *seeded growth* à partir de germesensemencés dans le support, une série d'échantillons a été préparée

en deux étapes : imprégnation de particules sphériques de différents métaux préformées, puis croissance des branches de cobalt à partir de ces germes.

VI.1 Croissance des nano-branches de cobalt sur des nanoparticules de cobalt sphériques préformées imprégnées

Des nanoparticules de Co d'environ 5 nm imprégnées dans le Siralox5 (2% en masse par rapport au support, protocole détaillé en Partie expérimentale C2) ont été utilisées comme germes pour la croissance de branches de cobalt (10% de cobalt ajouté).



Équation II-8 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence 10%Co-Siralox5

On peut observer que la croissance des branches de cobalt s'effectue bien à partir des germes de cobalt imprégnés dans le support. La présence de particules sphériques de cobalt en solution est attribuée à la libération de particules de cobalt imprégnées, aucun traitement thermique n'ayant été effectué sur cet échantillon, les particules imprégnées ne sont pas fermement fixées dans le support. (Figure II-44).

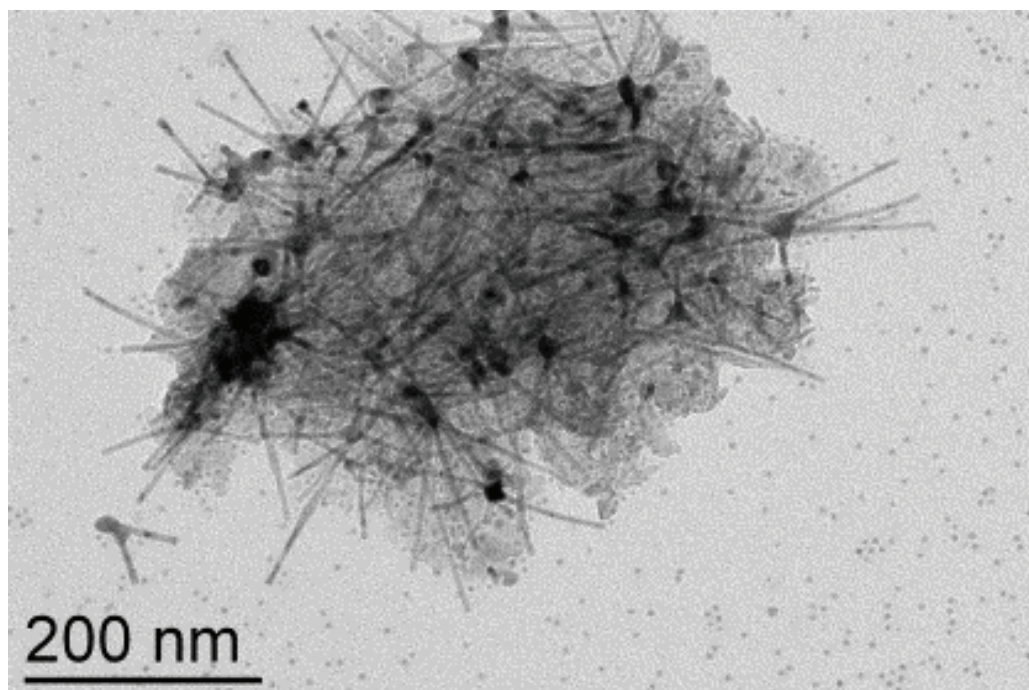


Figure II-44 : Image MET de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur Co (2% massique)-Siralox5

VI.2 Croissance de nano-branches de cobalt sur des nanoparticules de cuivre sphériques préformées imprégnées

Suivant le même principe, la croissance a été réalisée sur des nanoparticules de cuivre d'une taille monodisperse de $4,9 \pm 0,6$ nm imprégnées dans le support (chargement en cuivre 2%) en suivant le protocole d'imprégnation décrit au Chapitre 2 III.2.a. La croissance de cobalt a été réalisée sur cet échantillon (10% en masse de cobalt ajouté). (Équation II-9).



Équation II-9 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence de nanoparticules de cuivre supporté 10%Cu-Siralox5

Une croissance anisotrope de cobalt a été observée. En raison de l'absence d'une étape de calcination permettant de fixer les particules de cuivre dans le support, on peut observer la libération de certains de ces germes en solution pendant la réaction. (Figure II-45)

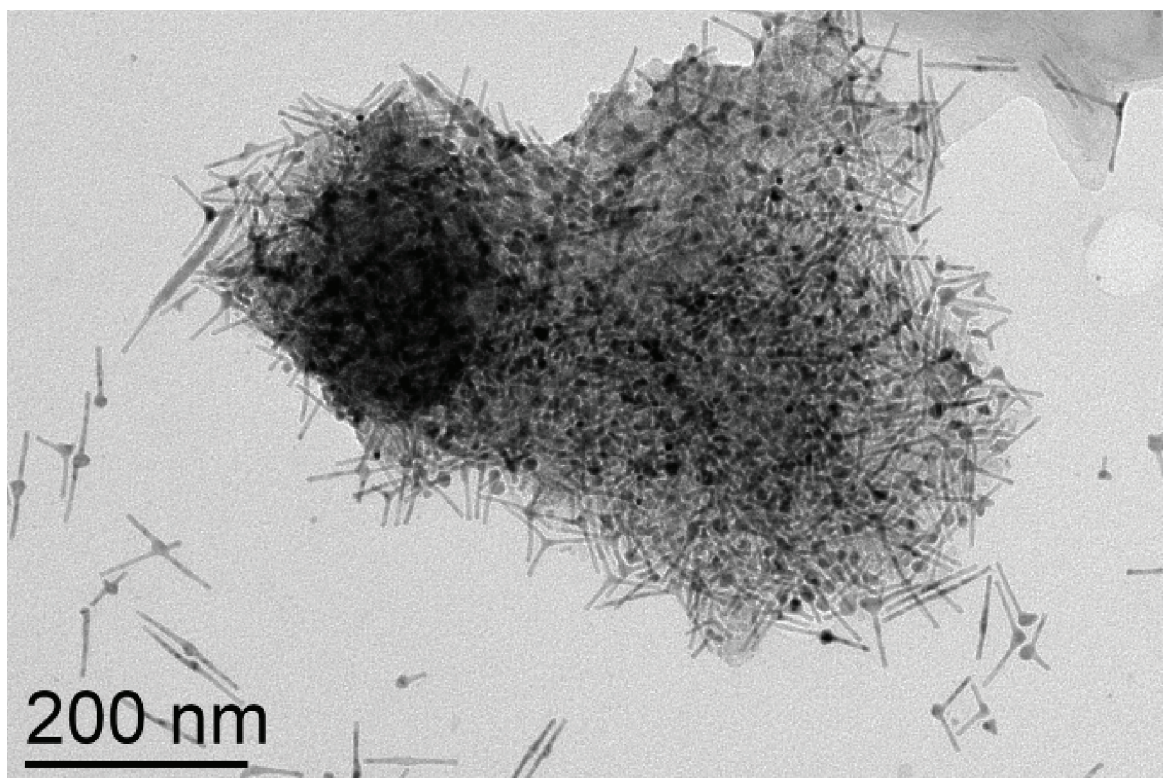


Figure II-45: Image MET de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur Cu 10%-Siralox5

VI.3 Croissance des nano-objets de cobalt sur un catalyseur supporté de particules de platine sphériques préformées imprégnées

Un support contenant des germes de platine imprégnés dans le support Siralox5 a été préparé par une méthode conventionnelle d'imprégnation d'un précurseur de platine [Pt(acac)₂] (chargement en platine 1% en masse) suivi d'une étape de traitement thermique à 500°C pendant 2h sous H₂ (7%)/argon (93%). Les particules de platine obtenues ont une taille d'environ 8 nm ±1,5 nm (Figure II-46).

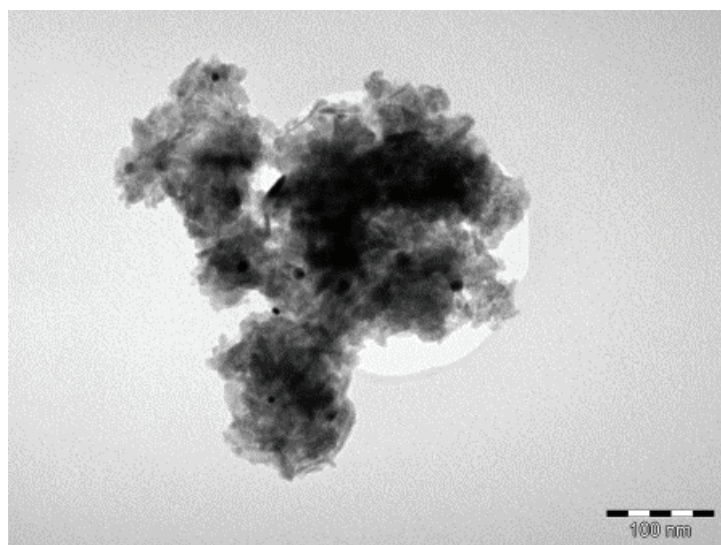


Figure II-46 : Image MET de l'échantillon de Pt 1%-Siralox5

La croissance de cobalt a été réalisée sur cet échantillon (10% en masse de cobalt ajouté). (Équation II-10, Figure II-47).



Équation II-11 : Réaction de synthèse de nano-objets de cobalt en présence du platine supporté 1%Pt-Siralox5

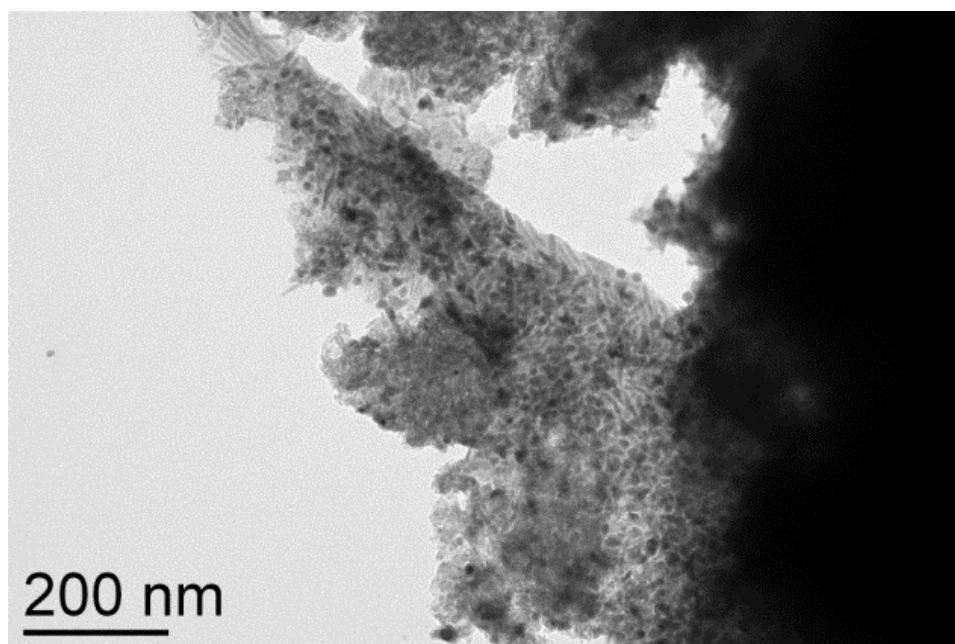


Figure II-47 : Image MET de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur Pt (1% massique)-Siralox5

La croissance de cobalt *hcp* est confirmée par DRX (Figure II-48), néanmoins les branches de Co sont beaucoup plus courtes et moins bien visibles que dans le cas de la croissance sur nanoparticules de Co et de Cu.

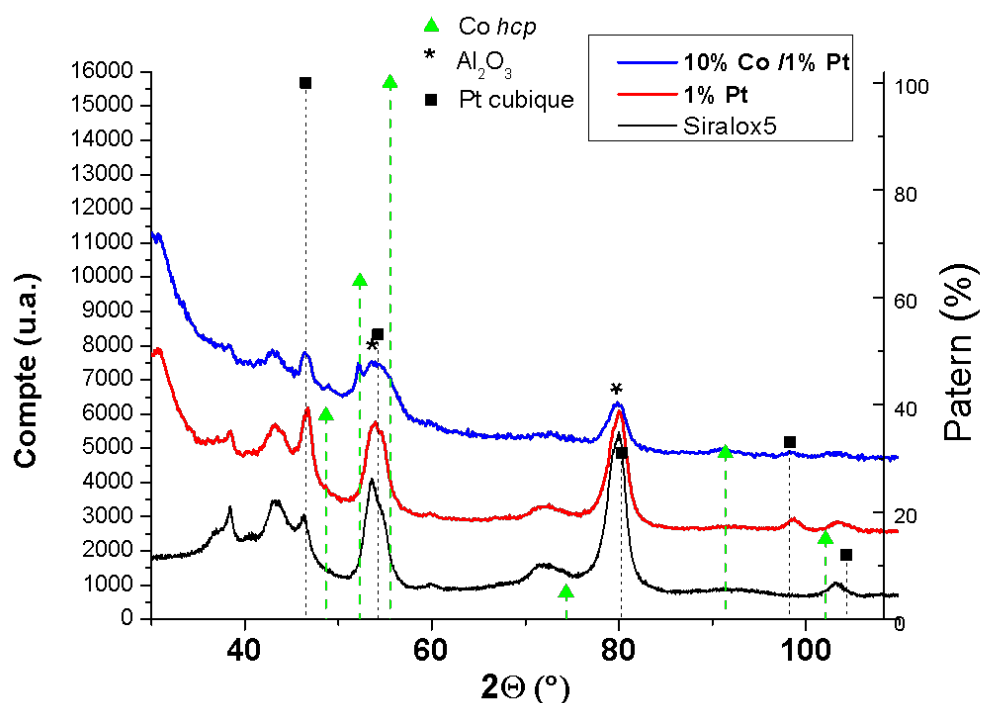


Figure II-48 : Diffractogrammes DRX des échantillons support Siralox5 (en noir), nanoparticules de platine imprégnées : Pt (1% en masse)-Siralox5 (en rouge) et de l'échantillon résultant de la croissance des branches de cobalt sur Pt (1% en masse)-Siralox5 (en bleu). (K α Co)

VII. Stabilité thermique des nano-objets de cobalt sur les catalyseurs fournis par l'IFP-EN

Les catalyseurs préparés à partir des catalyseurs fournis par l'IFP-EN contiennent des nano-branches de cobalt *hcp* supportées dans la matrice de silice alumine. Une question qui se pose est à quel point cette structure est stable dans les conditions de la catalyse FT, en commençant par la stabilité thermique. La stabilité thermique a donc été évaluée en effectuant différents traitements thermiques. Les nano-objets supportés dans la matrice de silice alumine résistent à un traitement thermique de 250°C sous air sans subir de modification de leur forme. Par contre, un traitement thermique à 500°C sous air ne permet pas de conserver la morphologie des objets. (Figure II-49)

La stabilité thermique des nano-objets de cobalt à l'intérieur de la porosité du support en comparaison avec celle des objets non supportés a été étudiée par Kassioyé Dembélé à l'IPCMS dans le cadre de sa thèse sur l'étude par microscopie environnementale de catalyseurs pour Fischer Tropsch et de leur réactivité.

Il a pu réaliser des images de l'évolution des objets lors du traitement thermique dans la cellule du microscope sous vide. Ainsi, dans un premier temps on a pu observer l'évolution de la morphologie de nano-oursins libres (sans le support Siralox5) déposées sur une grille MET lors d'un traitement thermique sous vide dans le microscope. (Figure II-50). Jusqu'à une température comprise entre 350°C et 400°C, la morphologie des oursins est stable. Puis, à partir de 400°C, on observe une modification drastique de la morphologie avec une migration du cobalt vers le cœur de l'oursin. Ce phénomène de diffusion est très rapide et en quelques secondes les branches ont entièrement migré. La vitesse de diffusion du cobalt est estimée à 380 nm/s. Simultanément à cette migration du cobalt, on observe que les ligands présents à la surface du cobalt sont transformés en une couche graphitique nanostructurée qui conserve la morphologie initiale des branches de cobalt. (Figure II-50 e et Figure II-51). Le traitement thermique ayant été effectué sous vide, il est difficile de corrélérer ces températures avec les températures observées lors du traitement thermique sous air.

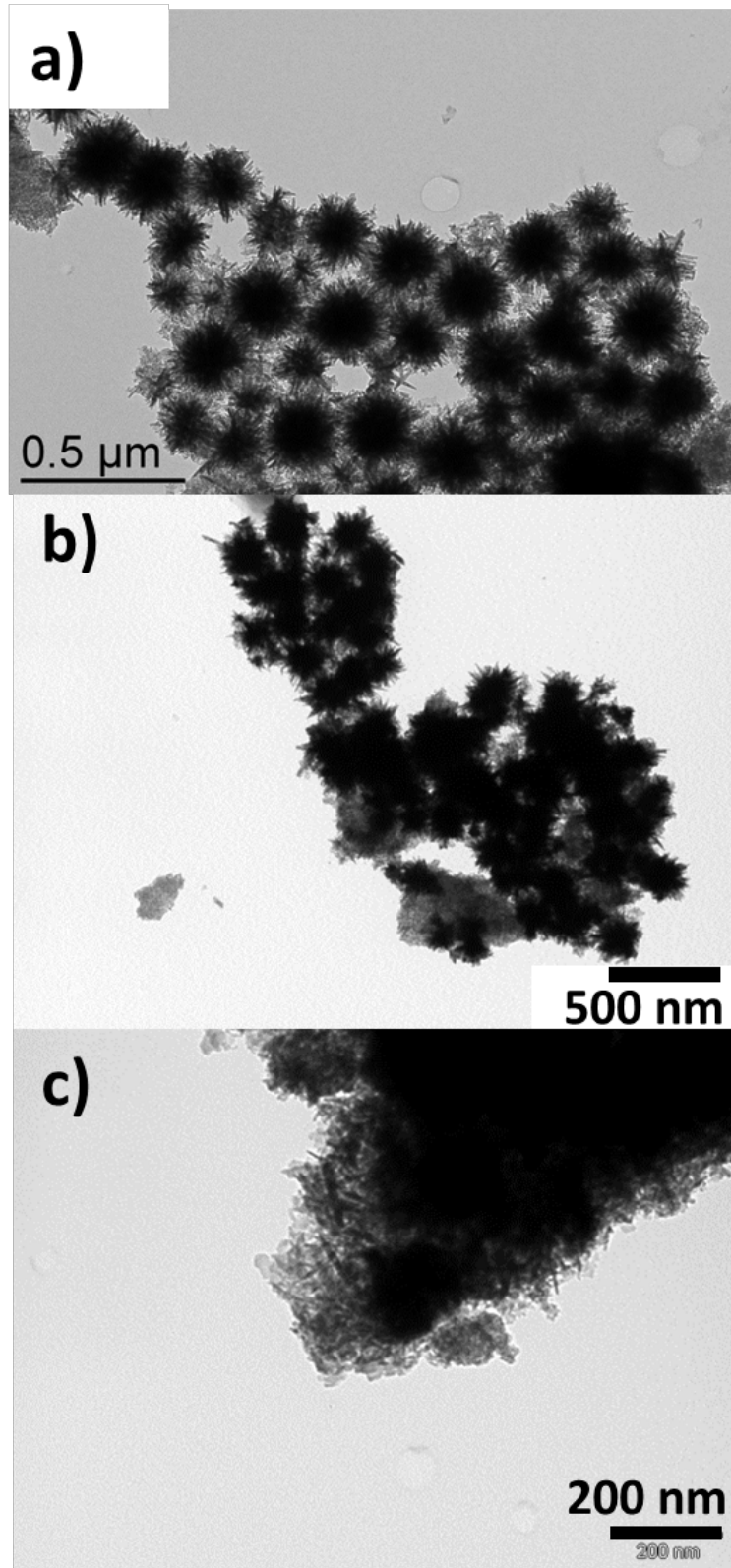


Figure II-49 : Images MET a) des nano-objets supportés (14%Co/1%CoO) ; b) du même échantillon après un traitement thermique sous air à 250°C pendant 2 heures ; et c) après un traitement thermique sous air à 500°C pendant 2 heures.

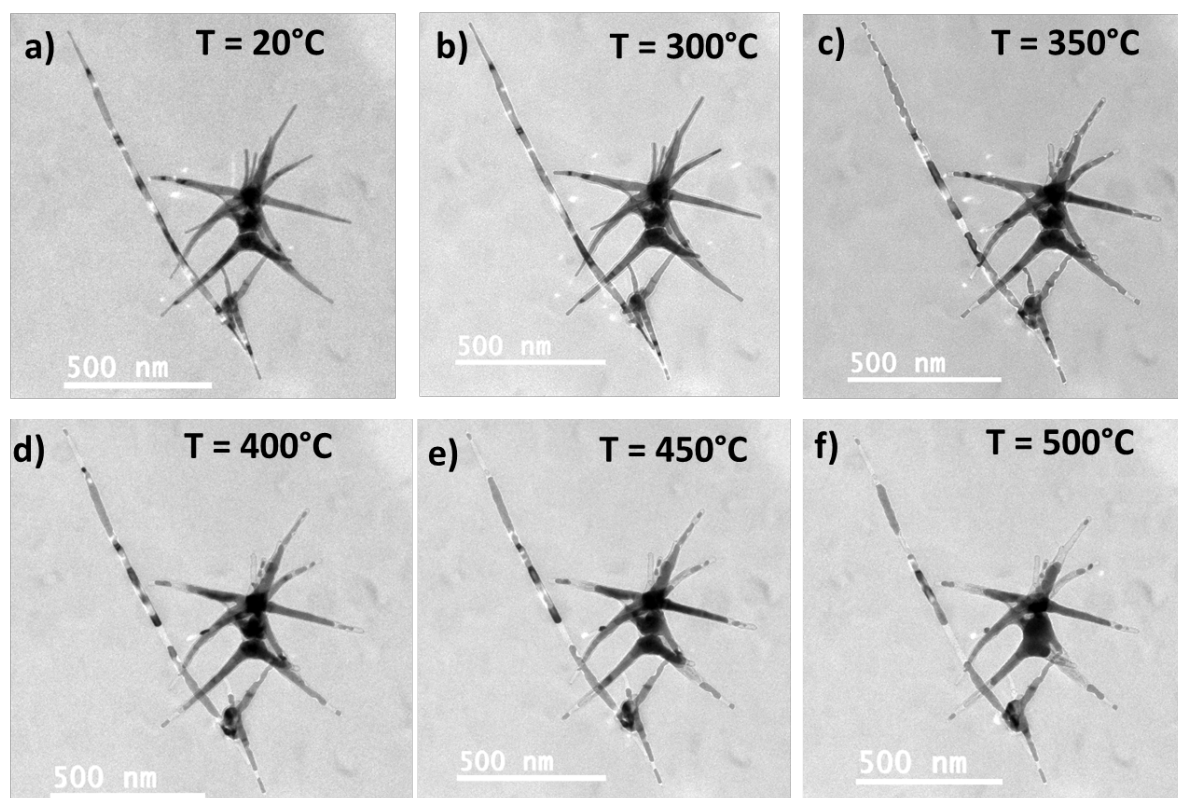


Figure II-50 : Images MET de l'évolution de la morphologie de nano-oursins non supportés déposés sur une membrane SiNx lors d'un traitement thermique sous vide : a) T = 20°C ; b) T = 300°C ; c) T = 350°C ; d) T = 400°C ; e) T = 450°C et f) T = 500°C.

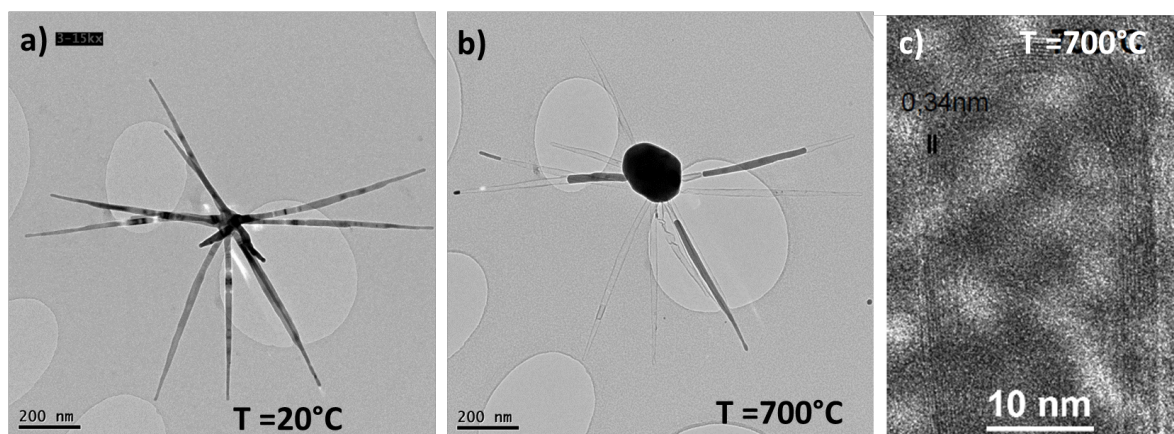


Figure II-51 : Images MET de l'évolution de la morphologie de nano-oursins non supportés déposés sur une membrane de carbone amorphe lors d'un traitement thermique sous vide : a) T = 20°C ; b) T = 700°C ; et c) Image HREM de de la couche de carbone formée par les ligands après le traitement thermique à 700°C sous vide

Le même traitement thermique a été réalisé sur les objets issus de la croissance des branches de cobalt sur les germes préformés (7%/8%Co), déposés sur une grille de carbone amorphe. (Figure II-52)

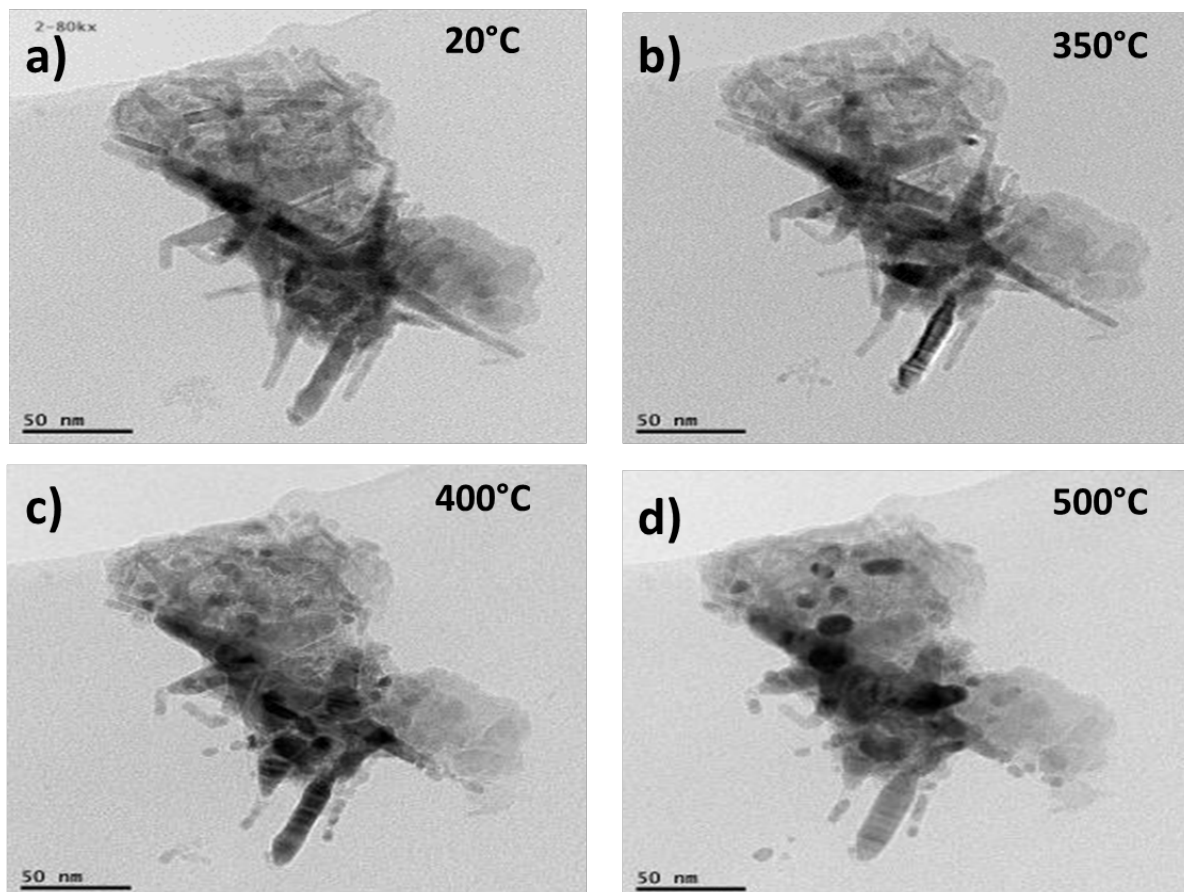


Figure II-52 : Images MET de l'évolution de la morphologie de nano-objets supportés (croissance 7% cobalt sur 8%) déposés sur une membrane de carbone amorphe lors d'un traitement thermique sous vide : a) T = 25°C ; b) T = 350°C ; c) T = 400°C ; et d) T = 500°C

Dans ce cas, la diffusion du cobalt est observée de la même manière que pour les objets non supportés. Ces objets ont aussi fait l'objet d'une étude en microscopie environnementale sous gaz, et sous *syngaz* dans des conditions de FTS. Ces résultats seront détaillés dans le Chapitre 3.

VIII. Conclusion

En conclusion, une stratégie de croissance de nano-objets de cobalt à partir de nanoparticules pré-imprégnées dans un support a été mise au point. Pour cela, il a été nécessaire d'optimiser la synthèse, de manière à favoriser la croissance hétérogène à partir des germes pré-imprégnés en diminuant la concentration en précurseur de cobalt et en ajustant le rapport entre le précurseur de cobalt et les ligands. La quantité de ligand utilisée a été augmentée par rapport au rapport utilisé pour la synthèse de nano-objets en solution, notamment la quantité d'acide. Une partie de ces ligands est toujours présente dans le catalyseur final soit adsorbée sur le support, soit à la surface du cobalt. La quantité de ligands résiduels dans le catalyseur étant systématiquement d'environ 10% massique et ce quel que soit la quantité initiale utilisée pour la croissance des branches.

Cette méthode de croissance de nano-objets anisotropes de cobalt est applicable à un grand nombre de particules pré-imprégnées différentes (métalliques ou oxydes). Elle permet l'obtention d'objets modèles, comme des branches monocristallines de cobalt à l'intérieur d'un support. Cette approche de croissance a fait l'objet d'un brevet français et pourrait être étendue à la croissance d'autres nano-objets permettant ainsi d'obtenir des objets anisotropes supportés et utilisables en catalyse.⁵¹

Ces objets ainsi supportés vont être testés pour la catalyse Fischer Tropsch. Une sélection a été effectuée parmi les objets obtenus et un *scale-up* des catalyseurs sélectionnés a été fait pour pouvoir réaliser des tests catalytiques en réacteur *slurry* à l'IFP-EN.

Ces tests catalytiques seront décrits dans le Chapitre 3. Par ailleurs, la présence de ligands résiduels dans les catalyseurs pouvant être un problème pour la catalyse, c'est pourquoi, un protocole d'élimination des ligands a dû être mis au point, sera également détaillé dans le Chapitre 3.

IX. Références

- (1) Gual, A.; Godard, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Claver, C. Colloidal Ru, Co and Fe-Nanoparticles. Synthesis and Application as Nanocatalysts in the Fischer-Tropsch Process. *Catal. Today* **2012**, *183* (1), 154–171.
- (2) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles - a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- (3) Yeap, S. P.; Ahmad, A. L.; Ooi, B. S.; Lim, J. Electrosteric Stabilization and Its Role in Cooperative Magnetophoresis of Colloidal Magnetic Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28* (42), 14878–14891.
- (4) Fritz, G.; Schdler, V.; Willenbacher, N.; Wagner, N. J.; Scha, V. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. *Macromolecules* **2002**, *18* (8), 6381–6390.
- (5) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 2–5.
- (6) LaMer, V.; Dinegar, R. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (8), 4847–4854.
- (7) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630.
- (8) Sosso, G. C.; Chen, J.; Cox, S. J.; Fitzner, M.; Pedevilla, P.; Zen, A.; Michaelides, A. Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7078–7116.
- (9) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. Synthesis, Properties and Perspectives of Hybrid Nanocrystal Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (11), 1195–1208.
- (10) Zhang, J.; Huang, F.; Lin, Z. Progress of Nanocrystalline Growth Kinetics Based on Oriented Attachment. *Nanoscale* **2010**, *2* (1), 18–34.
- (11) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (1), 60–103.
- (12) Nguyen, T.; Do, T. *Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals*; InTech, <http://www.intechopen.com/books/nanocrystal/size-and-shape-controlled-synthesis-of-monodisperse-metal-oxide-and-mixed-oxide-nanocrystals>, 2011.
- (13) An, K.; Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *ChemCatChem* **2012**, *4* (10), 1512–1524.
- (14) Cozzoli, P. D.; Pellegrino, T.; Manna, L. Synthesis, Properties and Perspectives of Hybrid Nanocrystal Structures. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (11), 1195–1208.
- (15) Comesaña-Hermo, M.; Estivill, R.; Ciuculescu, D.; Li, Z.-A.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. Effect of a Side Reaction Involving Structural Changes of the Surfactants on the Shape Control of Cobalt Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30* (15), 4474–4482.
- (16) Watt, J.; Yu, C.; Chang, S. L. Y.; Cheong, S.; Tilley, R. D. Shape Control from Thermodynamic Growth Conditions: The Case of HCP Ruthenium Hourglass Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (2), 606–609.
- (17) Watt, J.; Cheong, S.; Tilley, R. D. How to Control the Shape of Metal Nanostructures in Organic Solution Phase Synthesis for Plasmonics and Catalysis. *Nano Today* **2013**, *8* (2), 198–215.
- (18) Na, K.; Zhang, Q.; Somorjai, G. a. Colloidal Metal Nanocatalysts: Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications. *J. Clust. Sci.* **2014**, *25* (1), 83–114.

- (19) Liakakos, N.; Blon, T.; Achkar, C.; Vilar, V.; Cormary, B.; Tan, R. P.; Benamara, O.; Chaboussant, G.; Ott, F.; Warot-Fonrose, B.; et al. Solution Epitaxial Growth of Cobalt Nanowires on Crystalline Substrates for Data Storage Densities beyond 1 Tbit/in². *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3481–3486.
- (20) Soulantica, K.; Wetz, F.; Maynadié, J.; Falqui, A.; Tan, R. P.; Blon, T.; Chaudret, B.; Respaud, M. Magnetism of Single-Crystalline Co Nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (15), 250401–250403.
- (21) Chen, J.; Sorensen, C.; Klabunde, K. Enhanced Magnetization of Nanoscale Colloidal Cobalt Particles. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (17), 527–533.
- (22) Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M.-P. Self-Organization of Magnetic Nanosized Cobalt Particles. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 259–262.
- (23) Delgado, J. a.; Claver, C.; Castellón, S.; Curulla-Ferré, D.; Ordonsky, V. V.; Godard, C. Fischer–Tropsch Synthesis Catalysed by Small TiO₂ Supported Cobalt Nanoparticles Prepared by Sodium Borohydride Reduction. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, *513*, 39–46.
- (24) Timonen, J. V. I.; Seppälä, E. T.; Ikkala, O.; Ras, R. H. A. From Hot-Injection Synthesis to Heating-up Synthesis of Cobalt Nanoparticles: Observation of Kinetically Controllable Nucleation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (9), 2080–2084.
- (25) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science*. **2001**, *291* (5511), 2115–2117.
- (26) Puentes, V.; Erdonmez, C.; Alivisato, A. Synthesis of Hcp-Co Nanodisks. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (43), 12874–12880.
- (27) Scariot, M.; Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. a.; Ebeling, G.; Dupont, J. Cobalt Nanocubes in Ionic Liquids: Synthesis and Properties. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (47), 9075–9078.
- (28) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. a; Teixeira, S. R.; Dos, S. A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. Catalytic Gas-to-Liquid Processing Using Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *ChemSusChem* **2008**, *1* (4), 291–294.
- (29) Murray, C. B.; Sun, S.; Gaschler, W.; Doyle, H.; Betley, T. a.; Kagan, C. R. Colloidal Synthesis of Nanocrystals and Nanocrystal Superlattices. *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45* (1), 47–56.
- (30) Ait Atmane, K.; Zighem, F.; Soumare, Y.; Ibrahim, M.; Boubekri, R.; Maurer, T.; Margueritat, J.; Piquemal, J. Y.; Ott, F.; Chaboussant, G.; et al. High Temperature Structural and Magnetic Properties of Cobalt Nanorods. *J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 297–303.
- (31) Amiens, C.; Chaudret, B.; Ciuculescu-Pradines, D.; Collière, V.; Fajerweg, K.; Fau, P.; Kahn, M.; Maisonnat, A.; Soulantica, K.; Philippot, K. Organometallic Approach for the Synthesis of Nanostructures. *New J. Chem.* **2013**, *37* (11), 3374–3401.
- (32) Comesaña-Hermo, M.; Ciuculescu, D.; Li, Z.-A.; Stienen, S.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. Stable Single Domain Co Nanodisks: Synthesis, Structure and Magnetism. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (16), 8043–8047.
- (33) Verelst, M.; Ely, T. O.; Amiens, C.; Snoeck, E.; Lecante, P.; Mosset, A.; Respaud, M.; Broto, J. M.; Chaudret, B. Synthesis and Characterization of CoO, Co₃O₄, and Mixed Co/CoO Nanoparticles. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (10), 2702–2708.
- (34) Amiens, C.; Ciuculescu-Pradines, D.; Philippot, K. Controlled Metal Nanostructures: Fertile Ground for Coordination Chemists. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *308* (2), 409–432.
- (35) Ciuculescu, D.; Dumestre, F.; Comesaña-Hermo, M.; Chaudret, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (17), 3987–3995.

- (36) Cormary, B.; Li, T.; Liakakos, N.; Peres, L.; Fazzini, P. F.; Blon, T.; Respaud, M.; Kropf, A. J.; Chaudret, B.; Miller, J. T.; et al. Concerted Growth and Ordering of Cobalt Nanorod Arrays as Revealed by Tandem In Situ SAXS-XAS Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (27), 8422–8431.
- (37) Cormary, B.; Dumestre, F.; Liakakos, N.; Soulantica, K.; Chaudret, B. Organometallic Precursors of Nano-Objects, a Critical View. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (35), 12546–12553.
- (38) Liakakos, N.; Cormary, B.; Li, X.; Lecante, P.; Respaud, M.; Maron, L.; Falqui, A.; Genovese, A.; Vendier, L.; Koinis, S.; et al. The Big Impact of a Small Detail: Cobalt Nanocrystal Polymorphism as a Result of Precursor Addition Rate during Stock Solution Preparation. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (43), 17922–17931.
- (39) Wetz, F.; Soulantica, K.; Respaud, M.; Falqui, A.; Chaudret, B. Synthesis and Magnetic Properties of Co Nanorod Superlattices. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27* (5–8), 1162–1166.
- (40) Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Fromen, M.-C.; Casanove, M.-J.; Renaud, P.; Zurcher, P. Shape Control of Thermodynamically Stable Cobalt Nanorods through Organometallic Chemistry. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (22), 4286–4289.
- (41) Ciuculescu, D.; Dumestre, F.; Comesaña-Hermo, M.; Chaudret, B.; Spasova, M.; Farle, M.; Amiens, C. Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (17), 3987–3995.
- (42) Liakakos, N. PhD Dissertation, Organometallic Approach to the Growth of Metallic Magnetic Nanoparticles in Solution and on Substrates, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2013.
- (43) Lim, B.; Xia, Y. Metal Nanocrystals with Highly Branched Morphologies. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (1), 76–85.
- (44) Liakakos, N.; Achkar, C.; Cormary, B.; Harmel, J.; Warot-Fonrose, B.; Snoeck, E.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Soulantica, K.; Blon, T. Oriented Metallic Nano-Objects on Crystalline Surfaces by Solution Epitaxial Growth. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9665–9677.
- (45) Liu, J.-X.; Su, H.-Y.; Sun, D.-P.; Zhang, B.-Y.; Li, W.-X. Crystallographic Dependence of CO Activation on Cobalt Catalysts: HCP versus FCC. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16284–16287.
- (46) Sadeqzadeh, M.; Karaca, H.; Safonova, O. V.; Fongarland, P.; Chambrey, S.; Roussel, P.; Griboval-Constant, A.; Lacroix, M.; Curulla-Ferre, D.; Luck, F.; et al. Identification of the Active Species in the Working Alumina-Supported Cobalt Catalyst under Various Conditions of Fischer-Tropsch Synthesis. *Catal. Today* **2011**, *164* (1), 62–67.
- (47) Kwak, G.; Woo, M. H.; Kang, S. C.; Park, H.-G.; Lee, Y.-J.; Jun, K.-W.; Ha, K.-S. In Situ Monitoring during the Transition of Cobalt Carbide to Metal State and Its Application as Fischer-Tropsch Catalyst in Slurry Phase. *J. Catal.* **2013**, *307*, 27–36.
- (48) Enache, D. I.; Rebours, B.; Roy-Auberger, M.; Revel, R. In Situ XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **2002**, *205* (2), 346–353.
- (49) Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3956–3964.
- (50) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (5), 1692–1744.
- (51) Harmel, J.; Soulantica, K.; Serp, P.; Chaudret, B.; Berliet, A.; Maury, S.; Fécant, A. Catalyseur Comprenant Un Support Poreux Dans Lequel Se Trouvent Des Particules Métalliques Présentant Une Morphologie de type “Oursins.” Brevet français 15/55.027., 2015.

Chapitre 3 : Tests catalytiques pour la réaction de Fischer Tropsch en réacteur *slurry* et caractérisation des catalyseurs

III. Chapitre 3 : Tests catalytiques pour la réaction de Fischer Tropsch en réacteur <i>slurry</i> et caractérisation des catalyseurs	III-1
I. Caractérisation des catalyseurs sélectionnés.....	III-3
II. Catalyse en réacteur <i>slurry</i> IFP-EN	III-4
II.1 Catalyseur modèle 14%/1%Co	III-4
II.2 Catalyseur modèle 7%/8%Co	III-7
II.3 Catalyseur modèle 7%/8%Co acac	III-10
III. Comparaison des propriétés catalytiques des différents catalyseurs testés	III-14
IV. DRIFT operando	III-16
V. Etude par microscopie électronique à transmission (MET) environnementale	III-20
V.1 Etude de l'évolution des objets par MET sous gaz réactif	III-21
V.1.1 Traitement thermique sous argon.....	III-21
V.1.2 Traitement thermique sous H ₂	III-22
V.1.3 Traitement thermique sous O ₂	III-22
V.2 Etude de l'évolution des objets par MET sous <i>syngas</i>	III-23
VI. Influence des ligands sur la catalyse	III-27
VI.1 Influence de l'ajout de ligands sur le catalyseur de cobalt de référence	III-28
VII. Protocoles d'élimination des ligands	III-30
VII.1 Calcination sous air.....	III-31
VII.2 Flash calcination	III-33
VII.3 Traitement thermique sous H ₂	III-35
VII.4 Lavage au Soxhlet.....	III-36
VII.5 Plasma H ₂	III-38
VII.6 Traitement thermique sous vide.....	III-39
VII.7 Traitement thermique sous vide et sous flux de gaz.....	III-40
VIII. Catalyse Fischer Tropsch après élimination des ligands	III-45
IX. Conclusion	III-46
X. Références	III-48

Une série de catalyseurs, préparés par la méthode originale¹ exposée dans le Chapitre 2, a été testée pour la réaction de Fischer Tropsch. Ces tests ont été réalisés en collaboration avec l'IFP-EN. Ils ont été effectués par Adrien Berliet sur l'unité *slurry* de Fischer Tropsch du département Catalyse et Séparation de l'IFP-EN à Solaize. Les catalyseurs ont également été caractérisés par différentes techniques comme le DRIFT operando, et la microscopie environnementale. Enfin, un protocole d'élimination des ligands résiduels présents sur ces catalyseurs a été mis au point.

I. Caractérisation des catalyseurs sélectionnés

Les catalyseurs choisis ainsi que le catalyseur de référence de l'IFP-EN sont présentés dans le Tableau III-1. Il faut noter que les catalyseurs préparés par notre méthode contiennent une quantité de ligands comprise entre 8 et 10% en masse par rapport à la masse totale du catalyseur (mesurée par ATG).

Tableau III-1 : Récapitulatif des différents catalyseurs préparés pour la FTS en réacteur slurry

	Méthode	Réduction	ICP Co (%)	DRX	Cobalt ajouté par <i>seeded growth</i> (% massique)	Morphologie	Perte de masse (ATG % massique)
Cata REF 15%	Imprégnation à sec en deux étapes	H ₂ 450°C	15,3	Co ⁰ <i>fcc</i> (88%) / CoO (12%)	-	NPs	0
Cata 1%Co	Imprégnation à sec en une étape	H ₂ 450°C	1,0	CoO	-	NPs	0
Cata 14/1%Co	<i>Seeded growth</i> sur 1%Co	-	13,3	Co ⁰ <i>hcp</i> / CoO	14% Co	Oursin	7,9%
Cata 8% Co	Imprégnation à sec en une étape	H ₂ 450°C	9,1	Co ⁰ (<i>fcc</i>)	-	NPs	0
Cata 7/8%Co	<i>Seeded growth</i> sur 8%Co	-	13,0	Co <i>hcp</i> / Co ⁰ <i>fcc</i>	7% Co	Oursin / branche	8,3%
Cata 8%Co acac	Imprégnation en excès	-	8,3	CoO	-	NPs	0
Cata 7/8%Co acac	<i>Seeded growth</i> sur 8%Co acac	-	11,5	Co <i>hcp</i> / CoO	7% Co	Oursin / branche	10%

II. Catalyse en réacteur *slurry* IFP-EN

Les catalyseurs modèles de cobalt ont été testés pour la réaction de Fischer Tropsch dans un réacteur de l'IFP-EN de type *slurry* dont le principe de fonctionnement a été détaillé dans le Chapitre 1. L'activité et la sélectivité ont été suivies au cours de la réaction par des bilans réguliers. L'activité est exprimée comme une activité relative par rapport à l'activité du catalyseur de référence de l'IFP-EN 15%Co. La sélectivité α a été déterminée par la suite *via* une analyse quantitative des différentes cires formées au cours du test. Typiquement, une quantité de catalyseur d'environ 5 grammes, enrobée dans une cire de type nC₂₂, pour éviter l'oxydation du catalyseur lors de l'exposition à l'air nécessaire pour son introduction dans le réacteur, a été chargée dans le réacteur, en présence de squalène (C₃₀H₅₀). La réaction est réalisée à une température de 220°C et une pression de gaz de synthèse de 20 bars avec un rapport H₂/CO = 2/1. Afin d'obtenir une meilleure précision sur les sélectivités envers les différents produits, la réaction s'effectue à iso-conversion du CO à 45% (les débits de gaz entrants sont ajustés afin que la conversion du CO reste constante). L'activité est ensuite déterminée grâce à un modèle cinétique d'activité de l'IFP-EN (modèle détaillé dans la partie expérimentale C3).

II.1 Catalyseur modèle 14%/1%Co

Le premier catalyseur testé est le catalyseur modèle à 14%/1% Co, en raison de sa teneur élevée en cobalt *hcp* issu de la croissance des branches de cobalt. Son activité a été suivie durant environ 300 heures (Time On Stream (TOS) = 290h) et elle est nettement inférieure à celle du catalyseur de référence. (Figure III-1).

La sélectivité du catalyseur 14%/1%Co envers le méthane est légèrement plus élevée que pour le catalyseur de référence. La sélectivité pour les C₅+ est légèrement plus faible mais supérieure à 70%, ce qui correspond à une valeur attendue pour un catalyseur à base de cobalt dans de telles conditions (Tableau III-2). La valeur de la probabilité de croissance de chaîne α pour ce catalyseur n'a pas pu être déterminée en raison de sa trop faible activité, la formation de cires à longues chaînes carbonées n'étant pas suffisante pour une détermination précise du α .

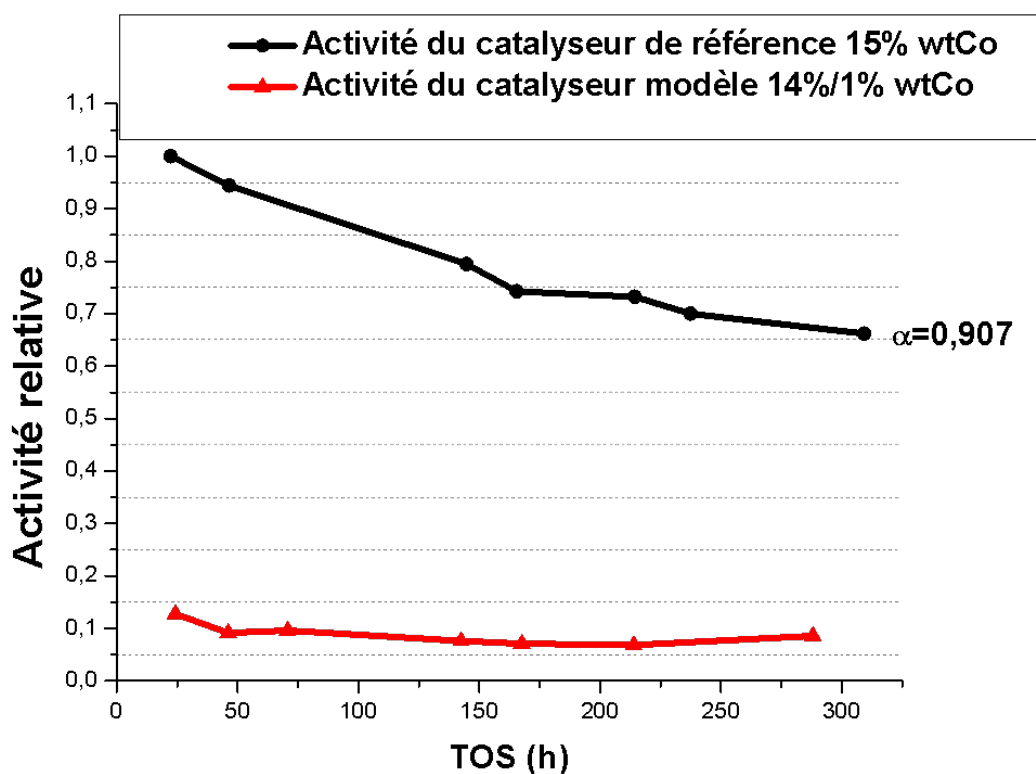


Figure III-1 : Activité relative du catalyseur de référence 15%Co (ligne noire) et du catalyseur modèle 14/1%Co (ligne rouge).

Tableau III-2 : Comparaison de la sélectivité entre le catalyseur de référence et le catalyseur modèle 1%/14%Co

	Sélectivité CH ₄ (%)	Sélectivité CO ₂ (%)	Sélectivité C2-C4 (%)	Sélectivité C5+ (%)	Sélectivité Alcools (%)
Catalyseur REF 15% Co	7,80	0,23	7,56	82,94	0,40
Catalyseur 14/1%Co	13,89	1,33	9,43	74,97	0,38

Après environ 300 h de catalyse, le catalyseur a été déchargé et avant d'être caractérisé il a été lavé au xylène par Soxhlet afin d'éliminer la majorité des cires formées encore présentes dans la porosité du support. La microscopie montre qu'après catalyse, la morphologie de type oursins est plutôt conservée, les branches de cobalt étant toujours présentes, mais raccourcies et légèrement agglomérées. (Figure III-2). Une hypothèse pour la faible activité obtenue, contrairement au résultat attendu, car d'après la littérature le cobalt *hcp* est plus actif que le cobalt *fcc*, est que la croissance des branches de cobalt ait un effet de bouchage des pores du support, empêchant ainsi la diffusion des gaz à l'intérieur du support et donc la réactivité. Une

mesure de surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) a donc été réalisée sur le catalyseur après test.

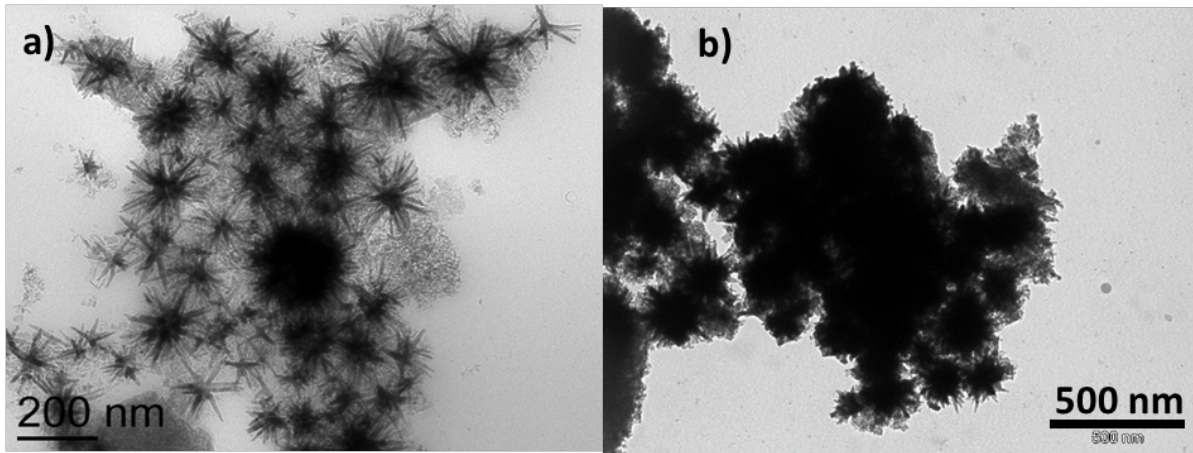


Figure III-2 : Images MET du catalyseur 14%/1%Co : a) avant catalyse et b) après 300h de test catalytique.

D'après les valeurs obtenues pour la BET on peut voir que la surface spécifique de notre catalyseur diminue bien après la croissance des oursins, mais reste supérieure à celle du catalyseur de référence. (Tableau III-3). Il n'y a donc pas d'effet de bouchage des pores.

Tableau III-3 : Mesures des surfaces BET par adsorption d'azote

Echantillon	Surface BET (m ² /g)	Isotherme (mL/g)
Catalyseur REF 15%	128	0,354
Catalyseur 1% CoO	173	0,510
Catalyseur 14/1% Co (Catalyseur après 300h FTS)	140	0,398

Ainsi, l'activité d'un catalyseur contenant majoritairement du cobalt *hcp* est beaucoup plus faible que l'activité d'un catalyseur contenant 15% massique de cobalt majoritairement *fcc* préparé par une méthode d'imprégnation à sec classique. Une autre explication pour la faible activité de notre catalyseur serait la présence des ligands résiduels utilisés lors de la croissance des oursins de cobalt et qui restent adsorbés sur le catalyseur malgré les lavages de l'échantillon. Cette hypothèse sera étudiée dans la section VI.

II.2 Catalyseur modèle 7%/8%Co

Le catalyseur issu de la croissance de 7% de cobalt sous la forme d'oursins sur une base de 8% de cobalt/Siralox5 a été testé dans les mêmes conditions. L'activité de ce catalyseur est présentée en Figure III-3, et comparée à celle du catalyseur parent 8% Co/Siralox5, et du catalyseur de référence de 15% Co.

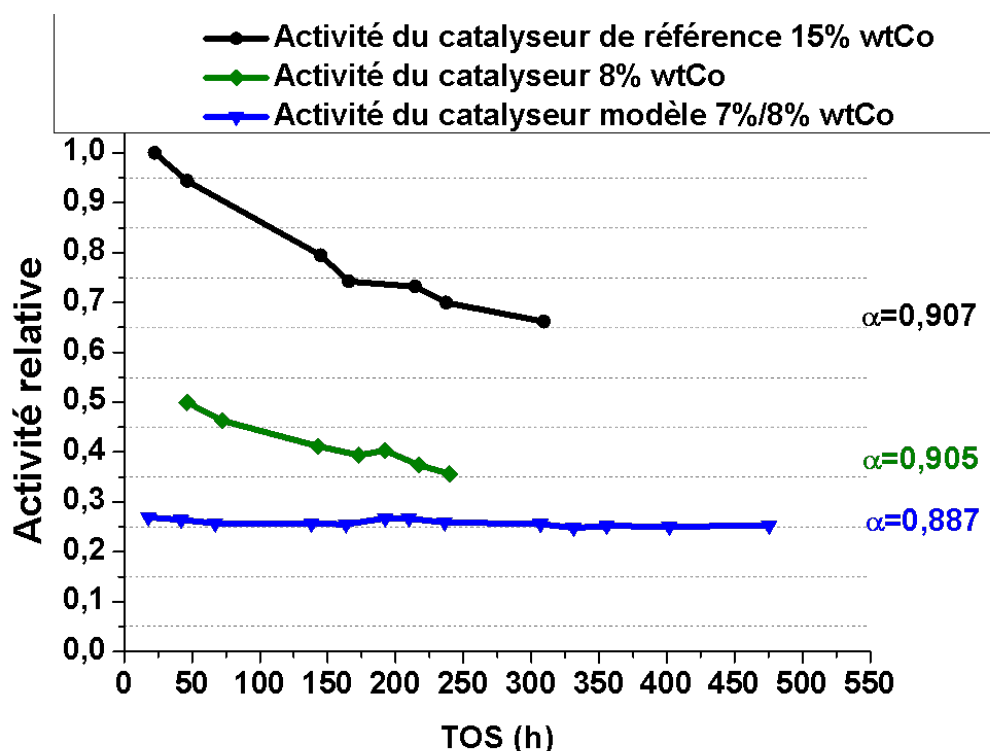


Figure III-3 : Activité relative du catalyseur de référence 15% Co (ligne noire), du catalyseur modèle 8% Co (ligne verte) et du catalyseur modèle 7%/8%Co (ligne bleue).

On observe que l'activité de ce catalyseur est toujours très inférieure à celle du catalyseur de référence (environ 70% moins actif) et inférieure également à celle du catalyseur parent 8%Co/Siralox5. Il est à noter que l'activité est normalisée par rapport à la masse de catalyseur uniquement et non par rapport au chargement en cobalt. Ainsi, l'ajout de 7% massique de cobalt au catalyseur 8%Co/Siralox5 en diminue l'activité. Cependant, ce catalyseur présente une très bonne stabilité tout au long du test, aucune désactivation n'étant observée durant les 500 heures de test contrairement aux catalyseurs de référence qui se désactivent d'abord rapidement pendant les 150 premières heures de test, puis plus lentement par la suite, pour atteindre 35% de désactivation après 300 heures de test. Cette stabilité remarquable pourrait provenir de la morphologie originale du catalyseur. Les branches de cobalt empêcheraient la mobilité du cobalt, observée dans le cas des particules sphériques, et bloqueraient donc le

frittage, qui est une des causes de la désactivation des catalyseurs durant la catalyse Fischer-Tropsch. Après le test catalytique et après lavage du catalyseur « usé », ce dernier a été observé en microscopie (MET : Figure III-4 et STEM : Figure III-5). D'après les images, la morphologie des branches de cobalt ne semble pas être conservée après la catalyse. Si la morphologie des branches de cobalt n'est pas conservée durant le test, ces dernières ne peuvent pas être à l'origine de la stabilisation du catalyseur. Cependant, les particules observées à la fin du test ne présentent pas de signe net de frittage (particules toujours bien séparées les unes des autres) contrairement aux catalyseurs classiques où les particules vont s'agréger.

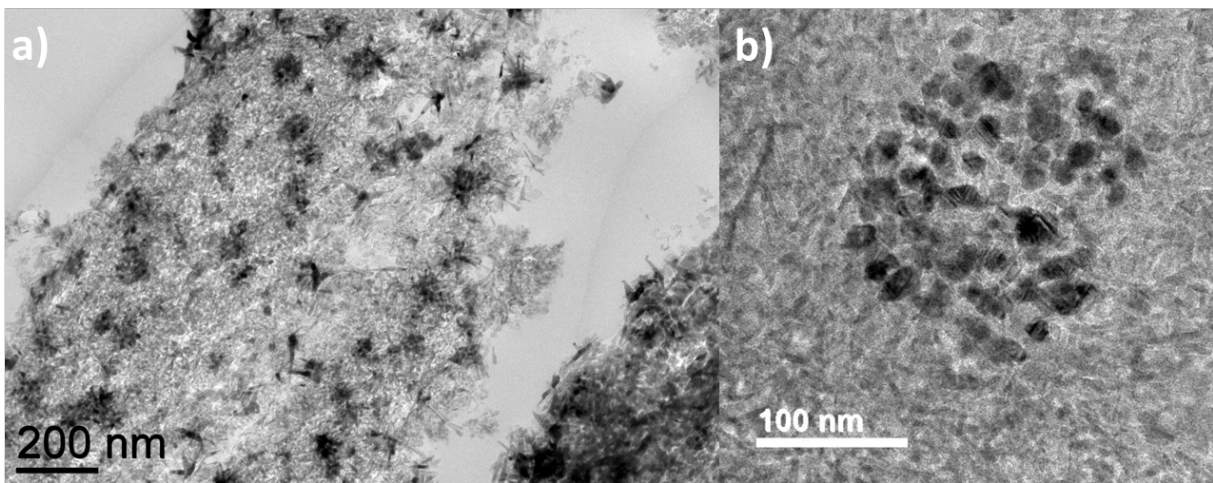


Figure III-4 :a) Images MET d'une coupe au microtome de l'échantillon 7%/8%Co a) avant catalyse; et b) après catalyse FTS pendant 500h.

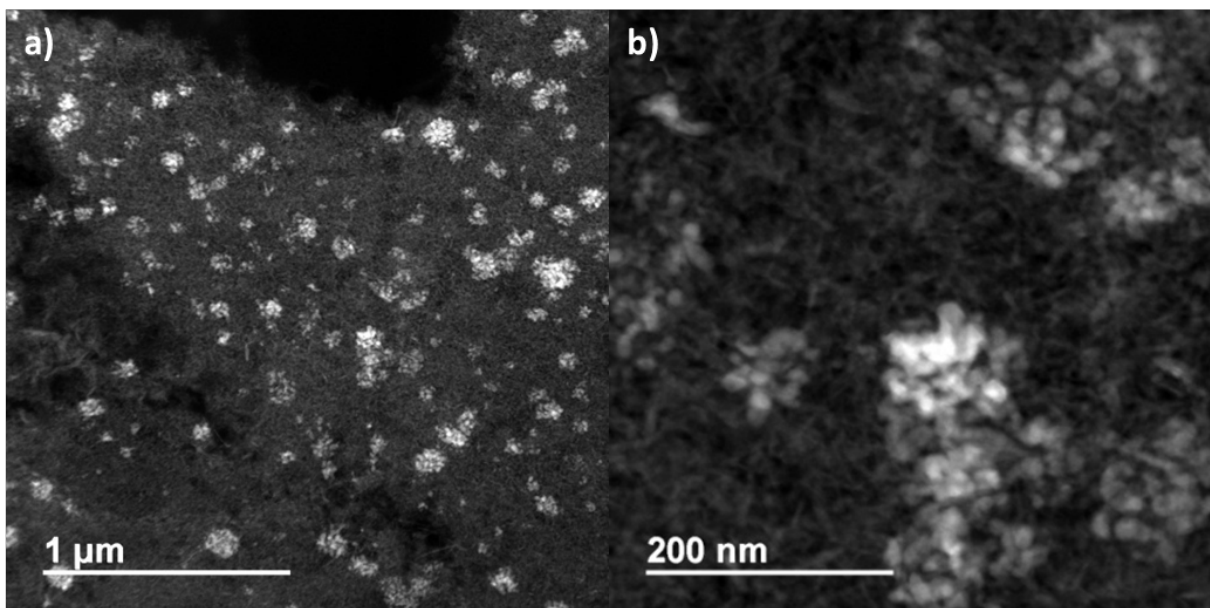


Figure III-5 : Images STEM en champ sombre d'une coupe au microtome de l'échantillon 7%/8%Co après catalyse FTS pendant 500h.

Là aussi, une des raisons qui pourrait être à l'origine de la faible activité mais également de la stabilité de ce catalyseur, est la présence de ligands résiduels adsorbés sur le cobalt, qui bloqueraient l'adsorption des gaz à la surface active de cobalt pour la catalyse.

Une analyse élémentaire CHN a été réalisée avant et après le test catalytique. (Tableau III-4). Les valeurs pour le carbone et l'hydrogène ne sont pas exploitables en raison de la formation de produits carbonés durant la catalyse qui pourraient être encore adsorbés sur le catalyseur même après le lavage (les valeurs du carbone et de l'hydrogène sont comparables à celles obtenues pour le catalyseur de référence ne contenant pas de ligands). Les valeurs de l'azote peuvent quant à elles être exploitées. En effet l'azote est présent dans les ligands utilisés pour la synthèse sous la forme d'amine mais n'est pas produit durant la catalyse. On peut donc observer que la teneur en azote après la catalyse est de zéro, ce qui implique une désorption des ligands contenant de l'azote au cours du test. Cependant on ne peut pas conclure sur les ligands acides qui peuvent eux rester adsorbés sur le catalyseur, bloquant ainsi des sites actifs pour la catalyse sur la surface du cobalt, mais stabilisant aussi les particules.

Tableau III-4 : Dosages CHN et perte de masse en ATG du catalyseur avant et après 300h de FTS

Echantillon	Perte de masse en ATG (% massique)	%C	%H	% N
15% Co REF après 300h FTS	0%	≈ 10	≈ 2	0
7%/8% Co initial	8,4%	9,4	1,7	0,75
7%/8% Co après 300h FTS	-	8,15	1,47	0

Un diffractogramme (Figure III-6) a également été effectué sur le catalyseur avant et après le test catalytique. Il est observé que la présence de Co *fcc* est comparable avant et après le test. Le pic attribué au cobalt *hcp* à 47,4° apparaît moins intense dans le catalyseur après la catalyse Fischer-Tropsch alors que le pic attribué au CoO à 42,8° augmente en intensité. Cette augmentation d'intensité peut être due à une oxydation du Co *hcp* en CoO durant la catalyse.

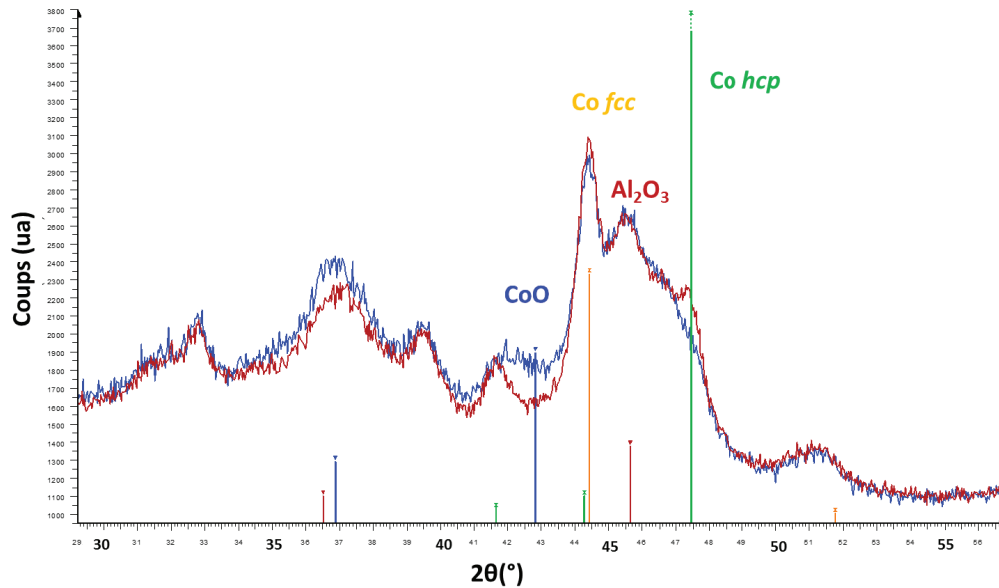


Figure III-6 : Diffractogrammes des échantillons 7%/8%Co avant (ligne rouge) et après (ligne bleue) le test catalytique entre $2\theta = 30$ et $2\theta = 60^\circ$ ($K\alpha$ Cu)

II.3 Catalyseur modèle 7%/8%Co acac

Comme détaillé dans le Chapitre 2, section V.5.4, pour ce catalyseur, les germes de cobalt sur lesquels la croissance des branches de cobalt est effectuée sont des germes de CoO d'une taille d'environ 5 nm. En raison de leur petite taille et de leur forte interaction avec le support, ces particules sont très difficiles à réduire sous H_2 . En effet, l'analyse TPR (*Temperature-Programmed Reduction*) effectuée sur ces objets, ne montre aucun pic de réduction jusqu'à $1000^\circ C$ sous H_2 , vraisemblablement du fait d'une très forte interaction avec le support. L'oxyde de cobalt CoO n'étant pas actif pour la FTS, ce catalyseur ne devrait donc pas être actif du tout pour la FTS. L'objectif de la préparation d'un tel catalyseur est donc de pouvoir déterminer l'activité intrinsèque des branches de cobalt *hcp*, le cœur des oursins étant, dans ce cas, inactif.

Contrairement à ce qui était attendu, lors du test de catalyse en conditions Fischer Tropsch, le catalyseur 8%Coacac à base de CoO s'active. (Figure III-7). Ce phénomène peut s'expliquer par des processus probables de restructuration et d'agrégation des particules, jusqu'à atteindre une taille critique qui permet leur réduction, les conditions de Fischer-Tropsch étant des conditions très réductrices. L'activité de ce catalyseur reste très faible mais sa sélectivité proche de celle de la référence avec un α de 0,880.

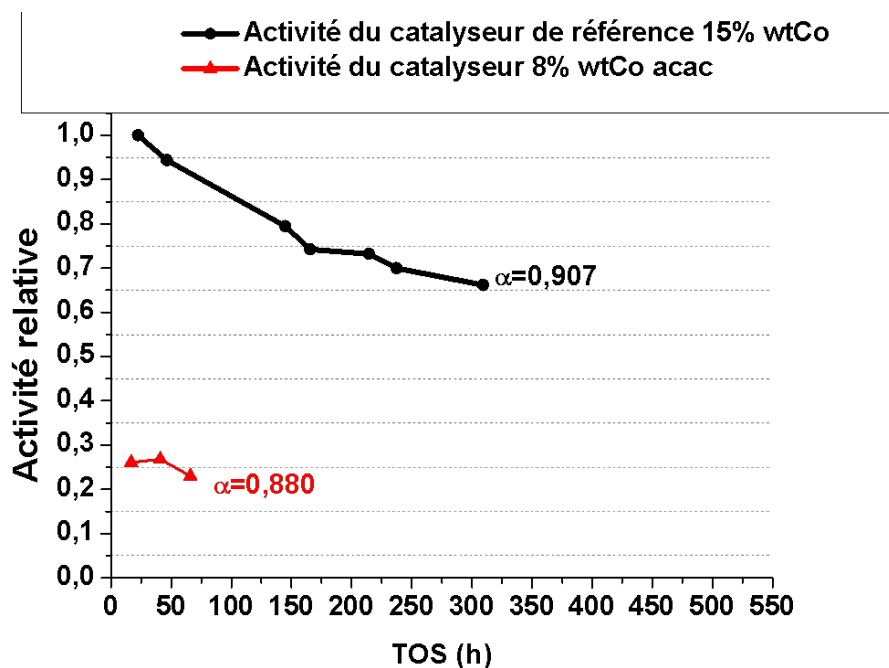


Figure III-7 : Activité relative du catalyseur de référence 15% Co (ligne noire) et du catalyseur 8% Co acac (ligne rouge).

Après le test catalytique, le catalyseur lavé a été observé en microscopie électronique à transmission (Figure III-8). On peut observer sur ces images, la présence de particules de cobalt d'une taille comprise entre 10 et 30 nm, ce qui supporte l'hypothèse de l'agrégation des particules et de leur réduction pendant la catalyse.

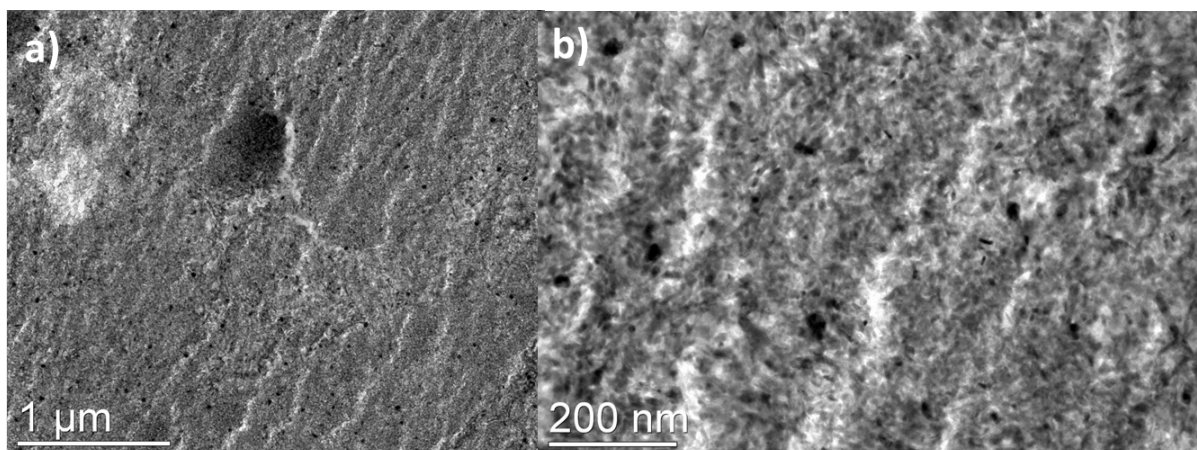


Figure III-8 : a) b) Images MET d'une coupe microtomie du catalyseur 8%Coacac après test catalytique.

Le diffractogramme de l'échantillon après catalyse (Figure III-9) ne montre pas de changement notable dans les pics du cobalt présent. Cependant, les signaux du CoO ne sont pas bien visibles en raison du signal du support de silice/alumine, il n'est donc pas possible d'estimer leur largeur à mi-hauteur, valeur pouvant être liée à la taille des particules.

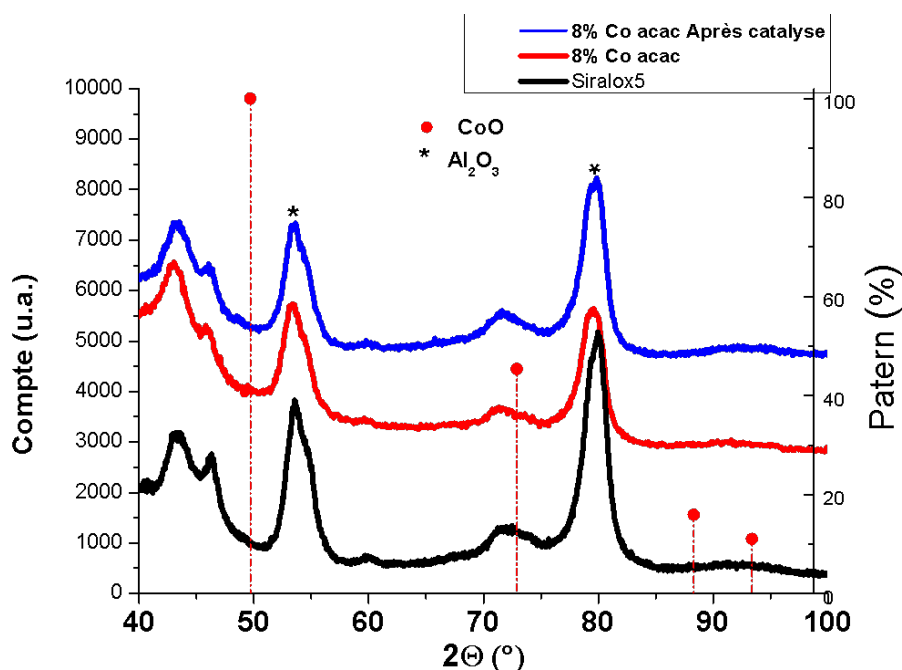


Figure III-9 : Diffractogrammes du support Siralox5 (en noir), des échantillons 8%Co acac avant (en rouge) et après (en bleu) le test catalytique. ($K\alpha$ Co)

Le catalyseur avec les branches de cobalt 7%/8%Co acac a ensuite été testé (Figure III-10). L'activité de ce catalyseur est quasiment nulle, 10% de l'activité du catalyseur de référence, et la sélectivité est très mauvaise, avec un α de 0,817, ce qui correspond à une valeur très faible pour un catalyseur à base de cobalt dont le α est généralement plus proche de 0,9.

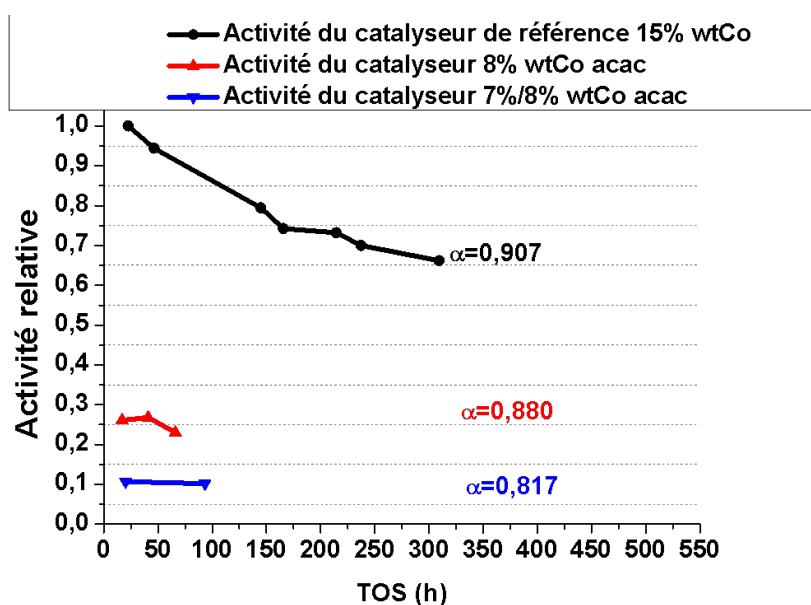


Figure III-10 : Activité relative du catalyseur de référence 15% Co (ligne noire), du catalyseur parent 8% Co acac (ligne rouge) et du catalyseur 7%/8% Co acac (ligne bleue).

Une explication de ce phénomène serait d'une part, la morphologie des branches de cobalt dans le catalyseur qui empêche la mobilité des petites particules de CoO au cœur des oursins, et donc leur activation par agrégation et frittage entre elles. D'autre part, la faible activité observée proviendrait des fines branches de cobalt *hcp*, lesquelles auraient une très mauvaise sélectivité envers les longues chaînes en Fischer Tropsch. Les observations MET du catalyseur « usé » (Figure III-10) montrent toujours bien la présence de branches de cobalt.

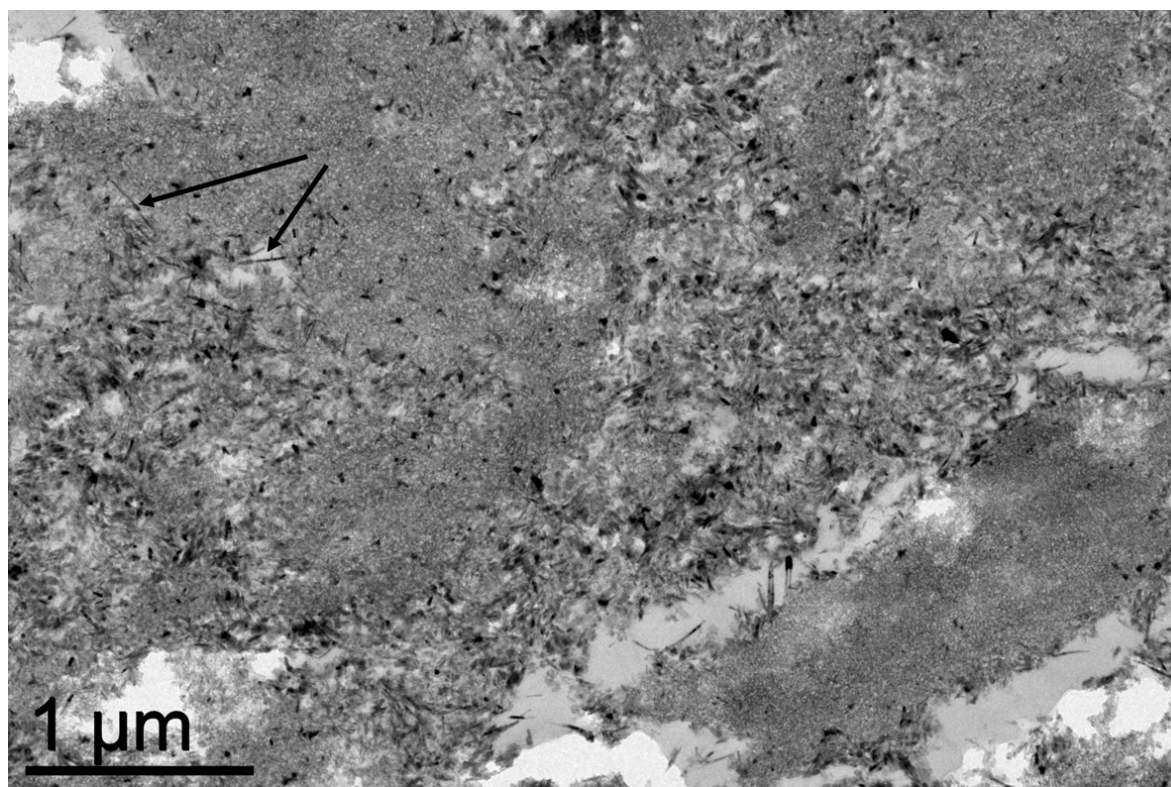


Figure III-11 : Image MET champ clair d'une coupe microtomie de l'échantillon 7%/8% Co acac après catalyse FTS pendant 100h. Les flèches noires pointent des branches de cobalt intactes.

Une analyse élémentaire CHN a été réalisée, et on observe, comme dans le cas du catalyseur précédant, la diminution de la quantité d'azote qui s'explique par une désorption des ligands azotés du catalyseur. (Tableau III-5)

Tableau III-5 : Dosages CHN du catalyseur avant et après 100h de FTS

Echantillon	%C	%H	% N
Catalyseur 7/8% Co acac initial	8,62	1,53	0,25
Catalyseur 7/8% Co acac après 100h FTS	7,00	1,50	<0,01

Le diffractogramme de l'échantillon après catalyse (Figure III-12) montre que du cobalt *hcp* est toujours présent dans l'échantillon après la FTS. A la différence du catalyseur 7%/8%Co dont le Co *hcp* était en partie oxydé durant la réaction, dans ce cas, la structure du cobalt Co *hcp* est conservée. Cette observation peut être reliée à la conservation de la morphologie des branches de cobalt observée en MET.

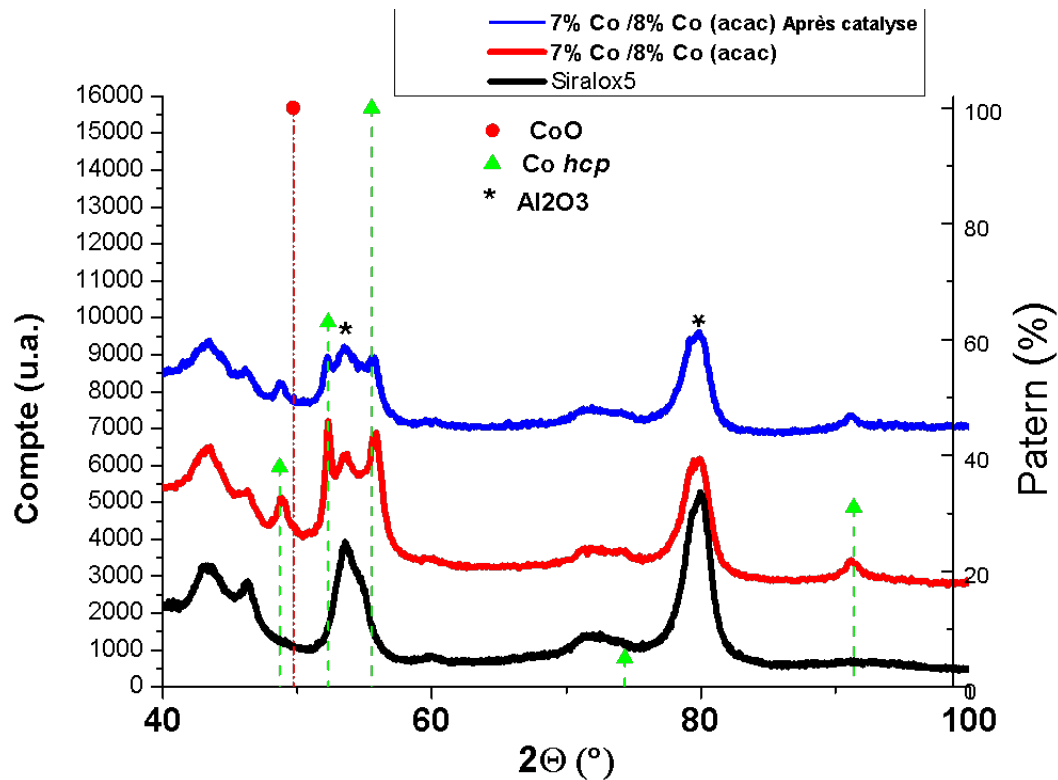


Figure III-12 : Diffractogrammes des échantillons Siralox5 (en noir), 7%/8%Co acac avant (en rouge) et après (en bleu) le test catalytique. ($K\alpha$ Co)

III. Comparaison des propriétés catalytiques des différents catalyseurs testés

Un récapitulatif de l'activité relative des différents catalyseurs testés et de leur probabilité de croissance de chaîne α est présenté en Figure III-13. Le Tableau III-6 récapitule les différentes sélectivités obtenues avec les différents catalyseurs après au moins 50h heures de catalyse FTS.

Tableau III-6 : Sélectivité des différents catalyseurs après au moins 50h heures de catalyse FTS

Catalyseur	Activité relative (à TOS=50h)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	C2-4 (%)	C5+ (%)	Alcools (%)	Rapport Oléfines/Paraffines	α
15% Co REF	0,944	0,23	7,80	7,56	82,94	0,40	0,080	0,907
8% Co	0,499	0,29	7,80	6,46	82,43	0,93	0,093	0,905
14/1% Co	0,095	1,33	13,89	9,43	74,97	0,38	0,088	-
7/8% Co	0,267	0,38	8,35	18,33	72,47	0,48	0,120	0,887
8% Co acac	0,254	0,49	10,90	17,23	74,10	1,21	0,330	0,880
7/8% Co acac	0,103	0,59	11,84	17,43	69,26	0,29	0,260	0,817

En raison de son activité en catalyse la plus élevée des catalyseurs testés et de sa sélectivité comparable à celle du catalyseur de référence avec une stabilité tout au long de la catalyse, le catalyseur 7%/8%Co a été considéré comme le catalyseur le plus intéressant pour réaliser des caractérisations plus avancées.

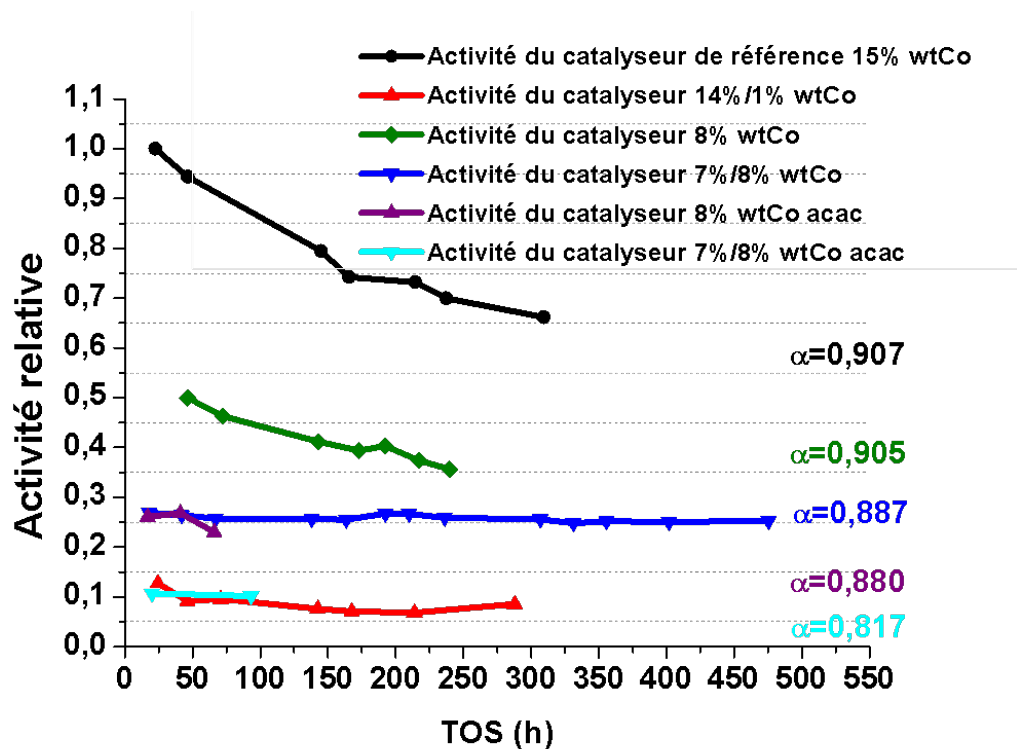


Figure III-13 : Récapitulatif de l'activité des catalyseurs testés en FTS *slurry* et de leur α respectif.

IV. DRIFT *operando*

La technique de DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) *operando* est une technique de choix pour l'analyse de catalyseurs en conditions expérimentales proches des conditions de la catalyse. La mesure par spectroscopie infrarouge permet de sonder de manière très précise la surface du catalyseur, notamment les espèces organiques et le CO. Utilisée en conditions *operando*, cette technique permet de suivre la formation de produits au cours de la réaction et d'obtenir des informations sur leur nature.²

Pour la FTS, les analyses par DRIFT *operando*, permettent de suivre les modifications à la surface des NPs de cobalt durant la réaction, notamment en suivant semi-quantitativement les pics correspondants aux différents modes de coordination du CO et, dans notre cas, des ligands adsorbés à la surface du cobalt.³ Afin d'étudier les propriétés catalytiques du catalyseur modèle 7%/8% Co, la technique de DRIFT *operando* a donc été utilisée pour suivre l'évolution du catalyseur pendant la réaction sous *syngas*. De plus, dans notre cas, la cellule DRIFT est couplée à une cellule gaz qui permet aussi le suivi de la consommation et de la formation des gaz par analyse quantitative en phase gaz du CO et du CH₄.² Cette étude a été réalisée à l'IFP-EN par Laurent Lemaître. Les conditions appliquées lors de la mesure favorisent la formation de méthane avec un rapport H₂/CO élevé (T = 230°C, H₂/CO = 7,5, P < 1 bar). La quantification du méthane formée a été réalisée.

L'évolution des spectres infrarouge des espèces en surface du cobalt est présentée en Figure III-14. Les spectres ont été normalisés par un blanc réalisé sur le catalyseur avant la réaction. L'évolution des espèces carbonées en surface des particules de cobalt est suivie grâce à l'évolution des bandes infrarouge correspondant aux espèces de type CH_x (bande ν_{CH_x} sur la Figure III-14). On peut observer que l'intensité de ces bandes diminue au cours de la réaction. L'évolution des bandes ν_{CH_x} est détaillée sur la Figure III-15. On observe dans un premier temps une diminution des espèces CH_x puis une stabilisation. Dans notre cas, plusieurs phénomènes simultanés sont envisageables. En effet, des espèces carbonées sont déjà présentes à la surface du cobalt en raison de la présence de ligands résiduels. Ces espèces pourraient ainsi désorber ; mais la réaction de Fischer-Tropsch produit également des espèces carbonées en surface du cobalt qui vont désorber lors de la réaction, il est donc difficile de conclure de façon précise sur cette évolution. Il semble néanmoins probable que la diminution initiale soit liée à une désorption des ligands.

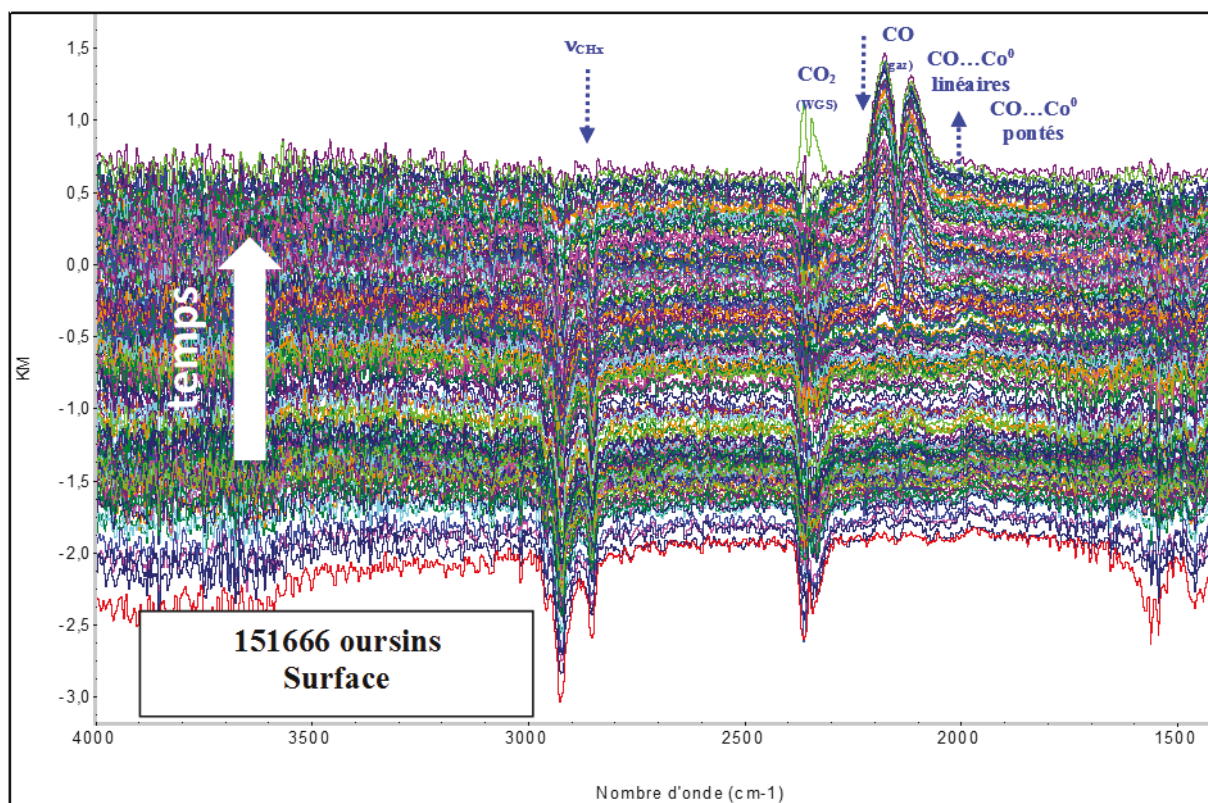


Figure III-14 : Evolution des spectres infrarouges mesurés par DRIFT *operando* lors de la réaction sous *syngas* (normalisé par un spectre blanc mesuré avant la réaction) (superposition des spectres du bas vers le haut) (4000-1250 cm^{-1})

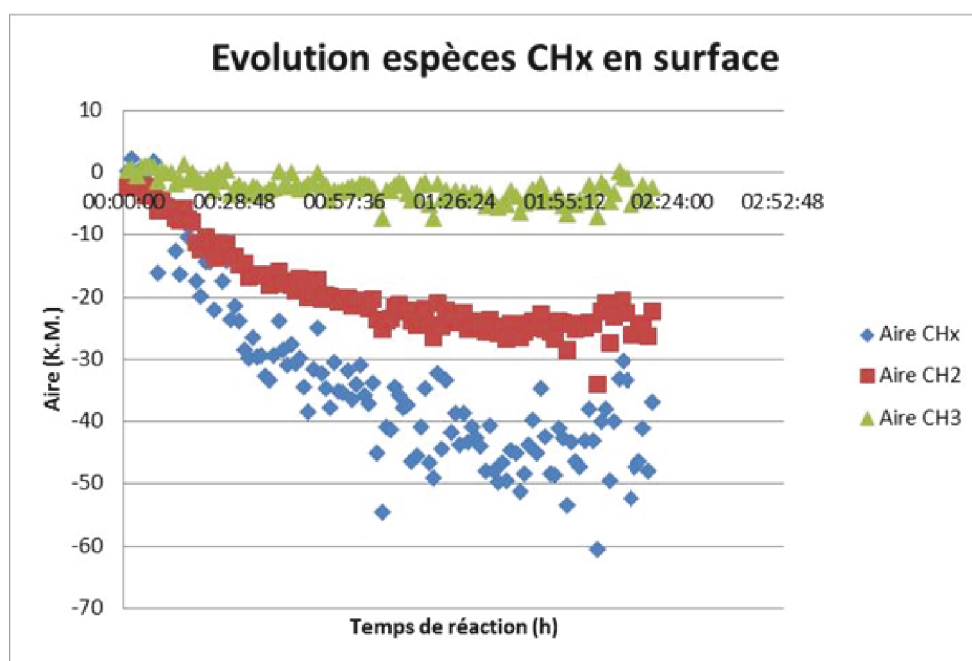


Figure III-15 : Evolution semi-quantitative des espèces carbonées en surface du cobalt durant la FTS suivie par DRIFT-*operando*

La comparaison entre les espèces CO présentes entre le début et la fin de la réaction, puis après 2h30 de réaction en conditions *operando*, montre que le CO présent en phase gaz au début de la réaction, s'est bien adsorbé à la surface du cobalt, majoritairement par un mode de coordination de type CO ponté, et donc qu'il a réagi. (Figure III-16).

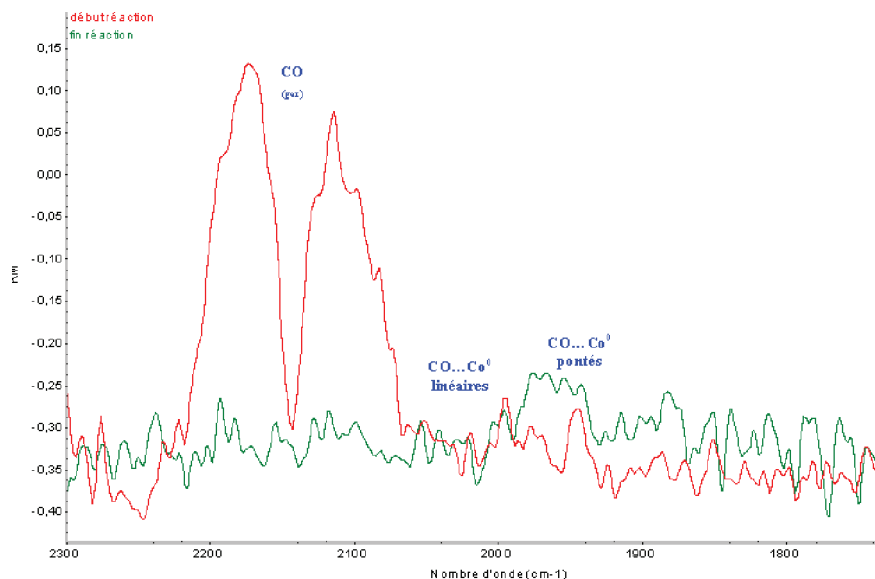


Figure III-16 : Comparaison des espèces CO adsorbées en surface du cobalt en début (ligne rouge) et fin de réaction (ligne verte)

Le suivi des espèces présentes en phase gaz est détaillé sur la Figure III-17. Ces spectres sont normalisés par un blanc réalisé avant le début de la réaction. On observe la consommation du CO présent au cours de la réaction ainsi que la formation de méthane.

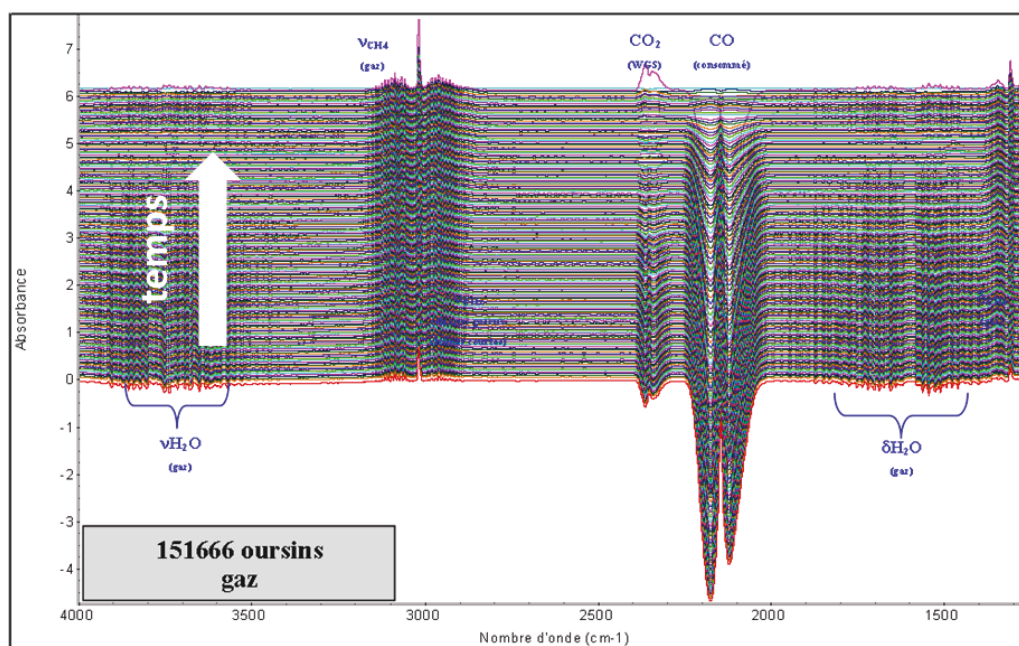


Figure III-17 : Evolution des espèces en phase gaz mesurée par DRIFT-*operando* lors de la réaction sous *syngas* (normalisé par un spectre blanc mesuré avant la réaction) (superposition des spectres du bas vers le haut) (4000-1250 cm⁻¹)

La Figure III-18 détaille l'évolution des espèces CO et CH₄ lors de la réaction. On observe que l'évolution du CO en phase gaz montre un premier pic de consommation très faible dès le début de la réaction en raison de l'accessibilité de la surface du cobalt qui est bloquée par les ligands, puis un second pic de consommation est observé après environ 2 heures de réaction. L'évolution de la quantité de méthane en phase gaz présente deux pics de formation, le premier pic ne peut pas être attribué à la réaction de catalyse car il n'y a pas de consommation du CO associé, ce pic est donc attribué à la désorption des ligands de la surface du cobalt. Le second pic observé, étant associé à un pic de consommation de CO, est attribué à la formation de méthane lors de la réactivité en FTS du catalyseur.

Ainsi, on distingue deux étapes lors de cette analyse en conditions Fischer-Tropsch. Dans un premier temps, aucune consommation de monoxyde de carbone ni d'interaction entre le cobalt et le CO ne sont observées, mais la désorption d'espèces carbonées de la surface du cobalt est clairement visible. On attribue cette étape à la désorption d'une partie des ligands rendue possible dans les conditions FTS. Puis, dans un second temps, un pic de consommation de monoxyde de carbone ainsi qu'un pic de formation de méthane est observé en phase gaz, car le CO accède à la surface du cobalt et la réactivité FTS est possible.

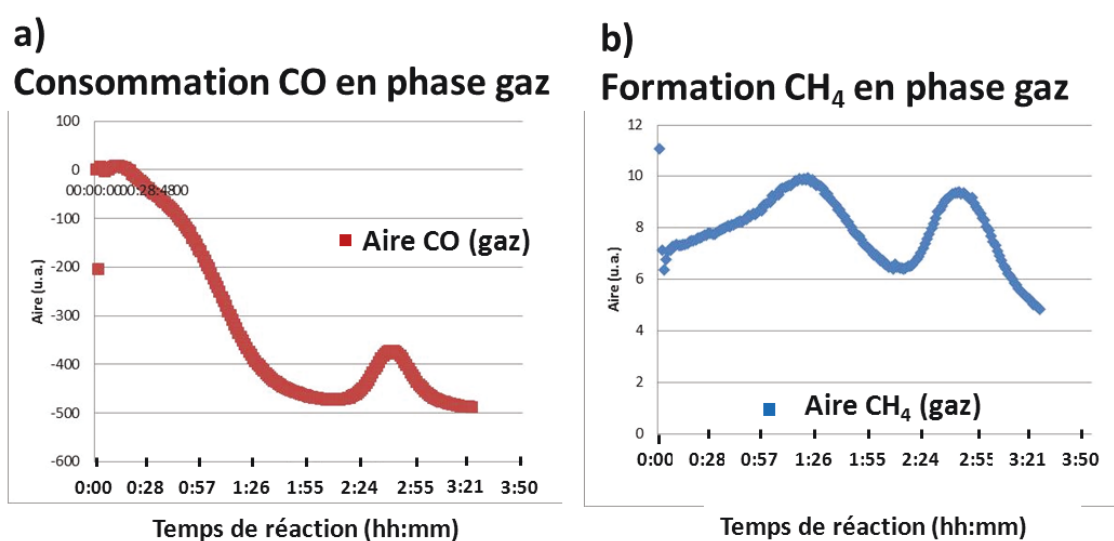


Figure III-18 : Evolution quantitative des espèces en phase gaz au cours de la réaction de Fischer-Tropsch par analyse infrarouge (aire des pics calculée par la loi de Beer-Lambert) : a) consommation de CO ; et b) formation de CH₄

Cette étude par DRIFT-*operando* permet d'observer un phénomène de désorption d'une partie des ligands lors des premières heures sous *syngas*. La désorption de ces ligands permet ensuite, dans un second temps, l'adsorption du monoxyde de carbone à la surface du cobalt et le début de la réaction catalytique qui se traduit ici par la formation de méthane. Ces

observations sont cohérentes avec les analyses élémentaires C,H,N effectuées sur les catalyseurs après catalyse, qui montraient l'élimination complète des espèces carbonées contenant de l'azote.

V. Etude par microscopie électronique à transmission (MET) environnementale

Dans le cadre d'une collaboration avec l'ICPMS, Kassioyé Dembélé qui effectue sa thèse autour d'études *in-situ* et environnementales de nano-catalyseurs à base de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch, a pu étudier différents nano-objets à base de cobalt lors de traitement sous gaz réactifs ou sous *syngas*. La stabilité d'objets anisotropes de cobalt *hcp* préparés par la méthode polyol a été récemment étudiée par González-Carballo *et al.* via des observations *ex-situ* en microscopie après différents traitements thermiques sous H₂ puis sous *syngas*. Ils ont observé ces objets, non supportés, lors de l'application de conditions FTS sur la grille TEM à l'extérieur du microscope. Après ce traitement *ex-situ*, les objets sont en partie agrégés mais le cobalt est toujours sous la forme *hcp*.⁴ (Figure III-19)

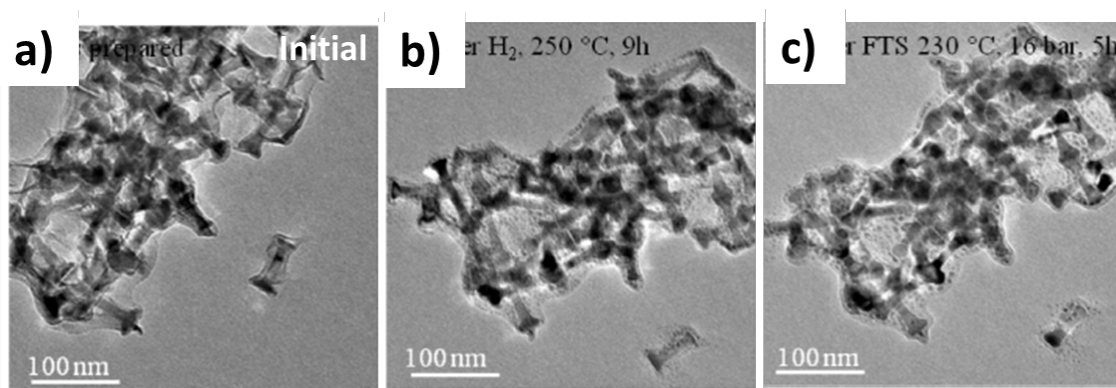


Figure III-19 : Images MET de nano-bâtonnets de cobalt : a) avant traitement ; b) après traitement sous H₂, 250°C, 9 heures ; et c) après traitement sous *syngas*, 230°C, 16 bar pendant 5 heures. Tiré de ⁴.

Dans notre cas, la cellule environnementale du microscope va permettre de réaliser une étude originale *in-situ* dans des conditions de catalyse FTS. L'évolution des nano-objets de cobalt lors de traitement sous gaz réactifs ou sous *syngas* dans des conditions proches des conditions réelles de Fischer-Tropsch, (pression à 1 bar, 220°C et avec un rapport H₂/CO de 2) a ainsi pu être étudiée. (Voir Annexe).

V.1 Etude de l'évolution des objets par MET sous gaz réactif

Nous avons présenté dans le Chapitre 2 certaines observations effectuées *in situ* sur la stabilité thermique sous vide, des nano-objets de cobalt libres mais aussi immobilisés sur Siralox5 (catalyseur 7%/8%Co). Dans cette section, nous allons présenter le comportement de ces objets supportés ou non, sous différentes atmosphères dans le cadre d'une étude *in-situ*.

V.1.1 Traitement thermique sous argon

Dans un premier temps, la stabilité des oursins de cobalt aux branches *hcp*, non supportés a été étudiée lors d'un traitement thermique sous argon sous une pression de 1 bar dans la cellule environnementale du microscope. (Figure III-20)

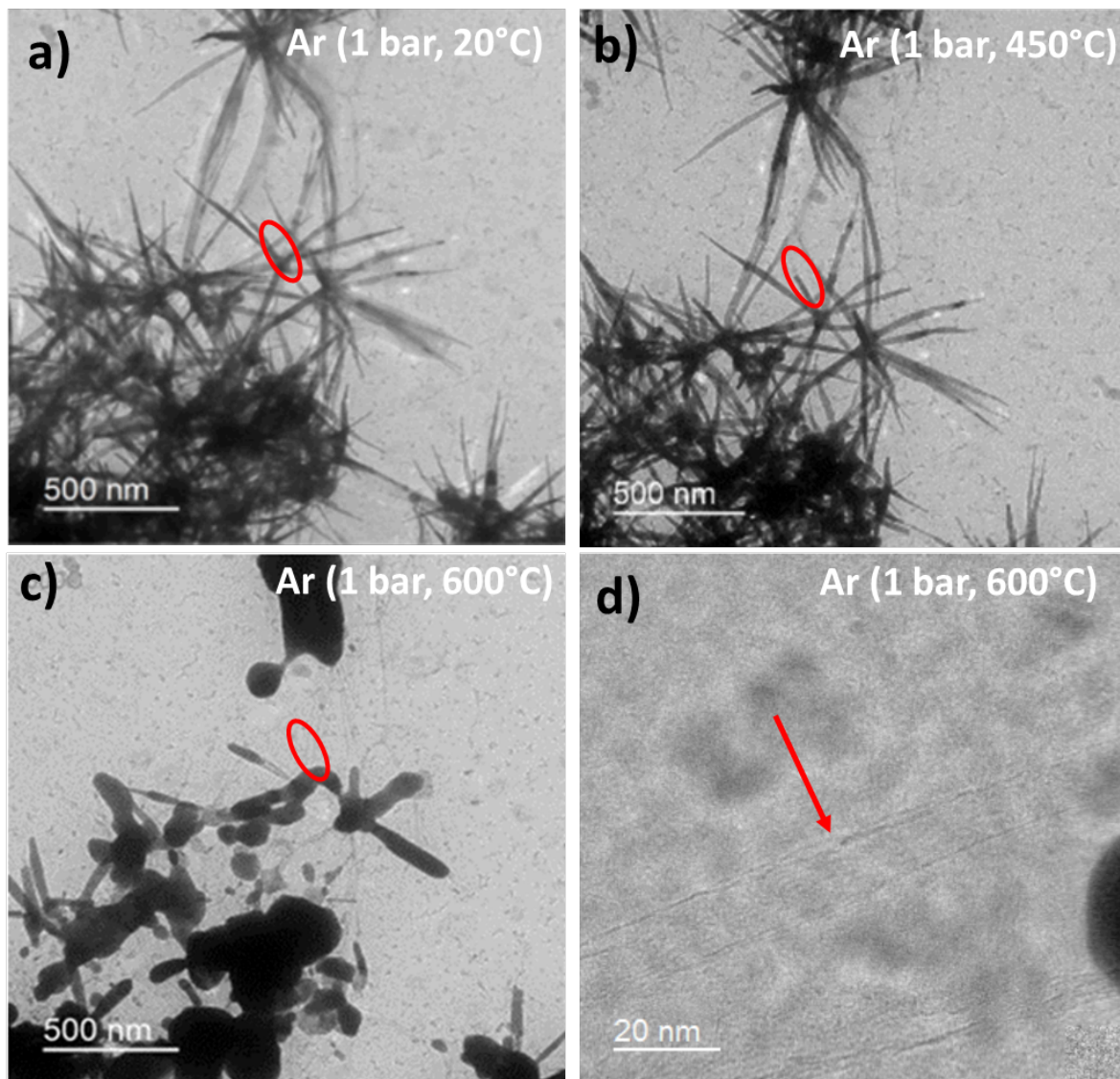


Figure III-20 : Images MET de l'évolution de la morphologie d'oursins de Co déposés sur une membrane SiN_x lors d'un traitement thermique sous argon ($P=1$ bar) : a) $T=20^\circ\text{C}$; b) $T=450^\circ\text{C}$; c) $T=600^\circ\text{C}$; la zone rouge met en évidence l'évolution de la morphologie de la branche de cobalt ; et d) à $T=600^\circ\text{C}$, la flèche rouge met en évidence la formation des couches graphitique à la place des branches de cobalt.

On peut observer que la morphologie des oursins est bien conservée jusqu'à une température d'environ 430°C (température plus élevée que dans le cas du traitement thermique sous vide où la perte de morphologie démarrait entre 350°C et 400°C). Lors du traitement sous argon, le même phénomène de diffusion du cobalt et de conversion des ligands en couches graphitiques nanostructurées, que celui observé lors du traitement sous vide, a été observé.

V.1.2 Traitement thermique sous H₂

Dans un second temps, l'évolution de la morphologie de ces mêmes objets a été étudiée sous 1 bar de dihydrogène. (Figure III-21) On peut observer que les oursins de cobalt ne sont pas stables sous H₂ à partir d'une température d'environ 280°C, ils coalescent rapidement en de grosses particules. La température de 280°C correspond à la température à laquelle les ligands présents à la surface du cobalt vont être dégradés sous H₂, probablement pour former du méthane ou d'autres dérivés organiques. La dégradation de ces ligands conduit à une perte totale de la morphologie des objets.

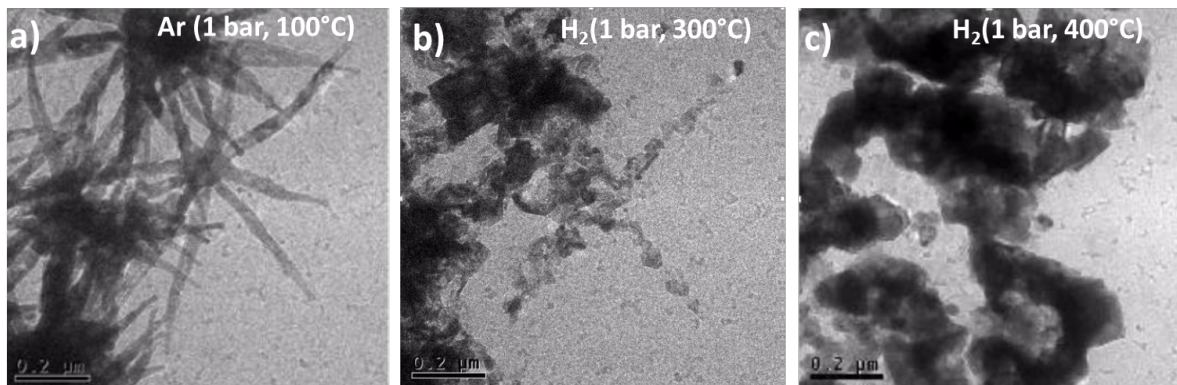


Figure III-21 : Images MET en microscopie environnementale de l'évolution de la morphologie des oursins de cobalt a) T = 100°C sous argon (P= 1 bar) ; b) T = 300°C sous H₂ (P = 1 bar) ; c) T = 400°C sous H₂ (P = 1 bar)

V.1.3 Traitement thermique sous O₂

Ces oursins ont également été observés lors d'un traitement thermique sous une pression de 1 bar d'oxygène. (Figure III-22). A partir de 300°C, on peut observer que des cavités sont formées à l'intérieur des branches. Il s'agit de l'effet Kirkendall, selon lequel la diffusion du métal vers l'extérieur des objets va s'effectuer plus rapidement que la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal, conduisant ainsi à des modifications morphologiques des nanoparticules lors de l'oxydation, et notamment à la création de cavités.⁵

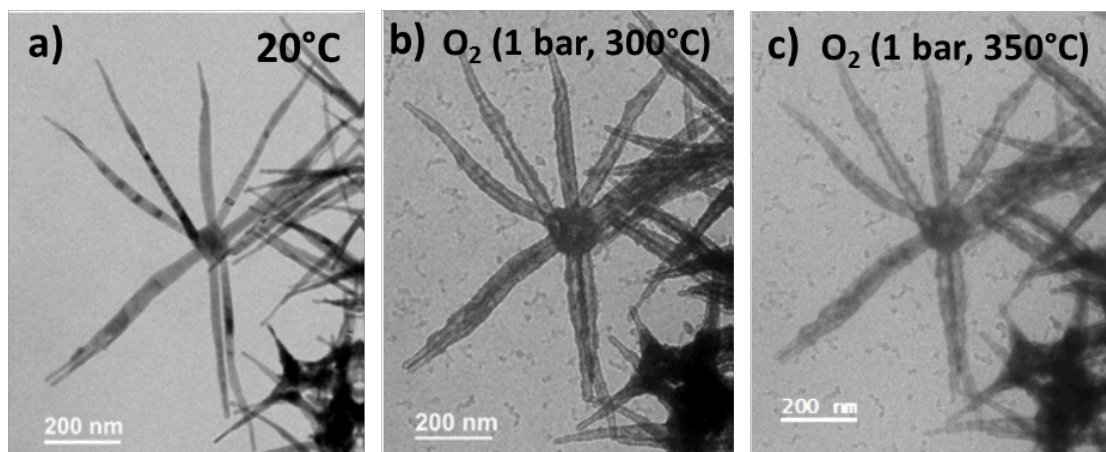


Figure III-22 : Images MET en microscopie environnementale de l'évolution de la morphologie des oursins de cobalt : a) $T = 20^{\circ}\text{C}$; b) $T = 300^{\circ}\text{C}$ sous O_2 ($P = 1 \text{ bar}$) ; et c) $T = 350^{\circ}\text{C}$ sous O_2 ($P = 1 \text{ bar}$).

V.2 Etude de l'évolution des objets par MET sous syngas

V.2.1 Etude des oursins de cobalt non supportés

Les oursins non supportés ont également été observés dans des conditions proches de celle de la catalyse de Fischer-Tropsch : 200°C ou 220°C , $P = 0,9 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, (Figure III-23).

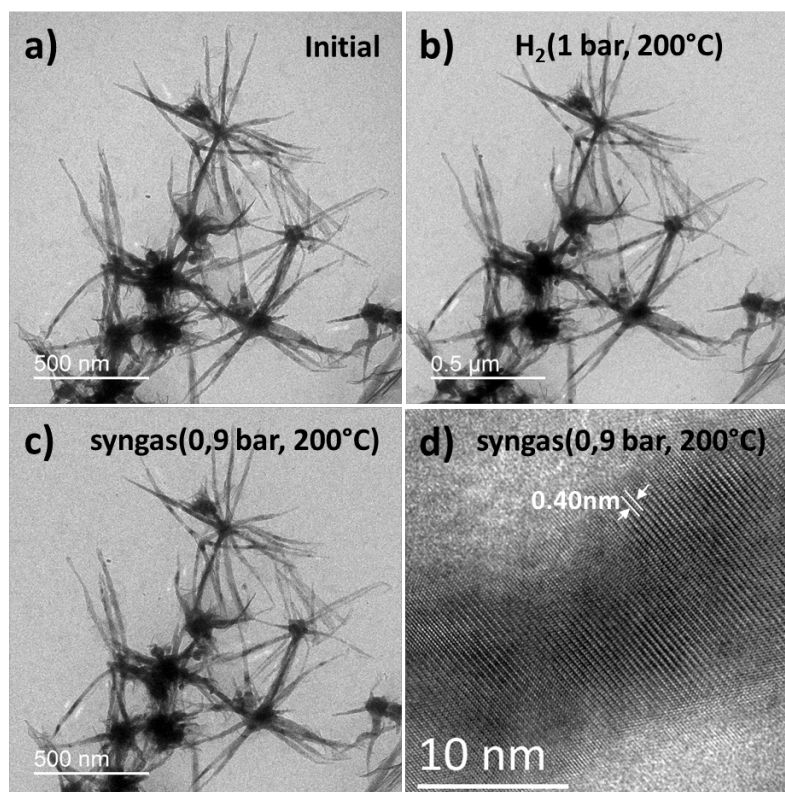


Figure III-23 : Images MET d'oursins de cobalt : a) avant le traitement ; b) après un traitement *in-situ* sous H_2 à 1 bar ; c) après un traitement *in-situ* sous syngas ($\text{H}_2/\text{CO}=2$) pendant deux heures ; et d) à plus fort grossissement, distances inter réticulaires correspondant aux plans (010) du Co_2C observées.

Après un traitement sous H_2 à $200^\circ C$, effectué après l'exposition à l'air lors de la préparation de la grille MET (ce traitement ne modifie pas la structure des objets observés, Figure III-23b), les oursins non supportés ont été placés sous *syngas* pendant 2 heures à $200^\circ C$. (Figure III-23). On n'observe pas d'évolution de leur morphologie. Cependant, les clichés de haute résolution sur les objets permettent d'observer la formation de carbures de cobalt Co_2C .

V.2.2 Etude du catalyseur de cobalt supporté 7%/8%Co

Le catalyseur 7%/8%Co a été observé sous *syngas*, après une étape de re-réduction à faible température, $220^\circ C$ sous H_2 en raison de l'exposition à l'air de l'échantillon pour la préparation de la grille (ce traitement ne modifie pas la structure des objets observés (Figure III-24b)).

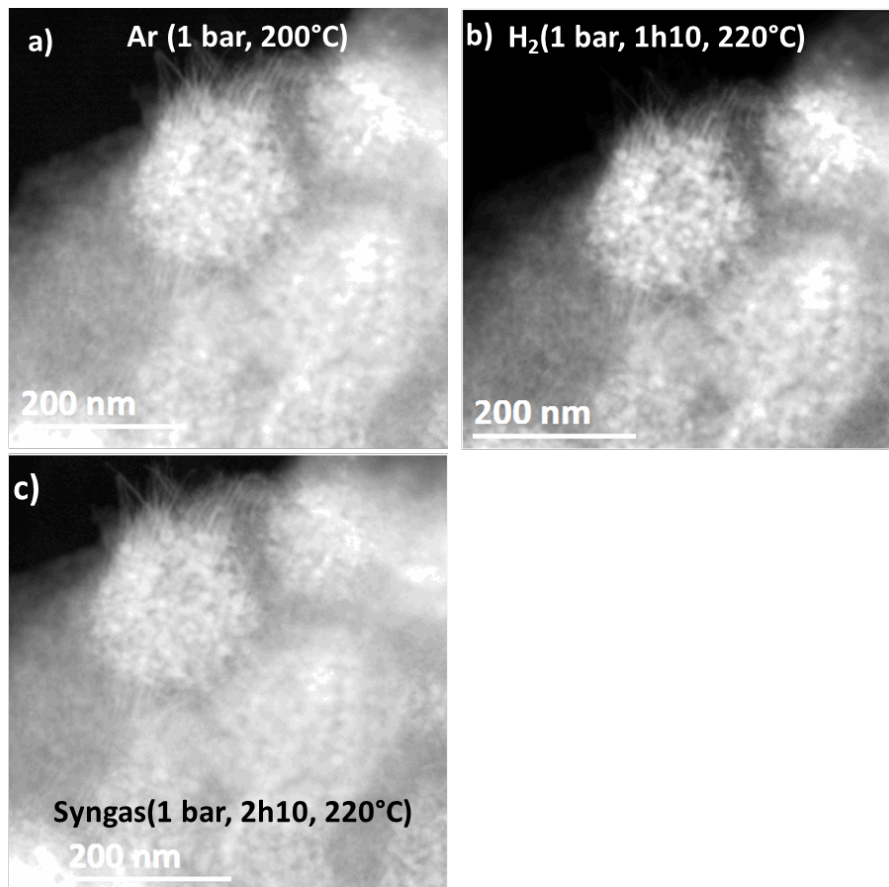


Figure III-24 : Images MET du catalyseur 7%/8% Co : a) sous argon à $200^\circ C$; b) après un traitement *in-situ* sous H_2 à $220^\circ C$ pendant 1h10 ; et c) après un traitement *in-situ* à $220^\circ C$ sous *syngas* ($H_2/CO = 2$) pendant 2h10.

La morphologie des branches de cobalt est difficile à distinguer sur les images MET. Aucune modification des branches ne semble être observée après 2h10 sous *syngas*. (Figure III-24c) De plus, aucune formation de carbures de cobalt n'est observée, peut-être en raison d'une

III-24

réactivité plus faible. Ces observations peuvent être corrélées aux résultats obtenus sur ce même échantillon par DRIFT-*operando*. En effet, d'après les analyses DRIFT on s'attend à une désorption des ligands azotés au bout d'une heure sous *syngas*. D'après les observations MET, après une heure sous *syngas* aucune modification notable de la morphologie n'est observée. On peut donc conclure que la désorption des ligands azotés n'a pas d'impact sur la morphologie des objets de cobalt.

V.2.3 Etude du catalyseur de cobalt supporté 7%/8%Co acac

Le catalyseur 7%/8%Co acac a aussi été observé sous *syngas*, après une étape de re-réduction sous H_2 . (Figure III-25b)

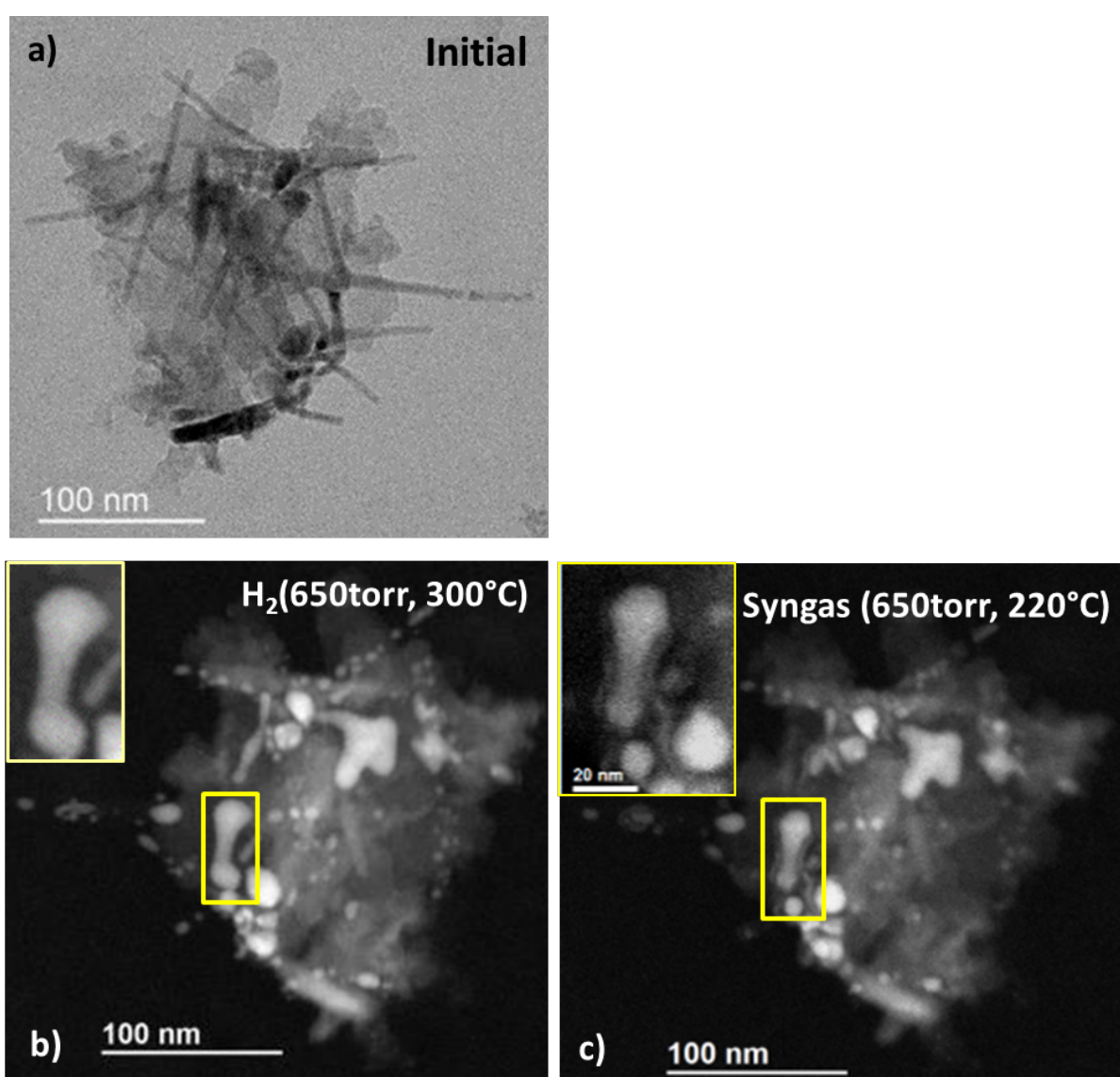


Figure III-25 : Images MET du catalyseur 7%/8% Co acac : a) initial ; b) après un traitement *in-situ* sous H_2 à 300°C et 650 torr ; et c) après un traitement *in-situ* à 220°C sous *syngas* ($H_2/CO = 2$) pendant deux heures.

La température de réduction ici utilisée est plus élevée, 300°C contre 220°C pour les nano-objets de cobalt précédents, et on observe une fragmentation des branches de cobalt lors de l'étape de re-réduction. Puis, lors du passage sous *syngas* à 220°C, on observe l'apparition d'une couche de carbone autour des branches de cobalt. (Figure III-25 c insert). Ce dernier phénomène peut être lié au cokage. Le cokage étant une des causes à l'origine de la désactivation des catalyseurs, la couche de carbone amorphe formée bloquant l'accès au métal des réactifs.

Ainsi, les observations par microscopie environnementale des différents catalyseurs à base de branches de cobalt, permettent de mettre en évidence des phénomènes de restructuration: la formation d'une couche de carbone à la surface du cobalt. Comme dans le cas du catalyseur 7%/8% Co supporté et contrairement au cas des oursins de cobalt sans support, la formation du carbure de cobalt Co_2C n'a pas été observée pour ce catalyseur.

Pour résumer, les différents tests de catalyse Fischer-Tropsch en réacteur *slurry*, ainsi que les caractérisations supplémentaires réalisées nous permettent de tirer quelques conclusions :

- L'origine de la stabilité remarquable des catalyseurs, pourrait provenir de la morphologie initiale des branches de cobalt qui bloqueraient la mobilité des particules de cobalt et empêcheraient le frittage des particules entre elles et ce malgré le fait que la morphologie des branches n'est pas toujours conservée au cours du test.
- Un phénomène de formation d'une couche de carbone a été observé sur un de ces catalyseurs en microscopie environnementale très rapidement après contact avec le *syngas*, Il pourrait s'agir de la formation de coke, phénomène connu pour être responsable d'une désactivation du catalyseur. Cependant l'étape de re-réduction sous H_2 effectuée dans le cas des observations en microscopie, n'a pas été nécessaire dans le cas des tests catalytiques, le comportement du catalyseur pourrait donc différer.
- Les études réalisées en DRIFT-*operando* nous permettent de conclure quant à une désorption d'une partie des ligands à la surface du cobalt lors des premières heures sous *syngas* (élimination au moins des ligands azotés).
- L'effet de la morphologie du catalyseur présentant des branches de cobalt *hcp* sur l'activité et la sélectivité reste incertain car les ligands résiduels acides pourraient avoir un impact sur l'activité et la stabilité.

Afin de confirmer cette hypothèse, l'effet des ligands sur l'activité et la stabilité du système catalytique a également été étudié.

VI. Influence des ligands sur la catalyse

Comme développé dans le Chapitre 2, les méthodes de synthèse par voie chimique en solution nécessitent des stabilisants organiques ou surfactants pour stabiliser les nano-objets. Les stabilisants tels que certaines molécules organiques (des acides ou amines à longues chaînes carbonées), des polymères ou encore des liquides ioniques, permettent un très bon contrôle de la taille et de la forme des objets formés. Cependant, après la synthèse, ces molécules restent adsorbées en surface des nano-objets et il peut être difficile de les éliminer complètement sans que les caractéristiques spécifiques de ces nano-objets soient modifiées.⁶ La présence de ces molécules adsorbées sur la surface active peut avoir une influence sur l'activité et la sélectivité lors de la réaction de catalyse.⁶ Shen *et al* ont montré que pour des particules de ruthénium et d'iridium, la présence des ligands (polymère PVP, polyvinylpyrrolidone) à la surface des particules n'a pas d'influence sur la réaction d'ouverture de cycle d'un cycle benzénique, mais que pour des réactions nécessitant l'activation du CO, il est nécessaire d'avoir une surface de nanoparticules exempte de ligands.⁷

De plus, la présence de ligands à la surface des nano-objets peut avoir une influence sur la sélectivité, notamment par des effets d'encombrement stérique. La surface réactive étant encombrée par les longues chaînes carbonées, la formation de molécules de grande taille est rendue difficile et celle des molécules linéaires de petites taille est favorisée.⁸

Ainsi, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement permettant l'élimination de ces ligands avant l'utilisation du catalyseur. Dans notre cas, les ligands utilisés pour la synthèse des nano-objets de cobalt sont des acides carboxyliques et des amines (ou amides issus de la réaction entre l'acide et l'amine) à longues chaînes. L'analyse par ATG de nos catalyseurs montre une perte de masse entre 280°C et 300°C que nous avons attribué à la présence de ligands restant même après lavage des catalyseurs. Afin d'étudier l'impact des ligands sur l'activité catalytique et la sélectivité, mais également sur la stabilité de nos catalyseurs, des tests ont été réalisés : (a) en ajoutant des ligands au catalyseur de référence, et (b) par élimination des ligands de nos catalyseurs. Bien que l'addition de stabilisants ne pose pas de problèmes techniques, leur élimination présente des difficultés liées à la stabilité thermique de nos nano-objets.

VI.1 Influence de l'ajout de ligands sur le catalyseur de cobalt de référence

Afin d'étudier l'impact de la présence de ligands à longues chaînes organiques adsorbées à la surface du cobalt sur les performances catalytiques, deux tests ont été réalisés.

VI.1.1 FTS avec le catalyseur de référence et ajout de ligands

Un premier test a été réalisé en ajoutant dans le solvant, en plus du catalyseur de référence (15% Co en masse), une quantité des ligands hexadécylamine et acide laurique, telle que le rapport Co/HDA/LA soit égal à 1/2/3, ce qui correspond aux proportions utilisées lors de la synthèse des catalyseurs modèles. (Voir Partie Expérimentale C3) Un effet important de ces ligands, ajoutés au catalyseur lors du chargement dans le réacteur et probablement adsorbés en surface du cobalt, sur l'activité du catalyseur a été observé. (Figure III-26). Ainsi, l'activité du catalyseur est diminuée par un facteur 3 lors de l'ajout de ligands. Cependant, la présence de ces ligands ne modifie pas la sélectivité du catalyseur, l' α obtenu en fin de test étant sensiblement le même, 0,905 contre 0,907 pour le catalyseur sans ligands. Il n'y a donc pas d'effet stérique des ligands sur la sélectivité. De plus, un effet de stabilisation induit par l'ajout de ligands est encore clairement observé. En effet, la période de désactivation rapide du catalyseur durant les 100 premières heures d'activité est observée, mais elle est beaucoup moins marquée que dans le cas du catalyseur de référence.

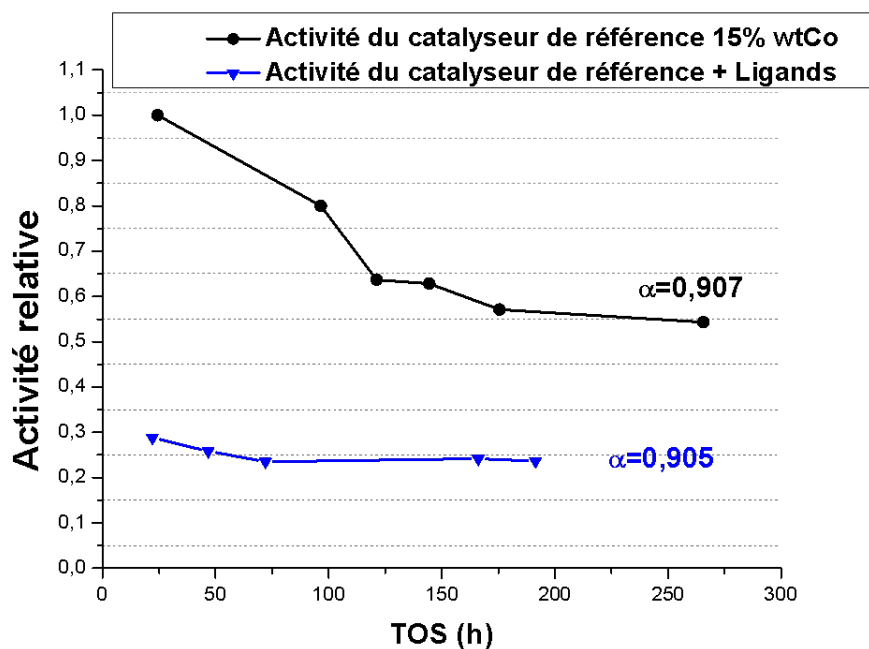


Figure III-26 : Activité relative du catalyseur de référence 15% Co (ligne noire) et du catalyseur de référence avec des ligands ajoutés (ligne bleue).

La présence des ligands a donc un impact majeur sur l'activité du catalyseur mais n'en modifie pas la sélectivité et semble en améliorer notablement la stabilité. La diminution de l'activité peut s'expliquer par la diminution de l'accessibilité des sites actifs du cobalt qui sont encombrés par les ligands adsorbés. L'impact de la présence de ligands serait donc le même sur du cobalt *fcc* (catalyseur de référence) ou du cobalt *hcp* (catalyseur modèle).

A la fin du test catalytique, le catalyseur utilisé a été caractérisé. Les mesures de CHNS ont permis de montrer qu'il n'y a plus d'azote dans le catalyseur (Tableau III-7). L'absence d'azote dans le catalyseur nous permet de conclure quant à une désorption des ligands amines de la surface du cobalt, qui est en accord avec les résultats de l'étude DRIFT sur les catalyseurs modèles. La présence de carbone et d'hydrogène pouvant provenir des produits de la FTS, ne permet pas de conclure sur la présence d'acide laurique sur le catalyseur.

Tableau III-7 : Dosage CHN du catalyseur de référence après FTS.

Dosage CHN	N (%)	H (%)	C (%)
Catalyseur + ligands ajoutés (après FTS)	<0,01	7,9	1,7

VI.1.2 FTS avec le catalyseur de référence et ajout de ligands suivi d'un lavage

Un second test a également été réalisé avec le catalyseur de référence en présence de ligands de façon à reproduire au plus proche les conditions de la préparation du catalyseur modèle 7%/8%Co. Dans ce cas, le catalyseur de référence chargé à 15% massique en cobalt a été ajouté au mélange des ligands HDA et LA dans du toluène, le rapport Co/HDA/LA de 1/2/3 étant conservé. Puis, le catalyseur isolé a été chauffé sous pression d' H_2 (3bar H_2 , 110°C, 48h) Enfin, des lavages successifs par décantation magnétique ont été effectués de la même manière qu'après la synthèse des catalyseurs modèles afin d'éliminer l'excès de ligands. (Voir Partie Expérimentale C3)

Le catalyseur obtenu est donc le catalyseur de référence chargé à 15% en masse de cobalt contenant 13% en masse de ligands, comme déterminé par ATG (avant lavage le pourcentage théorique en ligands est estimé à 43%). Ce catalyseur a été testé en FTS (Figure III-27). L'activité de ce catalyseur est encore plus faible que le catalyseur chargé en présence d'un excès de ligands.

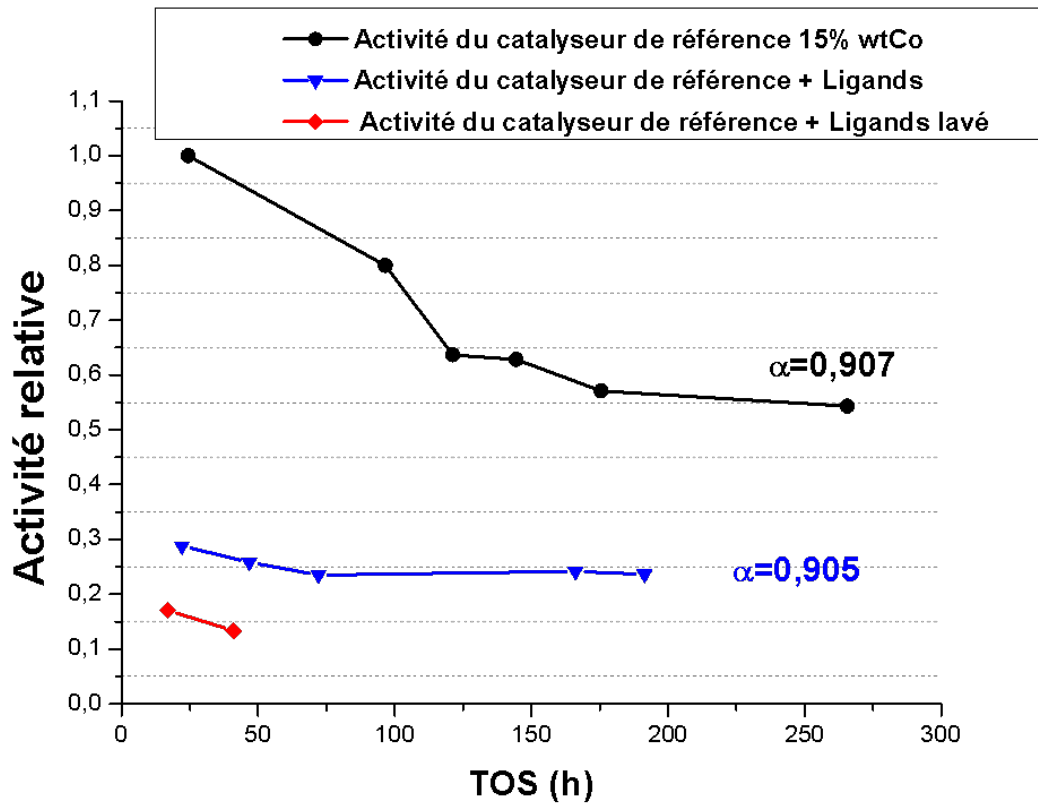


Figure III-27 : Activité relative du catalyseur de référence 15% Co (ligne noire), du catalyseur de référence avec des ligands (ligne bleue), et du catalyseur de référence avec 13% de ligands (ligne rouge)

Le fait que l'activité de ce catalyseur soit encore plus faible que celui testé avec l'ajout de la même quantité de ligands sans traitement thermique, pourrait être expliqué par des phénomènes de restructuration préalables du catalyseur lors du traitement sous H_2 .

Ainsi, après ces deux tests, on peut conclure quant à un effet néfaste important de ces ligands sur l'activité pour la synthèse Fischer-Tropsch. La sélectivité quant à elle ne semble pas affectée. Enfin, un effet positif sur la stabilité est observé qui nécessiterait des études complémentaires pour être compris. Il pourrait ainsi être intéressant de faire une étude sur l'influence de la quantité et du type de ligands ajoutés sur les performances catalytique du catalyseur de référence pour essayer de conserver l'effet positif de stabilisation sans compromettre l'activité.

Par la suite, des traitements d'élimination de ligands ont été effectués afin de pouvoir examiner les performances catalytiques des catalyseurs synthétisés en leur absence.

VII. Protocoles d'élimination des ligands

Les catalyseurs synthétisés issus de la croissance de nano-objets de cobalt présentant une morphologie de type oursin conservent, même après de nombreux lavages par décantation

magnétique (Partie Expérimentale C2.4), une quantité de ligands élevée : en moyenne 10% de la masse totale du catalyseur. (Figure III-28b). Leur élimination est observée par une perte de masse en ATG entre 280 et 290°C. En raison de leur impact négatif sur l'activité en FTS, il est important de développer un protocole permettant d'éliminer ces ligands de nos catalyseurs modèle tout en conservant à la fois leur morphologie de type oursins avec des branches de cobalt, ainsi que la structure *hcp*. Dans cette optique, différentes approches ont été étudiées, notamment des procédures de traitement thermique, mais aussi des traitements par plasma ou des lavages avec des solvants.

Tous les essais d'élimination des ligands ont été réalisés sur le catalyseur modèle 7%/8% en masse de Co (Figure III-28a) en raison de son activité, qui était la meilleure parmi les catalyseurs modèles testés et de son excellente stabilité. Ce catalyseur contient moins de 10% en masse de ligands résiduels (Figure III-28b).

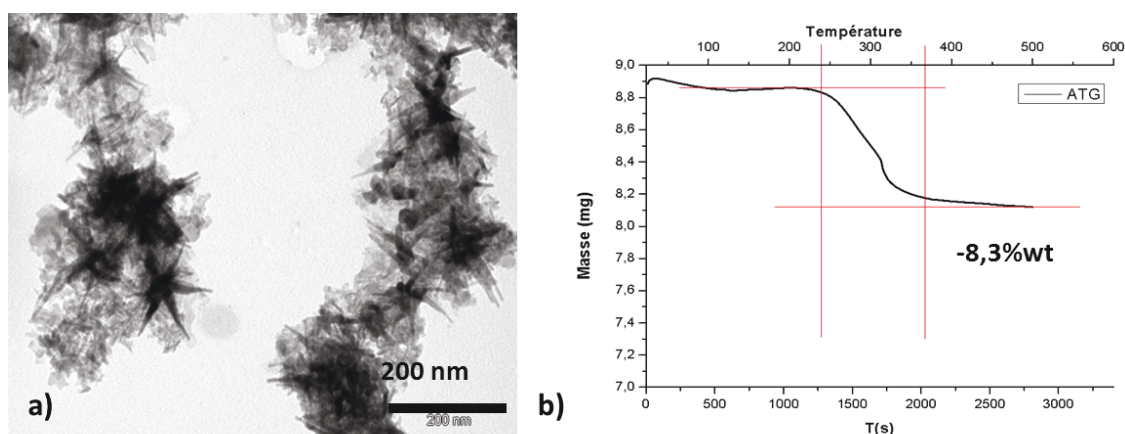


Figure III-28 : a) Image MET du catalyseur 7%/8%Co (après lavage); et b) ATG sous air de ce catalyseur 7%/8%Co entre 25 et 500°C (pallier de 2h à 500°C)

VII.1 Calcination sous air

Les méthodes communément utilisées pour l'élimination des ligands sont des traitements thermiques de type calcination ou traitement thermique oxydant.⁹ Ces méthodes permettent généralement l'élimination des ligands mais peuvent également conduire à des modifications majeures de la taille et de la morphologie des particules, annulant ainsi l'avantage de la méthode de synthèse utilisée.¹⁰ De plus, les traitements thermiques peuvent modifier la structure cristallographique des nano-objets, ce qu'il faut éviter dans notre cas, l'objectif étant de conserver la structure *hcp*.^{9,11,12} La première approche testée a été un traitement classique de calcination sous air. Une calcination à une température de 300°C devrait permettre d'après

les résultats d'ATG l'élimination complète des ligands. De plus, un traitement thermique à une température supérieure à 300°C risquerait de dégrader la morphologie des branches de cobalt, comme observé lors des études en microscopie environnementale sous hydrogène.

Après optimisation des conditions, nous avons démontré qu'une calcination sous air dans un four tubulaire à 300°C pendant 10h (montée en température de 20°C/minute) permet une élimination de la totalité des ligands présents dans l'échantillon tout en conservant la morphologie des nano-objets de cobalt. (Figure III-29). L'ATG après cette calcination ne montre plus aucune perte de masse entre 280 et 300°C.

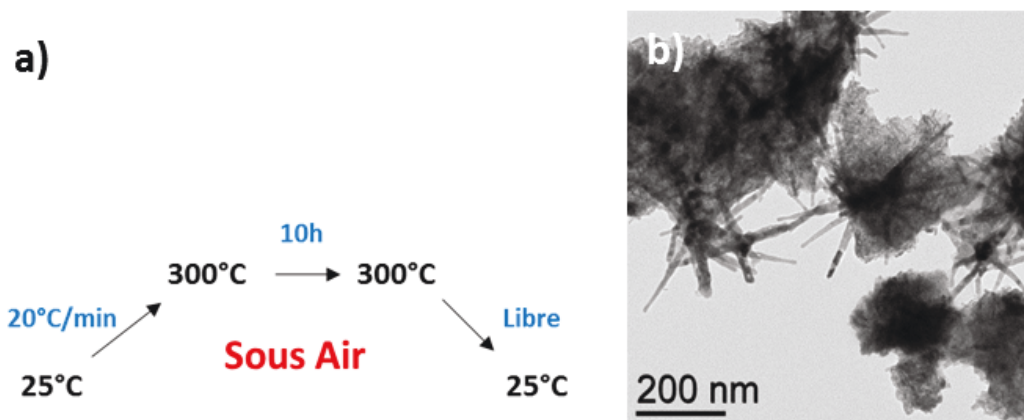


Figure III-29 : a) Traitement thermique effectué sur le catalyseur ; et b) image MET du catalyseur après ce traitement thermique

La DRX après calcination et élimination des ligands met en évidence la formation de CoO et de Co_3O_4 (Figure III-31), conformément aux observations réalisées en MET environnementale lors d'un traitement thermique sous oxygène. Une étape de re-réduction est donc nécessaire. Une étape de réduction sous atmosphère d' H_2 (mélange Argon 93% / H_2 7%) a donc été effectuée pour réduire les oxydes de cobalt en $\text{Co}(0)$ *hcp*. (Figure III-30).

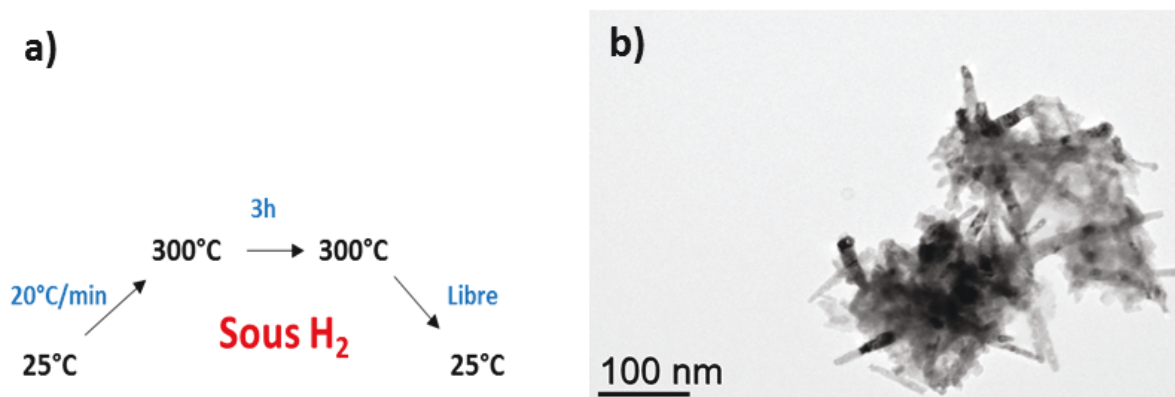


Figure III-30 : a) Traitement thermique effectué sur le catalyseur ; et b) image MET du catalyseur après ce traitement thermique.

Cependant, même si ce traitement conserve la morphologie, après cette étape le cobalt n'est pas complètement réduit en cobalt (0). La DRX effectuée montre la présence de CoO et de Co₃O₄ résiduels (Figure III-31).

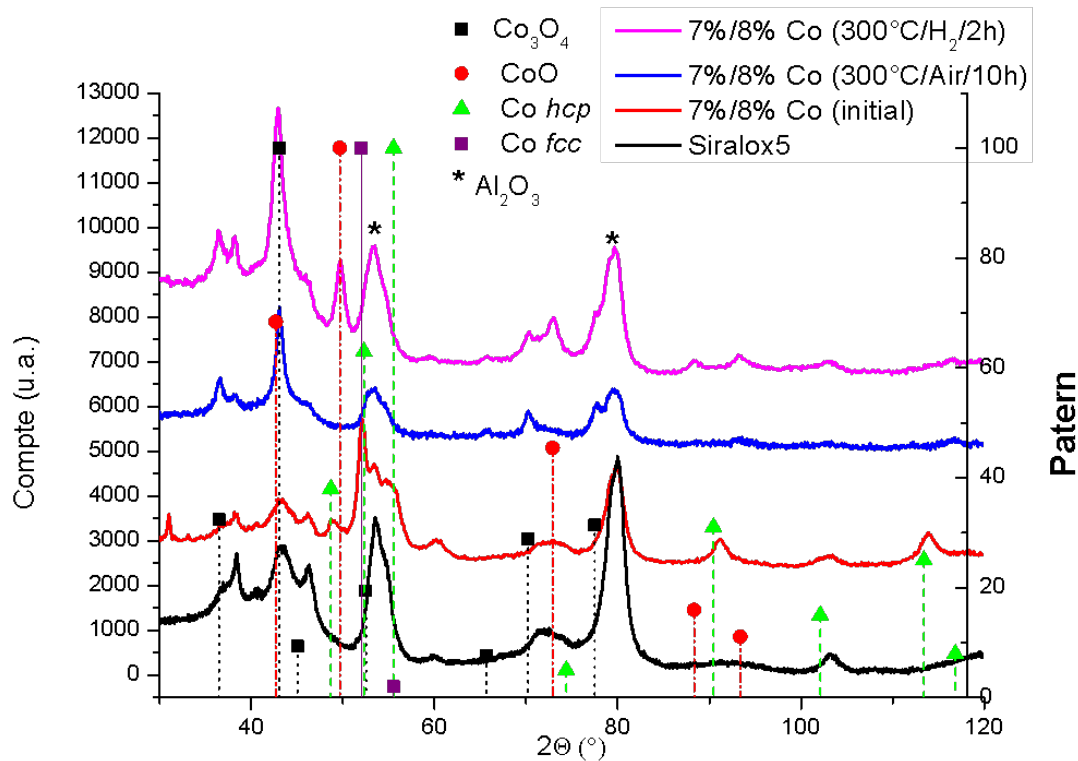


Figure III-31 : Diffractogrammes des échantillons Siralox5 (en noir), du catalyseur modèle 7%/8% Co avec 10% de ligands résiduels (en rouge), après élimination des ligands par calcination à 300°C sous air pendant 10h (en bleu), et après re-réduction sous H₂ à 300°C pendant 4h (en magenta). ($K\alpha$ Co)

En raison de la difficulté à re-réduire cet échantillon, un suivi par DRX *in situ* a été réalisé à l'IFP-EN, afin de déterminer les conditions optimales de re-réduction. Cette étude DRX a montré qu'à une température de réduction de 300°C sous H₂, des traces de cobalt métallique sont observées mais sous la forme cubique *fcc*, ainsi que des traces d'oxyde Co₃O₄. A 450°C sous H₂, tout le cobalt du catalyseur est réduit en Co(0) *fcc* mais la morphologie n'est pas conservée. Il apparaît donc que ces traitements d'élimination de ligands ne sont pas adaptés.

VII.2 Flash calcination

Un traitement thermique à une température modérée pendant une longue période de temps ne permet donc pas d'éliminer les ligands sans former d'oxydes difficiles à re-réduire, notamment l'oxyde Co₃O₄. Cargnello *et al* ont démontré qu'il était possible, par des

traitements thermiques « flash » soit d'une durée de 30 secondes ou d'une minute à une température plus élevée, d'éliminer différents types de ligands tout en conservant la taille et la forme de nanoparticules sphériques de Pd supportées sur alumine.¹³

Un traitement « flash » à 500 °C pendant 1 minute sous air a donc été effectué sur le catalyseur. Après un tel traitement, l'ATG de l'échantillon ne montre plus qu'une perte de masse de seulement 0,6%. Cependant, le diffractogramme de l'échantillon après ce traitement flash, montre la formation de Co_3O_4 , cette méthode ne permet donc pas d'éviter la formation de cet oxyde impossible à re-réduire en Co *hcp* dans nos conditions sans affecter la morphologie des objets. (Figure III-32)

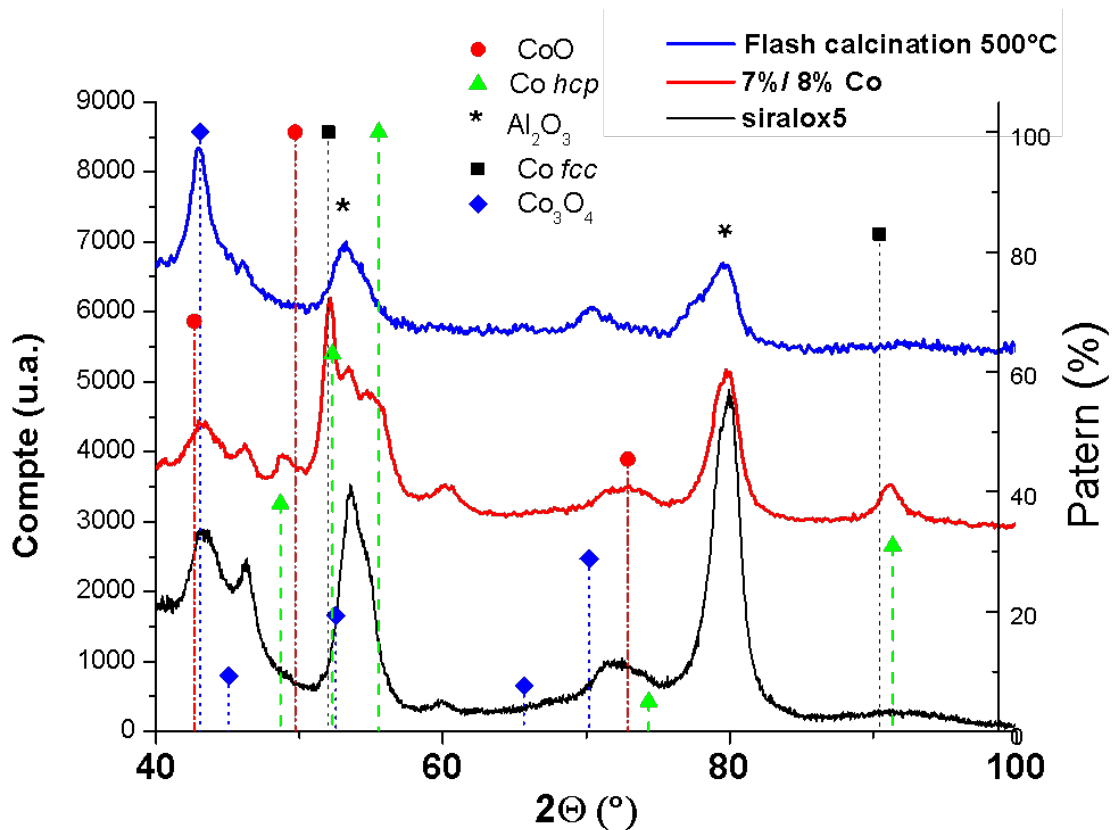


Figure III-32 : Diffractogramme des échantillons Siralox5 (en noir), catalyseur modèle oursins 7%/8% Co avec 10% de ligands résiduels (en rouge) et de l'échantillon après flash-calcination pour éliminer les ligands (en bleu).

De plus, on peut observer sur le cliché de microscopie que la morphologie de type oursins n'a pas été conservée durant ce traitement thermique flash. (Figure III-33).

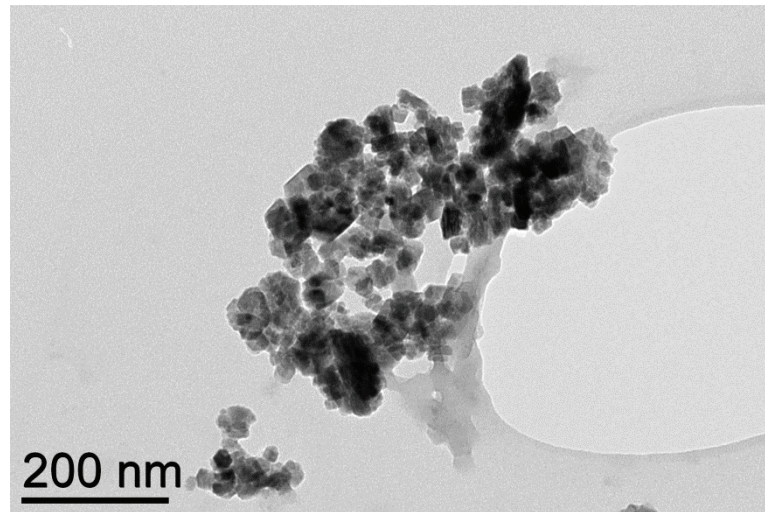


Figure III-33 : Image MET du catalyseur après le traitement thermique de calcination flash à 500°C

Ainsi, ce traitement flash n'est pas non plus adapté à l'élimination des ligands tout en conservant les branches de cobalt *hcp*.

VII.3 Traitement thermique sous H₂

Etant donné les difficultés à re-réduire le cobalt Co₃O₄ ou CoO en cobalt *hcp*, il va donc s'agir d'éviter la formation de ces oxydes de cobalt durant la procédure d'élimination des ligands. Un traitement thermique sous Ar/H₂ (93%/7%) à 300°C pendant 3 heures a été réalisé dans ce but. Cependant, un tel traitement n'a pas permis l'élimination totale des ligands (7% restants) et la morphologie des branches de cobalt n'est pas conservée. (Figure III-34) Ce résultat est en cohérence avec les résultats obtenus en microscopie environnementale qui montraient que les objets étaient peu stables sous H₂ à de telles températures.

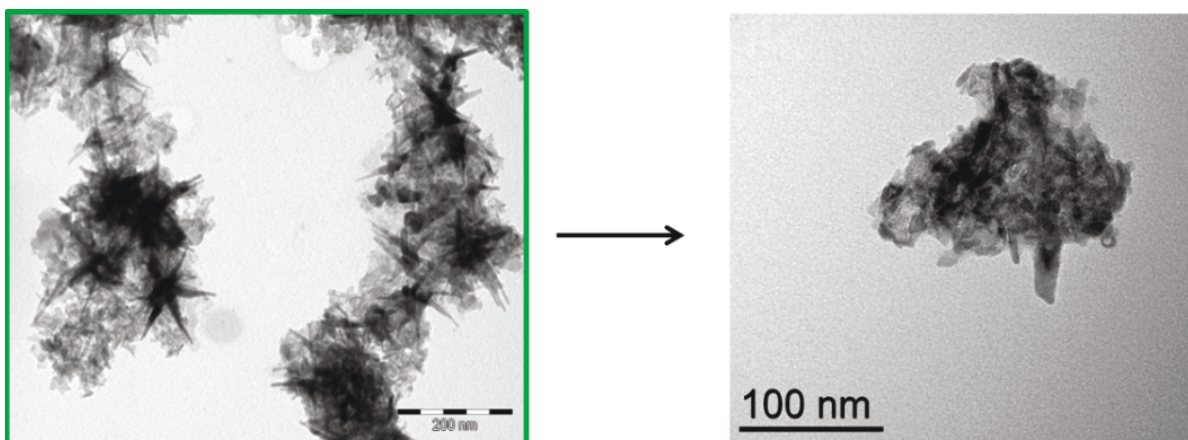


Figure III-34 : Images MET du catalyseur 7%/8% avant (à gauche) et après (à droite) un traitement sous Ar/H₂ à 300°C.

Le traitement thermique sous un mélange Ar/H₂ ne permet donc pas d'éliminer les ligands tout en conservant la morphologie des objets. On a pu observer dans le cas de la catalyse, sous atmosphère réductrice de *syngas* à 220°C, l'élimination des ligands azotés du catalyseur. Dans le cas d'un traitement sous atmosphère réductrice sous H₂, un comportement similaire était attendu, cependant, dans ce cas, l'élimination des ligands n'a pas été constatée (7% restant contre 8,3% dans l'échantillon initial).

Toutes les techniques de traitement thermique explorées jusqu'ici présentent un désavantage majeur, l'exposition à l'air nécessaire de l'échantillon lors du traitement thermique ou lors du chargement et déchargement du four conduisant à la formation d'une couche d'oxyde CoO ou Co₃O₄ qui nécessite une étape de réduction supplémentaire. Cette étape de réduction est très difficile à réaliser tout en conservant la morphologie des nano-objets. Dans les nouvelles techniques d'élimination des ligands développées par la suite il va s'agir d'éviter cette oxydation de l'échantillon tout en parvenant à éliminer les ligands.

VII.4 Lavage au Soxhlet

Le groupe de Hutchings reportait en 2011, une méthode d'élimination de ligands par extraction avec un solvant à reflux. Ils démontraient que cette méthode simple permettait, dans leur cas, d'éliminer le polymère PVA (polyvinylalcool) de la surface de nanoparticules d'or sphériques.¹² L'extraction par Soxhlet est une technique couramment utilisée en chimie organique (conçu pour l'extraction de lipides) afin de permettre l'extraction par un solvant à reflux d'une espèce chimique organique contenue dans un solide. Dans notre cas, il va s'agir d'extraire les ligands du catalyseur en utilisant du toluène ou du THF à reflux. Cette méthode a été testée pour l'élimination des ligands sur le catalyseur 14%/1%. Le lavage au Soxhlet a été réalisé sous argon en utilisant soit le THF (température d'ébullition 70°C), soit le toluène (température d'ébullition 110°C).

Dans les deux cas, un traitement au Soxhlet sous argon n'a pas conduit à une modification de la forme des branches de cobalt (Figure III-35), ni à l'oxydation du cobalt comme observé sur la DRX en Figure III-36.

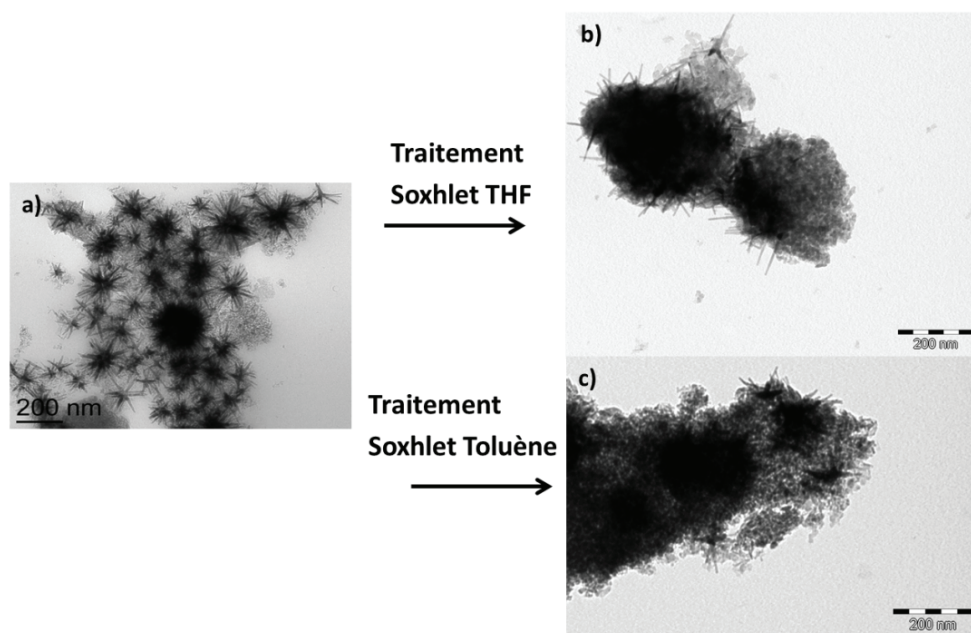


Figure III-35 : Images MET du catalyseur 14%/1% après un traitement au Soxhlet au THF (haut) et après un traitement au Soxhlet au toluène (bas).

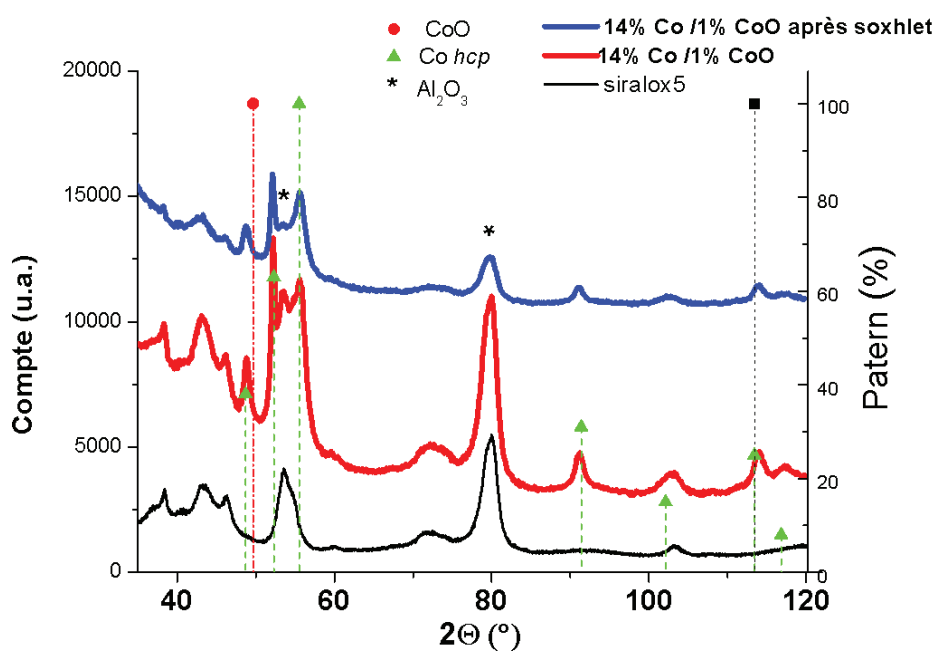


Figure III-36 : Diffractogrammes des échantillons Siralox5 (en noir), catalyseur 14%/1% Co initial avec 8% de ligands résiduels (en rouge) et de l'échantillon après lavage Soxhlet au THF pour éliminer les ligands (en bleu).

Cependant, cette méthode n'est pas efficace pour éliminer nos ligands de la surface du cobalt. En effet, les analyses ATG effectuées sur les échantillons après traitement au Soxhlet montrent la présence de 7,1% et 7,6% de ligands (7,9% initialement), respectivement pour le traitement au toluène et au THF.

VII.5 Plasma H₂

L'élimination de ligands par plasma est couramment utilisée dans la littérature pour l'élimination d'espèces organiques des surfaces. L'élimination des ligands par des plasmas trop puissants peut induire aussi une modification de la morphologie des particules. Bernhard Gehl *et al.* ont étudié l'élimination de ligands à longues chaînes carbonées (hétéradécylamine C₁₆H₃₃-NH₂ et acide carboxylique 1-adamantane, C₁₀H₁₅-COOH) sur des particules de Co-Pt par plasma.¹⁴ Ils ont montré que des traitements successifs par des plasmas oxygène et hydrogène peuvent conduire à l'élimination des ligands tout en conservant l'intégrité des particules. Néanmoins, ces auteurs observaient systématiquement une quantité d'oxyde de cobalt en surface des particules à la fin du traitement.

Un plasma H₂ d'une puissance de 40 Watt a été appliqué pendant 5 minutes sur l'échantillon. L'ATG indique que le plasma n'a pas permis l'élimination des ligands (9,40% de ligands restants contre 9,52% pour le lot de l'échantillon initial). D'après les observations MET, la morphologie a été modifiée en partie. (Figure III-37). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un traitement plasma est plus adapté pour éliminer les ligands qui se trouvent à la surface du catalyseur et ne permet pas d'atteindre les ligands à l'intérieur de la porosité du support. Un traitement de l'échantillon par plasma n'apparaît donc pas comme une solution efficace dans notre cas.

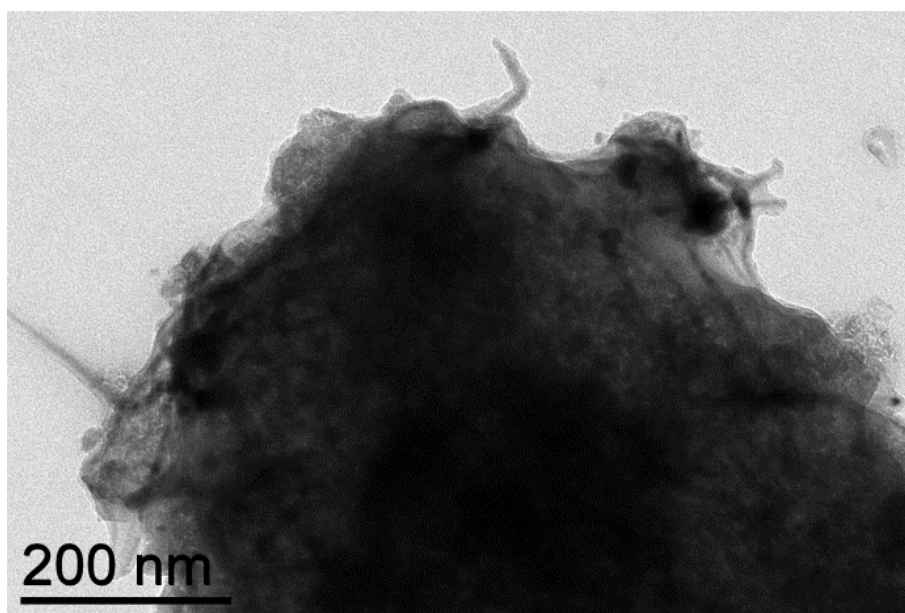


Figure III-37 : Image MET de l'échantillon oursins 7%/8% Co après traitement plasma H₂

VII.6 Traitement thermique sous vide

Pour éviter l'oxydation de l'échantillon lors de l'élimination des ligands, une approche par traitement thermique sous vide a été développée. Le dispositif utilisé permet le chargement de l'échantillon en boîte à gants, le tube étant ensuite isolé par deux vannes et placé dans un four tubulaire. (Figure III-38). De cette manière, l'échantillon est protégé de l'oxydation causée par un passage à l'air lors du chargement et du déchargement du tube. De plus, le fait de placer l'échantillon sous vide lors du traitement thermique devrait permettre un effet d'entraînement des ligands désorbés lors du traitement thermique.

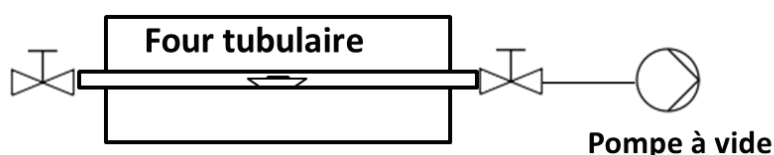


Figure III-38 : Schéma du montage pour le traitement thermique sous vide.

Dans un premier temps, le catalyseur 7%/8%Co (100 mg) a été placé dans un creuset puis dans le tube du four en boîte à gants. Le tube a ensuite été isolé par les vannes et placé dans le four tubulaire. La pompe à vide a été connectée à une des vannes du tube et l'échantillon a été placé sous vide durant le traitement thermique à une température de 280°C. (Figure III-39).

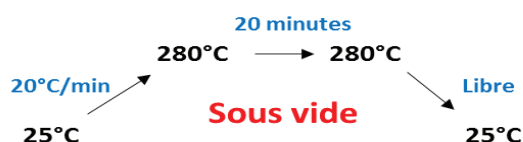


Figure III-39 : Traitement thermique sous vide réalisé sur l'échantillon

Dans ce cas, les observations MET après le traitement indiquent une perte de la morphologie. (Figure III-40)

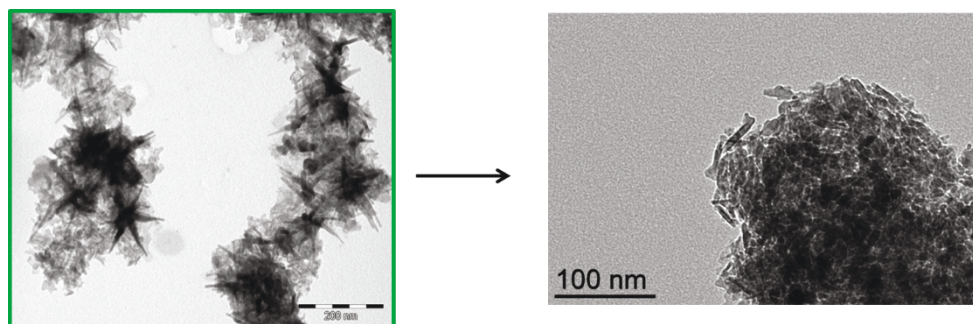


Figure III-40 : Images MET du catalyseur 7/8%Co avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique sous vide pour l'élimination des ligands.

Le diffractogramme réalisé sur l'échantillon après le traitement sous vide, montre que le cobalt *hcp* n'est pas conservé mais aussi que dans ce cas, cette méthode ne permet pas d'éviter la formation de Co_3O_4 (apparition de nouveaux pics d'oxyde), éventuellement en raison d'une exposition à l'air involontaire lors du traitement thermique. (Figure III-41)

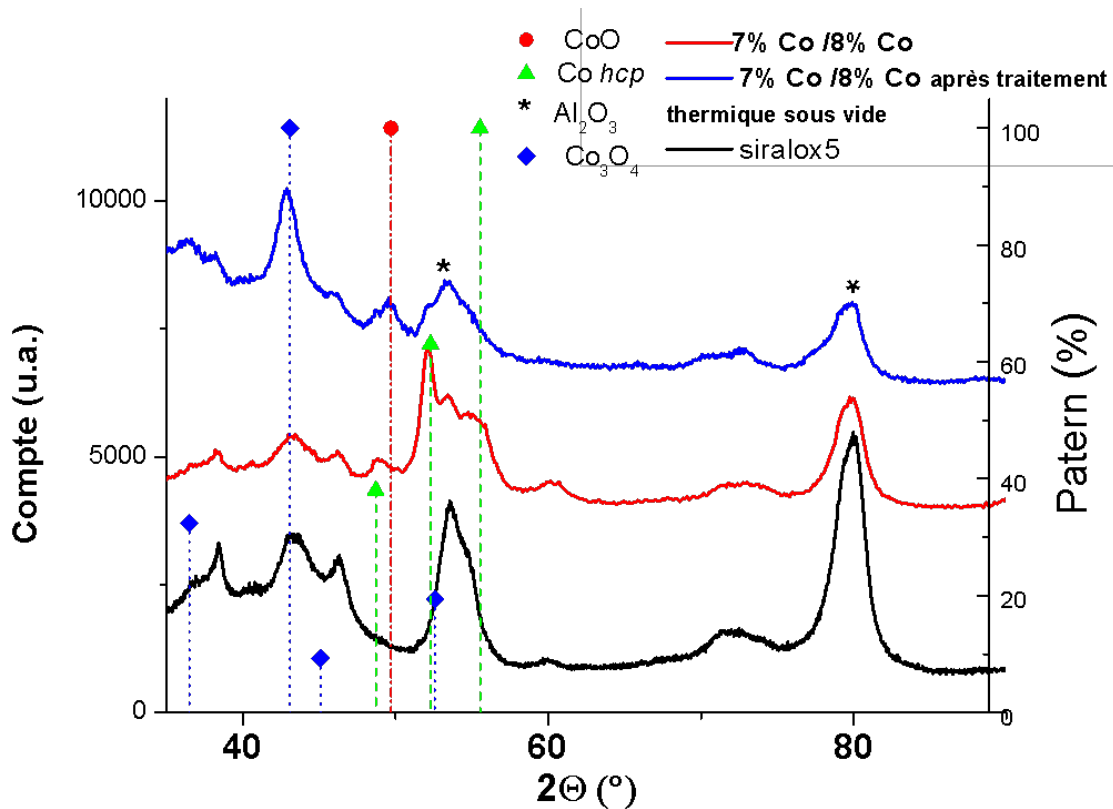


Figure III-41 : Diffractogrammes des échantillons Siralox5 (en noir), catalyseur modèle oursins 7%/8% Co avec 10% de ligands résiduels (en rouge) et de l'échantillon après traitement thermique sous vide pour éliminer les ligands (en bleu).

Aucune perte de masse n'est observée en ATG, ce qui correspond à une élimination effective des ligands. Cependant, lors des observations en microscopie environnementale, on a pu observer qu'un traitement thermique sous vide à une température inférieure à 350°C permettait de conserver la morphologie des catalyseurs. Ainsi, une optimisation des conditions de ce traitement thermique, en diminuant la température notamment, devrait permettre d'éliminer les ligands tout en conservant la morphologie.

VII.7 Traitement thermique sous vide et sous flux de gaz

La technique de traitement thermique sous vide apparaît comme une bonne solution pour éviter l'oxydation du cobalt mais les conditions optimales pour la conservation de la

morphologie des objets n'ont pas été atteintes. Le montage a été adapté afin de permettre le passage de gaz tout en tirant sous vide pendant le traitement thermique. Après chargement de l'échantillon dans le tube en boîte à gants, le tube est placé dans le four tubulaire et connecté aux lignes de gaz préalablement purgées et à une pompe à vide. (Figure III-42).

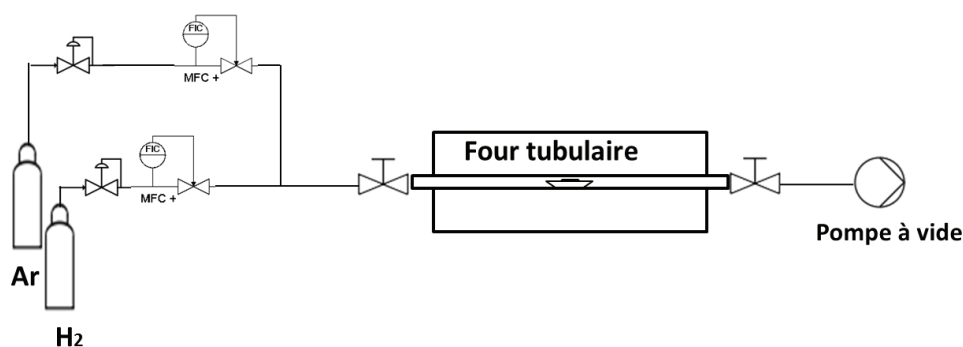


Figure III-42 : Schéma du montage pour le traitement thermique sous vide.

Ce protocole a été appliqué à différentes températures de traitement thermique sous un flux d'argon/H₂ (93%/7%). (Figure III-43).

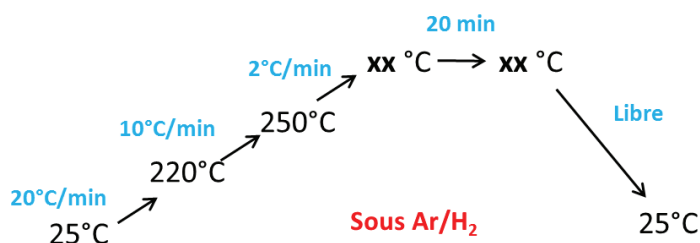


Figure III-43 : Traitement thermique réalisé sous vide et sous flux de gaz Ar/H₂

Dans la Figure III-44, les clichés de microscopie de l'échantillon 7%/8%Co après un traitement thermique sous vide et sous flux de gaz à une température de a) 280°C, b) 260°C et c) 270°C pendant 20 minutes sont présentés. Ainsi, lors d'un traitement thermique sous Ar/H₂ pendant 20 minutes à une température de 280°C, les ligands sont effectivement éliminés mais on peut observer que la morphologie du cobalt n'est pas conservée. La température a donc été diminuée à 260°C, température à laquelle il ne reste que 4% massique de ligands et la morphologie des nano-objets est intacte.

Un ajustement à 270°C a permis d'éliminer la majorité des ligands, (il reste seulement 2% massique des ligands), et de conserver la morphologie des objets, tout en évitant l'oxydation. Le protocole sélectionné pour l'élimination des ligands consiste donc en un traitement thermique sous flux d'Ar/H₂, tout en créant un effet de balayage avec une pompe à vide, à une température de 270°C pendant 20 minutes. (Figure III-43).

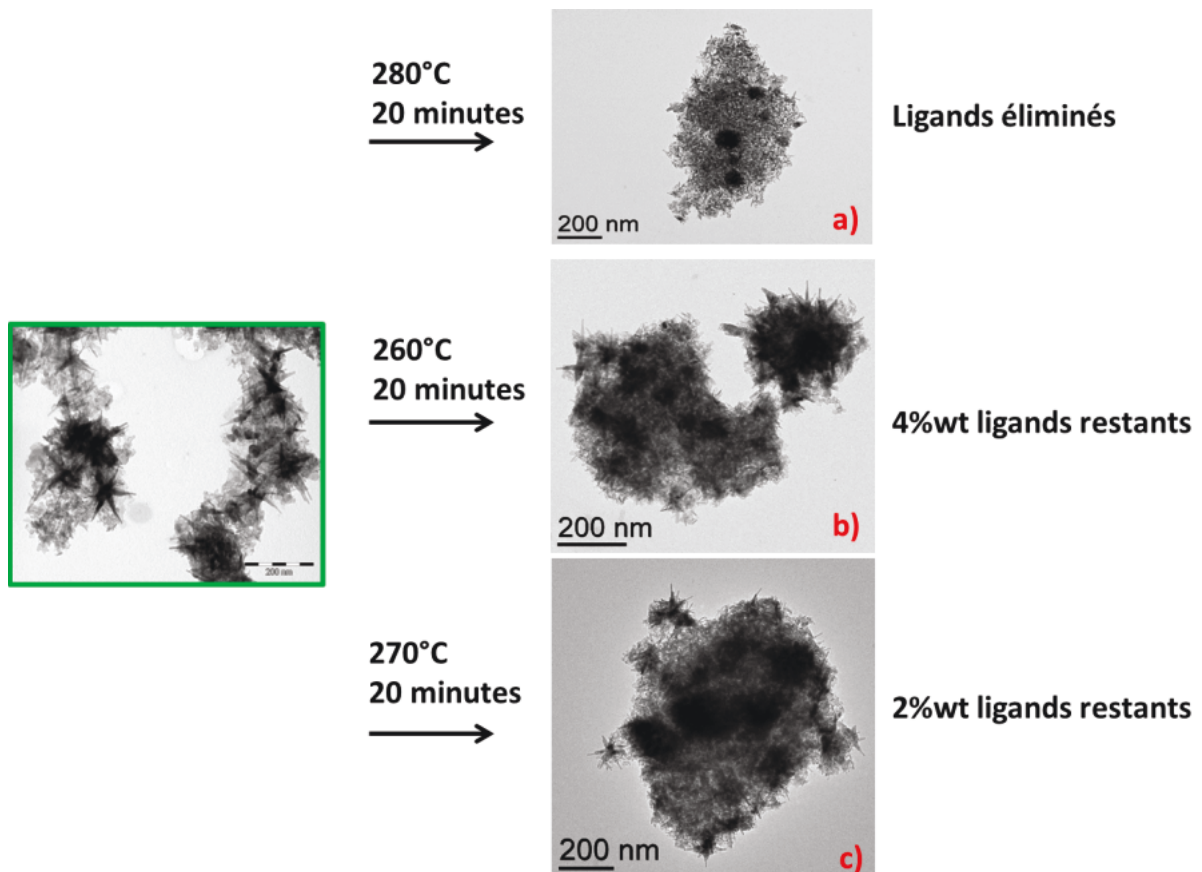


Figure III-44: Images MET du catalyseur 7%/8% Co après un traitement thermique pour éliminer les ligands à différentes températures : cliché de gauche : catalyseur avant traitement ; a) à 280°C pendant 20 minutes ; b) à 260°C pendant 20 minutes ; et c) à 270°C pendant 20 minutes.

Le diffractogramme de cet échantillon est similaire à celui du catalyseur initial. Il présente bien les pics du cobalt *hcp* et ne présente pas d'oxyde Co₃O₄ (Figure III-45).

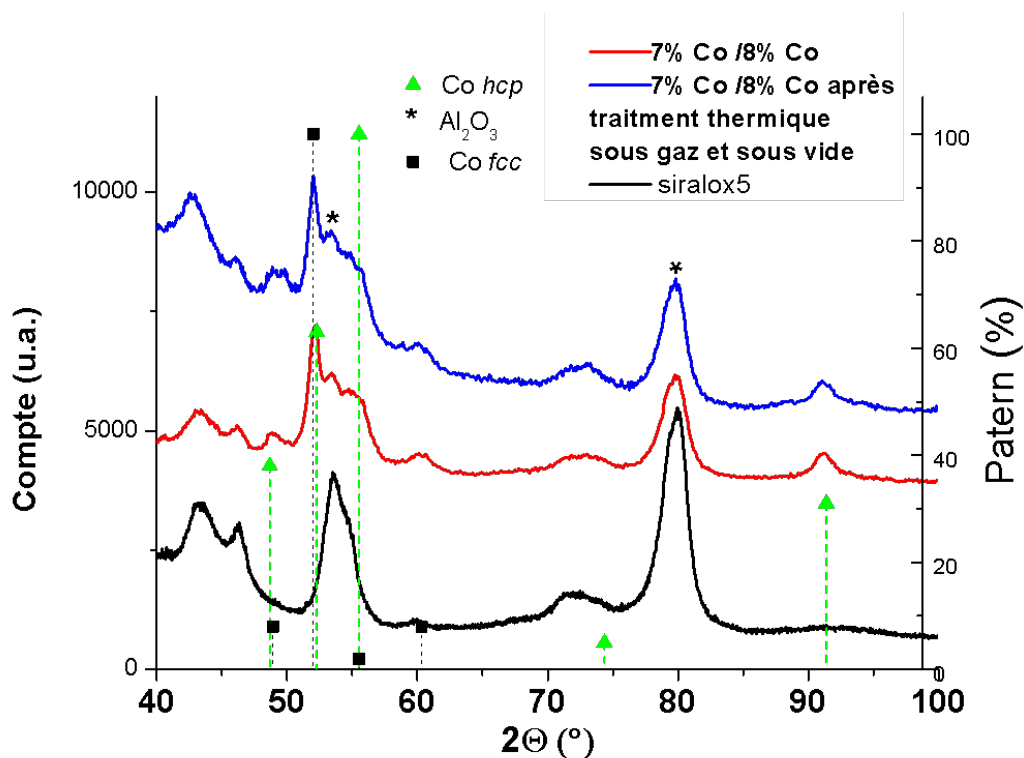


Figure III-45 : Diffractogrammes de échantillons Siralox5 (en noir), catalyseur modèle oursins 7%/8% Co initial avec 10% de ligands résiduels (en rouge) et de l'échantillon après traitement thermique pour éliminer les ligands (en bleu).

Ainsi, après optimisation de la température du traitement thermique, cette méthode permet d'éliminer une grande partie des ligands, seulement 1,92% en masse restants dans l'échantillon, tout en conservant la morphologie et la structure cristallographique *hcp*, et tout en évitant l'oxydation du cobalt. La quantité de ligands résiduels a été estimée par ATG et analyse élémentaire CHNS. (Tableau III-8) On peut noter que les ligands azotés ont été complètement éliminés par le traitement thermique, de la même manière que sur les catalyseurs usés, ce qui confirme que leur élimination est plus facile à réaliser que celle des ligands carboxylate.

Tableau III-8 : Analyses C,H,N et perte de masse en ATG du catalyseur 7%/8% avant et après élimination des ligands à 270°C

Echantillon	Perte de masse en ATG (% massique)	%C	%H	% N
7%/8% Co initial	8,3	9,4	1,7	0,75
7%/8% Co après élimination des ligands	1,92	5,19	0,59	0

L'élimination des ligands selon le protocole optimisé a été réalisée trois fois sur 1,2 g de catalyseur 7%/8% Co afin d'obtenir 2,9 g de catalyseur avec une teneur en ligands organiques de 3% massique. Le catalyseur obtenu a été observé en MET. (Figure III-46 et Figure III-47).

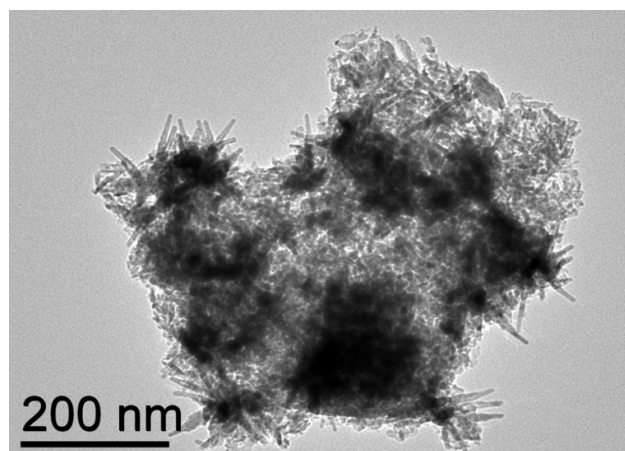


Figure III-46 : Image MET de l'échantillon oursins 7/8%Co après traitement thermique pour éliminer les ligands

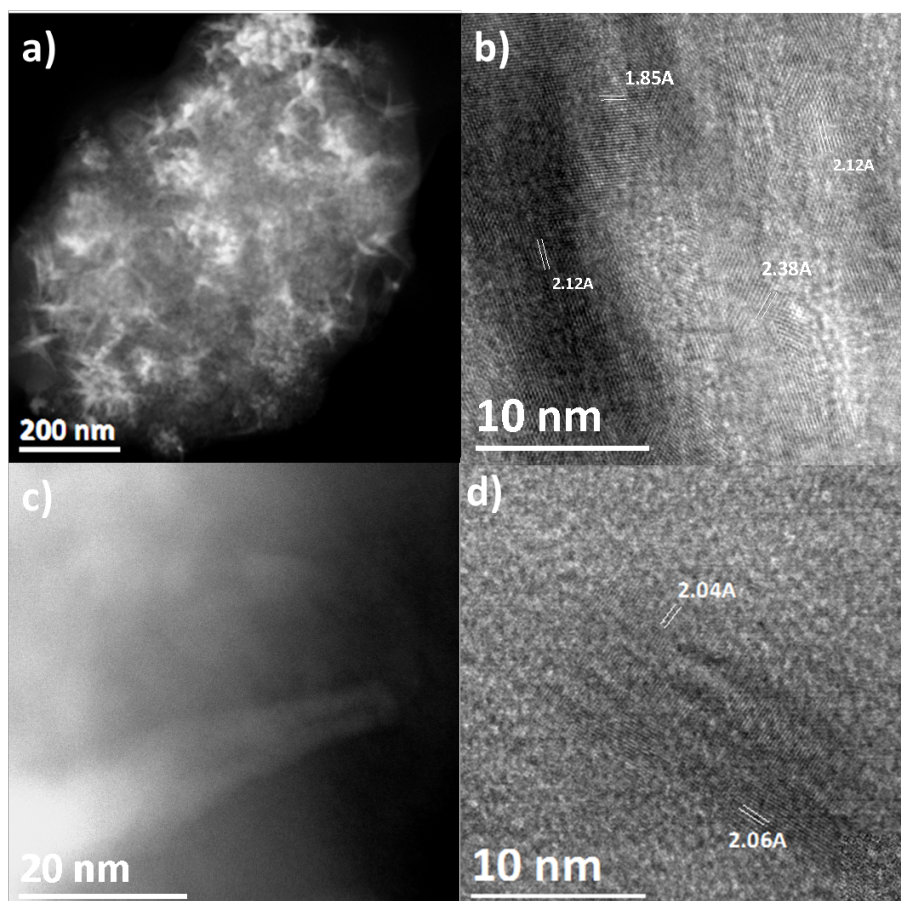


Figure III-47 : a) Image STEM de l'échantillon catalyseur modèle 7%/8%Co après le traitement d'élimination des ligands ; b) image à plus fort grossissement, les distances interréticulaires mesurées correspondent à celles du cobalt métallique ; c) image d'une branche de cobalt dans la porosité du support ; et d) les distances interréticulaires mesurées sur cette branche correspondent à celles du cobalt métallique (images réalisées dans le cadre de la thèse de Kassioyé Dembéle).

On observe bien la conservation de la morphologie des branches de cobalt. Les distances interréticulaires correspondent bien à celles du cobalt métallique.

VIII. Catalyse Fischer Tropsch après élimination des ligands

Le catalyseur préparé avec une teneur en ligands de seulement 3% massique a ensuite été testé en FTS en réacteur slurry. (Figure III-48).

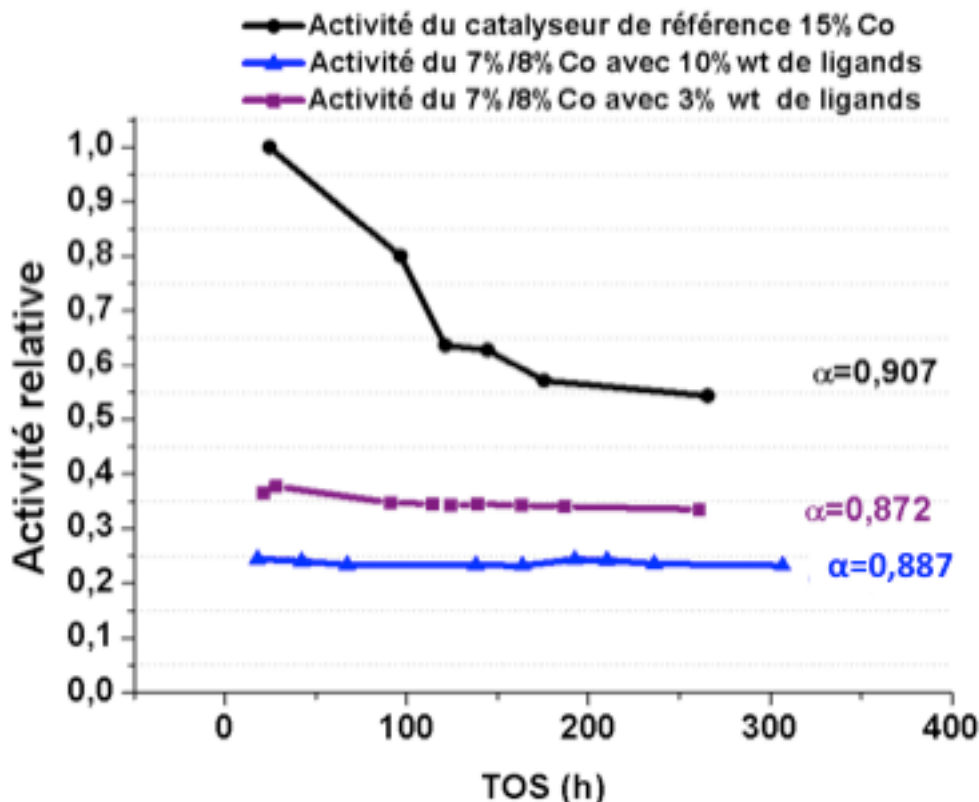


Figure III-48 : Activité des catalyseurs lors de la réaction Fischer Tropsch : 15%Co IFP-EN (en noir), catalyseur modèle oursins 7%/8% Co avec 10% de ligands résiduels (en bleu) et catalyseur modèle oursins 7% Co/8% Co après élimination des ligands, 3% de ligands résiduels (en violet).

Ainsi, l'élimination d'une partie des ligands permet d'augmenter d'environ 30% l'activité du catalyseur. Ce qui confirme bien que les ligands présents dans le catalyseur sont responsables d'une diminution de l'activité. Le Tableau III-9 compare les différences de sélectivité pour les différents catalyseurs étudiés avec des quantités de ligands qui diffèrent. Ces tests comparatifs montrent que pour le catalyseur avec une teneur moindre en ligands, la sélectivité est aussi modifiée : la probabilité de croissance de chaîne α est beaucoup plus faible. Les tests réalisés après l'ajout de ligands sur le catalyseur de référence nous ont permis de conclure quant à l'absence d'influence sur la sélectivité de la présence des ligands. Ces résultats indiquent que

probablement la modification de l' α du catalyseur ne provient donc pas de la présence des ligands mais plutôt de l'activité intrinsèque des branches de cobalt *hcp*. Ainsi, le cobalt *hcp* ajouté semble présenter une faible sélectivité envers les longues chaînes carbonées.

Tableau III-9 : Comparatif de la sélectivité pour les différents catalyseurs

Catalyseur	Activité relative (TOS = 200h)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	C2-4 (%)	C5+ (%)	Alcools (%)	Rapport Oléfines /Paraffines	α
Référence 15%Co	0,562	0,23	7,80	7,56	82,94	0,40	0,080	0,907
Référence 15%Co + Ligands	0,237	0,29	7,80	6,46	82,43	0,93	0,093	0,905
Cata 7%/8% Co "initial"	0,241	0,38	8,35	18,33	72,47	0,48	0,124	0,887
Cata 7%/8% Co "sans ligands"	0,339	1,15	17,21	13,78	67,61	0,25	0,259	0,872

IX. Conclusion

En conclusion, on a pu étudier au cours de ce chapitre les propriétés catalytiques pour la synthèse Fischer-Tropsch de nos objets modèles. L'influence de la présence de ligands résiduels sur les propriétés catalytiques a été particulièrement étudiée.

Parmi toutes les différentes approches testées pour éliminer les ligands résiduels, acide, amine ou amide, la méthode la plus adaptée, est un traitement thermique sous flux de gaz réactif (mélange d'Ar/H₂) sous vide. Ce protocole a permis d'obtenir un catalyseur modèle pour lequel la morphologie des branches de cobalt *hcp* est conservée et qui contient une teneur en ligands résiduels de seulement 3% massique.

Le test FTS après l'élimination de la majorité des ligands, a montré une activité plus élevée que le même catalyseur avec 8,3% de ligands résiduels mais une sélectivité pour les longues chaînes carbonées beaucoup plus faible. Il serait intéressant de réaliser une mesure de chimisorption sur le catalyseur avant et après l'élimination des ligands afin d'estimer la variation de la quantité de sites actifs de cobalt.

Ces résultats confirment donc ce qui avait été supposé lors des premiers tests :

- L'activité du cobalt *hcp* (comme celle du Co *fcc*) est diminuée par la présence de ligands
- La sélectivité du cobalt *hcp* de notre catalyseur modèle est beaucoup moins bonne que celle d'un catalyseur standard de cobalt majoritairement *fcc*, contrairement à nos attentes basées sur la littérature.
- La présence de ligands résiduels, en particulier de type acide carboxylique, contribue à la stabilité exceptionnelle du catalyseur.

Nos résultats indiquent qu'il pourrait être intéressant d'étudier l'impact de l'addition contrôlé de différents ligands présentant différents groupements fonctionnels (acide, amine, groupements aromatiques, groupements phosphorés, oxygénés...) sur les propriétés catalytiques du catalyseur de référence, afin d'en rationaliser l'impact sur son activité, sa sélectivité et sa stabilité et donc pouvoir obtenir des catalyseurs optimisés en termes d'activité et sélectivité tout en conservant l'effet bénéfique des ligands sur la stabilité.

X. Références

- (1) Harmel, J.; Soulantika, K.; Serp, P.; Chaudret, B.; Berliet, A.; Maury, S.; Fécant, A. Catalyseur Comprenant Un Support Poreux Dans Lequel Se Trouvent Des Particules Métalliques Présentant Une Morphologie de type “Oursins.” Brevet français 15/55.027., 2015.
- (2) Lemaitre, L.; Berliet, A.; Maury, S.; Rivallan, M. Surface Modifications of Cobalt Fischer Tropsch Catalyst Followed by Operando DRIFT and Chemometrics. *Catal. Today* **2016**, in press, DOI:10.1016/j.cattod.2016.02.033.
- (3) Paredes-Nunez, A.; Lorito, D.; Guilhaume, N.; Mirodatos, C.; Schuurman, Y.; Meunier, F. C. Nature and Reactivity of the Surface Species Observed over a Supported Cobalt Catalyst under CO/H₂ Mixtures. *Catal. Today* **2014**, 242 (A), 178–183.
- (4) González-Carballo, J. M.; Sadasivan, S.; Landon, P.; Tooze, R. P. Synthesis of Cobalt Nanodumbbells and Their Thermal Stability under H₂, H₂/CO and O₂ Atmospheres. *Mater. Charact.* **2016**, 118, 519–526.
- (5) Anderson, B. D.; Tracy, J. B. Nanoparticle Conversion Chemistry: Kirkendall Effect, Galvanic Exchange, and Anion Exchange. *Nanoscale* **2014**, 6 (21), 12195–12216.
- (6) Campisi, S.; Chan-Thaw, C. E.; Wang, D.; Villa, A.; Prati, L. Metal Nanoparticles on Carbon Based Supports: The Effect of the Protective Agent Removal. *Catal. Today* **2016**, in press, DOI:10.1016/j.cattod.2016.04.026.
- (7) Shen, J.; Ziaei-Azad, H.; Semagina, N. Is It Always Necessary to Remove a Metal Nanoparticle Stabilizer before Catalysis? *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 391 (1), 36–40.
- (8) Nishimura, S.; Ebitani, K. Recent Advances in Heterogeneous Catalysis with Controlled Nanostructured Precious Monometals. *ChemCatChem* **2016**, 8, 1–15.
- (9) Li, D.; Wang, C.; Tripkovic, D.; Sun, S.; Markovic, N.; Stamenkovic, V. R. Surfactant Removal for Colloidal Nanoparticles from Solution Synthesis: The Effect on Catalytic Performance. *ACS Catal.* **2012**, 2, 1358–1362.
- (10) Menard, L. D.; Xu, F.; Nuzzo, R. G.; Yang, J. C. Preparation of TiO₂-Supported Au Nanoparticle Catalysts from a Au₁₃ Cluster Precursor: Ligand Removal Using Ozone Exposure versus a Rapid Thermal Treatment. *J. Catal.* **2006**, 243 (1), 64–73.
- (11) Huang, W.; Hua, Q.; Cao, T. Influence and Removal of Capping Ligands on Catalytic Colloidal Nanoparticles. *Catal. Letters* **2014**, 144 (8), 1355–1369.
- (12) Lopez-Sanchez, J. A.; Dimitratos, N.; Hammond, C.; Brett, G. L.; Kesavan, L.; White, S.; Miedziak, P.; Tiruvalam, R.; Jenkins, R. L.; Carley, A. F.; et al. Facile Removal of Stabilizer-Ligands from Supported Gold Nanoparticles. *Nat. Chem.* **2011**, 3 (7), 551–556.
- (13) Cargnello, M.; Chen, C.; Diroll, B. T.; Doan-Nguyen, V. V. T.; Gorte, R. J.; Murray, C. B. Efficient Removal of Organic Ligands From Supported Nanocrystals by Fast Thermal Annealing Enables Catalytic Studies on Well Defined Active Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (21), 6906–6911.
- (14) Gehl, B.; Frömsdorf, A.; Aleksandrovic, V.; Schmidt, T.; Pretorius, A.; Flege, J. I.; Bernstorff, S.; Rosenauer, A.; Falta, J.; Weller, H.; et al. Structural and Chemical Effects of Plasma Treatment on Close-Packed Colloidal Nanoparticle Layers. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18 (16), 2398–2410.

IV. Chapitre 4 : Catalyse FTS en réacteur lit- fixe

IV. Chapitre 4 : Catalyse FTS en réacteur lit-fixe	IV-1
I. Introduction.....	IV-4
II. Caractérisation avancée : SSITKA	IV-4
III. Croissance de nano-objets de cobalt sur support macroporeux et application en catalyse.....	IV-8
IV.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs	IV-10
IV.1.1 Substrats plans de Cu.....	IV-10
IV.1.2 Mousse de cuivre	IV-11
IV.1.3 Mousse de nickel	IV-16
IV.2 Montage du réacteur FTS lit fixe.....	IV-19
IV.2.1 Montage.....	IV-19
IV.2.2 Analyse des réactifs et des produits.....	IV-23
IV.3 Tests catalytiques FTS	IV-25
IV.3.1 Catalyseur de référence dilué	IV-25
IV.3.2 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre	IV-28
IV.3.3 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de nickel	IV-30
IV.3.4 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre – Test longue durée.....	IV-32
IV.4 Conclusion	IV-36
IV. Effet de la taille des particules de cobalt en catalyse FTS : synthèse de nano-objets de cobalt supportés sur matériaux carbonés nanostructurés	IV-37
V.1 Supports carbonés	IV-40
V.1.1 Nanotubes de carbone (CNTs).....	IV-41
V.1.2 Nanotubes de carbone dopés à l’azote (N-CNTs).....	IV-41
V.1.3 Nano-fibres de carbone (CNF).....	IV-42
V.1.4 Matériau fibreux (CNFM).....	IV-43
	IV-2

V.1.5 Graphène multi-feuillets (FLG)	IV-43
V.2 Préparation des catalyseurs à base de cobalt sur supports carbonés	IV-44
V.2.1 Synthèse	IV-44
V.2.2 Caractérisations	IV-45
V.2.3 Récapitulatif des catalyseurs synthétisés	IV-50
V.3 Catalyse Fischer-Tropsch.....	IV-50
V.3.1 Performances catalytiques	IV-50
V.3.2 Catalyseurs supportés sur CNT :	IV-52
V.3.3 Catalyseurs supportés sur N-CNT :	IV-52
V.3.4 Catalyseurs supportés sur CNF	IV-53
V.3.5 Catalyseurs supportés sur CNFM	IV-53
V.3.6 Catalyseurs supportés sur FLG	IV-54
V.4 Calculs de TOF	IV-54
V.5 Conclusion	IV-57
V. Conclusion générale.....	IV-57
VI. Références.....	IV-59

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons détailler les tests FTS réalisés en réacteur lit-fixe sur différents types de catalyseurs. Dans un premier temps, une étude en lit-fixe en utilisant la technique de marquage isotopique SSITKA a été réalisée sur le catalyseur étudié au Chapitre 3 en réacteur *slurry*. (7/8%Co avec une teneur en ligands de 3% massique) Dans un second temps, des catalyseurs originaux à base de nano-fils de cobalt *hcp* supportés sur des supports macroporeux de type mousses métalliques ont été étudiés afin d'évaluer leurs propriétés catalytiques ainsi que l'influence du choix du support sur les performances catalytiques en FTS en réacteur lit-fixe. Enfin, dans une dernière partie, une gamme de catalyseurs à base de particules de cobalt de différentes tailles supportées sur différents supports carbonés a été étudiée en FTS afin d'étudier l'impact de la taille des particules sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

Ainsi, ce chapitre consacré à la FTS en réacteur lit-fixe va nous permettre d'étudier les performances des catalyseurs à base de Co et d'étudier l'influence du support et de la taille des particules de cobalt sur l'activité.

II. Caractérisation avancée : SSITKA

Le SSITKA (*Steady-State Isotopic Kinetic Analysis*) est une technique qui implique la réponse transitoire à un marquage isotopique à la suite d'un brusque changement de la composition isotopique de l'un des réactifs. Grâce au marquage isotopique, un suivi cinétique de la formation des produits peut être réalisé, ce qui permet d'identifier les mécanismes réactionnels et les intermédiaires réactionnels de la réaction. Dans le cas de la FTS, un échange dans le flux de gaz entrant entre le ^{12}CO et le ^{13}CO sera réalisé. Ce changement est effectué durant le régime permanent du catalyseur, garantissant une activité stable du catalyseur. Ainsi, les concentrations en réactifs ainsi que les flux de gaz sont inchangés pendant le changement isotopique.¹⁻⁶

L'activité d'un catalyseur peut être reliée à la concentration en sites actifs du catalyseur et à l'activité intrinsèque de ces sites. La technique SSITKA permet de distinguer ces deux

paramètres et de les quantifier, ce qu'il est impossible à réaliser par des méthodes classiques de caractérisation. En considérant une réaction de pseudo-premier ordre, sans ré-adsorption des produits formés, la constante cinétique associée à l'activité intrinsèque du catalyseur peut être directement calculée par la réciproque de la valeur du temps de résidence τ de réactifs en surface du catalyseur, obtenue par les mesures du temps de la formation des produits, ou de la consommation des réactifs lors de l'échange isotopique.¹

La quantité de sites actifs peut être obtenue par l'intégration de la courbe de la réponse après le switch, obtenant ainsi, dans notre cas le N ¹³CO, (la quantité de ¹³CO adsorbé sur la surface du catalyseur) et N ¹³CH₄ (la quantité d'intermédiaires en surface du catalyseur) conduisant à la formation de méthane (en $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$). Ces valeurs permettent ensuite de déterminer le TOF de formation du produit. (Équation IV-1)

$$TOF^P = \frac{1}{\tau^P} \times \theta_P$$

Équation IV-1 : Calcul du TOF de formation des espèces P

Avec **TOF^P** le TOF de la formation du produit P

τ^P du temps de résidence τ du produit P en surface du catalyseur

θ_P le taux de recouvrement de la surface active du catalyseur en espèces P

Sur l'échantillon 7/8%Co contenant 3% massique de ligands résiduels, une étude cinétique par SSITKA a été réalisée par Davide Lorito à l'IRCE-Lyon dans le cadre de sa thèse sur des études cinétiques des intermédiaires formés durant la FTS avec des catalyseurs à base de cobalt. La réaction a été réalisée dans un réacteur lit-fixe à environ 1,5 bar, à 225°C avec un rapport H₂/CO de 2.

Pendant le test, la conversion du CO est d'environ 20%. (Figure IV-1). On peut observer que cette conversion est relativement stable sur la durée du test.

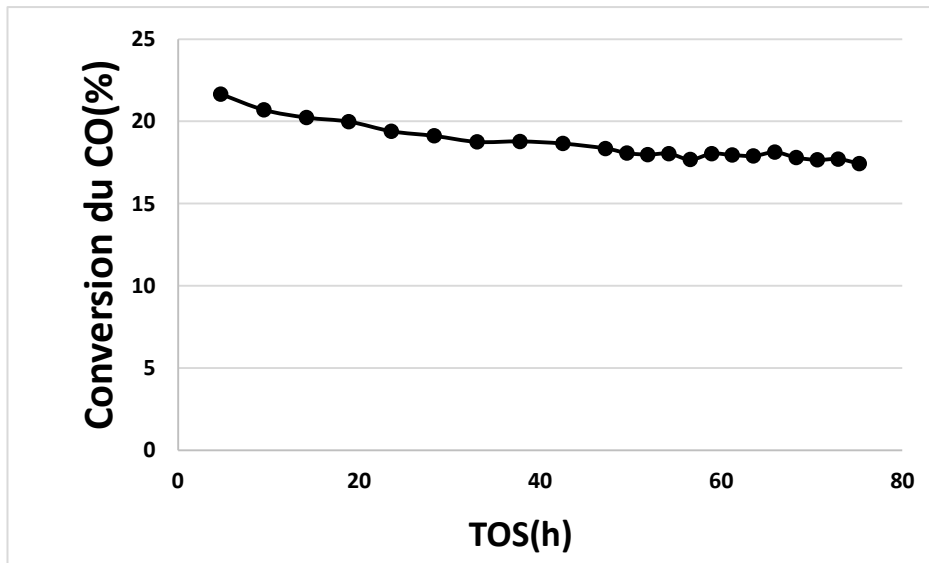


Figure IV-1 : Evolution de la conversion du CO durant le test FTS avec switch SSITKA.

La Figure IV-2 présente les sélectivités envers les différents produits carbonés obtenues au cours du test. Les produits C1-C12 sont quantifiés. Une sélectivité d'environ 45% envers le méthane est obtenue. Cette sélectivité élevée pour le méthane est normale dans les conditions dans lesquelles le test a été réalisé (pression faible à 1 bar).

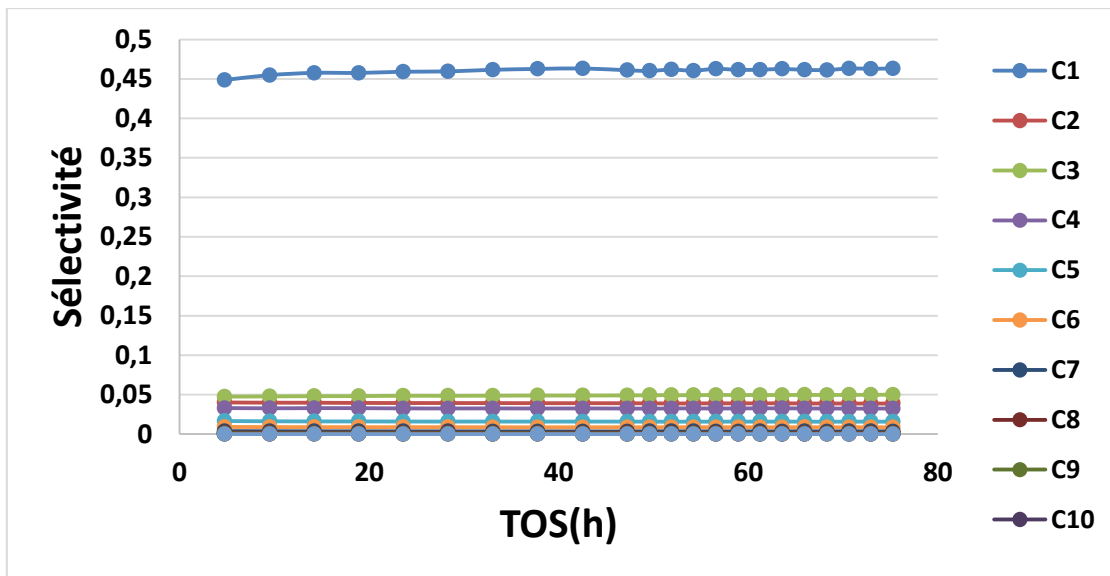


Figure IV-2 : Sélectivité envers les différents produits suivant leur nombre de carbone lors de la réaction FTS.

La valeur de la probabilité de croissance de chaîne a été déterminée à partir de la distribution

des différents produits. (Figure IV-3). Un α de 0,78 est obtenu après 75 heures de réaction.

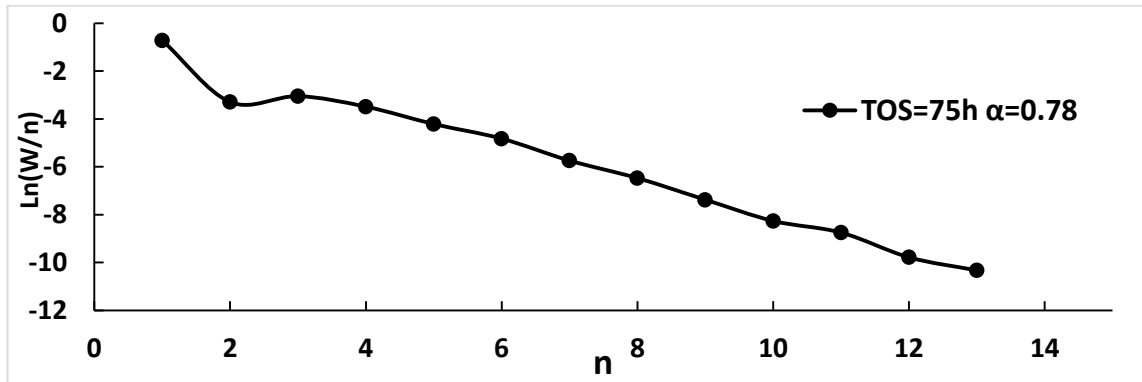


Figure IV-3 : Détermination de la valeur de α à partir de la distribution d'Anderson-Schultz-Flory des produits.

Une fois le régime permanent du catalyseur atteint, l'échange isotopique $^{12}\text{CO} \rightarrow ^{13}\text{CO}$ a été réalisé. A partir de cet échange du flux entrant de monoxyde de carbone, le temps de résidence du ^{13}CO en surface et le temps de résidence en surface du $^{13}\text{CH}_4$ ont pu être déterminés.

Le temps de résidence du ^{13}CO en surface déterminé est de 4 secondes, et le temps de résidence en surface du $^{13}\text{CH}_4$ est de 26 secondes. Les valeurs obtenues pour les temps de résidence sont dans la gamme de celles obtenues dans la thèse d'Edouard Rebmann pour des catalyseurs Co *hcp* (13% massique)/ Al_2O_3 .⁵

La quantité de ^{13}CO adsorbé à la surface du cobalt et la quantité d'intermédiaires conduisant à la formation de méthane ont aussi pu être déterminés : $N^{13}\text{CO} = 61 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$ et $N^{13}\text{CH}_4 = 81 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$. La quantité de sites actifs en surface du catalyseur a été déterminée par une mesure de chimisorption avec du CO sur l'échantillon « usé » après une étape de re-réduction. Cette mesure nous permet d'obtenir $N_{\text{Sites}} = 149 \mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$.

A partir de cette mesure, on peut calculer le rapport entre le nombre de sites contenant des espèces $^{13}\text{CH}_4$ et le nombre de sites actifs du catalyseur, ce qui correspond à un taux de recouvrement de la surface active du catalyseur en espèces de $^{13}\text{CH}_4$ adsorbé. (Équation IV-2)

$$\theta_{^{13}\text{CH}_4} = \frac{N^{13}\text{CH}_4}{N_{\text{Sites}}} = 0,543$$

Équation IV-2 : Rapport entre le nombre de sites pour les espèces ^{13}CO et le nombre de sites actifs sur le catalyseur (à gauche) et rapport entre le nombre de sites pour les espèces intermédiaires $^{13}\text{CH}_4$ et le nombre de sites actifs sur le catalyseur (à droite)

Ces valeurs nous permettent d'estimer un TOF de $0,021 \text{ s}^{-1}$ pour notre catalyseur. Ainsi, on a pu réaliser un test FTS en lit-fixe avec switch SSITKA sur notre catalyseur. Cette étude a permis de déterminer l'activité du catalyseur. Une analyse plus avancée de ces résultats, incluant des simulations, permettra d'extraire des paramètres cinétiques pour ce catalyseur et de le comparer à des catalyseurs conventionnels de type *Co fcc* ou *hcp* supportés.

En conclusion, il serait très intéressant d'étudier plus en détail ces catalyseurs en lit-fixe en réalisant des tests sans étape de re-réduction afin de déterminer précisément leurs performances.

III. Croissance de nano-objets de cobalt sur support macroporeux et application en catalyse

Parmi les nombreux paramètres importants pour la catalyse hétérogène, le choix du support est d'une importance cruciale. Pour la FTS, les supports couramment utilisés sont des supports mésoporeux de type alumine ou silice/alumine. Cependant, des supports structurés macroporeux tels que des mousses métalliques pourraient présenter de nombreux avantages, comme par exemple, favoriser les échanges thermiques, ou limiter les effets d'interactions entre le support et la partie active du catalyseur, et permettre une meilleure accessibilité au catalyseur. L'intérêt des mousses métalliques comme support structuré de catalyseur dans des réacteurs en lit-fixe a été étudié par Kolaczkowski *et al.*⁷ Ils observent une meilleure accessibilité du gaz réactif dans les cavités internes de la mousse, en comparaison à un support céramique, ce qui devrait donc permettre une meilleure accessibilité à la phase active du catalyseur.

De plus, dans le cas de réactions exothermiques, l'utilisation d'un métal avec une bonne conductivité thermique permet d'améliorer les échanges de chaleur et l'évacuation de la

chaleur produite.^{8,9} Un catalyseur Cu(0)/Zn(II)/Al₂O₃ supporté sur une mousse de cuivre a été étudié pour la réaction catalytique de vaporeformage du méthanol dans un réacteur lit-fixe. Ce catalyseur permet d'améliorer les échanges thermiques dans le réacteur et donc d'obtenir un catalyseur trois fois plus actif qu'une référence supportée sur alumine.¹⁰ Dans le cas de la FTS, Park *et al.* ont utilisé une mousse métallique de nickel comme support pour du cobalt afin d'étudier les propriétés d'échange de chaleur dans le réacteur.¹¹ Ils ont ainsi obtenu des catalyseurs présentant une faible sélectivité envers le méthane et une sélectivité envers les C₅+ élevée, et ce même à des températures élevées (231°C), grâce aux meilleures propriétés de transfert de chaleur que le support confère au système. En effet, une meilleure évacuation de la chaleur permet d'éviter la formation de points chauds au niveau du catalyseur, qui sont à l'origine de la désorption du méthane formé au début de la réaction FTS. De plus, l'absence de formation de points chauds permet d'obtenir une meilleure stabilité du catalyseur, même à des températures élevées.

Nous avons donc voulu utiliser des mousses métalliques macrostructurées de cuivre et de nickel pour supporter nos nano-objets de cobalt. Au LPCNO, une technique de croissance épitaxiale en solution de nano-fils de cobalt monocristallins sur des substrats 2D de métal présentant des plans cristallographiques bien définis a été développée. (Figure IV-4).^{12,13}

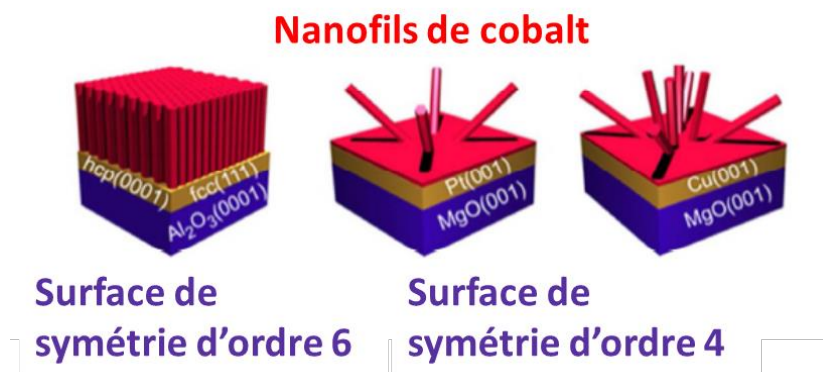


Figure IV-4 : Croissance de nano-fils de cobalt sur des surfaces avec des orientations cristallographiques définies. Adapté de ¹³

En se basant sur ces résultats, la croissance de nano-fils de cobalt a été réalisée dans un premier temps sur des substrats plans de cuivre massif, puis sur des mousses de cuivre et de nickel. Enfin, les propriétés en FTS des catalyseurs supportés sur les mousses métalliques ont

été étudiées. Ces études catalytiques ont été réalisées sur un réacteur lit-fixe, dont la mise en œuvre a été réalisée durant cette thèse.

IV.1 Synthèse et caractérisation des catalyseurs

IV.1.1 Substrats plans de Cu

De la même manière que dans le Chapitre 2, la synthèse des catalyseurs a été effectuée par la méthode *seeded growth*, le substrat de cuivre faisant maintenant office de germe pour la croissance des fils de cobalt. Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée sur des substrats de cuivre massifs de 1 cm² et d'une épaisseur de 1 mm, 100 μm ou 50 μm (voir Partie Expérimentale C4). Le protocole développé dans le cadre de la thèse de Nikos Liakakos¹⁴ sur des substrats de structure cristallographique bien définie a été adapté pour la croissance des nano-fils de cobalt sur ces substrats de cuivre massif. En appliquant cette méthode de synthèse, on obtient à la fin de la réaction un substrat noir brillant. (Partie expérimentale C4). On observe sur les images MEB la croissance de fils de cobalt, et des analyses par DRX montrent qu'il s'agit de Co *hcp* avec différentes orientations de croissance par rapport à la surface du cuivre, correspondantes aux différentes orientations cristallographiques du substrat de cuivre massif polycristallin. (Figure IV-5 et Figure IV-6).

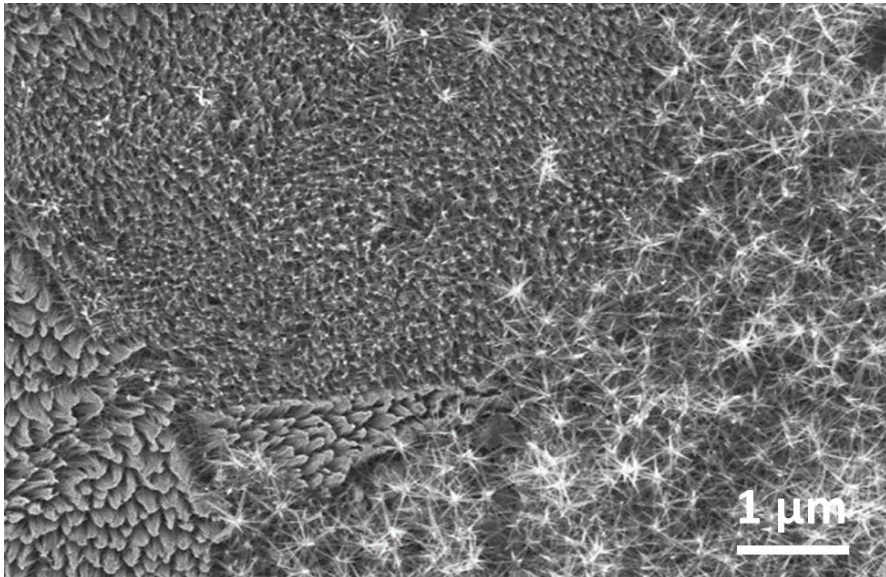


Figure IV-5 : Image MEB de la croissance de nano-fils de cobalt sur un substrat de cuivre massif d'une épaisseur de 100 μm

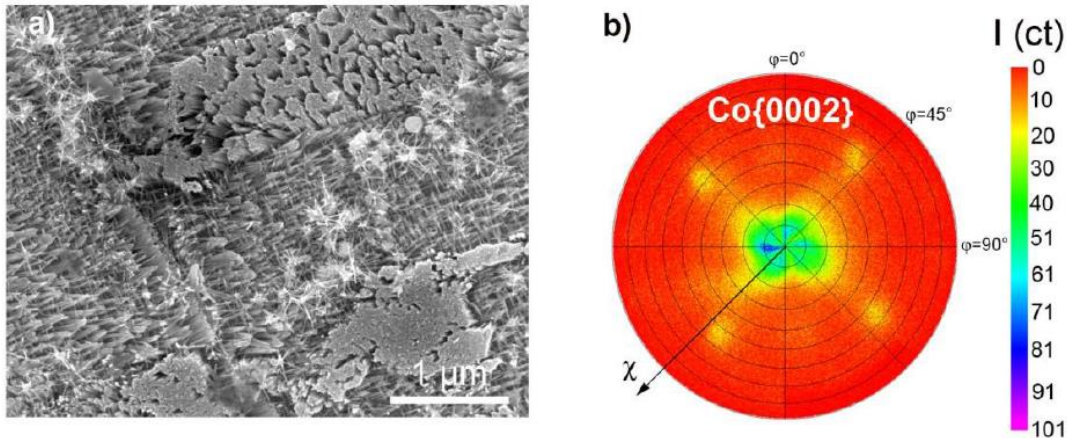


Figure IV-6 : a) Image MEB de la croissance de nano-fils de cobalt sur un substrat de cuivre massif (1 cm x 1 cm x 50 μm) ; et b) figure de pôle des réflexions du cobalt Co {0002} ($2\theta = 52,17^\circ$) mesurées sur l'échantillon par DRX

La figure de pôle réalisée en DRX sur les réflexions du cobalt Co {0002} ($2\theta = 52,17^\circ$) nous montre la présence de fils de cobalt, la tâche centrale correspond aux fils orientés approximativement perpendiculairement au substrat. (Figure IV-6 b).

IV.1.2 Mousse de cuivre

En se basant sur les résultats obtenus sur les substrats de cuivre massif, et afin de maximiser la surface exposée de cobalt pour la catalyse, la croissance des fils de cobalt a été réalisée sur des mousses métalliques de cuivre.

Caractérisation du support mousse de cuivre

Les principales caractéristiques de ce support sont détaillées dans le Tableau IV-1. Deux images MEB sont présentées sur la Figure IV-7.

Tableau IV-1 : Caractérisation du support utilisé de mousse de cuivre

Pureté du cuivre	99,9 %
Epaisseur	6,35 mm
Densité brute	0,8 g.cm ⁻³
Porosité	91 %
Pores/cm	16
Conductivité thermique (Cu)	399 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

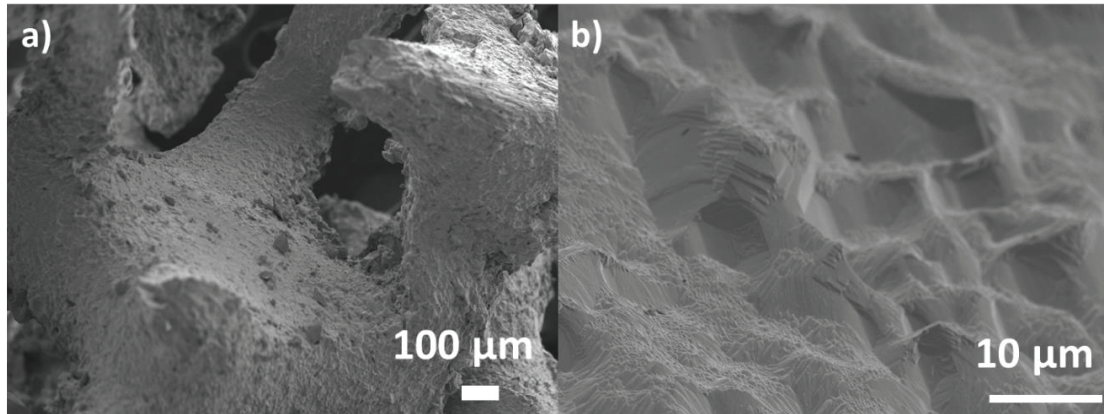


Figure IV-7 : Images MEB du support mousse de cuivre : a) faible grandissement ; et b) grandissement élevé

Croissance des nano-fils de cobalt

Les nano-fils de cobalt ont été synthétisés sur les mousses de cuivre en suivant le même protocole que sur les substrats de Cu massif. (Partie expérimentale C4).

Caractérisation du catalyseur obtenu

Les images MEB de l'échantillon nous montrent la croissance de fils de cobalt (Figure IV-8) sur toute la surface de la mousse de cuivre.

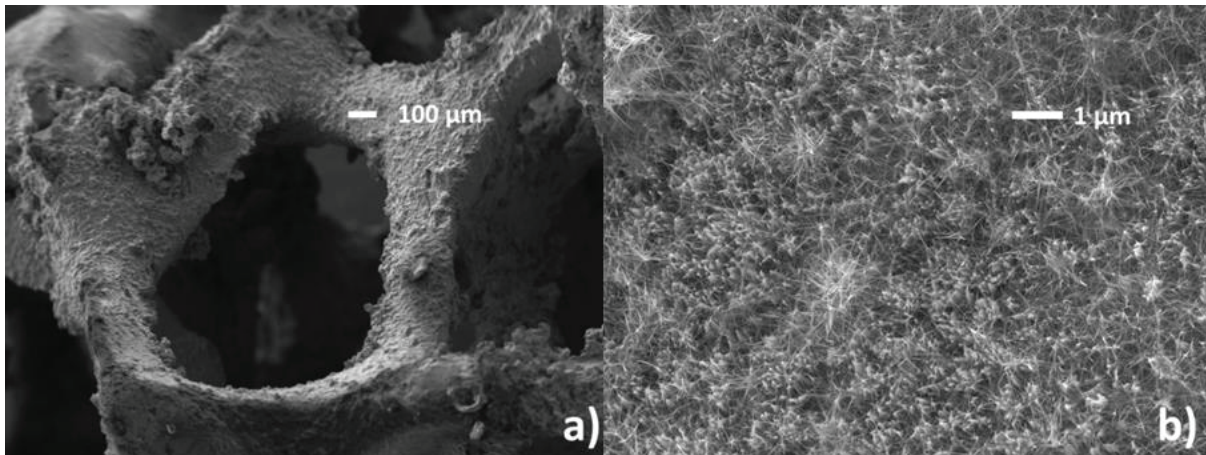


Figure IV-8 : Images MEB de la croissance de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre : a) faible grandissement ; et b) grandissement élevé

L'image effectuée sur une coupe de la mousse après la croissance des fils nous montre la présence de fils de cobalt d'une longueur d'environ 1 µm. (Figure IV-9).

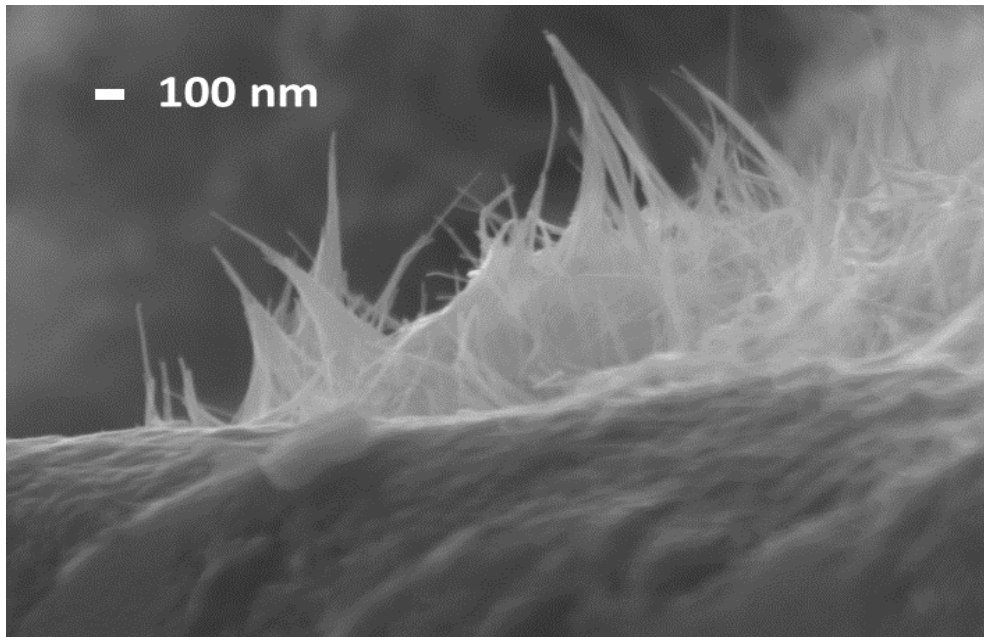


Figure IV-9 : Image MEB d'une coupe de la croissance de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre

Le diffractogramme de la mousse de cuivre après croissance des fils de cobalt (Figure IV-10) montre des pics de faible intensité caractéristiques du cobalt *hcp*. (Pics à $2\theta=52,3^\circ$ et $55,5^\circ$). Cela confirme bien la croissance de fils de cobalt *hcp* sur la mousse. On peut aussi noter que le pic de l'oxyde de cuivre observé sur la mousse de cuivre originale a disparu après la croissance du cobalt.

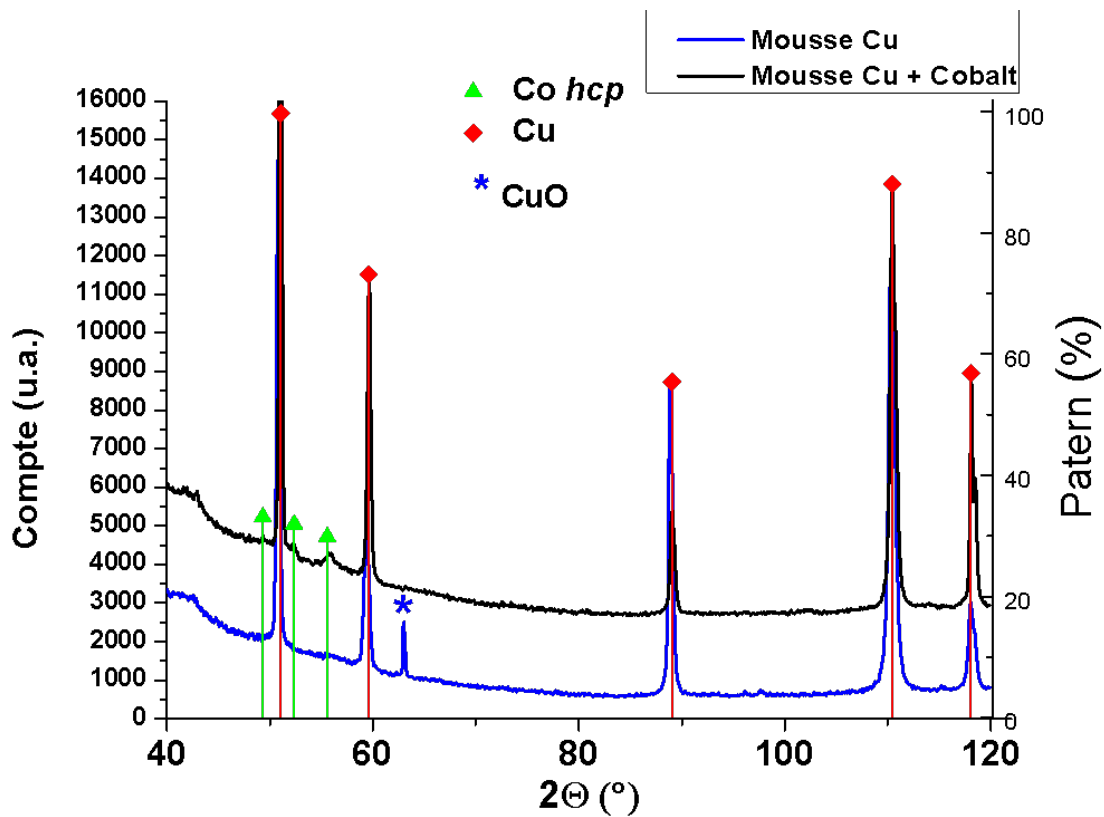


Figure IV-10 : Diffractogrammes de la mousse de cuivre (ligne bleue) et de la mousse de cuivre après la croissance des fils de cobalt (ligne noire) ($K\alpha$ Co)

Les analyses élémentaires réalisées sur ces échantillons montrent un chargement moyen en cobalt de 0,25% massique. Le chargement en cobalt de la mousse de cuivre est donc très faible. Cependant, puisque tout le cobalt est à la surface du support et donc théoriquement parfaitement accessible, cela en fait un catalyseur intéressant à étudier pour la FTS.

Des mesures magnétiques effectuées sur cet échantillon (Figure IV-11) nous permettent de confirmer l'absence d'oxydation du cobalt. Les mesures ont été normalisées par rapport à la quantité de cobalt présent dans l'échantillon (obtenue par ICP). La mesure de l'aimantation de l'échantillon nous permet donc de déterminer la quantité de ligands résiduels à la surface du cobalt.

$$MS = \frac{M_{\text{échantillon}}}{(m_{\text{échantillon}} \times \%Co \text{ échantillon})}$$

Équation IV-3 : Calcul de l'aimantation à saturation de l'échantillon

L'aimantation à saturation des nano-objets de cobalt étant de 163 emu.g^{-1} , la quantité de ligands résiduels est donc d'environ 8% par rapport à la quantité de cobalt ce qui fait 0,02% massique de ligands résiduels dans l'échantillon. L'ATG montrait une perte de masse d'environ 0,034%.

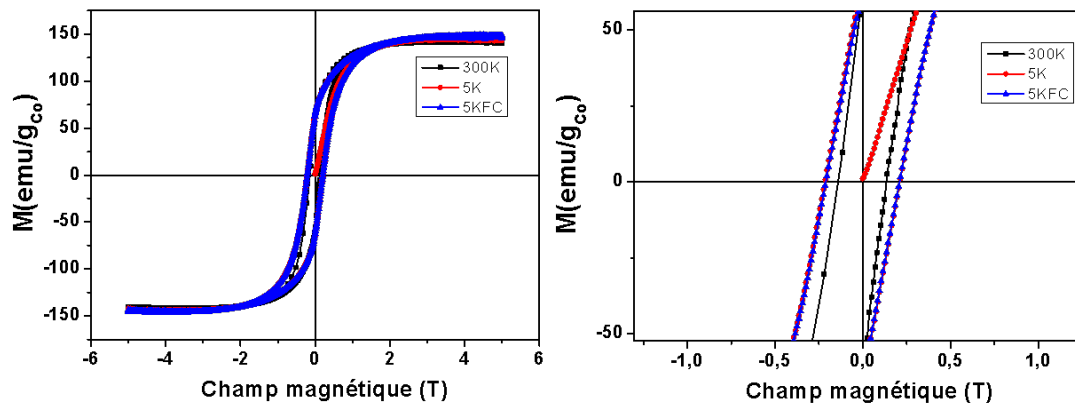


Figure IV-11 : Cycle d'hystérésis des nano-fils de cobalt formés sur la mousse de cuivre obtenu par mesure VSM à ± 5 Tesla (mesures à 300K, 4K ZFC et 4K FC) (normalisé par la masse de cobalt dans l'échantillon mesuré)

La stabilité thermique sous H_2 de ces objets a été évaluée *via* un traitement thermique à 350°C pendant 3 heures sous Ar/H_2 (93/7). Les images MEB obtenues après le traitement thermique ne montrent pas de modification de la morphologie des branches de cobalt. (Figure IV-12).

Contrairement aux branches de cobalt imprégnées dans le support Siralox5, dont la morphologie est dégradée lors d'un tel traitement thermique sous H_2 , ces objets supportés sur mousse de cuivre présentent donc une meilleure stabilité thermique à des températures élevées, probablement grâce au cuivre qui facilite l'évacuation de la chaleur.

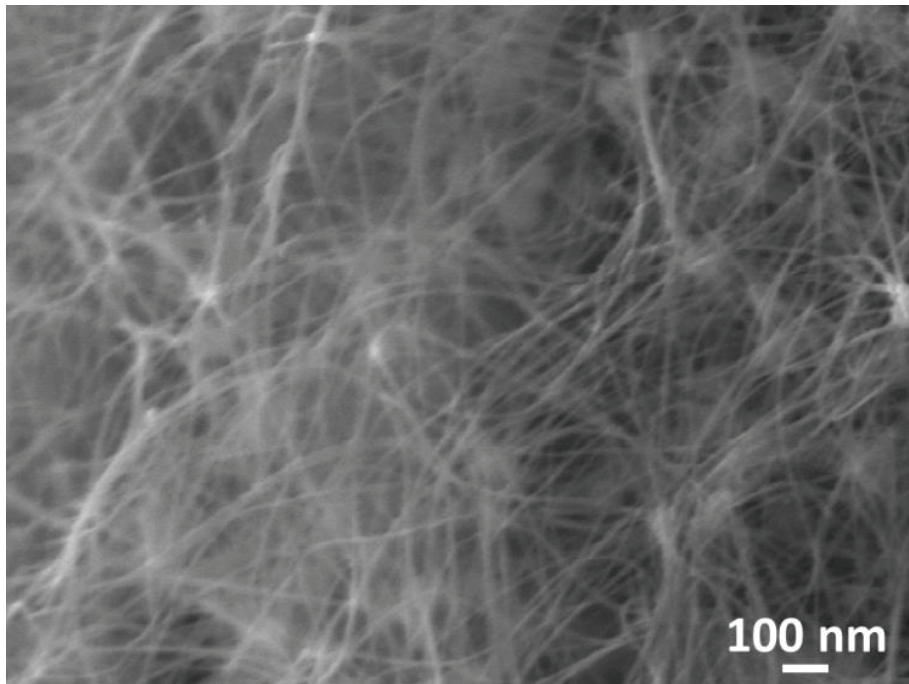


Figure IV-12 : Images MEB des nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre après un traitement thermique à 350°C

IV.1.3 Mousse de nickel

De la même manière, la croissance des fils de cobalt a été réalisée sur une mousse métallique de nickel.

Caractérisation du support mousse de nickel

Les principales caractéristiques de ce support sont détaillées dans le Tableau IV-2.

Des images MEB de la mousse de nickel sont présentées sur la Figure IV-13.

Tableau IV-2 : Caractérisation du support utilisé de mousse de nickel

Pureté Nickel	95 %
Epaisseur	1,6 mm
Densité brute	0,45 g.cm ⁻³
Porosité	95 %
Pores/cm	20
Conductivité thermique (Ni)	91 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

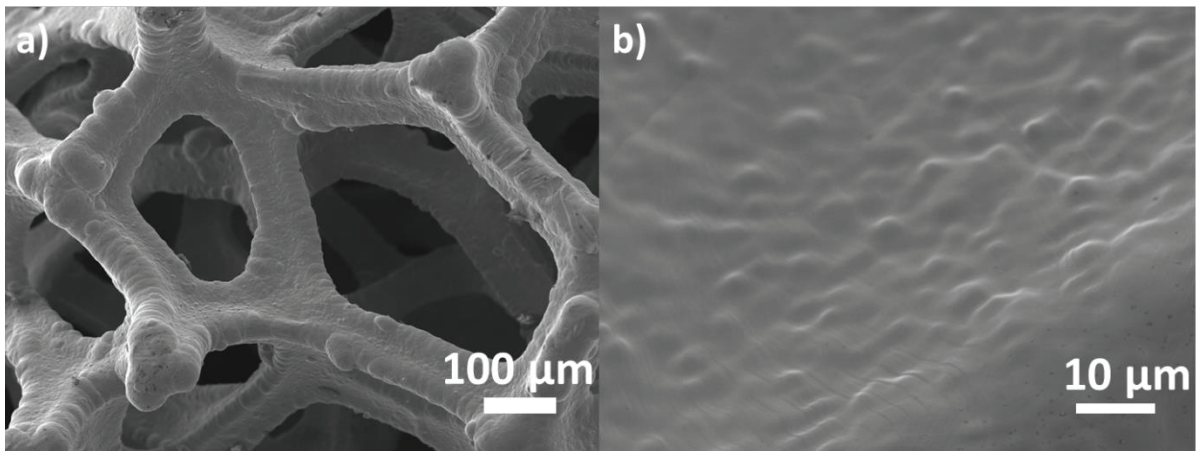


Figure IV-13 : Images MEB du support mousse de nickel a) faible grossissement ; et b) grossissement élevé

Croissance des nano-fils de cobalt

La croissance des nano-fils de cobalt a été réalisée en appliquant le même protocole que pour la mousse de cuivre (Partie expérimentale C4).

Caractérisation du catalyseur obtenu

Les images MEB de l'échantillon nous montrent là aussi la croissance de fils de cobalt sur toute la surface de la mousse de nickel (Figure IV-14).

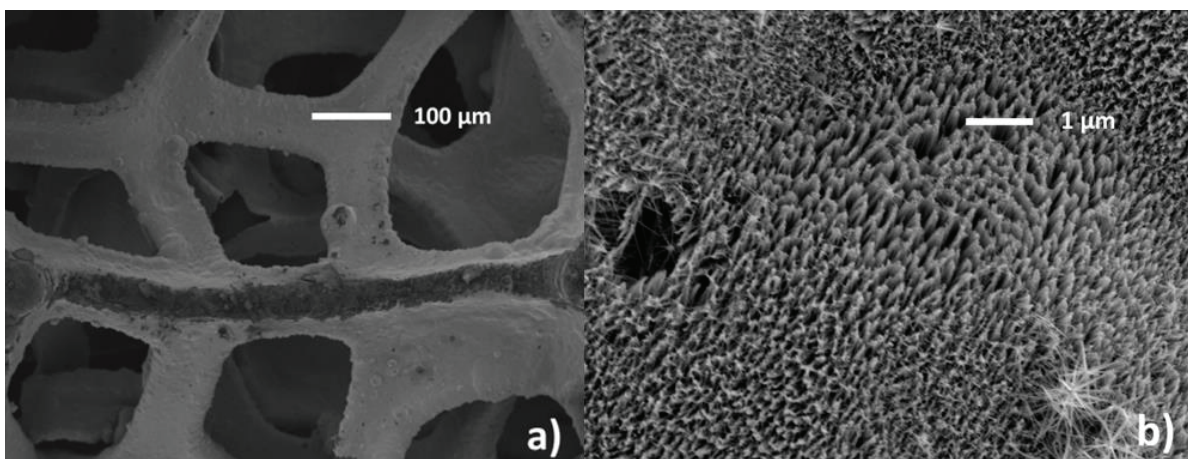


Figure IV-14 : Images MEB de la croissance de nano-fils de cobalt sur mousse de nickel : a) faible grossissement ; et b) grossissement élevé

L'image MEB effectuée sur une coupe de la mousse après la croissance des fils nous montre la présence de fils de cobalt d'une longueur comprise entre environ 600 nm et 1 μm . (Figure IV-15) dont la croissance s'effectue perpendiculairement au substrat.

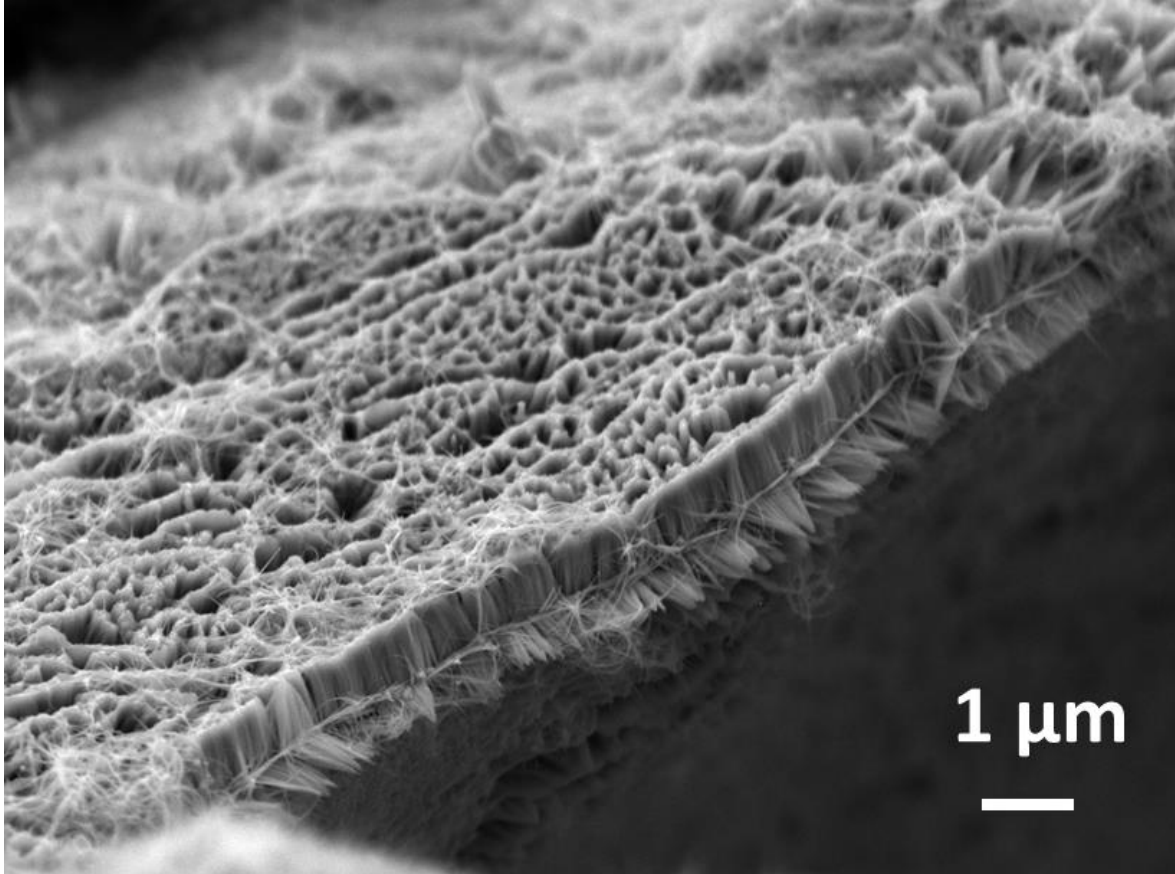


Figure IV-15 : Images MEB d'une coupe de la croissance de nano-fils de cobalt sur mousse de nickel

Le diffractogramme de la mousse de nickel après croissance des fils de cobalt montre l'apparition des pics caractéristiques du cobalt *hcp*. (Figure IV-16)

L'analyse élémentaire réalisée sur cet échantillon montre un chargement en cobalt de 1,47% massique. Comme dans le cas de la mousse de cuivre, le chargement en cobalt de la mousse de nickel est toujours faible, mais plus élevé que dans le cas des mousses de cuivre. La différence du chargement en cobalt entre les deux types de mousse peut s'expliquer par la différence de porosité entre les mousses.

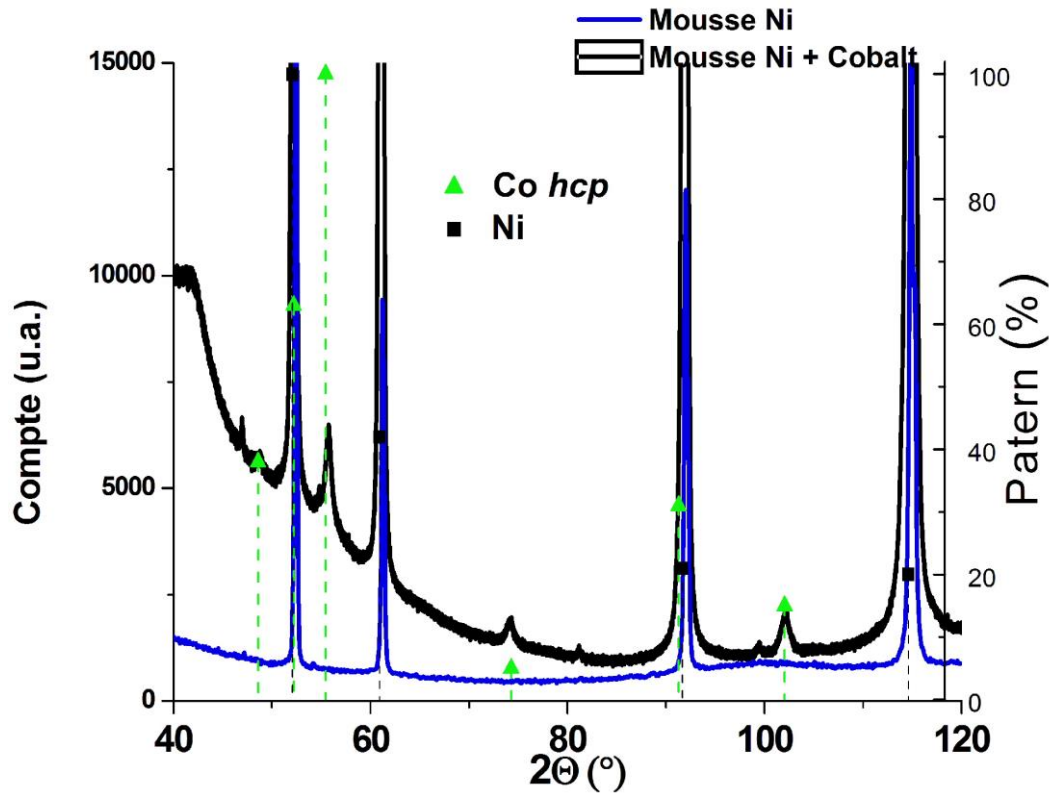


Figure IV-16 : Diffractogrammes de la mousse de nickel (ligne bleue) et de la mousse de nickel après la croissance des fils de cobalt (ligne noire) ($K\alpha$ Co)

IV.2 Montage du réacteur FTS lit fixe

IV.2.1 Montage

Le schéma du réacteur lit-fixe utilisé pour la catalyse est présenté en

Figure IV-18.

Le réacteur consiste en un tube d'un diamètre intérieur de 0,8 cm. Le réacteur est chauffé par un four, dont la température est régulée par un thermocouple placé au niveau du lit catalytique.

Les lignes amont et aval sont chauffées par des manteaux et cordons chauffants afin d'éviter la condensation des produits formés dans les lignes jusqu'à un condenseur. Le condenseur est réfrigéré à une température de 10°C afin de piéger les hydrocarbures liquides et l'eau formée durant la réaction.

Les débits de gaz sont réglés par des débitmètres contrôlés par un boîtier. La pression dans le réacteur est réglée par un déverseur placé après le condenseur froid.

Un profil de la température dans le tube du réacteur a été réalisé, avec un doigt de gant adapté en relevant la température tous les 0,5 cm sur toute la longueur du tube lors du chauffage du four, de manière à déterminer la zone homogène de température. Cette zone homogène de 4 cm sera la zone dans laquelle le catalyseur sera placé lors de la réaction. (Figure IV-17)

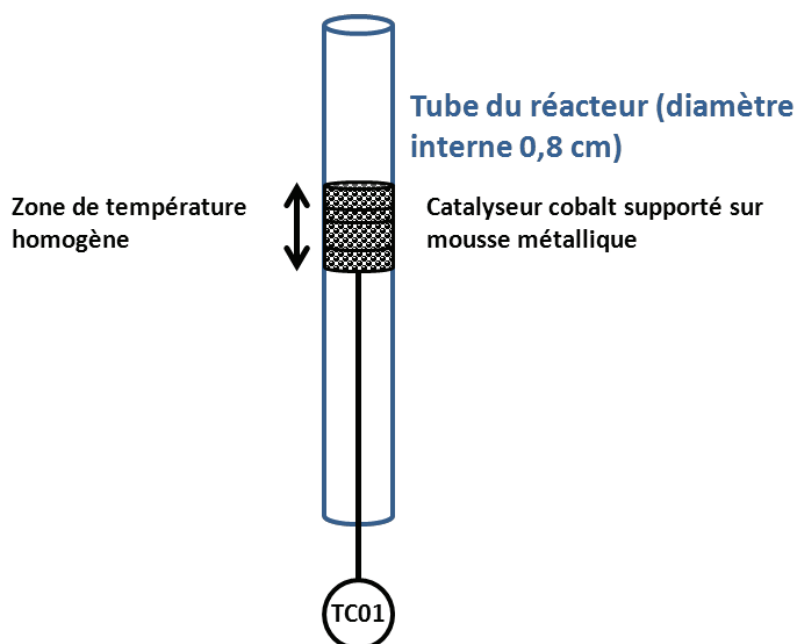


Figure IV-17 : Schéma du tube du réacteur après le chargement du catalyseur

Les débitmètres utilisés ont été calibrés pour pouvoir travailler dans la gamme de faible débit utilisée, soit entre 0 et 50 mL/min pour le CO et entre 0 et 100 mL/min pour l'H₂ et l'argon. Leur calibration a été vérifiée par un débitmètre massique.

Dans un premier temps, à cause de limitations pour des raisons de sécurité, le réacteur ne pouvait fonctionner en continu que durant la journée. Pour pallier à cette limitation, des ballasts de 0,5 et 1L ont été installés respectivement sur les lignes de gaz réactifs de CO et H₂ afin de pouvoir continuer à suivre la réactivité pendant la nuit tout en se conformant aux règles de sécurité.

La valeur du débit de gaz réactifs est exprimée par la valeur de GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) (h^{-1})

$$GHSV = \frac{Q_{syngas}}{V_{Lit\ catalytique}}$$

Équation IV-4 : Equation du GHSV

Q_{syngas} : le débit de gaz réactif (CO+H₂) en $\text{Ncm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

$V_{Lit\ catalytique}$: le volume du lit catalytique contenant le catalyseur dans le tube du réacteur en cm^3 .

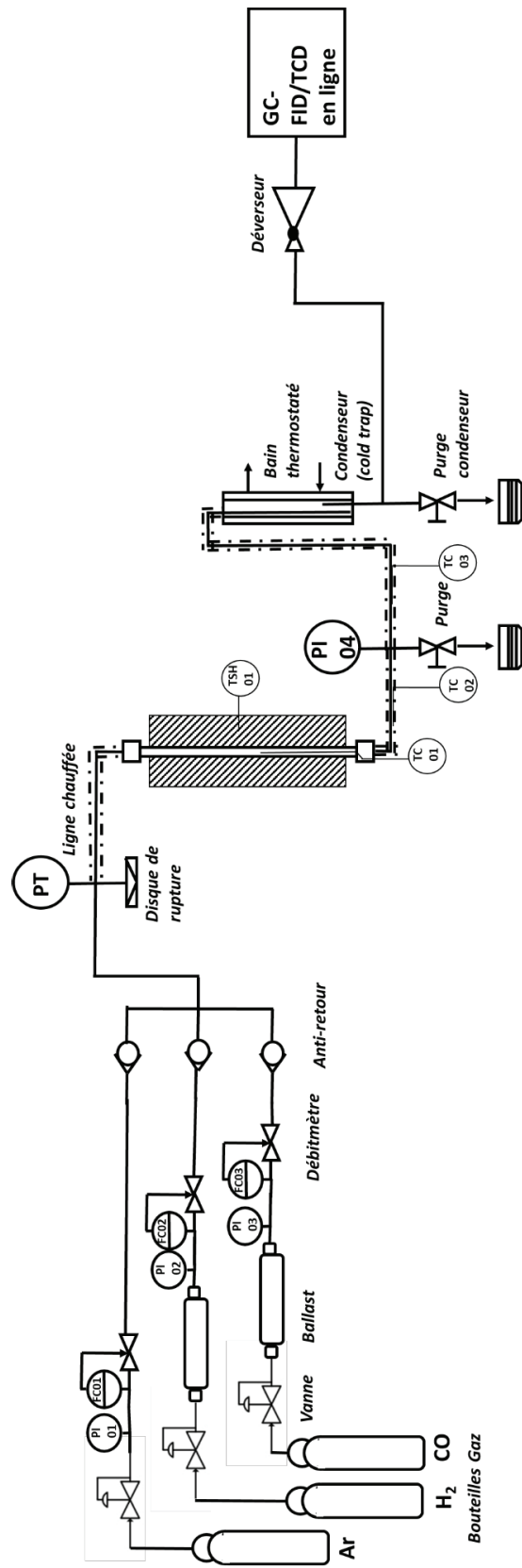


Figure IV-18 : Schéma du montage du réacteur lit-fixe pour la FTS

IV.2.2 Analyse des réactifs et des produits

L'analyse des produits a été réalisée « en ligne » par CPG (Chromatographe en Phase Gazeuse) directement connecté en sortie du montage avec deux détecteurs : un détecteur TCD (*Thermal Conductivity Detector*), permettant l'analyse des gaz permanents, notamment le CO et des produits C1-C5 et un détecteur FID (*Flame Ionization Detector*) permettant l'analyse des produits C1-C8, oléfines et paraffines. L'analyse quantitative des produits ou des réactifs peut être réalisée *via* un étalonnage externe dans le cas du détecteur TCD, le pic d'un composant étant proportionnel à la concentration de ce dernier. La quantification du CO non converti et du CH₄ formé sont obtenus par TCD. En raison de la résolution insuffisante de la colonne, la quantification des produits C2-C5 par TCD n'a pas été possible. Les hydrocarbures condensés dans le piège froid, sont récupérés et analysés non quantitativement par GC/MS.

Dans le cas du détecteur FID, le pic d'un composant étant proportionnel à sa masse, la quantification est donc plus compliquée et nécessite la présence d'un étalon interne ne réagissant pas avec les produits formés et dont le signal ne va pas interférer avec celui des produits. Ainsi, puisque le montage et la distribution des produits ne se prête pas à l'ajout d'un étalon interne, le méthane formé (quantifié par TCD) a été utilisé comme étalon interne pour la quantification des produits C2-C5.

L'analyse quantitative du CO permet de déterminer la conversion du CO lors de la réaction.

$$X_{CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out}}{\dot{n}_{CO,in}}$$

Équation IV-5 : Equation de la conversion du monoxyde de carbone

Avec $\dot{n}_{CO,in}$ le flux molaire de CO (en mol.min⁻¹) en entrée du réacteur et $\dot{n}_{CO,out}$ le flux molaire de CO (en mol.min⁻¹) en sortie du réacteur.

Pour donner une valeur représentative de l'activité du catalyseur, une valeur d'activité est

introduite (en $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\text{Activité}_{\text{mol cobalt}} = \frac{\text{mol}_{\text{CO Converti}}}{\text{mol}_{\text{cobalt}}}$$

Équation IV-6 : Equation de l'activité du catalyseur en fonction de la quantité molaire de cobalt

Avec $\text{mol}_{\text{CO Converti}}$ la quantité de CO converti (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), $\text{mol}_{\text{cobalt}}$ la quantité de cobalt dans le catalyseur (en mol)

La sélectivité envers les différents produits obtenus est calculée d'après l'Équation IV-7.

$$S_{i,C} = \frac{Y_{i,C}}{X_{\text{CO}}} \text{ avec } Y_{i,C} = \frac{\dot{n}_{i,C}}{\dot{n}_{\text{CO},in}}$$

Équation IV-7 : Equation de la sélectivité envers les différents produits de la synthèse

Avec $S_{i,C}$ la sélectivité envers le produit carboné avec i carbones

$Y_{i,C}$ le rendement d'un produit carboné avec i carbones

X_{CO} la conversion du monoxyde de carbone

$\dot{n}_{i,C}$ le débit molaire d'un produit carboné avec i carbones

$\dot{n}_{\text{CO},in}$ le flux molaire de CO (en mol/min)

La sélectivité envers les produits C5+ a été déterminée par l'Équation IV-8.

$$S_{\text{C5+}} = 1 - \sum_{i=1}^{i=5} S_{i,C}$$

Équation IV-8 : Equation de la sélectivité envers les différents produits C5+

La calibration de la CPG a été réalisée avec des injections répétées de quantités connues de

monoxyde de carbone, méthane, éthane, éthylène, propane et butane.

Le rapport $R_{oléfines/paraffines}$ a été calculé pour les produits C3 (Équation IV-9).

$$R_{oléfines/paraffines} = \frac{Y_{C3 \text{ oléfine}}}{Y_{C3 \text{ paraffine}}}$$

Équation IV-9 : Equation du rapport oléfines sur paraffines pour les produits C3

IV.3 Tests catalytiques FTS

Après les étapes de calibration, le réacteur a été testé en réaction de Fischer-Tropsch avec le catalyseur de référence 15%Co/Siralox5 fourni par l'IFP-EN afin de valider le montage.

Dans un premier temps, en l'absence de ballast permettant de faire fonctionner le réacteur pendant la nuit, les tests catalytiques ont dû être réalisés sur seulement une journée, soit environ 10h sous *syngas*. Les tests ont ensuite été répétés sur une plus longue durée d'environ 80h en conditions de FTS, après le montage des ballasts.

IV.3.1 Catalyseur de référence dilué

En raison du faible chargement en cobalt des catalyseurs préparés sur mousses métalliques, après les tests de calibrations avec le catalyseur de référence 15%Co IFP-EN, un test a été effectué avec ce même catalyseur mais dilué de manière à contenir un chargement en cobalt comparable à celui du catalyseur supporté sur mousses, soit environ 1%Co massique.

Le catalyseur a été réduit *in-situ* sous H₂ (Partie expérimentale C4).

Une fois la température de 220°C atteinte, le flux de gaz est changé pour le mélange *syngas* H₂/CO = 2/1 ; GHSV = 890 h⁻¹, P = 10 bar.

Les flux de gaz sont maintenus à un débit relativement faible en raison du faible chargement en cobalt des catalyseurs.

L'évolution de la conversion du CO et de la formation du méthane durant le test est présentée sur la Figure IV-19. En raison de la faible valeur de la conversion du CO, l'activité du

catalyseur est relativement stable tout au long de la durée du test.

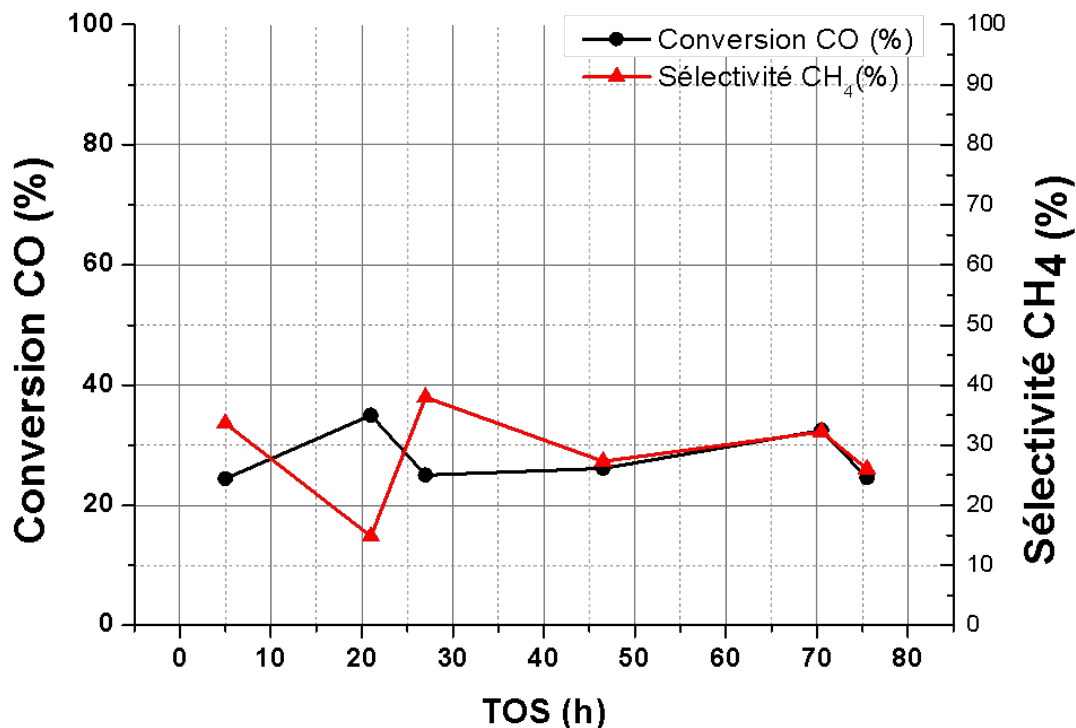


Figure IV-19 : Evolution de la conversion du CO et de la sélectivité envers le CH₄ pour le catalyseur de référence 15%Co IFP-EN.

Le tableau suivant récapitule les différents résultats obtenus pour ce catalyseur lors du test. Les valeurs sont données après un temps sous *syngas* d'environ 50 heures.

Tableau IV-3 : Performances catalytiques pour le catalyseur de référence (*Time on stream (TOS)* = 46h)

Catalyseur	CO conversion (%)	Activité x 10 ⁻⁴ (mol _{CO} .mol _{Co} ⁻¹ .s ⁻¹)	CH ₄ (%)	C2-4 (%)	C5+ (%)	Rapport oléfines /paraffines
Catalyseur REF dilué (TOS=46h)	26,11	1,958	27,30	25,27	47,43	0,11

Les produits lourds ainsi que l'eau formée durant la réaction ont été piégés dans le condenseur. Les produits lourds ont été récupérés et analysés non quantitativement par

GC/MS. (Chromatogramme présenté en Partie expérimentale C4)

Le graphe de la valeur $\ln\left(\frac{W_n}{n}\right)$ en fonction de n a été tracé pour les produits de n-paraffines (Figure IV-20) afin de déterminer la valeur de la probabilité de croissance de chaîne α en se basant sur l'Équation IV-10.

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right)$$

Équation IV-10 : Equation de la distribution des produits de la FTS

Avec n le nombre de carbone dans le produit

W_n la fraction massique d'un produit ayant un nombre de carbone de n .

La valeur de α déterminée (par la pente de la courbe $\ln(\alpha)$) est de 0,415. (Figure IV-20). Cette valeur est plus faible que la valeur attendue pour ce catalyseur à base de cobalt dont la valeur de α devrait être d'environ 0,9. Cependant, notre valeur de α est déterminée uniquement à partir de produits légers qui peuvent se vaporiser et s'évaporer avant d'être injectés dans la CPG, et sur seulement trois points, puisque la quantification des produits plus lourds de type cires n'a pas pu être réalisée, ce qui ne permet pas l'obtention d'une valeur précise. Les valeurs de α n'ont donc pas pu être déterminés.

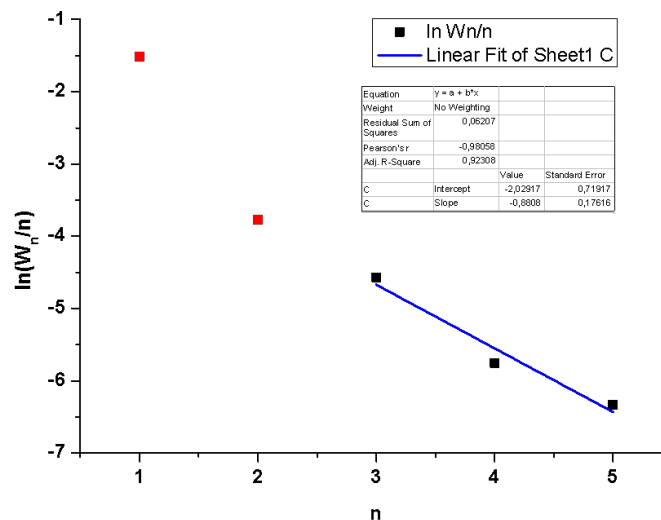


Figure IV-20 : Détermination de la valeur de α à partir de la distribution d'Anderson-Schultz-Flory des produits obtenus lors de la FTS. (TOS = 46h)

IV.3.2 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre

Les catalyseurs ont été chargés dans le tube du réacteur en boîte à gants, puis le tube a été isolé. Les cylindres de mousse ont été placés dans la zone de température homogène du tube comme présenté en Figure IV-17.

Le tube a ensuite été connecté au réacteur sous flux d'argon afin d'éviter l'oxydation des objets. Pour les catalyseurs modèles issus de la croissance de nano-fils de cobalt sur les mousses, aucune étape de re-réduction n'a été nécessaire étant donné que le cobalt formé est déjà métallique. Une fois le montage réalisé, un test en pression a été réalisé puis la montée en température a été effectuée sous argon. Une fois la température de 220°C atteinte, le flux de gaz est changé pour le mélange *syngas* $H_2/CO = 2/1$; GHSV = 890 h⁻¹, P = 10 bar (conditions identiques au test de la référence IFP-EN diluée). Là encore, les flux de gaz sont maintenus à un débit relativement faible en raison du faible chargement en cobalt des catalyseurs. Dans un premier temps un test court (10h) a été réalisé sous *syngas* à 220°C. Le Tableau IV-4 récapitule les performances de ce catalyseur modèle.

L'activité du catalyseur supporté sur mousse de cuivre est nettement supérieure à celle du catalyseur de référence supporté sur silice/alumine. Cette augmentation de l'activité peut être attribuée au choix du support ou à la structure du catalyseur en fils de cobalt *hcp*. De plus, on observe que la sélectivité envers le méthane est très similaire à celle du catalyseur de référence mais la sélectivité envers les produits C5+ est plus élevée 57,77% contre 39,2% pour la référence.

Tableau IV-4 : Performances catalytiques pour le catalyseur modèle sur mousse de cuivre (TOS=5h)

Catalyseur	CO conversion (%)	Activité x 10^{-4} ($\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	CH ₄ (%)	C2-4 (%)	C5+ (%)	Rapport oléfines /paraffines
Catalyseur REF dilué (TOS=5h)	34,96	1,694	33,60	27,20	39,20	0,130
Catalyseur mousse Cu (TOS=5h)	15,60	3,097	27,45	14,78	57,77	0,064

Cependant, comme ce test n'a duré qu'une journée, le catalyseur n'est peut-être pas encore stabilisé et une étape de désactivation pourrait intervenir sur une durée de test plus longue. C'est pourquoi il sera nécessaire de reproduire ce test sur une plus longue durée (voir section II.3.4).

Caractérisation du catalyseur usé nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre

Après les 10h de FTS le catalyseur a été caractérisé par MEB. On peut observer que les fils de cobalt n'ont pas été altérés par la réaction de catalyse. (Figure IV-21).

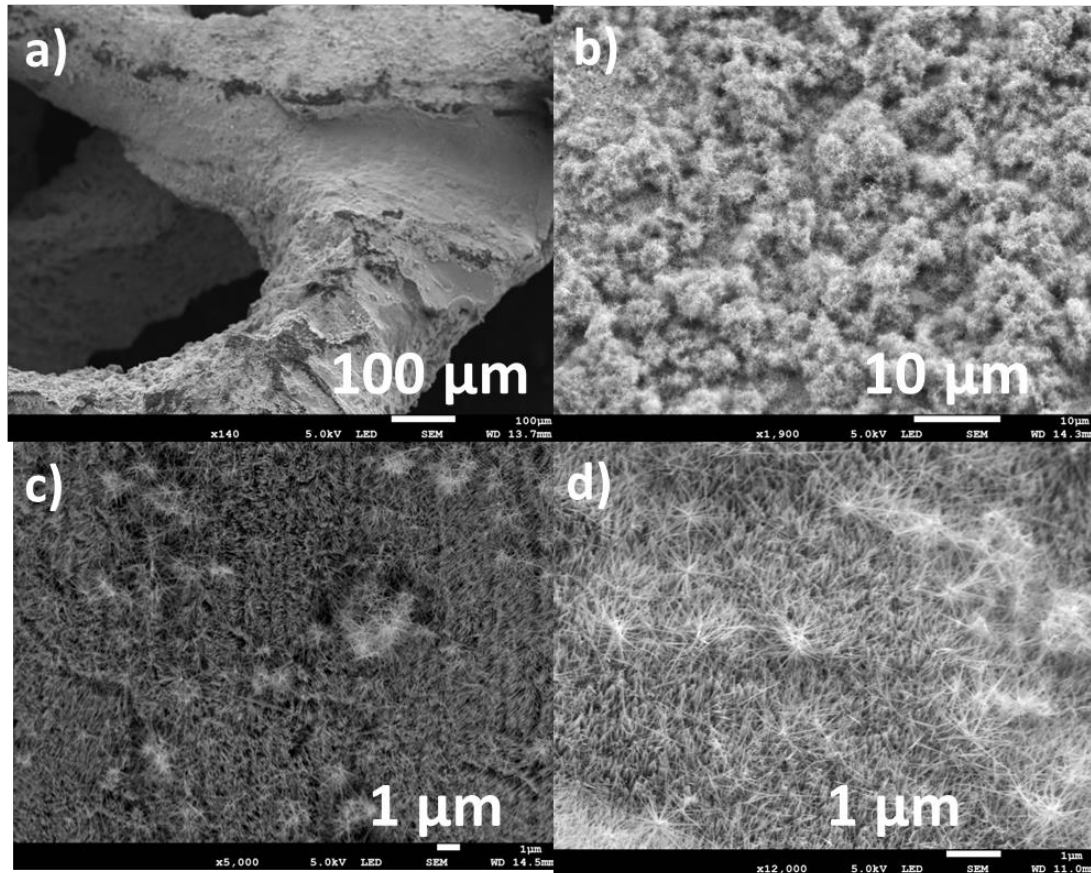


Figure IV-21 : Images MEB du catalyseur au cobalt sur mousse de cuivre « usé » après 10 heures de FTS

IV.3.3 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de nickel

De la même manière, le catalyseur supporté sur mousse de nickel a été testé pour la FTS lors d'un test court. Les mêmes conditions expérimentales ont été appliquées. Les performances du catalyseur sont détaillées dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Performances catalytiques pour le catalyseur modèle mousse de nickel (TOS=5h)

Catalyseur	CO conversion (%)	Activité x 10^{-4} ($\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	CH ₄ (%)	C2-C4 (%)	C5+ (%)	Rapport oléfines /paraffines
REF dilué (TOS=5h)	34,96	1,694	33,6	27,2	39,2	0,130
Mousse Ni (TOS=5h)	18,3	1,917	99,02	0,98	-	-

Dans le cas de la mousse de nickel, l'activité est légèrement plus élevée que dans le cas du catalyseur de référence. Cependant, une très forte sélectivité envers le méthane est observée (99 %). Les produits de plus longues chaînes carbonées n'ont pas été détectés, excepté l'éthane (C₂) en très faible quantité (0,98%).

Les nano-fils de cobalt supportés sur mousse de nickel présentent donc un comportement différent que sur la mousse de cuivre. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer par une réactivité du nickel en conditions *syngas*. Il est en effet connu que le nickel catalyse la réaction de formation du méthane.^{15,16} Un test FTS a donc été réalisé dans les mêmes conditions sur la mousse de nickel initiale (sans cobalt). Aucune formation de méthane n'a cependant été détectée pendant ce test.

La conductivité thermique du nickel étant de 91 contre 399 W.m⁻¹.K⁻¹ (à température ambiante) pour le cuivre, une diffusion thermique moins élevée dans le support pourrait aussi expliquer ce résultat, les échanges thermiques à l'intérieur du catalyseur n'étant pas les mêmes que dans le cas du cuivre.¹⁷ Si l'on considère que les nano-fils de Co sont les mêmes sur les deux mousses, c'est donc la composition de la mousse qui impacte les performances catalytiques.

Caractérisation du catalyseur usé nano-fils de cobalt sur mousse de nickel

Après les 10h de FTS le catalyseur a été caractérisé par MEB. On peut observer que, de la même manière que pour le catalyseur sur mousse de cuivre, les fils de cobalt sont toujours présents. (Figure IV-22).

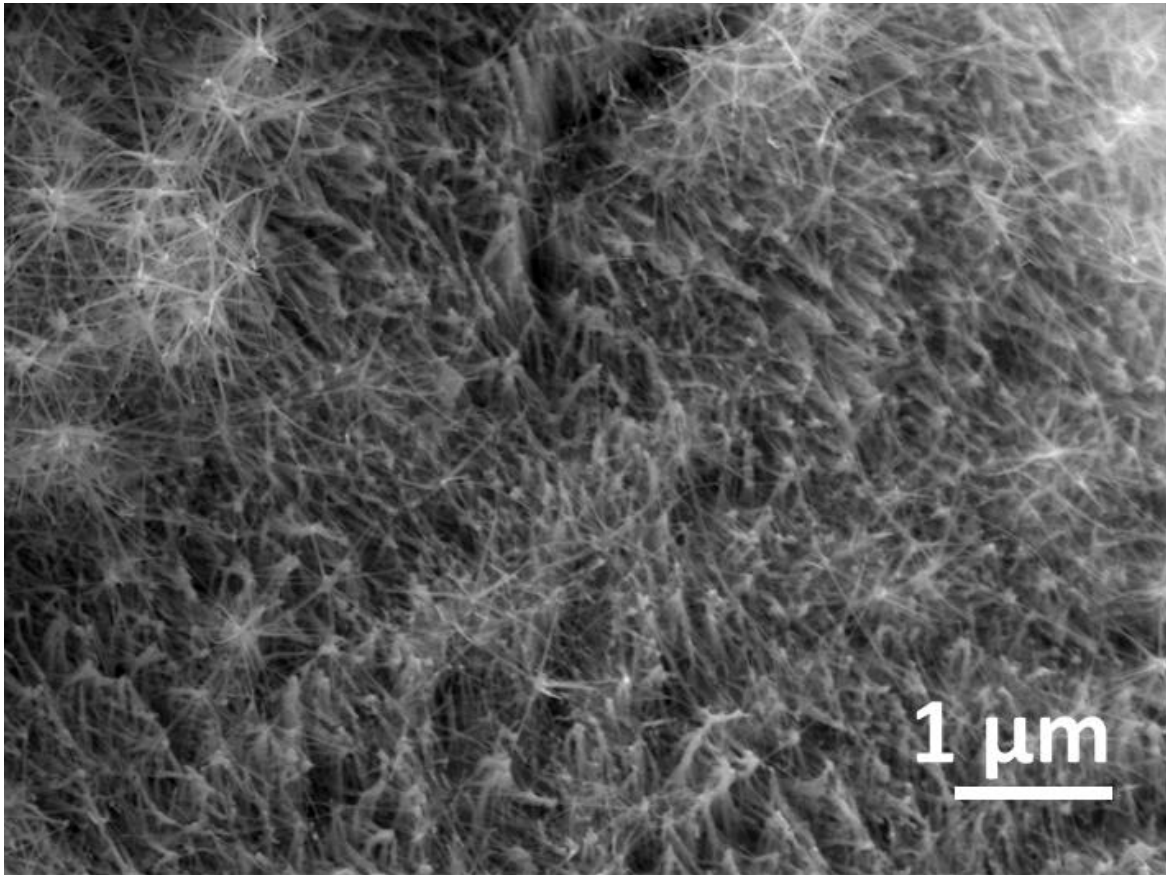


Figure IV-22 : Image MEB du catalyseur nano-fils de cobalt sur mousse de nickel « usé » après 10 heures de FTS

IV.3.4 Catalyseur à base de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre – Test longue durée

Enfin, un test en conditions FTS avec un catalyseur modèle (nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre) sur une plus longue durée de 80h a été réalisé. Cela nous a permis d'étudier la stabilité du catalyseur au cours du temps ainsi que l'éventuelle présence d'une période de désactivation au cours du test.

Catalyse FTS

L'évolution de la conversion du CO et de la sélectivité envers le méthane sont reportés dans la Figure IV-23. On peut observer une faible variation de la conversion du monoxyde de carbone au cours du test mais pas de désactivation du catalyseur.

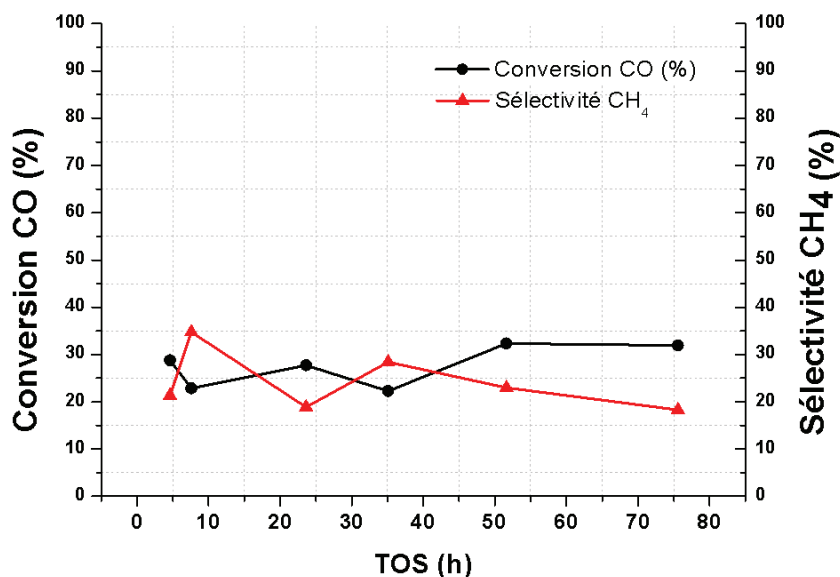


Figure IV-23 : Conversion du monoxyde de carbone et sélectivité envers le CH₄ pour le catalyseur de nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre.

Les résultats détaillés des performances de ce catalyseur modèle sont présentées dans la Figure IV-24 et le Tableau IV-6.

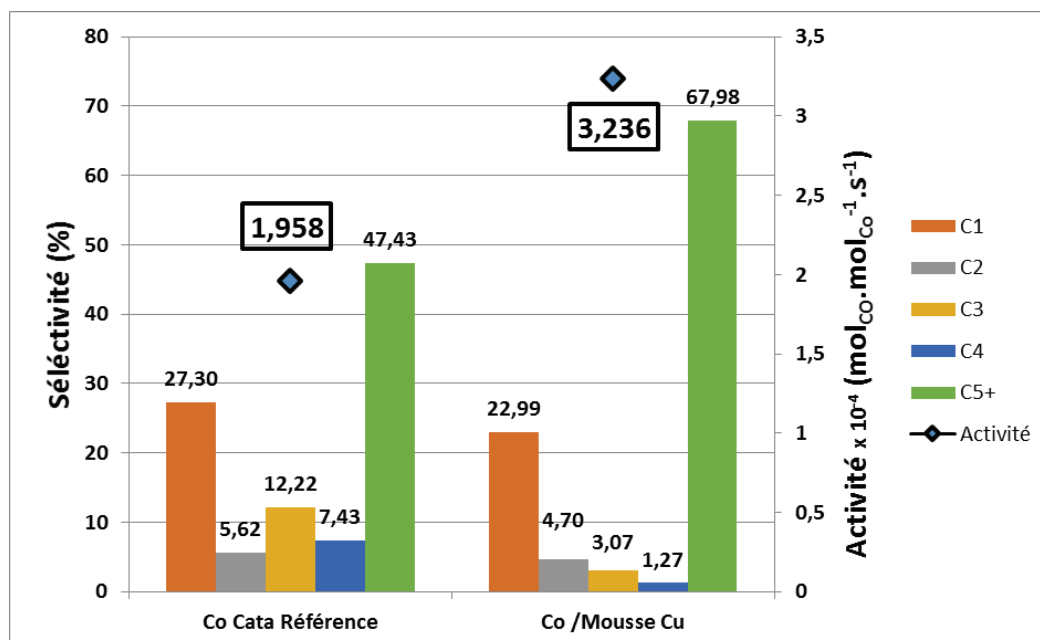


Figure IV-24 : Comparaison des performances catalytiques du catalyseur de mousse de cuivre avec le catalyseur de référence (TOS=50h)

La comparaison entre le catalyseur supporté sur mousse de cuivre et le catalyseur de référence supporté sur silice/alumine (Figure IV-24) nous permet d'observer que l'activité du catalyseur modèle est supérieure à celle de la référence. De plus, une plus faible sélectivité envers le méthane et une meilleure sélectivité envers les produits C5+ sont obtenus pour le catalyseur modèle supporté sur mousse de cuivre.

Tableau IV-6 : Comparaison des performances catalytiques du catalyseur de mousse de cuivre avec le catalyseur de référence (TOS=50h)

Catalyseur	CO conversion	Activité x 10 ⁻⁴ (mol _{CO} .mol _{Co} ⁻¹ .s ⁻¹)	CH ₄ (%)	C2-4 (%)	C5+ (%)	Rapport oléfines /paraffines
REF dilué (TOS=50h)	26,11	1,958	27,30	25,27	47,43	0,11
Mousse Cu (TOS=50h)	32,34	3,236	22,99	9,03	67,98	0,06

Caractérisation du catalyseur utilisé

Le diffractogramme du catalyseur après 80h de FTS montre toujours la présence de cobalt *hcp*. (Figure IV-25).

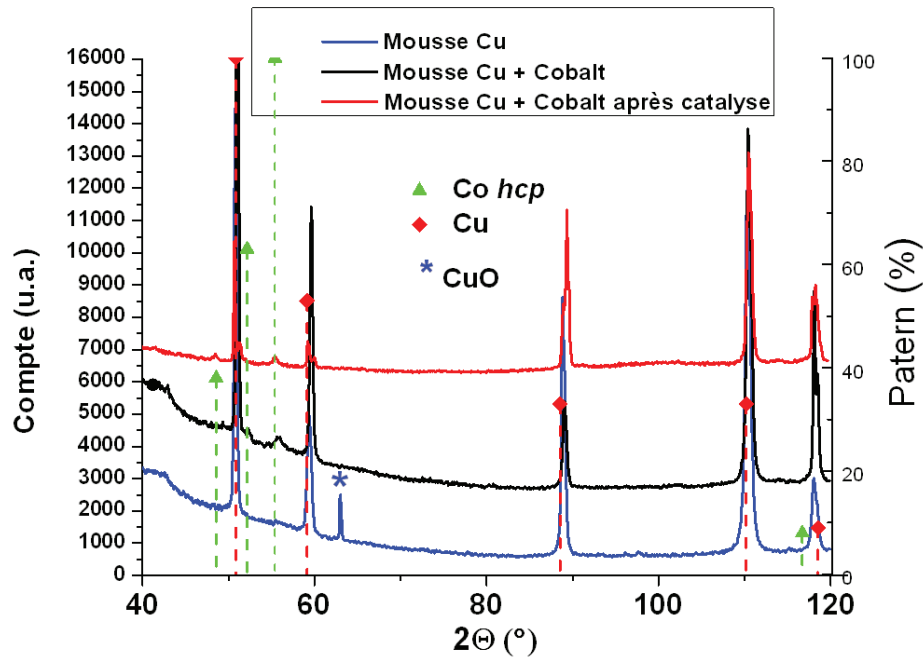


Figure IV-25 : Diffractogramme de la mousse de cuivre (ligne bleue) et du catalyseur avant FTS (ligne noire), et du catalyseur après 80h de FTS (ligne rouge)

Les images MEB du catalyseur après la catalyse montrent que la morphologie des fils de cobalt est intacte. (Figure IV-26). Ainsi, ces objets de cobalt supportés sur mousse de cuivre montrent une très bonne stabilité, les nano-fils de cobalt ne se dégradant absolument pas lors du test en conditions FTS sous *syngas*. Les ATG réalisées sur ces catalyseurs avant et après catalyse ne permettent pas de conclure quant à une éventuelle élimination des ligands au cours de la catalyse en lit-fixe en raison de la faible valeur de ligands présents initialement dans l'échantillon (environ 0,02% massique) et de l'éventuelle présence de produits de la catalyse toujours adsorbés sur le catalyseur.

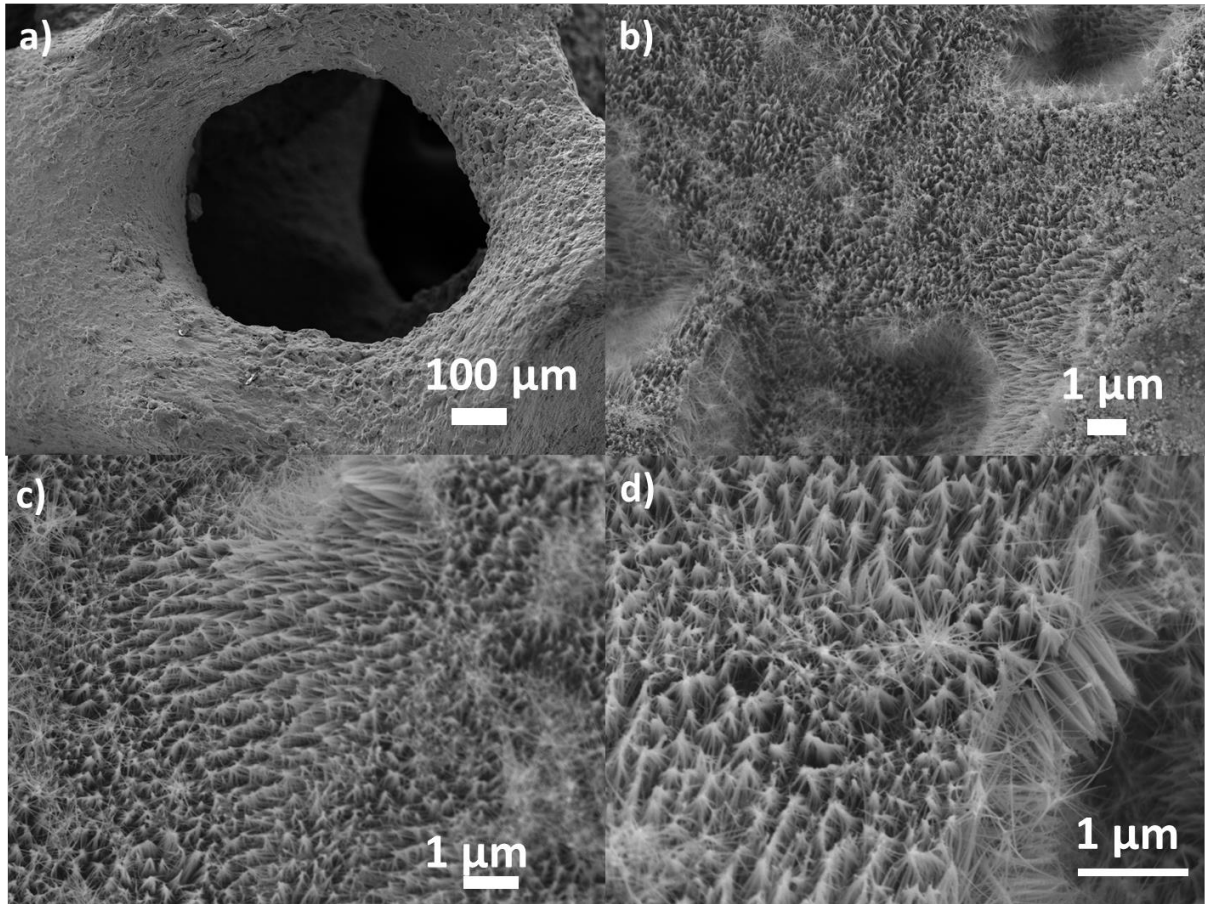


Figure IV-26 : Images MEB du catalyseur nano-fils de cobalt sur mousse de cuivre « usé » après 80 heures de FTS

Ces observations en lit fixe sont très différentes de celles en réacteur *slurry* présentées dans le Chapitre 3. En effet, nous avons démontré qu'en réacteur *slurry*, la présence des ligands sur les nano-fils joue un rôle important en diminuant l'activité des catalyseurs. Une explication possible est que dans un réacteur lit fixe, les ligands peuvent être entraînés par les gaz réactifs au début de la réaction. Cependant, en raison de la faible teneur en ligands dans ces catalyseurs supportés sur mousses métalliques, on ne peut pas conclure de façon définitive sur leur influence ou non sur la FTS.

IV.4 Conclusion

Des catalyseurs originaux à base de nano-fils de cobalt supportés sur des mousses métalliques ont pu être synthétisés et testés en catalyse Fischer-Tropsch en réacteur lit fixe.

Les études des performances catalytiques en FTS de ces catalyseurs montrent des propriétés intéressantes pour les nano-objets *hcp* de cobalt supportés sur mousse de cuivre avec une bonne activité et une sélectivité envers les produits à longue chaîne carbonée élevée. Les objets supportés sur mousse de nickel n'ont pas le même comportement et ont une sélectivité orientée vers le méthane. De plus, les nano-objets supportés sur mousse de cuivre montrent une grande stabilité lors de tests FTS jusqu'à une durée de 80h. Il serait intéressant de pouvoir déterminer si la stabilité des objets provient de leur structure *hcp*, de leur forme nano-fils supportés, de la présence éventuelle de ligands résiduels, ou des propriétés d'évacuation de la chaleur du support de cuivre utilisé. Ces résultats préliminaires sont très prometteurs et des études plus avancées seront intéressantes, en étudiant notamment l'impact de la porosité du support métallique et du chargement en cobalt sur les performances (activité, sélectivité et stabilité) du catalyseur.

Ce type de catalyseur modèle supporté sur mousse métallique pourrait être facilement intégré dans des systèmes de types microréacteur, ce qui permettrait une étude plus précise des propriétés des nano-fils de cobalt tout en maximisant le contact entre le catalyseur et le gaz réactifs.

IV. Effet de la taille des particules de cobalt en catalyse FTS : synthèse de nano-objets de cobalt supportés sur matériaux carbonés nanostructurés

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à une étude préliminaire d'une gamme de nanoparticules de cobalt de différentes tailles supportées sur différents supports carbonés. Cette étude a été réalisée, dans le cadre d'un projet annexe de la collaboration avec l'IPF-EN, durant le stage de Master 2 de Adeline Miquelot sur la thématique de nano-objets de cobalt supportés sur matériaux carbonés nanostructurés pour une application en FTS. Les résultats préliminaires de cette étude sont présentés ci-dessous.

Les supports carbonés présentent un intérêt notable pour la catalyse en raison de leurs faibles interactions avec le métal actif. Des supports carbonés tels que le noir de carbone, des nanotubes de carbone, du graphène ou des nano-fibres de carbone ont déjà été utilisés pour la FTS au cobalt.¹⁸⁻²⁴

Les propriétés catalytiques des nanoparticules de cobalt pour la FTS dépendent de leur taille. (Voir Chapitre 1 Section II.1.2) Une étude du groupe de De Jong réalisée avec des particules de Co (taille entre 2 et 30 nm) supportées sur nano-fibres de carbone, afin de s'affranchir des problèmes d'interactions avec le support et de réductibilité du cobalt, a démontré que les performances catalytiques augmentent avec la taille des particules entre 2 et 6 nm. Puis, à partir de 6 nm, un palier est atteint et l'augmentation de la taille des particules jusqu'à 30 nm n'a pas d'impact sur l'activité du catalyseur. (Figure IV-27)²⁵

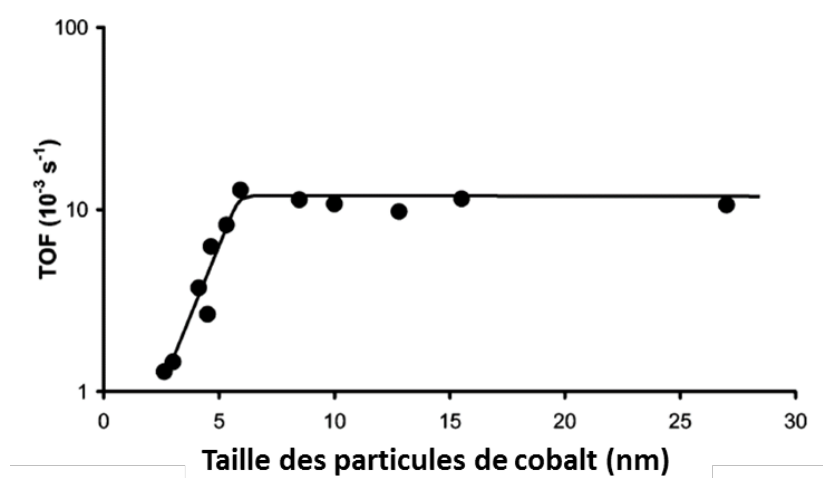


Figure IV-27 : Influence de la taille des particules de cobalt supportées sur des nanofibres de carbone sur le TOF (220°C H₂/CO=2 ; 1 bar) Adapté de ²⁵

La Figure IV-28 récapitule différentes études menées sur l'influence de la tailles des particules de cobalt sur l'activité en FTS.²⁶ La tendance est une augmentation du TOF pour des tailles de particules entre environ 1 et 10 nm jusqu'à atteindre un plateau pour des particules d'une taille entre 10 et 30 nm. Cette tendance se retrouve tous supports confondus. L'évolution du TOF de particules de cobalt supportées sur des supports de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, type zéolites ou des supports carbonés (nanofibres de carbone) étant comparés.^{25,27-31}

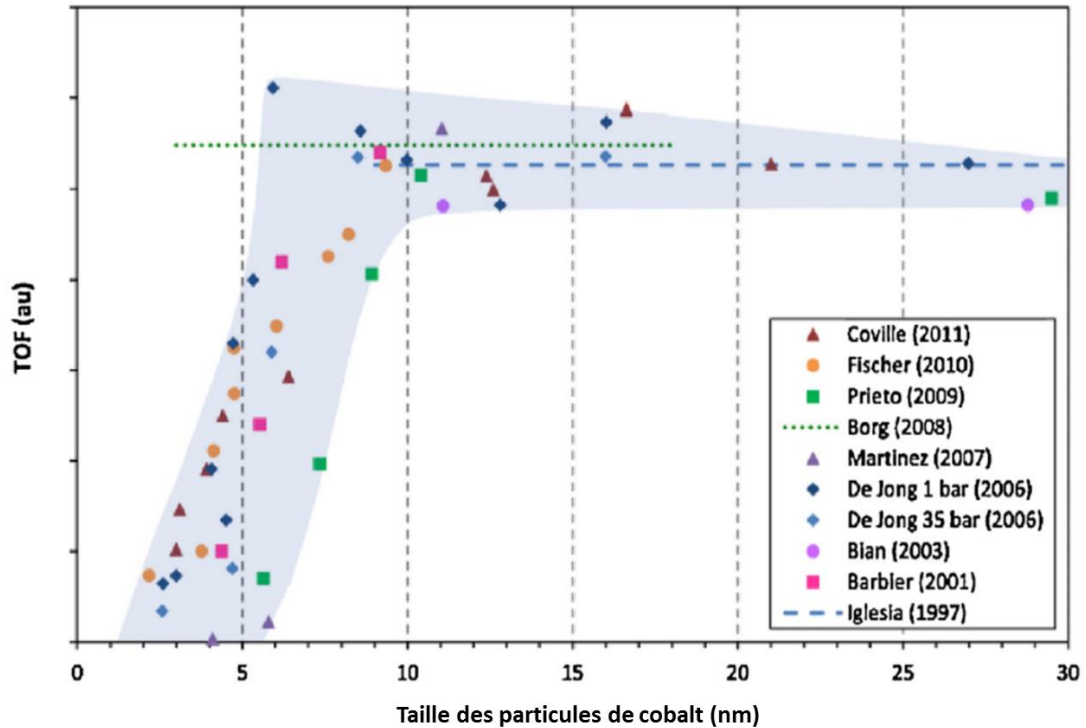


Figure IV-28 : Résumé de la dépendance entre le TOF et la taille des particules de cobalt pour la FTS (unités arbitraires). Adapté de ²⁶.

L'origine de cette tendance demeure incertaine. Une des explications avancées est qu'une taille de particule minimum est nécessaire afin de stabiliser les surfaces qui contiennent les sites actifs nécessaires pour la catalyse sur les particules de cobalt.²⁵ Des simulations DFT réalisées sur des particules de cobalt, montrent que la quantité de sites spécifiques tels que les sites de défauts (sites B5 ou B6) augmentent avec la taille des particules entre 1 et 15 nm. En considérant que la dissociation du CO, étape limitante de la réaction va se dérouler sur ces sites, cela explique l'augmentation de l'activité constatée pour les particules de petite taille.²⁶ De plus, les petites particules d'une taille de 5-6 nm vont être plus sensibles à l'oxydation lors de la catalyse que les plus grosses particules et donc se désactiver rapidement.³²

Nous avons choisi pour notre étude une approche différente de celle adoptée par le groupe de De Jong dans leur étude. Ils étaient parvenus à faire varier la taille des particules de cobalt en faisant varier le chargement en cobalt sur leur support de nano-fibres de carbone. Notre objectif est ici de faire varier la taille des particules pour un même chargement en cobalt.

Ainsi, des catalyseurs à base de particules de cobalt ont été préparés par imprégnation à sec pour un chargement en cobalt de 17,5% massique, sur différents supports carbonés, à partir de différents précurseurs de cobalt et avec différentes températures de réduction, afin d'étudier l'influence de la taille des particules de cobalt sur les propriétés catalytiques.

Les différents supports utilisés présentent des surfaces différentes, avec une surface BET et une chimie de surface différentes. Il va donc y avoir des interactions différentes entre le support et le précurseur de cobalt en fonction du support, ce qui devrait conduire à des différences de taille des particules de cobalt. De la même manière, le choix de deux précurseurs différents va conduire à la formation de particules de tailles différentes. Enfin, le choix de la température de réduction est le dernier paramètre étudié permettant de moduler la taille des nanoparticules obtenues.³³

V.1 Supports carbonés

Plusieurs supports carbonés ont été utilisés : des nanotubes de carbone (CNTs), des nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNTs), des nanofibres de carbonées (CNFs), un matériau fibreux de carbone (CNFM), ainsi qu'un support graphène multi-feuillets (FLG). Ces supports ont été préparés par Adeline Miquelot par CVD (*Chemical Vapour Deposition*) dans l'équipe Catalyse et Chimie Fine du LCC en suivant des protocoles publiés.³⁴⁻³⁶ Typiquement, un catalyseur (AlFeCoO_4 pour les nanotubes ou CoFe_2O_4 pour les fibres carbonées et le graphène multi-feuillets) va servir de site de nucléation et ordonner la croissance des plans graphitiques. Le matériau va germer sur le catalyseur et croître au-delà. Une première étape de 50 minutes de chauffe sous flux de dihydrogène permet la réduction du catalyseur. Dans un second temps, un balayage du mélange de gaz contenant de l'éthylène comme source de carbone (rapport flux gaz $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}/\text{H}_2 = 1/1/0,66$) permet la croissance des plans graphitiques. Dans le cas des N-CNTs, c'est l'injection d'acétonitrile préchauffé, qui permet la croissance des plans graphitiques (rapport flux gaz $\text{Ar}/\text{H}_2 = 1/0,66$).

Les paramètres qui déterminent le type de support obtenu sont principalement le catalyseur utilisé et la température lors de la synthèse. Une étape de purification est ensuite nécessaire afin d'éliminer le catalyseur, suivie d'une étape de fonctionnalisation des supports par le greffage de groupes oxygénés tels que des acides carboxyliques, des anhydrides

carboxyliques, ou des carbonyles qui pourront être des points d'ancrage pour les particules de cobalt (la fonctionnalisation n'est pas nécessaire pour les N-CNTs, les atomes d'azotes insérés dans le support servant de point de nucléation).

V.1.1 Nanotubes de carbone (CNTs)

La Figure IV-29 présente l'image MET des nanotubes de carbone préparés. L'ATG de cet échantillon présente une perte de masse de 94,2% après purification, il reste donc 5,8% massique qui correspondent au catalyseur résiduel utilisé pour la synthèse. Le catalyseur utilisé contenant du cobalt, il y aura une petite quantité de cobalt résiduel dans le support. Ce cobalt est considéré comme non actif pour la catalyse, car il est encapsulé à l'intérieur des tubes, et ne sera pas accessible aux réactifs. Ces nanotubes ont été fonctionnalisés à l'acide nitrique afin de créer des groupements de surface oxygénés, qui serviront de points d'accroche pour les particules de cobalt. La surface BET du matériau final est de 180 m²/g.

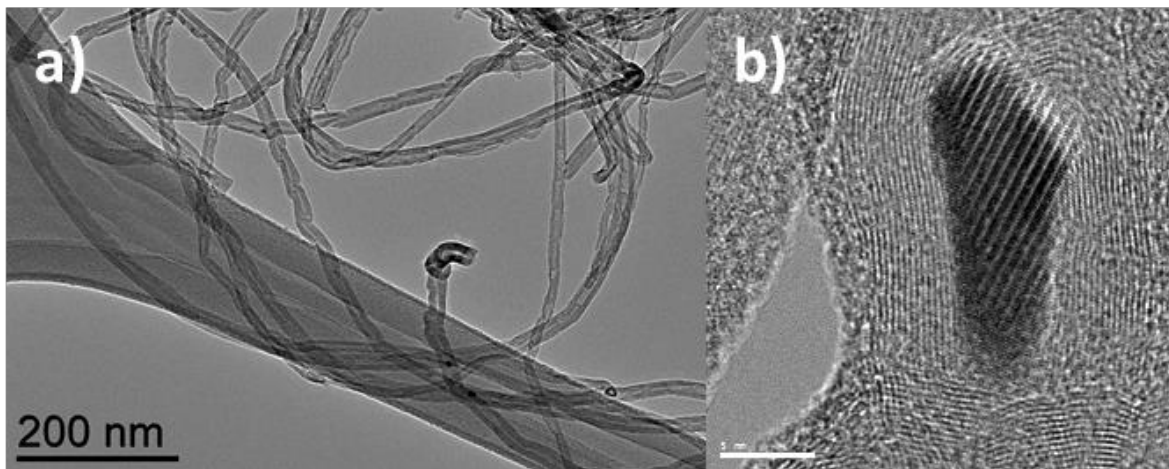


Figure IV-29 : a) Image MET du support nanotubes de carbone ; et b) HREM d'une particule de catalyseur encapsulée dans le nanotube

V.1.2 Nanotubes de carbone dopés à l'azote (N-CNTs)

Ces nanotubes sont dopés à l'azote avec environ 2% d'azote présent dans les nanotubes. L'analyse XPS de ce support montre que les N-CNTs présentent majoritairement des espèces azotées de type N oxydé (pyridine N-oxyde) mais aussi des espèces de type azote quaternaire ou azote pyridinique et pyrrolique. Ces atomes d'azote seront des points d'ancrage pour les

particules. L'ATG de cet échantillon présente une perte de masse de 84,3% après les purifications, il y a donc 15,3% massique du support qui correspond au catalyseur résiduel.

La Figure IV-29 présente l'image MET des nanotubes de carbone dopés à l'azote préparés. Leur structure de type bambou est caractéristique du dopage à l'azote. La surface BET de ce matériau est de 190 m²/g.

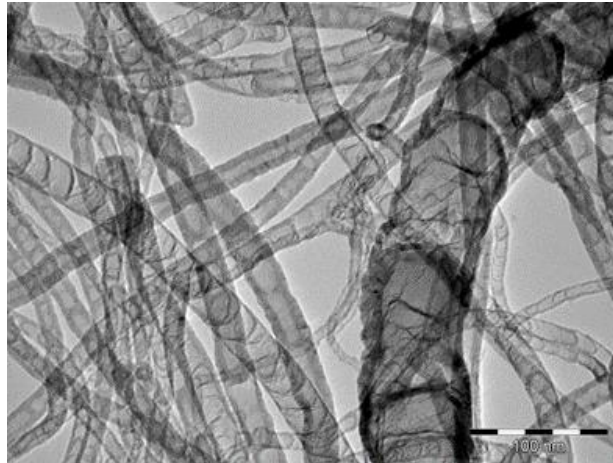


Figure IV-30 : a) Image MET du support nanotubes de carbone dopés à l'azote

V.1.3 Nano-fibres de carbone (CNF)

La Figure IV-31 présente l'image MET des nano-fibres des carbones préparés. L'ATG de cet échantillon présente une perte de masse de 97% après les purifications, il y a donc 3% massique du support qui correspond au catalyseur résiduel.

Ces nanofibres ont été fonctionnalisées à l'acide nitrique afin de créer des groupements de surface oxygénés, qui serviront de points d'accroche pour les particules de cobalt. La surface BET de ce matériau est de 140 m²/g.

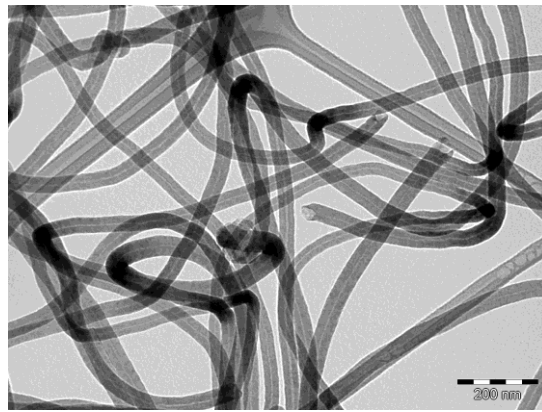


Figure IV-31 : Image MET du support nano-fibres de carbone

V.1.4 Matériau fibreux (CNFM)

La Figure IV-32 présente l'image MET du matériau fibreux carboné. Ce matériau a été fonctionnalisé à l'acide nitrique afin de créer des groupements de surface oxygénés, qui serviront de points d'accroche pour les particules de cobalt.

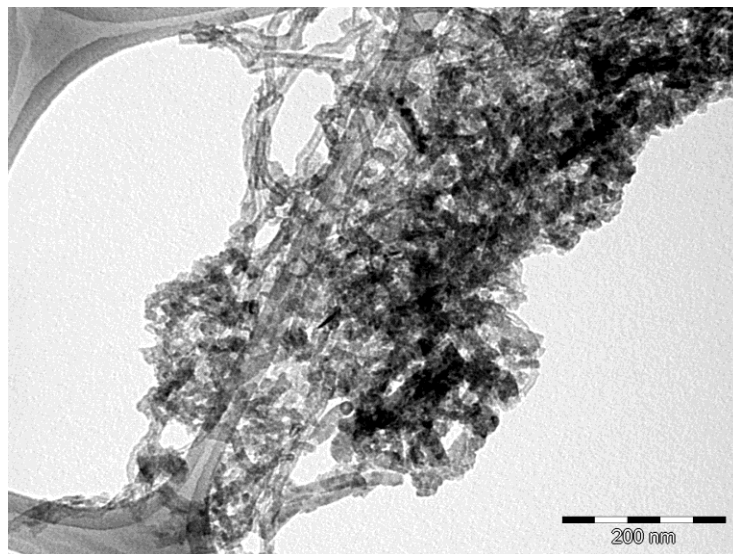


Figure IV-32: Image MET du support matériau fibreux

V.1.5 Graphène multi-feuillets (FLG)

La Figure IV-32 présente des images MET et HREM du FLG. Ce matériau a été fonctionnalisé à l'acide nitrique afin de créer des groupements de surface oxygénés, qui

serviront de points d'accroche pour les particules de cobalt. La surface BET de ce matériau est de 40 m²/g.

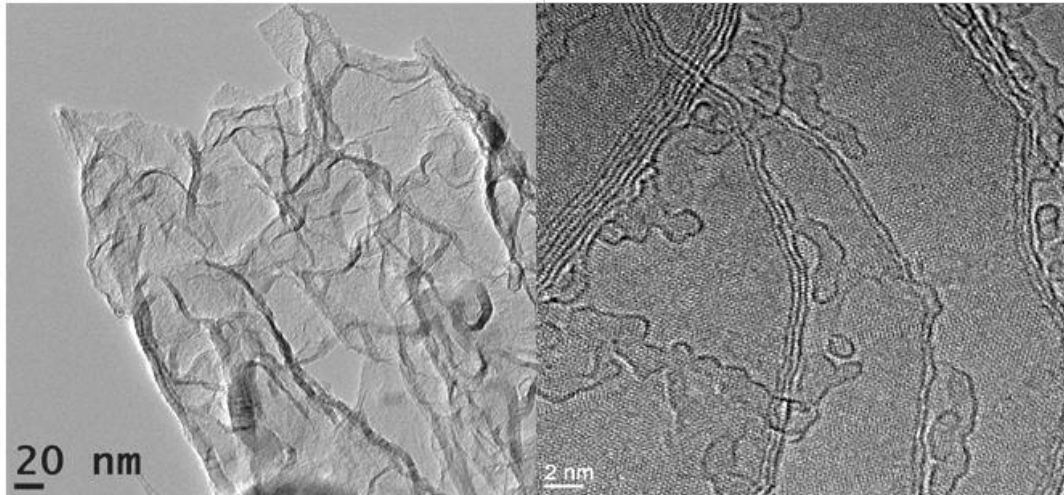


Figure IV-31 : Image MET (à gauche) et HREM (à droite) du FLG

V.2 Préparation des catalyseurs à base de cobalt sur supports carbonés

V.2.1 Synthèse

La voie de synthèse choisie pour l'obtention de NPs de cobalt est la méthode d'imprégnation à sec d'un précurseur de cobalt. Cette méthode de synthèse a été réalisée à partir de deux précurseurs : le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (noté Co) ou l'acétate de cobalt $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (noté CoA). L'imprégnation sur les différents supports carbonés est réalisée pour atteindre un chargement massique en cobalt de 15% en une seule étape d'imprégnation avec la solution contenant le précurseur dissous dans de l'eau. Les solides obtenus sont ensuite calcinés à 300°C sous argon pendant 2 heures, puis réduits sous H_2 à deux températures différentes 350°C (noté 350) ou 400°C (noté 400). La température de réduction a une influence sur la taille des particules de cobalt finale. La température de réduction des catalyseurs supportés sur supports carbonés est plus faible que sur des supports classiques de silice/alumine en raison des plus faibles interactions du cobalt avec le support.

V.2.2 Caractérisations

Une gamme de catalyseurs à 15% massique en cobalt sur différents supports carbonés a ainsi été préparée.

Catalyseurs supportés sur CNTs

Les catalyseurs basés sur CNTs préparés à partir du précurseur nitrate de cobalt sont présentés en Figure IV-33, et ceux obtenus à partir du précurseur acétate en Figure IV-34.

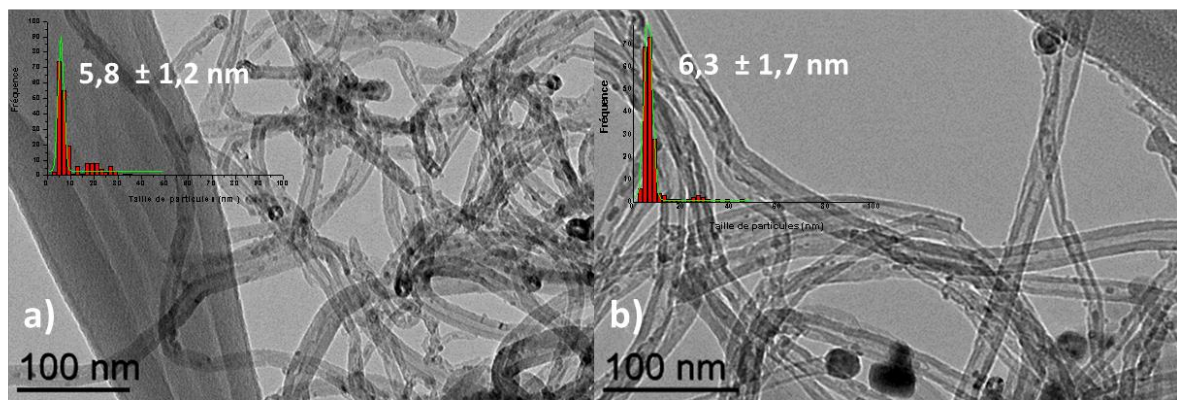


Figure IV-33: Images MET et distribution en taille des échantillons a) Co/CNT-350 et b) Co/CNT-400

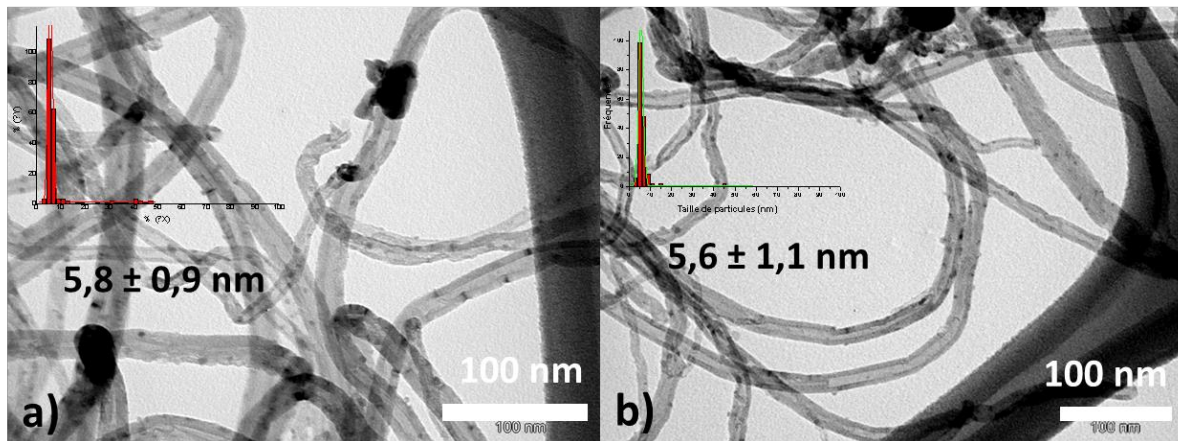


Figure IV-34 : Image MET et distribution en taille des échantillons a) CoA/CNT-350 b) CoA/CNT-400

Le catalyseur Co/CNT-350 dont la taille des particules de cobalt est centrée autour de 5,8 nm a également été observé en MET haute résolution. (Figure IV-35)

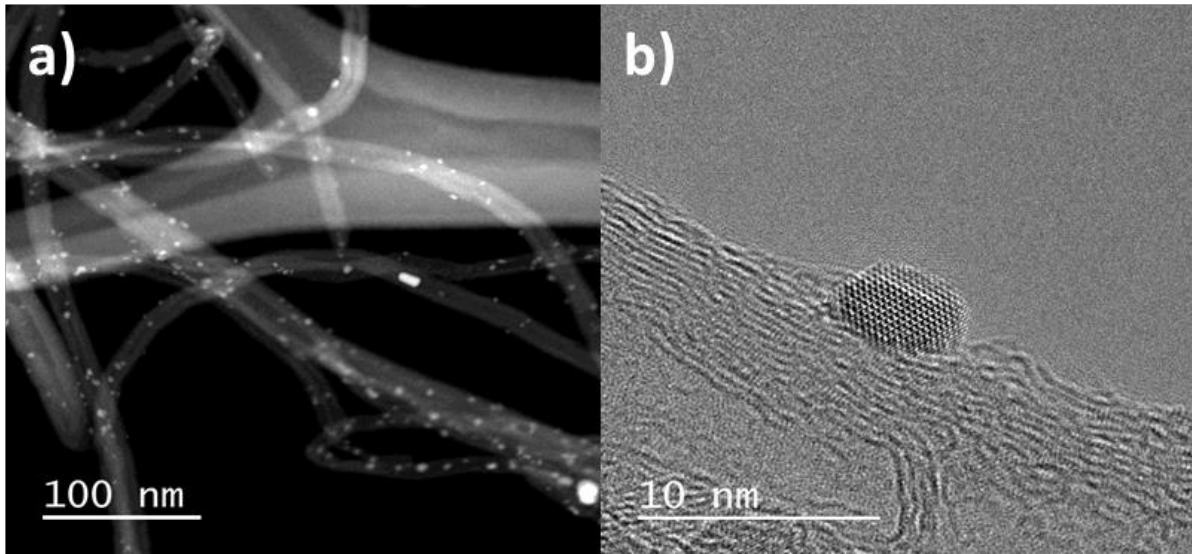


Figure IV-35: Images MET de l'échantillon Co/CNT-350 : a) image STEM ; et b) image HREM

Catalyseurs supportés sur N-CNTs

Dans un second temps, des catalyseurs supportés sur N-CNTs ont été préparés. (Figure IV-36 et Figure IV-37)

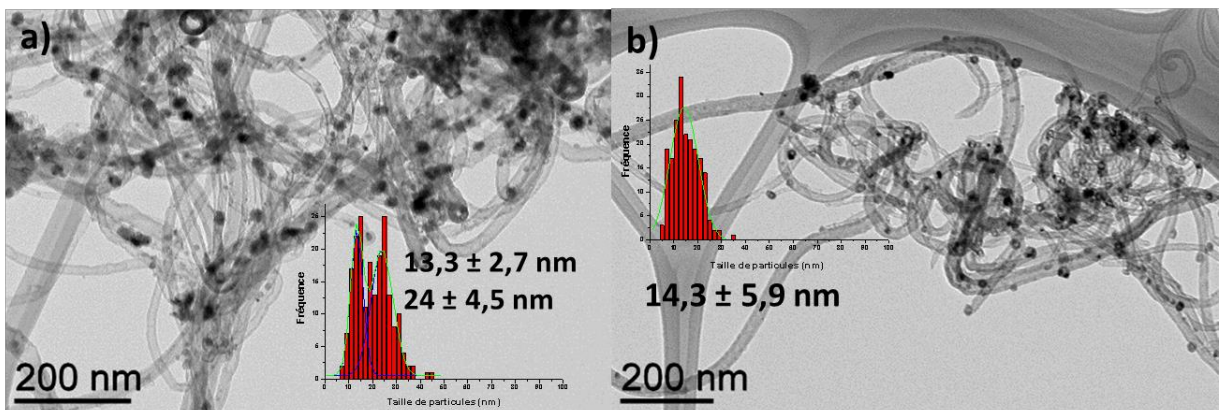


Figure IV-36: Images MET et distribution en taille des échantillons a) Co/N-CNT-350 et b) Co/N-CNT-400

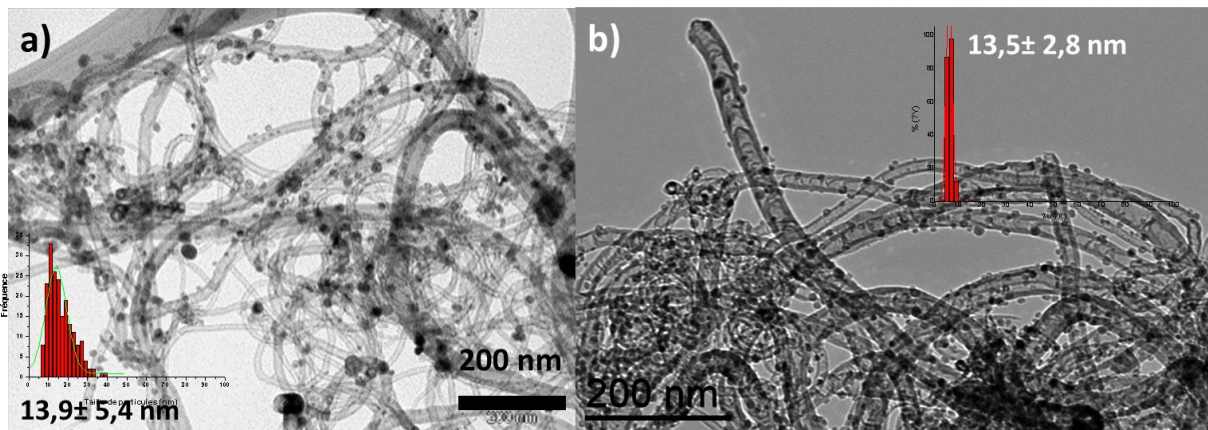


Figure IV-37: Image MET et distribution en taille des échantillons a) CoA/N-CNT-350 et b) CoA/N-CNT-400

Le catalyseur CoA/N-CNT-400 dont la taille des particules de cobalt est centrée autour de 13,9 nm a également été observé en MET haute résolution. (Figure IV-38)

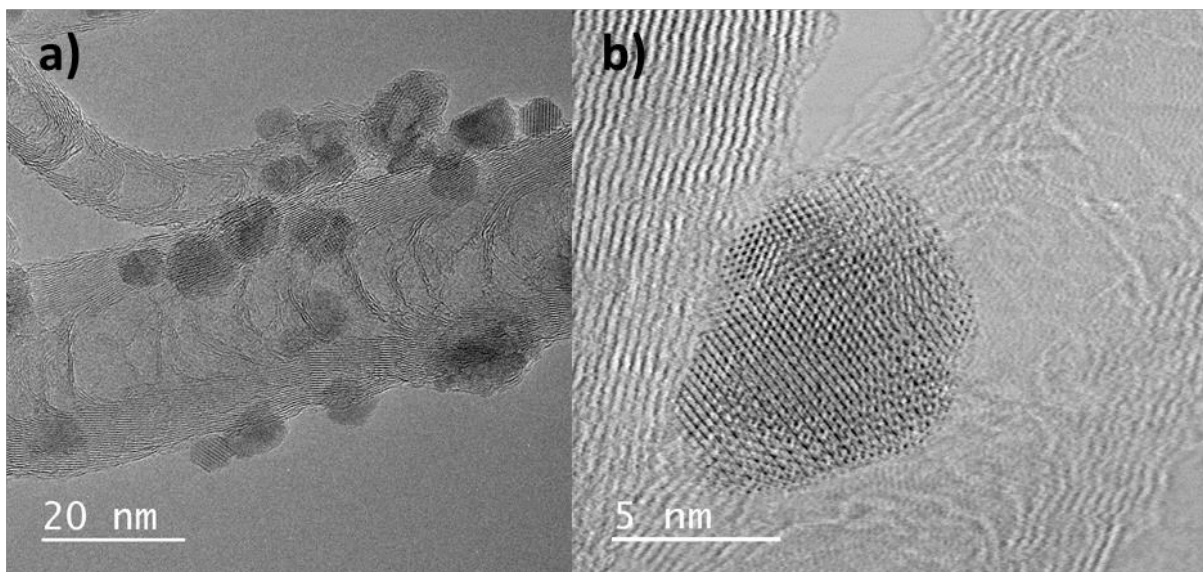


Figure IV-38 : a) Image HREM de l'échantillon CoA/N-CNT-400 b) image HREM à plus fort grandissement.

Il est à noter que, dans notre cas, les particules de cobalt obtenues sur le support N-CNT sont d'une taille supérieure aux particules obtenues dans les mêmes conditions sur le support CNT. Dans la littérature, l'utilisation de N-CNTs comme support permet généralement d'obtenir des

particules plus petites et mieux dispersées en raison du grand nombre de points d'accroches que sont les atomes d'azote.^{37,38} Cependant, nous supposons que dans le cas de particules de cobalt, la fonctionnalisation des nanotubes avec des groupements oxygénés (en particulier les groupes carboxyliques) permet d'obtenir des petites particules mieux dispersées que les nanotubes dopés à l'azote, en raison de la plus grande affinité du cobalt pour les fonctions acides carboxylique plutôt que pour les fonctions amines. Les nanotubes dopés à l'azote n'ont pas été traités à l'acide.

Catalyseurs supportés sur CNF

De la même manière, des catalyseurs supportés sur CNFs ont été préparés. (Figure IV-39) Les solides obtenus présentent, outre des petites particules de cobalt, de larges cristallites. Une distribution de taille de particule bimodale a été obtenue pour le catalyseur CoA/CNF-350.

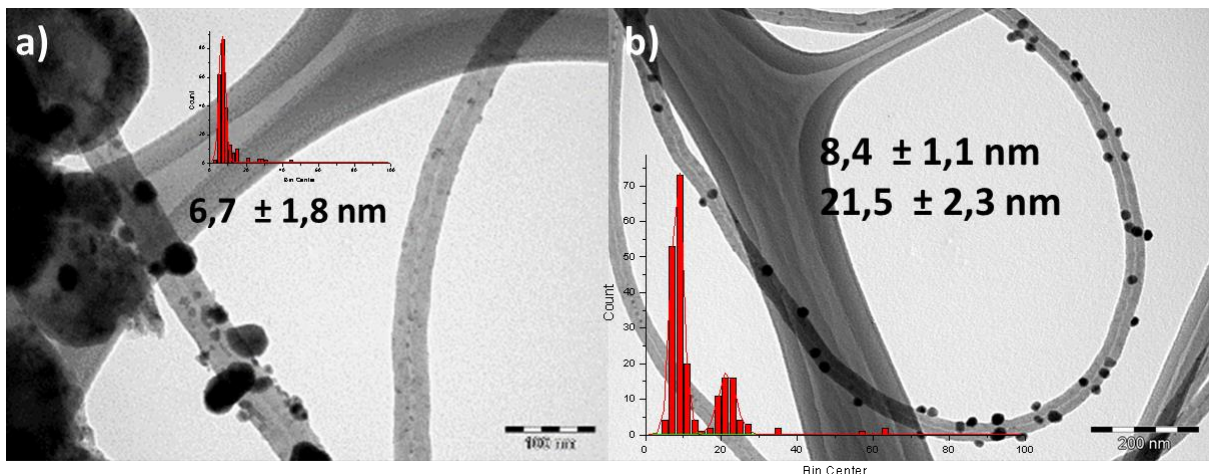


Figure IV-39: Images MET et distribution en taille des échantillons a) Co/CNF-350 et b) CoA/CNF-350

Catalyseurs supportés sur CNFM

Des catalyseurs supportés sur CNFM ont également été préparés. (Figure IV-40)

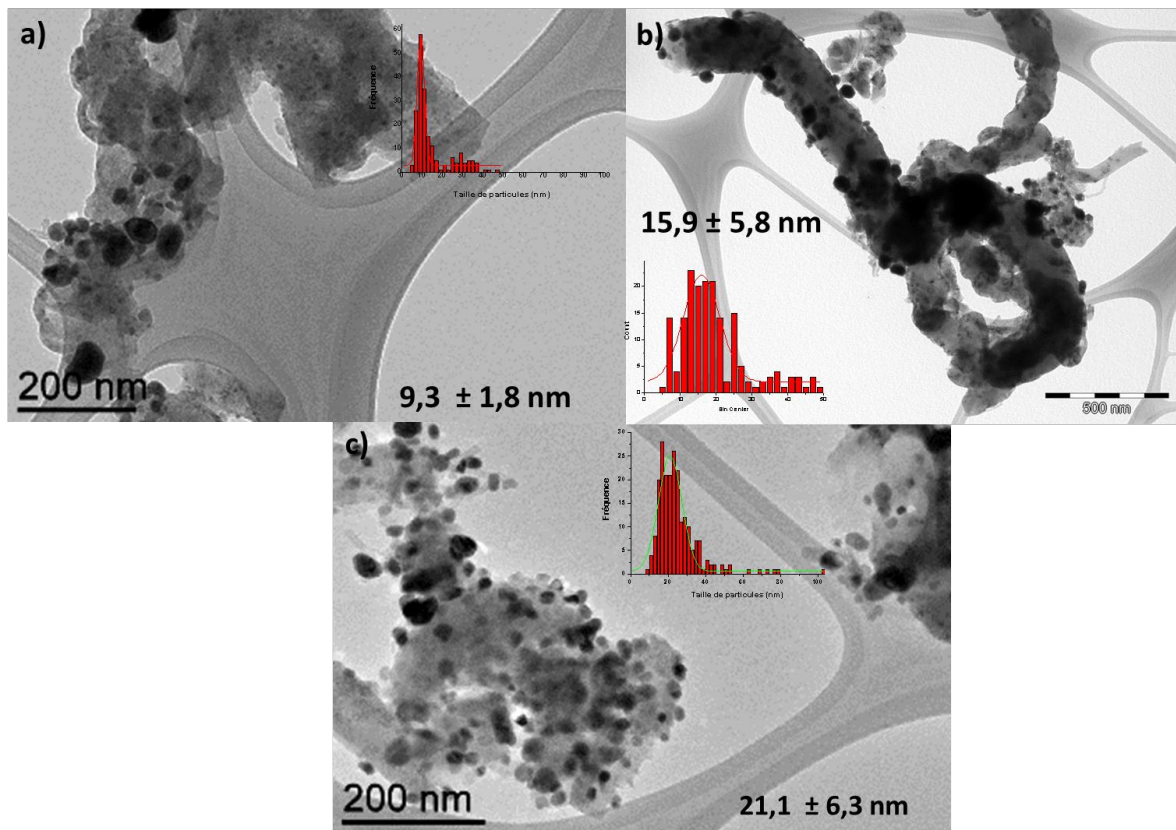


Figure IV-40 : Images MET et distribution en taille des échantillons a) Co/CNFM-350 et b) Co/CNFM-400 et c) Co/CNFM-350

Catalyseurs supportés sur FLG

Enfin, des catalyseurs supportés sur FLG ont été préparés permettant d'obtenir des nanoparticules de cobalt d'une gamme de taille plus importante (17 nm et 43 nm). (Figure IV-41)

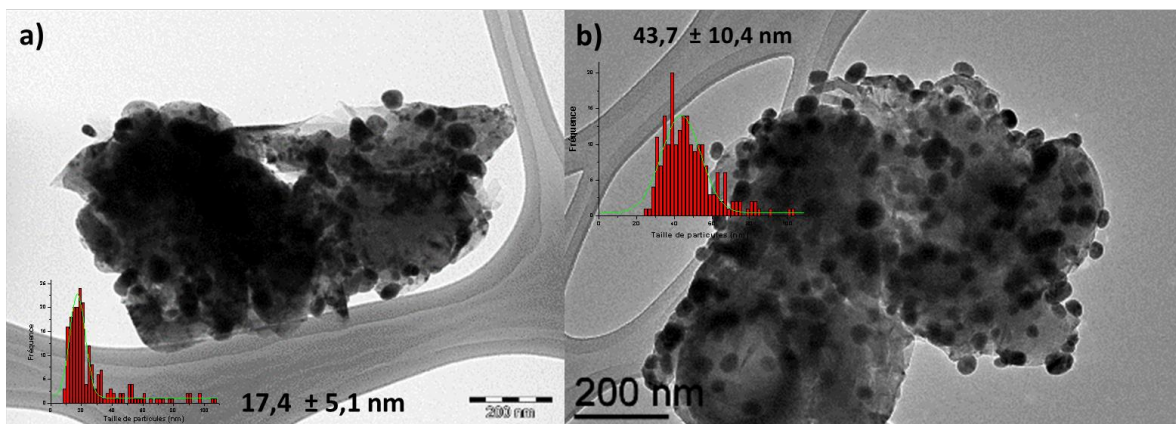


Figure IV-41: Images MET et distribution en taille des échantillons a) Co/FLG-350 et b) CoA/FLG-350

V.2.3 Récapitulatif des catalyseurs synthétisés

Ainsi une gamme de catalyseurs à base de cobalt avec des populations de particules de cobalt monomodales ou bimodales avec des tailles bien définies comprises entre 5,6 nm et 43,6 nm ont été obtenues. Les différentes caractéristiques des catalyseurs sont récapitulées dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Tableau récapitulatif des différents catalyseurs préparés

Echantillon	Taille (nm)	Ecart-type	Support	Précurseur de cobalt	T réduction (°C)
CoA/CNT 400	5,6	±1,1	CNT	Acétate	400
Co/CNT 350	5,8	±1,2	CNT	Nitrate	350
Co/CNT 400	6,3	±1,7	CNT	Nitrate	400
Co/CNF 350	6,7	±1,8	CNF	Nitrate	350
CoA/CNF 350	8,4 21,5	±1,1 ±2,3	CNF	Acétate	350
Co/CNFM 350	9,3	±1,8	CNFM	Nitrate	350
Co/N-CNT 350	13,3 24,0	±2,7 ±4,5	CNT-N	Nitrate	350
CoA/N-CNT 350	13,9	±5,4	CNT-N	Acétate	350
Co/N-CNT 400	14,3	±5,9	CNT-N	Nitrate	400
Co/CNFM 400	15,9	±5,8	CNFM	Nitrate	400
Co/FLG 350	17,4	±5,1	FLG	Nitrate	350
Co/N-CNT 350	20,4	±10,1	CNT-N	Nitrate	350
CoA/CNFM 350	21,1	±6,3	CNFM	Acétate	350
CoA/CNF 400	22,8	±5,4	CNF	Acétate	400
CoA/FLG 350	43,7	±10,4	FLG	Acétate	350

V.3 Catalyse Fischer-Tropsch

V.3.1 Performances catalytiques

La gamme de catalyseurs à base de cobalt préparés a été testé en FTS en lit-fixe dans des réacteurs en parallèle (tests réalisés par l'IFP-EN). Une réduction à 350°C sous H₂ pendant deux heures a été effectuée *in-situ* dans le réacteur avant la catalyse. Après cette étape de réduction, il a été considéré que tout le cobalt était réduit en cobalt métallique, néanmoins ceci n'a pas été confirmé par une caractérisation. La catalyse FTS a été lancée pour 72 heures à P = 20 bar, T = 216°C, rapport H₂/CO = 2. La GHSV n'étant pas communiquée, un catalyseur

de référence 15%Co/Siralox5 a été chargé dans un des réacteurs en parallèle afin de pouvoir comparer ses performances à celles des catalyseurs testés. Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont détaillées dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8: Performances catalytiques des différents catalyseurs.

Echantillon	Taille NPs (nm)	Conversion CO	Sélectivité CH₄	Sélectivité C₂-C₄	Sélectivité C₅-C₈	Sélectivité C₈+
Référence	≈ 20	19,12	11,68	5,85	12,22	65,97
CoA/CNT 400	5,6	13,06	12,05	7,19	9,94	68,50
Co/CNT 350	5,8	25,79	12,36	5,25	9,70	70,73
Co/CNT 400	6,3	23,37	13,24	6,81	10,87	65,69
Co/CNF 350	6,7	14,20	17,47	6,68	11,35	61,87
Co/CNFM 350	9,3	16,44	13,00	5,88	11,46	67,29
CoA/CNF 350	12,8	22,34	13,99	6,23	9,86	68,05
Co/N-CNT 350	13,3 24,0	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00
Co/N-CNT 400	14,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co/CNFM 400	15,9	13,38	13,80	6,51	12,35	64,80
Co/FLG 350	17,4	15,55	10,89	5,59	10,97	69,37
CoA/CNFM 350	21,1	39,07	7,78	2,88	6,61	81,82
CoA/FLG 350	43,7	11,14	9,30	5,22	10,88	72,01

La Figure IV-42 détaille la variation de la conversion du CO en fonction de la taille des particules de cobalt et de leur support. Il semble clair que la taille des particules n'est pas le seul critère influençant l'activité. En effet, la variation de la conversion du CO n'augmente pas en lien direct avec l'augmentation de la taille des particules. Un effet net du support carboné sur l'activité en FTS est observé.

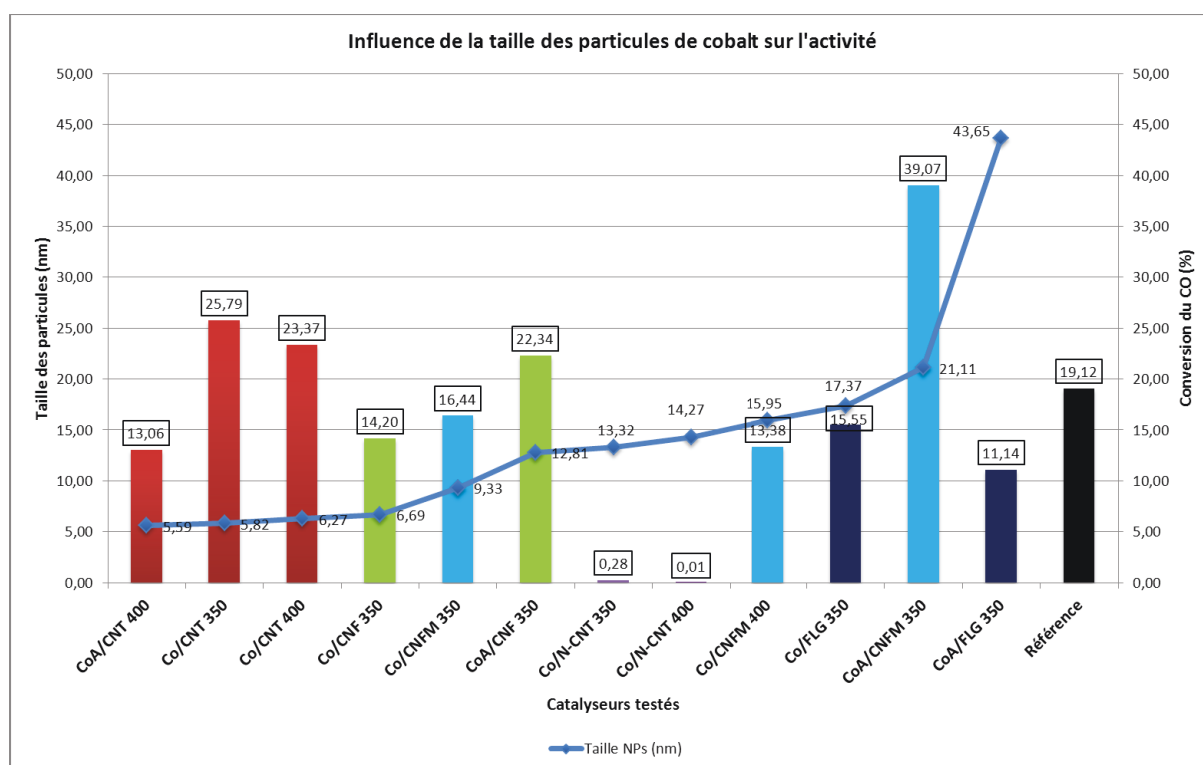


Figure IV-42: Performances catalytiques des différents catalyseurs de cobalt supportés sur supports carbonés en fonction de leur taille. La couleur indique la nature du support : En rouge, les CNTs, en vert les CNF, en bleu clair le CNFM, en violet les N-CNTs et en bleu foncé le FLG. La référence supportée sur silice/alumine est indiquée en noir.

V.3.2 Catalyseurs supportés sur CNT :

Les nanoparticules sur CNTs (en rouge sur la Figure IV-42), ont une taille comprise entre 5 et 7 nm. Pour ces tailles très proches, une variation de l'activité est observée, 13,06% de conversion du CO pour des particules de 5,59 nm contre 25,79% pour des particules de 5,82 nm. Il est à noter que cette gamme de taille correspond à une augmentation nette du TOF dans l'étude de de Jong (Figure IV-27). La sélectivité envers le méthane est très proche pour ces catalyseurs. De même, la sélectivité envers les C_8^+ est comparable.

V.3.3 Catalyseurs supportés sur N-CNT :

De manière inattendue (car leur taille correspond à un maximum pour le TOF dans l'étude de de Jong), les nanoparticules de cobalt supportées sur nanotubes de carbone dopés à l'azote ne sont pas actives pour la catalyse (en violet sur la Figure IV-42). Ceci est vrai pour tous les catalyseurs Co/N-CNT. Le catalyseur CoA/N-CNT-400 dont le test a été réalisé en lit-fixe sur

le réacteur du LCC ne montre pas non plus d'activité. Dans la littérature, Fu *et al.* ont montré que des particules de cobalt supportées sur nanotubes de carbone dopés à l'azote sont actives pour la FTS mais que l'activité du catalyseur dépend fortement de la durée du traitement post-synthèse à l'acide nitrique des nanotubes, plus le traitement à l'acide est long plus l'activité est élevée.³⁹ L'activité des particules de cobalt supportées sur nanotubes de carbone dopés à l'azote et non traités à l'acide nitrique est extrêmement basse (15% de conversion, pour une conversion de 75% pour des nanotubes traités). Les nanotubes dopés à l'azote utilisés dans notre cas sont préparés à partir d'acétonitrile et n'ont pas subi de traitement à l'acide nitrique. L'XPS réalisée sur les N-CNTs montre la présence très majoritaire de groupements azotés oxydés de type pyridine N-oxyde en surface des nanotubes. La décomposition de ces groupements azotés du support durant les traitements du catalyseur sous H₂ pourrait être à l'origine de la formation de dérivés azotés qui vont empoisonner complètement le cobalt (NH₃ et les NO_x sont connus pour être des poisons pour la FTS au cobalt).⁴⁰ Afin confirmer cette supposition, la réalisation d'une mesure de TPD sur le catalyseur pourrait permettre de mettre en évidence la désorption de ces produits azotés.

V.3.4 Catalyseurs supportés sur CNF

On peut observer que l'augmentation de l'activité avec l'augmentation de la taille des particules semble se vérifier pour ce support, similaire à celui utilisé par de Jong dans son étude. Ainsi, pour les catalyseurs supportés sur nano-fibres de carbone (en vert sur la Figure IV-42), les particules de 12,81 nm sont plus actives (22,34% de conversion du CO) que les particules de 6,69 nm (14,20% de conversion du CO). Dans ce cas, la sélectivité envers le méthane diminue avec l'augmentation de la taille des particules comme observé par Bezemer *et al.*²⁵

V.3.5 Catalyseurs supportés sur CNFM

Dans le cas des catalyseurs à base de matériau fibreux (en bleu clair sur la Figure IV-42) les catalyseurs de 9,3 nm (16,44% de conversion du CO) et de 15,94 nm (13,38% de conversion du CO) ont une activité proche et une augmentation nette est observée pour les plus grosses particules à 21,11 nm (39,07% de conversion du CO). Une augmentation de l'activité avec la taille des particules est donc là aussi observée, mais pas dans la même gamme de taille que

dans le cas du support CNF. La sélectivité envers le méthane, d'environ 13% pour le catalyseur de 9 nm diminue à 7,78% pour les particules plus grosses de 21 nm.

V.3.6 Catalyseurs supportés sur FLG

Les catalyseurs supportés sur graphène (en bleu foncé sur la Figure IV-42) montrent une conversion du CO plutôt faible et qui diminue légèrement pour des tailles de particules de cobalt d'environ 43 nm. Les performances de ces catalyseurs sont moins bonnes que celles du catalyseur de référence supporté sur silice/alumine. Une mauvaise dispersion des particules dans ce support, qui présente une faible surface spécifique ($40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), pourrait expliquer ces performances plus faibles.

V.4 Calculs de TOF

Les calculs de TOF de ces catalyseurs ont été réalisés à l'IFP-EN. Les tailles obtenues sur les clichés TEM permettent de calculer le nombre d'atomes de cobalt qui sont présents en surface. En acceptant l'approximation que les particules ont une forme cuboctaédrique, le TOF est ensuite calculé à partir de la quantité de molécules de CO converties par mole d'atomes de cobalt de surface dans le catalyseur. De la même manière et à des fins de comparaison, l'approximation de particules de forme sphérique a été réalisée. Le TOF a aussi été calculé pour cette approximation. (Équation IV-11)

$$TOF = \frac{X_{CO} \times \dot{n}_{CO,in}}{N_{exp\ total}} \times N_A$$

Équation IV-11 : Equation du calcul du TOF

Avec $\dot{n}_{CO,in}$ le flux molaire de CO entrant (en mol/min)

X_{CO} la conversion du CO

N_A le nombre d'Avogadro ($6,022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$N_{exp\ total}$ le nombre d'atomes de Co exposé sur la totalité des particules de Co du catalyseur

Le TOF est exprimé en fonction de la taille des particules dans la Figure IV-43 en considérant des particules de forme cuboctaédrique et en Figure IV-44 en considérant des particules de forme sphériques. Les catalyseurs supportés sur N-CNTs ont été exclus de ces courbes en raison de leur absence d'activité.

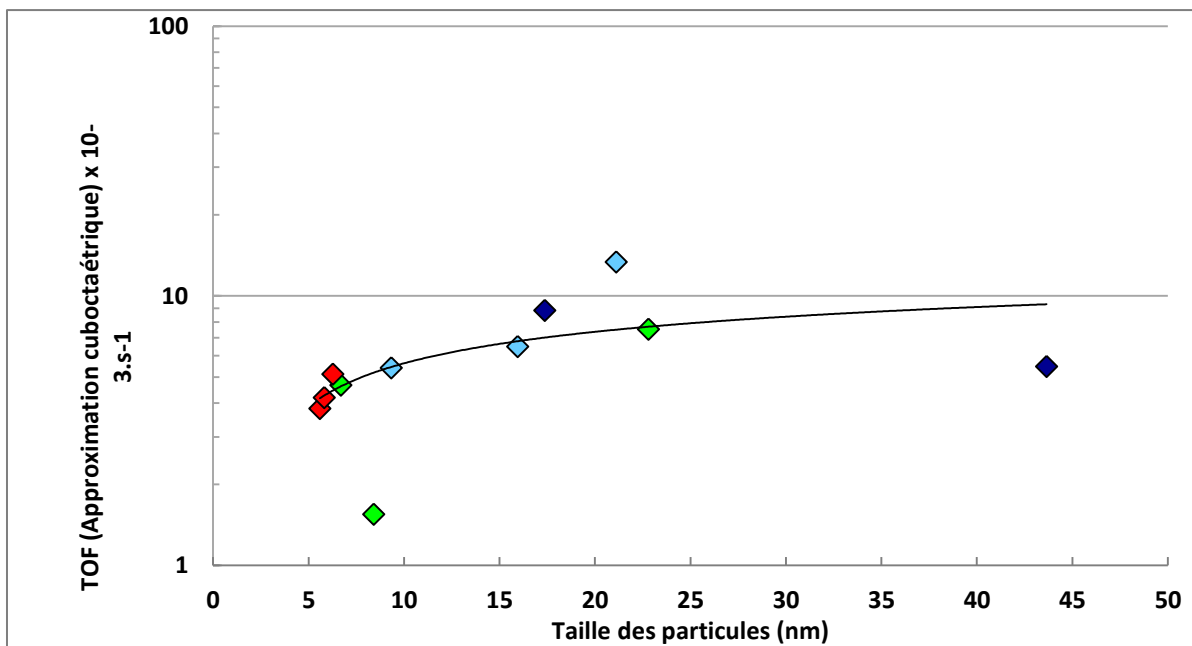


Figure IV-43: Evolution du TOF en fonction de la taille des NPs de cobalt (cuboactaédriques). La couleur du point indique la nature du support : En rouge, les CNTs, en vert les CNFs, en bleu clair le CNFM, et en bleu foncé le FLG. (Approximation particules cuboactaédriques) (Echelle logarithmique pour le TOF)

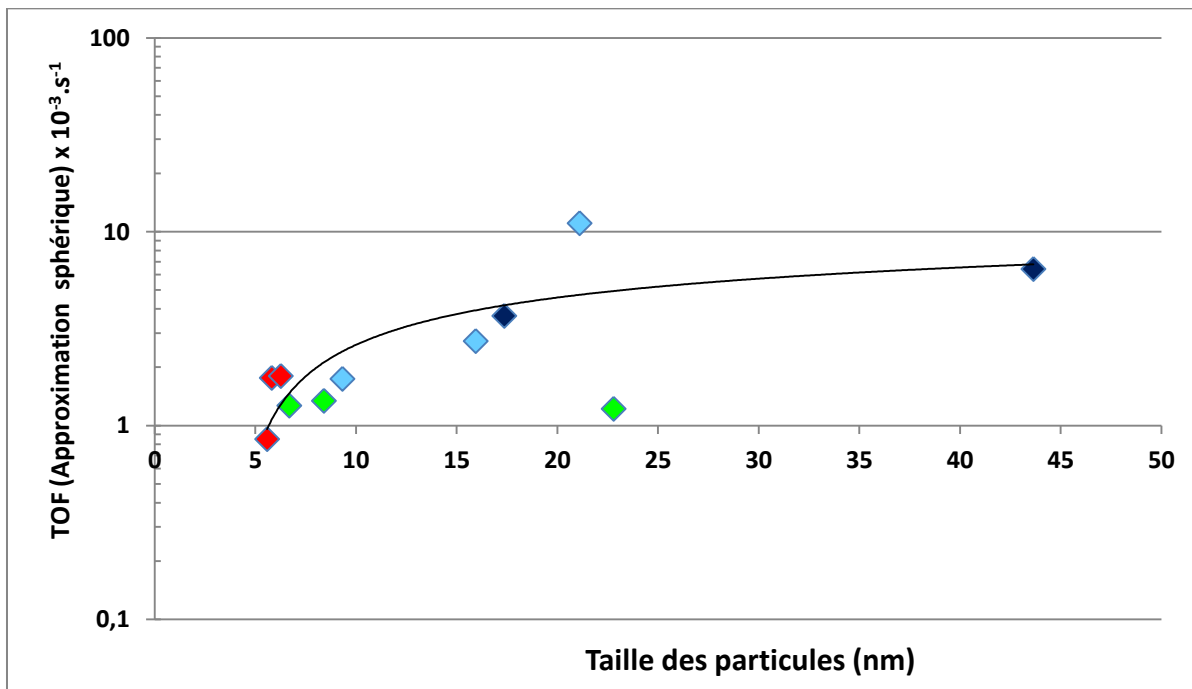


Figure IV-44 : Evolution du TOF en fonction de la taille des NPs de cobalt (sphériques). La couleur du point indique la nature du support : En rouge, les CNTs, en vert les CNFs, en bleu clair le CNFM, et en bleu foncé le FLG. (Approximation particules sphériques) (Echelle logarithmique pour le TOF)

En considérant tous les supports carbonés comme équivalents au niveau de leur chimie de surface, une tendance d'augmentation du TOF avec la taille des particules est visible pour des particules d'une taille comprise entre 5 et 10 nm. Pour des particules ayant une taille entre 10 et 45 nm, une légère stabilisation de l'activité est observée. Une augmentation de l'activité avec la taille des particules de cobalt peut s'expliquer par une augmentation du nombre de sites facilitant la dissociation du CO, tels que les défauts d'empilement. Les atomes de faible coordinance que sont les atomes d'arrêtes ou de coins, plus nombreux dans les petites particules, ne favoriseraient pas cette étape, de ce fait l'activité des petites particules est plus faible.^{26,41,42}

L'évolution de la sélectivité en C₈+ en fonction de la taille des particules est présentée en Figure IV-45.

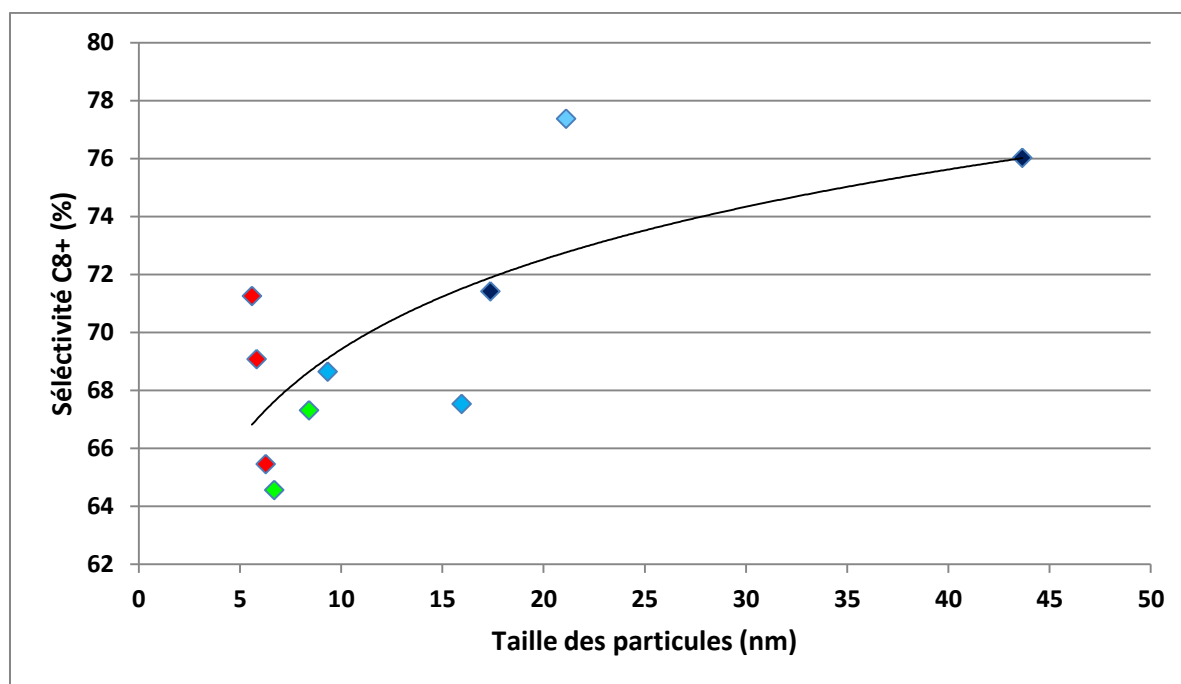


Figure IV-45: Evolution de la sélectivité en C₈+ en fonction de la taille des particules de cobalt. La couleur du point indique la nature du support : En rouge, les CNTs, en vert les CNF, en bleu clair le CNFM, et en bleu foncé le FLG.

Une augmentation de la sélectivité envers les produits C₈+ suivant une courbe de tendance logarithmique est observée lors de l'augmentation de la taille des particules. Néanmoins, on

peut noter que pour les catalyseurs supportés sur CNTs (points rouges sur la Figure IV-45) une variation très faible de la taille conduit à une variation sensible de la sélectivité C8+, tout comme de l'activité (Figure IV-42 et IV-43). D'autres paramètres tels que la dispersion ou le taux de réduction du cobalt vont aussi avoir un impact sur la sélectivité.

V.5 Conclusion

Une série de catalyseurs préparés sur différents supports carbonés a été préparée et les résultats préliminaires de l'étude de leurs propriétés catalytiques ont permis de mettre en évidence un effet du support carboné choisi sur les performances en FTS. Les catalyseurs préparés sur support nanotubes de carbone dopés à l'azote ne sont pas actifs pour la FTS, alors que les catalyseurs préparés sur les autres supports carbonés montrent une activité et une bonne sélectivité envers les longues chaînes carbonées. L'activité de ces catalyseurs est légèrement meilleure que celle d'un catalyseur de référence au cobalt supportée sur Siralox5. Ces bonnes performances peuvent s'expliquer en raison de la meilleure réductibilité du cobalt sur les supports carbonés. Néanmoins, malgré l'effet du support sur les performances, il est possible de confirmer de façon qualitative les tendances générales observés dans la littérature avec une augmentation de l'activité lors d'une augmentation de la taille des particules entre 5 et 50 nm avec une augmentation marquée entre 5 et 10 nm puis une augmentation plus faible entre 10 et 50 nm. Une augmentation de la sélectivité envers les C8+ avec la taille des particules a également été observée.

V. Conclusion générale

En conclusion, dans ce chapitre nous avons étudié différents catalyseurs sur différents supports pour la réaction de FTS en réacteur lit-fixe.

Des nano-fils de cobalt supportés sur des supports originaux de type mousses métalliques ont été testés en réacteur lit-fixe pour la catalyse. Les catalyseurs à base de nano-fils de cobalt *hcp* supportés sur mousse de cuivre présentent des propriétés catalytiques très intéressantes. Ces catalyseurs pourraient être utilisés dans des microréacteurs afin d'optimiser le contact entre les fils de cobalt et le *syngas* et d'étudier plus en détail les performances catalytiques.

Des particules de cobalt supportées sur des supports carbonés ont été préparées et étudiées en

FTS lit-fixe. Les résultats préliminaires obtenus nous ont permis d'observer quelques tendances quant à l'influence de la taille des particules et du support carboné sur l'activité, notamment une augmentation du TOF en fonction de la taille des particules. Ces résultats s'inscrivent dans la tendance observée dans la littérature. Ces catalyseurs ont une bonne activité en comparaison avec une référence supportée sur un support classique de silice/alumine en raison de la meilleure réductibilité du cobalt sur ces catalyseurs (pas d'interactions fortes du cobalt avec le support).

VI. Références

- (1) Shannon, S. L.; Goodwin, J. G. Characterization of Catalytic Surfaces. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 677–695.
- (2) Rothaemel, M.; Firing Hanssen, K.; Blekkan, E. a; Schanke, D.; Holmen, A. The Effect of Water on Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts Studied by Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA). *Catal. Today* **1997**, *38*, 79–84.
- (3) Yang, J.; Tveten, E. Z.; Chen, D.; Holmen, A. Understanding the Effect of Cobalt Particle Size on Fischer-Tropsch Synthesis: Surface Species and Mechanistic Studies by SSITKA and Kinetic Isotope Effect. *Langmuir* **2010**, *26* (21), 16558–16567.
- (4) Frøseth, V.; Storsæter, S.; Borg, Ø.; Blekkan, E. A.; Rønning, M.; Holmen, A. Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) of CO Hydrogenation on Different Co Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *289* (1), 10–15.
- (5) Rebmann, E. PhD Dissertation, Etude Mécanistique de La Synthèse Fischer- Tropsch Sur Des Catalyseurs Au Cobalt Supporté, Université de Lyon 1 – Claude Bernard, 2015.
- (6) Rebmann, E.; Fongarland, P.; Lecocq, V.; Diehl, F.; Schuurman, Y. Kinetic Modeling of Transient Fischer–Tropsch Experiments over Co/Al₂O₃ Catalysts with Different Microstructures. *Catal. Today* **2016**, in press, DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.041.
- (7) Kolaczkowski, S. T.; Awdry, S.; Smith, T.; Thomas, D.; Torkuhl, L.; Kolvenbach, R. Potential for Metal Foams to Act as Structured Catalyst Supports in Fixed-Bed Reactors. *Catal. Today* **2016**, *273*, 221–233.
- (8) S. Razza, b, T. Heidig, E. Bianchi, b, G. Groppi, W. Schwieger, E. Tronconi, H. F. Heat Transfer Performance of Structured Catalytic Reactors Packed with Metal Foam Supports: Influence of Wall Coupling. *Catal. Today* **2016**, *273*, 187–195.
- (9) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Heat Transfer Characterisation of Metallic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (24), 9078–9085.
- (10) Catillon, S.; Louis, C.; Rouget, R. Development of New Cu₀–Zn II /Al₂ O₃ Catalyst Supported on Copper Metallic Foam for the Production of Hydrogen by Methanol Steam Reforming. *Top. Catal.* **2004**, *30* (1), 463–467.
- (11) Park, J. C.; Roh, N. S.; Chun, D. H.; Jung, H.; Yang, J. I. Cobalt Catalyst Coated Metallic Foam and Heat-Exchanger Type Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *119*, 60–66.
- (12) Liakakos, N.; Blon, T.; Achkar, C.; Vilar, V.; Cormary, B.; Tan, R. P.; Benamara, O.; Chaboussant, G.; Ott, F.; Warot-Fonrose, B.; Snoeck, E.; Chaudret, B.; Soulantica, K.; Respaud, M. Solution Epitaxial Growth of Cobalt Nanowires on Crystalline Substrates for Data Storage Densities beyond 1 Tbit/in². *Nano Lett.* **2014**, *14* (6), 3481–3486.
- (13) Liakakos, N.; Achkar, C.; Cormary, B.; Harmel, J.; Warot-Fonrose, B.; Snoeck, E.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Soulantica, K.; Blon, T. Oriented Metallic Nano-Objects on Crystalline Surfaces by Solution Epitaxial Growth. *ACS Nano* **2015**, *9* (10), 9665–9677.
- (14) Liakakos, N. PhD Dissertation, Organometallic Approach to the Growth of Metallic Magnetic Nanoparticles in Solution and on Substrates, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2013.
- (15) Munnik, P.; Velthoen, M. E. Z.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P.; Gommès, C. J. Nanoparticle Growth in Supported Nickel Catalysts during Methanation Reaction-Larger Is Better. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 9493–9497.

- (16) Dan Chu, L.; Bakhshi, N. N.; Mathews, J. F. The Kinetics of Methanation on Nickel Catalysts. *J. Catal.* **1981**, *71* (2), 443–444.
- (17) Laurent, M. Conductivité Thermique Des Solides. *Tech. l'ingénieur* **2012**, *33*, 1–30.
- (18) Xiong, H.; Jewell, L. L.; Coville, N. J. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2640–2658.
- (19) Davari, M.; Karimi, S.; Tavasoli, A.; Karimi, A. Enhancement of Activity, Selectivity and Stability of CNTs-Supported Cobalt Catalyst in Fischer-Tropsch via CNTs Functionalization. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *485*, 133–142.
- (20) Fu, T.; Lv, J.; Li, Z. Effect of Carbon Porosity and Cobalt Particle Size on the Catalytic Performance of Carbon Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (4), 1342–1350.
- (21) Karimi, S.; Tavasoli, A.; Mortazavi, Y.; Karimi, A. Enhancement of Cobalt Catalyst Stability in Fischer–Tropsch Synthesis Using Graphene Nanosheets as Catalyst Support. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *104*, 713–722.
- (22) Tavasoli, A.; Karimi, S.; Taghavi, S.; Zolfaghari, Z.; Amirfirouzkuhi, H. Comparing the Deactivation Behaviour of Co/CNT and Co/ γ -Al₂O₃ Nano Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21* (5), 605–613.
- (23) Nakhaei Pour, A.; Housaindokht, M. Fischer–Tropsch Synthesis Over CNT Supported Cobalt Catalysts: Role of Metal Nanoparticle Size on Catalyst Activity and Products Selectivity. *Catal. Letters* **2013**, *143*, 1328–1338.
- (24) Nakhaei Pour, A.; Hosaini, E.; Tavasoli, A.; Behroozsarand, A.; Dolati, F. Intrinsic Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis over Co/CNTs Catalyst: Effects of Metallic Cobalt Particle Size. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2014**, *21*, 772–778.
- (25) Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (12), 3956–3964.
- (26) van Helden, P.; Ciobîcă, I. M.; Coetzer, R. L. J. The Size-Dependent Site Composition of FCC Cobalt Nanocrystals. *Catal. Today* **2015**, *261*, 48–59.
- (27) Iglesia, E. Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *161* (1–2), 59–78.
- (28) Fischer, N.; van Steen, E.; Claeys, M. Preparation of Supported Nano-Sized Cobalt Oxide and Fcc Cobalt Crystallites. *Catal. Today* **2011**, *171* (1), 174–179.
- (29) Prieto, G.; Martínez, A.; Concepción, P.; Moreno-Tost, R. Cobalt Particle Size Effects in Fischer–Tropsch Synthesis: Structural and in Situ Spectroscopic Characterisation on Reverse Micelle-Synthesised Co/ITQ-2 Model Catalysts. *J. Catal.* **2009**, *266* (1), 129–144.
- (30) Borg, Ø.; Dietzel, P. D. C.; Spjelkavik, A. I.; Tveten, E. Z.; Walmsley, J. C.; Diplas, S.; Eri, S.; Holmen, A.; Rytter, E. Fischer–Tropsch Synthesis: Cobalt Particle Size and Support Effects on Intrinsic Activity and Product Distribution. *J. Catal.* **2008**, *259* (2), 161–164.
- (31) Martínez, A.; Rollán, J.; Arribas, M. A.; Cerqueira, H. S.; Costa, A. F.; Eduardo, E. F. A Detailed Study of the Activity and Deactivation of Zeolites in Hybrid Co/SiO₂-Zeolite Fischer-Tropsch Catalysts. *J. Catal.* **2007**, *249* (2), 162–173.
- (32) Fischer, N.; Clapham, B.; Feltes, T.; van Steen, E.; Claeys, M. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. *Angew. Chemie Int. Ed.*

- 2014**, 53, 1342–1345.
- (33) Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fue. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (5), 1692–1744.
- (34) Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 253 (2), 337–358.
- (35) Corrias, M.; Caussat, B.; Ayrat, A.; Durand, J.; Kihn, Y.; Kalck, P.; Serp, P. Carbon Nanotubes Produced by Fluidized Bed Catalytic CVD: First Approach of the Process. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 4475–4482.
- (36) Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L.; Serp, P. MWCNT Activation and Its Influence on the Catalytic Performance of Pt / MWCNT Catalysts for Selective Hydrogenation. *Carbon* **2008**, 46, 1194–1207.
- (37) Bertolucci, E.; Bacsá, R.; Benyounes, A.; Raspolli-Galletti, A. M.; Axet, M. R.; Serp, P. Effect of the Carbon Support on the Catalytic Activity of Ruthenium-Magnetite Catalysts for *P* - Chloronitrobenzene Hydrogenation. *ChemCatChem* **2015**, 7 (18), 2971–2978.
- (38) He, L.; Weniger, F.; Neumann, H.; Beller, M. Synthesis , Characterization , and Application of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: Catalysis beyond Electrochemistry. **2016**, 2–15.
- (39) Fu, T.; Liu, R.; Lv, J.; Li, Z. Influence of Acid Treatment on N-Doped Multi-Walled Carbon Nanotube Supports for Fischer-Tropsch Performance on Cobalt Catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 122, 49–57.
- (40) Tsakoumis, N. E.; Rønning, M.; Borg, Ø.; Rytter, E.; Holmen, A. Deactivation of Cobalt Based Fischer-Tropsch Catalysts: A Review. *Catal. Today* **2010**, 154 (3–4), 162–182.
- (41) Yang, J.; Qi, Y.; Zhu, J.; Zhu, Y.; Chen, D.; Holmen, A. Reaction Mechanism of CO Activation and Methane Formation on Co Fischer – Tropsch Catalyst: A Combined DFT , Transient , and Steady-State Kinetic Modeling. *J. Catal.* **2013**, 308, 37–49.
- (42) Banerjee, A.; Navarro, V.; Frenken, J. W. M.; Bavel, A. P. Van; Kuipers, H. P. C. E.; Saeys, M. Shape and Size of Cobalt Nanoislands Formed Spontaneously on Cobalt Terraces during Fischer – Tropsch Synthesis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1996–2001.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour but l'étude des propriétés catalytiques pour la réaction de Fischer-Tropsch de catalyseurs modèle à base de nano-objets de cobalt parmi lesquels des objets monocristallins présentant une morphologie anisotrope et la structure cristallographique *hcp*, afin d'obtenir de nouvelles connaissances sur l'influence de la taille, de la morphologie et de la structure cristalline de ces objets sur les performances des catalyseurs à base de cobalt.

L'objectif initial était l'imprégnation de ces objets dans un support mésoporeux pour permettre leur étude en catalyse. Comme l'imprégnation de ces objets anisotropes dans un support de type silice/alumine n'a pas été possible du fait d'un problème de diffusion dans la porosité du support, une autre approche a été suivie. Ainsi, une synthèse par une méthode de croissance de type *seeded growth* a été développée. La croissance des branches de cobalt a donc été réalisée en utilisant comme germes des nanoparticules de cobalt supportées, obtenues par une méthode classique d'imprégnation.

Si la synthèse de nanofils de cobalt à partir de germes macroscopiques métalliques (de type substrats métalliques) avait déjà été étudiée au LPCNO, la croissance de branches de Co à l'intérieur de la porosité d'un support a nécessité un ajustement des paramètres de synthèse, afin de favoriser la croissance du cobalt à l'intérieur du support par croissance hétérogène et d'empêcher la croissance homogène en solution. Cette méthode de croissance de branches de cobalt a pu être réalisée à partir de germes de nanoparticules de cobalt, d'oxyde de cobalt, mais aussi de cuivre et de platine, imprégnées dans le support de silice/alumine.

Une gamme de catalyseurs préparés par imprégnation à sec avec un chargement en cobalt variable a été fournie par l'IFP-EN. Ces catalyseurs ont servi de germes pré-imprégnés pour une croissance de branches de cobalt avec un ajout en cobalt ajusté de manière à obtenir systématiquement un chargement total en cobalt de 15% massique. Un changement d'échelle de la synthèse de ces catalyseurs a été réalisé afin d'obtenir la quantité de catalyseur nécessaire pour les tests catalytiques.

Les performances de cette gamme de catalyseurs modèles présentant une morphologie originale en oursins ont été étudiées en FTS dans un réacteur *slurry*. L'activité de ces catalyseurs est inférieure à celle d'un catalyseur de référence chargé à 15% en cobalt

préparé par la méthode d'imprégnation à sec. La sélectivité des catalyseurs modèles est très similaire à celle de la référence avec une probabilité de croissance de chaîne comparable, de 0,907. Néanmoins, les catalyseurs modèles testés présentent une très grande stabilité tout au cours de la durée du test, contrairement au catalyseur de référence qui subit dans un premier temps une forte désactivation pendant les 50 premières heures, puis une désactivation plus lente. Les mécanismes classiques de désactivation par frittage ne semblent pas se produire dans le cas des catalyseurs modèle que nous avons développés. La morphologie originale pourrait empêcher physiquement la migration des particules de cobalt et donc leur agglomération.

L'activité des catalyseurs modèles étant inférieure à la référence, contrairement à ce que nous attendions pour un catalyseur à base de cobalt *hcp*, l'hypothèse a été faite que les surfactants organiques résiduels de la synthèse diminuaient l'activité en bloquant l'accessibilité des gaz réactifs à la surface du cobalt. L'ajout de ces surfactants organiques au catalyseur de référence montre une nette diminution de l'activité mais aussi une stabilisation du catalyseur. La présence de ligands organiques dans le catalyseur diminue donc bien l'activité mais pourrait aussi être à l'origine de sa stabilité. Un protocole d'élimination de ces espèces organiques par traitement thermique a été développé, permettant d'éliminer la plus grande partie des espèces organiques tout en conservant la forme et la structure cristallographique des branches de cobalt et en évitant leur oxydation. Après ce traitement d'élimination de la majorité des ligands, un nouveau test de catalyse Fischer-Tropsch a été réalisé. L'activité du catalyseur est plus élevée d'environ 30%, mais reste plus faible que la référence. Par ailleurs, la sélectivité du catalyseur a été modifiée, la valeur α de probabilité de croissance de chaîne a diminué à 0,872. Le catalyseur présente toujours une très grande stabilité au cours du test de catalyse pendant 300 h sous *syngas*. Ainsi, l'élimination de l'excès de ligands a permis d'augmenter l'activité du catalyseur en libérant l'accessibilité des branches de cobalt pour l'adsorption des réactifs mais les branches de cobalt *hcp* ont une mauvaise sélectivité envers les longues chaînes carbonées, ce qui explique la diminution de l' α .

Dans une dernière partie, des catalyseurs à base de nanofils de cobalt supportés sur des mousses métalliques macrostructurées ont été préparés par croissance *seeded growth* sur le métal massif du support. Ces catalyseurs ont été étudiés pour la réaction de Fischer-Tropsch en lit-fixe. Les catalyseurs nanofils de cobalt *hcp* supportés sur

mousse métallique de cuivre présentent une activité supérieure à une référence supportée sur silice/alumine et une meilleure sélectivité envers les produits longues chaînes contenant 5 carbones ou plus.

Enfin, une série de catalyseurs à base de nanoparticules de cobalt supportées sur des supports carbonés (nanotubes de carbone, nanotubes de carbones dopés à l'azote, nanofibres de carbone ou graphène) ont été préparés et testés en catalyse en lit fixe. Ces résultats préliminaires semblent confirmer une augmentation du TOF en fonction de la taille des particules. De plus, il a été observé que ces catalyseurs montrent des propriétés catalytiques qui dépendent fortement du choix du support carboné. Les catalyseurs supportés sur nanotubes dopés à l'azote ne sont pas du tout actifs, probablement en raison d'un empoisonnement par des dérivés azotés du catalyseur.

Perspectives

La méthode de synthèse *seeded growth* que nous avons développée et brevetée pour préparer des catalyseurs permet l'obtention de nano-objets anisotropes à l'intérieur de la porosité du support. Elle pourrait être étendue à la croissance d'autres métaux ou oxydes pour des applications en catalyse, et permettre une étude de l'impact des faces exposées des nano-objets sur les propriétés catalytiques (croissance de branches de platine pour des réactions d'hydrogénation ...).

Une étude approfondie des propriétés catalytiques des catalyseurs modèles de morphologie originale oursins de cobalt supportés sur silice/alumine pourrait permettre une meilleure compréhension de leur réactivité et de leur stabilité sur toute la durée de la catalyse. Par ailleurs, une étude comparative de l'activité de nano-bâtonnets de cobalt *hcp* présentant les facettes (11-20) avec d'autres objets de cobalt *hcp* (nano-disques présentant les facettes (0001)) pourrait permettre de confirmer si la mauvaise sélectivité des branches de cobalt provient des faces exposées ou de la structure cristallographique.

De plus, une étude de l'impact de l'ajout de différents surfactants présentant différentes fonctions organiques (acide, amine, groupements aromatiques, liquides ioniques...) sur les propriétés catalytiques d'un catalyseur conventionnel pourrait permettre de mettre en évidence un impact éventuel de ces surfactants organiques sur la sélectivité du catalyseur et sur sa stabilité, voire sur son activité. Cette étude pourrait permettre une optimisation de l'activité et la sélectivité des catalyseurs tout en conservant leur stabilité exceptionnelle.

Le protocole d'élimination des ligands mis au point permettant l'élimination de la majorité des ligands résiduels après la synthèse, pourrait être utilisé pour d'autres applications, notamment en catalyse, nécessitant l'élimination des ligands en excès sur des nano-objets modèles obtenus par synthèse colloïdale tout en conservant leur forme ou en évitant leur oxydation.

Les catalyseurs supportés sur mousse métalliques sont des catalyseurs particulièrement intéressants du fait de leur très bonne activité et sélectivité. Une étude avancée des échanges thermiques avec des tests à différentes températures permettrait de mettre en évidence l'intérêt de tels supports métalliques. En particulier, vérifier si le support leur confère bien une meilleure stabilité en améliorant les transferts thermiques et l'élimination de la chaleur locale produite par la réaction de catalyse très exothermique. Par ailleurs, une augmentation du taux de chargement en cobalt afin de permettre un test dans des conditions de débit de gaz plus élevés serait à tester. De plus, les ligands résiduels ne semblent pas impacter l'activité de ces catalyseurs. Il serait intéressant de confirmer cette observation en étudiant plus en détail l'impact des ligands lors de la FTS en lit-fixe.

Les nano-objets de cobalt supportés sur carbones nanostructurés pourraient être utilisés pour des études mécanistiques et cinétiques tels des études SSITKA, pour lesquels l'absence d'interaction avec le support devrait permettre des études cinétiques intéressantes ou pour des études en microscopie environnementale, les supports carbonés permettant une observation plus aisée de l'évolution des nanoparticules sous *syngas* que les supports de type oxyde. Il pourrait également être intéressant de combiner l'utilisation de mousses métalliques et de nanostructures carbonées comme support pour la catalyse Fischer-Tropsch. La croissance de nanofibres de carbone sur des mousses métalliques ayant déjà été décrite, elle permettrait l'obtention d'un support original pour la croissance de nanoparticules de cobalt, voire de nanofils de cobalt.

Partie Expérimentale

Table des matières

Partie Expérimentale.....	1
C2 : Partie expérimentale du Chapitre 2 : Synthèse de catalyseurs à base de nano-objets de cobalt obtenus par méthode colloïdale en solution pour la catalyse Fischer Tropsch	2
- Préparation de la verrerie :.....	2
- Réactifs utilisés :	2
- Solvants utilisés :	2
- Gaz utilisés :.....	2
1. Synthèse des nano-bâtonnets.....	3
2. Imprégnation des nano-objets dans le support Siralox5.....	4
3. Synthèse de nano-objets de cobalt <i>in situ</i> en présence de Siralox5	4
4. Quantification de l'adsorption des ligands dans le support Siralox5	5
5. Croissance par <i>seeded growth</i> en solution sur les germes pré-imprégnés de cobalt... 5	
6. Croissance par <i>seeded growth</i> en solution sur les germes pré-imprégnés d'oxyde de cobalt	10
7. Croissance par <i>seeded growth</i> en solution sur les germes pré-imprégnés de platine, de cuivre ou de cobalt.....	10
C3 : Partie expérimentale du chapitre 3 : Tests catalytiques pour la réaction de Fischer Tropsch en réacteur <i>slurry</i> et caractérisation des catalyseurs	13
1. Enrobage du catalyseur	13
2. Conditions du test FTS en réacteur <i>slurry</i>	13
3. Détail du modèle de calcul de l'activité	13
4. Test FTS du catalyseur de référence 15%Co/Siralox après addition de ligands.....	14
5. Elimination des ligands	15
C4 : Partie expérimentale du Chapitre 4 : Croissance de nano-objets de cobalt sur support macroporeux et application en catalyse	19
1. Substrats métalliques massifs et mousses	19
2. Croissance de nanofils de cobalt sur les mousses métalliques ou sur les substrats de cuivre	19
3. Gaz utilisés pour la réaction FT	20
4. Réacteur lit-fixe.....	20
5. CPG	21
6. Réaction avec le catalyseur de référence 15%Co/Siralox dilué.....	23
7. Détails de la catalyse pour les essais utilisant des mousses métalliques.....	23
8. Catalyseurs supportés sur support carbonés.....	23

C2 : Partie expérimentale du Chapitre 2 : Synthèse de catalyseurs à base de nano-objets de cobalt obtenus par méthode colloïdale en solution pour la catalyse Fischer Tropsch

Toutes les manipulations pour la synthèse des nano-objets et des catalyseurs ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon ($O_2 < 0,5\text{ppm}$, $H_2O < 0,5\text{ppm}$). Les observations MET ou MEB sont systématiquement effectués sur des échantillons déposés sur une grille MET carbonée, et/ou un plot MEB.

- Préparation de la verrerie :

Avant chaque réaction, la verrerie a été lavée avec une solution d'acide nitrique concentré puis avec une solution basique de KOH dans de l'éthanol. Après un rinçage à l'eau, puis un rinçage à l'acétone technique, la verrerie est placée dans une étuve à 105°C pour au moins une journée avant d'être introduite en boîte à gants. Avant la réaction, la verrerie est rincée avec une solution du précurseur de cobalt dans le solvant utilisé pour la synthèse puis avec le solvant pour éliminer d'éventuelles impuretés résiduelles.

- Réactifs utilisés :

[Co{N(SiMe₃)₂}₂(THF)] acheté à NanoMeps

Acide laurique (C₁₂H₂₄O₂, 99%) acheté à Acros Organics

Hexadécylamine (C₁₆H₃₅N, 98%) acheté à Sigma-Aldrich.

- Solvants utilisés :

Le toluène, le THF et le pentane utilisés ont été purifiés par un purificateur de solvants, puis dégazés par bullage d'argon et conservés en boîte à gant en présence de tamis moléculaires activés. L'anisole utilisé (anisole anhydre 99,7%) a été acheté chez Sigma-Aldrich, et séché en boîte à gants sur tamis moléculaires activés.

- Gaz utilisés :

Le gaz utilisé pour la boîte à gant et la rampe à vide est l'argon (Ar > 99,995%, $O_2 \leq 2\text{ppm}$; $H_2O \leq 3\text{ppm}$) acheté à Air Liquide, utilisé sans purification supplémentaire. Le dihydrogène utilisé pour la réduction des complexes métalliques est généré par un générateur de dihydrogène (Parker Hannifin ltd, Domnick Hunter).

1. Synthèse des nano-bâtonnets

Une solution contenant l'acide laurique (0,240 g, 1,2 mmol dans (9 mL) de toluène est ajouté à une solution d'hexadécylamine (0,409 g 1,7 mmol dans 10 mL de toluène) dans une bouteille de Fischer Porter. Le mélange est agitée pendant 3 minutes à une température régulée à $T = 22^{\circ}\text{C}$. Puis une solution contenant le précurseur de cobalt $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ (0,451g, 1 mmol dans 1 mL de toluène) est ajoutée rapidement dans le mélange bien agité de HDA-LA (rapport Co/HDA/LA = 1/1,7/1,2). La solution qui était blanche devient bleue foncée. Après 15 minutes d'agitation, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H_2 (3 bar) pendant 7 minutes à $T = 22^{\circ}\text{C}$, puis placée pendant 24h à 110°C dans un bain d'huile. Une solution noire avec un précipité noir sur le barreau aimanté et un miroir sur les parois du tube de Fischer Porter est récupérée. Une goutte de cette solution est déposée sur une grille MET carbonée pour les observations en microscopie.

Le précipité noir est récupéré par décantation magnétique et lavé trois fois avec 20 mL de toluène pour éliminer les ligands organiques en excès, puis lavé avec 5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 30 mg de poudre sont récupérés. Lors des lavages par décantation magnétique, le surnageant de couleur brun foncé est récupéré, ce dernier contient des petites particules sphériques formées durant la synthèse ainsi que l'excès de ligands. Le surnageant récupéré a été centrifugé plusieurs fois à 20 000 tours/min pour essayer de séparer les particules sphériques de l'excès de ligands en solution, mais sans succès.

- *Scale-up* de la synthèse de nano-bâtonnets

Une solution contenant l'acide laurique (0,961 g, 4,8 mmol dans 38 mL de toluène est ajouté à une solution d'hexadécylamine (1,636 g, 6,8 mmol dans 40 mL de toluène) dans une bouteille de Fischer Porter de 1L. Le mélange est agitée pendant 3 minutes à une température régulée à $T = 22^{\circ}\text{C}$. Puis une solution contenant le précurseur de cobalt $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ (1,804g, 4 mmol dans 2 mL de toluène) est ajoutée rapidement dans le mélange bien agité de HDA-LA (Co/HDA/LA = 1/1,7/1,2). La solution qui était blanche devient bleue foncée. Après 15 minutes d'agitation, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous H_2 (3 bar) pendant 7 minutes à $T = 22^{\circ}\text{C}$ puis placée pendant 24h à 110°C dans un bain d'huile. Une solution noire avec un précipité noir sur le barreau aimanté et un miroir sur les parois du tube de Fischer Porter sont récupérés.

Le précipité noir est récupéré par décantation magnétique et lavé trois fois avec 100 mL de toluène pour éliminer les ligands organiques, puis lavé avec 10 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 150 mg de poudre sont récupérés.

2. Imprégnation des nano-objets dans le support Siralox5

- Imprégnation des nanoparticules sphériques de cobalt

L'imprégnation des nano-objets a été réalisée en suivant un protocole classique d'imprégnation. Les nanoparticules de cobalt (isolées lors du lavage des nano-bâtonnets) (100 mg, 98% de ligands en masse) ont été dispersées dans une solution de THF (10 mL), traités pendant 5 minutes aux ultrasons pour mieux les disperser, puis le support a été ajouté ($m = 100$ mg, chargement en cobalt 2% massique) et la solution a été agitée à température ambiante pendant 6 heures avant d'être séchée sous vide. La poudre obtenue a été récupérée en boîte à gants.

- Imprégnation des nano-bâtonnets de cobalt

L'imprégnation des nano-bâtonnets a été réalisée en suivant le même protocole d'imprégnation que pour les nanoparticules de cobalt. Les nano-bâtonnets (10,6 mg à 96% de cobalt) ont été redispersés dans du THF (10 mL), traités aux ultrasons pendant 5 minutes, puis le support (90 mg) a été ajouté (chargement en cobalt visé 10% massique) et la suspension a été placée sous agitation à température ambiante pendant 6 heures, puis le solvant a été évaporé sous vide. La poudre obtenue a été récupérée en boîte à gants.

3. Synthèse de nano-objets de cobalt *in situ* en présence de Siralox5

Le mélange des ligands HDA (0,409 g 1,7 mmol dans 10 mL de toluène) et LA (0,225 g 1,2 mmol dans 10 mL de toluène) est effectué comme auparavant et le précurseur de cobalt (0,451 g, 1 mmol dans 1 mL) est ajouté rapidement à la solution HDA-LA après 3 minutes d'agitation dans une bouteille de Fischer Porter ($\text{Co}/\text{HDA}/\text{LA} = 1/1,7/1,2$). Après 5 minutes d'agitation du mélange, le support Siralox5 (150 mg) est ajouté à la solution et le mélange est laissé sous agitation pendant au moins 15 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support. Puis, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes avant d'être placée dans un bain d'huile à 110°C pour 24

heures. Après la réaction, le surnageant de la réaction est noir et contient des nano-objets de cobalt, issus d'une croissance homogène en solution. La suspension est transférée en boîte à gants et le précipité est lavé trois fois avec 20 mL de toluène (lavages assistés par un aimant) pour éliminer les ligands organiques, puis avec 5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 150 mg de poudre noire sont récupérés.

4. Quantification de l'adsorption des ligands dans le support Siralox5

Un blanc de l'adsorption des ligands dans le support Siralox5 a été réalisé. Pour cela, le mélange des ligands HDA (81.9 mg, 0,34 mmol dans 10 mL de toluène) et LA (45 mg, 0,24 mmol dans 10 mL de toluène) est effectué comme auparavant. Après 5 minutes d'agitation du mélange HDA-LA, le support Siralox5 (100 mg) est ajouté à la solution. Puis la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes avant d'être placée dans un bain d'huile à 110°C pour 24 heures. Après la réaction, la solution est lavée par lavages par décantation avec du toluène (trois fois avec 20 mL) pour éliminer les ligands organiques en excès, puis avec 5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 100 mg de poudre blanche sont récupérés. Une mesure d'ATG sur cette poudre a permis de déterminer la quantité de ligands présents dans le support à 11,1%.

5. Croissance par *seeded growth* en solution sur les germes pré-imprégnés de cobalt

- Croissance sur les germes 15% Co/Siralox5

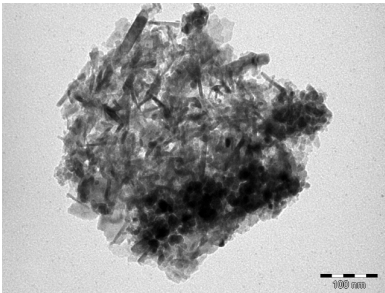
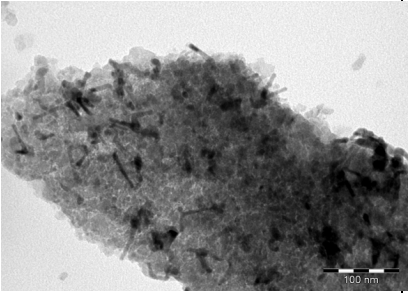
Le mélange des ligands HDA (81.9 mg, 0,34 mmol dans 10 mL de toluène) et LA (45 mg, 0,24 mmol dans 9 mL de toluène) est effectué comme auparavant et le précurseur de cobalt (90,2 mg, 0,2 mmol dans 1 mL de toluène) (chargement en cobalt ajouté de 10% en masse) est ajouté rapidement à la solution HDA-LA après 3 minutes d'agitation dans une bouteille de Fischer Porter (Tableau 1 entrée a).

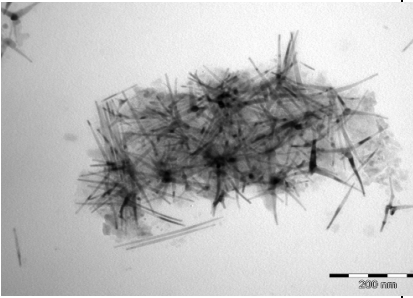
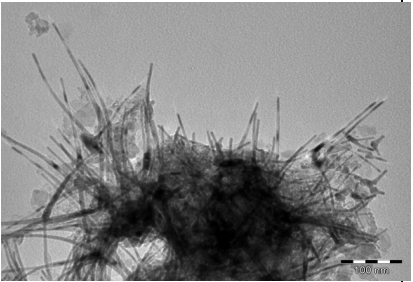
Après 5 minutes d'agitation du mélange HDA-LA-Co, la poudre noire 15% Co/Siralox5 (100 mg) est ajoutée à la solution et le mélange est laissé sous agitation pendant au moins 15 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support. Puis la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes avant d'être placée dans un bain d'huile à 110°C pour 24 heures. Après la réaction, la solution est transférée en boîte à gants. Le surnageant de la réaction est noir et contient des nano-objets de cobalt, issus

d'une croissance homogène en solution. La suspension est transférée en boîte à gants et lavée trois fois avec 20 mL de toluène (lavages assistés par un aimant) pour éliminer les ligands organiques en excès, puis avec 5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 100 mg de poudre noire sont récupérés.

Suivant le même protocole, pour mieux contrôler la morphologie des nano-objets de Co, les quantités de HDA et LA ont été aussi modifiées (Tableau 1 entrées b-d).

Tableau 1 : Variation du rapport Co/HDA/LA pour la croissance de branches de cobalt sur les germes 15% Co/Siralox5

Rapport Co/HDA/LA	Conditions	Image MET	Masse récupérée
a) 1/1,7/1,2	[Co]=15 mM/HDA 0,34 mmol/LA 0,24 mmol Co 10 % massique ajouté 22°C/10 mL toluène/110°C Couleur surnageant: noir avec miroir sur les parois du Fischer JH-39		98 mg
b) 1/2/2	[Co]=15 mM/HDA 0,4 mmol/LA 0,4 mmol Co 10 % massique ajouté 22°C/10 mL toluène/110°C Couleur surnageant: légèrement noir JH-34		87 mg

c) 1/2/2,5	<p>[Co]=15 mM/ HDA 0,4 mmol/LA 0,5 mmol</p> <p>Co 10 % massique ajouté</p> <p>22°C/10 mL toluène/110°C</p> <p>Couleur surnageant: incolore</p> <p>JH-66</p>		105 mg
d) 1/2/3	<p>[Co]=15 mM/HDA 0,4 mmol/LA 0,6 mmol</p> <p>22°C/10 mL toluène/110°C</p> <p>Co 10 % massique ajouté</p> <p>Couleur surnageant: incolore</p> <p>JH-61</p>		95 mg

- **Croissance sur les germes 1% Co/Siralox5, 4% Co/Siralox5, et 8% Co/Siralox5.**

La quantité de cobalt à ajouter est calculée par rapport à la quantité de cobalt déjà présente sur le catalyseur de cobalt préparé par l'IFP-EN, et servant de germes pré-imprégnés pour la croissance des branches de cobalt, de manière à obtenir systématiquement un chargement total en cobalt de 15% massique ($\text{Co \% massique}_{\text{germes}} + \text{Co \% massique}_{\text{branches}} = 15\% \text{ Co}$)

La quantité de cobalt ajouté a été ajustée en modifiant la concentration du précurseur de Co ajouté dans la solution dans laquelle le support est suspendu.

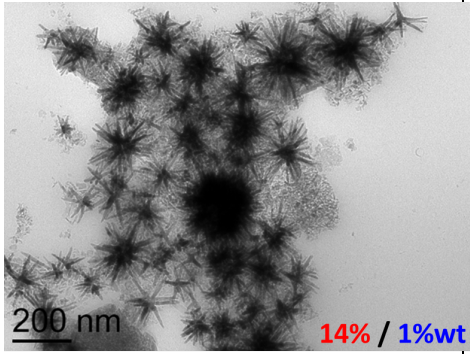
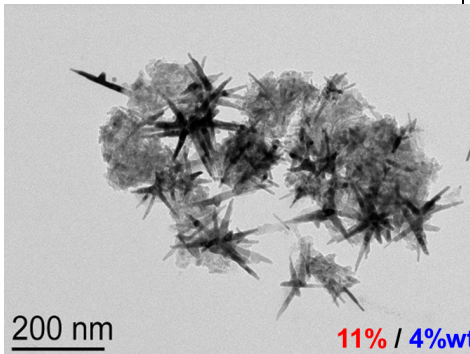
Les quantités de HDA et LA ont été calculées en fonction de la quantité de Co ajouté de façon à toujours conserver le rapport Co/HDA/LA de la solution égal à 1/2/3.

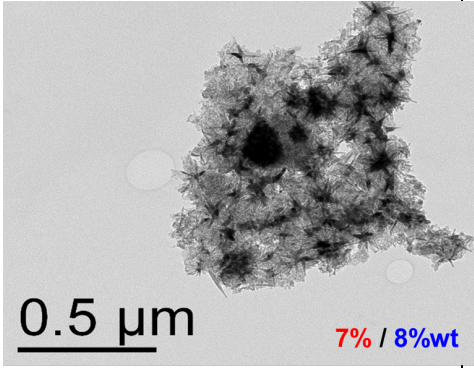
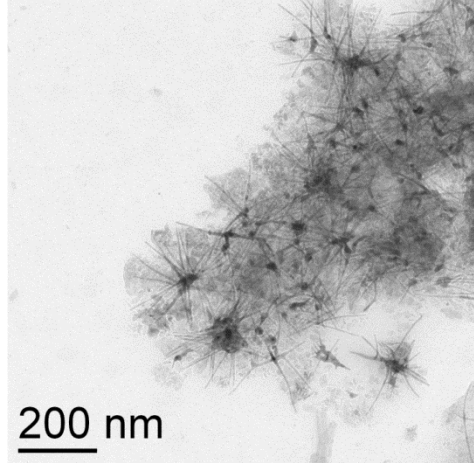
Nous allons décrire la synthèse du catalyseur 1% Co/Siralox5, les autres catalyseurs étant préparés par le même protocole, en modifiant les quantités des réactifs comme indiqué dans le Tableau 2. Le mélange des ligands HDA (0,3 mmol dans 5 mL de toluène) et LA (0,45 mmol dans 4 mL de toluène) est effectué et le précurseur de cobalt (0,143 mmol dans 1 mL de toluène) est ajouté rapidement à cette solution bien agitée de HDA-LA après 3 minutes d'agitation dans une bouteille de Fischer Porter à T=22°C. Le rapport Co/HDA/LA étant de 1/2/3 (Tableau 2a)

Après 10 minutes d'agitation du mélange HDA-LA-Co, la poudre des germes pré-imprégnés Co/Siralox5 (60 mg) est ajoutée à la solution et le mélange est agité pendant 10 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support. Puis, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes et placé pendant 24h à 110°C.

A la fin de la réaction le surnageant est incolore. La suspension est transférée en boîte à gants et le précipité est lavé trois fois (lavages assistés par un aimant) avec 10 mL de toluène pour éliminer les ligands organiques, puis avec 2,5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 60 mg de poudre noire sont récupérés.

Tableau 2 : Condition de la croissance des branches de cobalt sur des germes de cobalt pré-imprégnés avec un chargement en cobalt variable

Germes pré-imprégnés	Conditions	Image MET	Masse récupérée
a) 1% Co/Siralox5 (60mg)	[Co]=14,3 mM Co/HDA/LA =1/2/3 Co (0,143 mmol)/HDA (0,3 mmol)/LA (0,45 mmol) Co 14 % massique ajouté 22°C/10 mL toluène/110°C Couleur surnageant: incolore JH-75		66,9 mg
b) 4% Co/Siralox5 (60mg)	[Co]=11 mM Co/HDA/LA =1/2/3 Co (0,11 mmol)/HDA (0,22 mmol)/LA (0,33 mmol) Co 11 % massique ajouté 22°C/10 mL toluène/110°C Couleur surnageant: incolore JH-76		63,5 mg

<p>c) 8% Co/Siralox5 (60mg)</p>	<p>[Co]=7 mM Co/HDA/LA =1/2/3 Co (0,07 mmol)/HDA (0,14 mmol)/LA (0,21 mmol) 22°C/10 mL toluène/110°C Co 7% massique ajouté Couleur surnageant: incolore JH-77</p>		<p>64,2 mg</p>
<p>d) 8% Co acac/Siralox5 (60mg)</p>	<p>[Co]=7 mM Co/HDA/LA =1/2/3 Co (0,07 mmol)/HDA (0,14 mmol)/LA (0,21 mmol) 22°C/10 mL toluène/110°C Co 7% massique ajouté Couleur surnageant: incolore JH-138A</p>		<p>45,6 mg</p>

- **Scale-up de la croissance de branches de cobalt (7% massique) sur les germes 8% massique Co/Siralox5**

Dans une bouteille de Fisher Porter de 1L, une solution de LA (870.0 mg, 4.2 mmol) dans 98 mL de toluène est ajoutée à une solution de HDA (700.2 mg, 2.8 mmol) dans 100 mL de toluène et agitée pendant 3 minutes. Une solution de $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$ (646.2 mg, 1.4 mmol) (chargement en cobalt ajouté de 7% massique) dans 2 mL de toluène est ajoutée rapidement dans le Fischer Porter (Co/LA/HDA = 1/2/3), la solution, d'une couleur violette, est agitée pendant 10 minutes pour homogénéisation. Les germes pré-imprégnés de cobalt 8%Co/Siralox5 (1200 mg) sont ensuite ajoutés dans la solution. Le tube de Fischer Porter est sorti de la boîte à gants et chargé avec une pression de 3 bars de H_2 pendant 7 minutes, et ensuite placé dans un bain d'huile à 110°C pendant 24h.

A la fin de la réaction, la suspension est refroidie à température ambiante et transférée en boîte à gants. Le produit est constitué d'une poudre noire magnétique qui adhère au barreau aimanté, le surnageant est lui incolore.

Le précipité noir est récupéré par décantation magnétique et lavé trois fois avec 200 mL de toluène pour éliminer les ligands organiques, puis lavé avec 50 mL de pentane. Enfin, la poudre est séchée, et environ 1,5 g de poudre sont récupérés.

6. Croissance par *seeded growth* en solution sur les germes pré-imprégnés d'oxyde de cobalt

Le mélange des ligands HDA (49,1 mg, 0,2 mmol dans 5 mL de toluène) et LA (60,76 mg, 0,3 mmol dans 4 mL) est effectué comme auparavant et le précurseur de cobalt (45,1 mg, 0,1 mmol dans 1 mL) (chargement en cobalt ajouté de 5% massique) est ajouté rapidement à la solution HDA-LA-Co après 3 minutes d'agitation dans une bouteille de Fischer Porter (Co/LA/HDA = 1/2/3). Après 5 minutes d'agitation du mélange, la poudre noire 15% CoO/Siralox5 (60 mg) ou 15% Co₃O₄/Siralox5 (60 mg) est ajoutée à la solution et le mélange est laissé sous agitation pendant au moins 15 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support. Puis la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes avant d'être placée dans un bain d'huile à 110°C pour 24 heures. Après la réaction, dans le cas de la croissance sur les germes de Co₃O₄, le surnageant est brun foncé et aucun précipité noir métallique n'est observé sur le barreau aimanté. Dans le cas de la croissance sur les germes de CoO, le surnageant est incolore et un précipité noir métallique est observé sur le barreau aimanté. La suspension est transférée en boîte à gants et le solide est lavé trois fois avec 10 mL de toluène pour éliminer les ligands organiques (lavages assistés par un aimant), puis avec 2,5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 60 mg de poudre noire sont récupérés

7. Croissance par *seeded growth* en solution sur les germes pré-imprégnés de platine, de cuivre ou de cobalt

- Préparation des germes pré-imprégnés de platine

Un catalyseur conventionnel de platine a été préparé en dissolvant 8 mg de [Pt(acac)₂] dans 10 mL de toluène, puis en ajoutant 400 mg de Siralox5. (Chargement visé en platine 1%

massique). Après agitation, le solvant a été évaporé sous vide puis la poudre récupérée et a été calcinée sous Ar/H₂ à 500°C pendant 2h.

- Préparation des germes pré-imprégnés de cuivre

Les nanoparticules de cuivre ont été obtenues par la décomposition du précurseur organométallique de cuivre [C₄₅H₅₅Cu₅] (93,16 mg) sous argon en présence du ligand hexadécylamine (Cu/HDA=1/0,5) dans 10 mL de toluène à 100°C pendant 72h. Un catalyseur à base de nanoparticules de cuivre a été préparé en dispersant 20 mg de particules sphériques de cuivre isolées dans 10 mL de toluène puis en ajoutant 200 mg de Siralox5 (chargement visé en cuivre environ 10% massique). Après agitation, le solvant a été évaporé sous vide puis la poudre récupérée.

- Préparation des germes pré-imprégnés de cobalt

Les nanoparticules sphériques de cobalt imprégnées dans le support Siralox5 ont été utilisées comme germes pré-imprégnés de cobalt pour la croissance de branches de cobalt. (Protocole décrit en Partie Expérimentale C2.2.) (Chargement en cobalt 2% massique)

- Croissance des branches de cobalt en solution par *seeded growth* sur Pt, Cu et Co

Le mélange des ligands HDA (98,2 mg, 0,4 mmol dans 10 mL de toluène) et LA (121,52 mg, 0,6 mmol dans 9 mL) est effectué comme précédemment et le précurseur de cobalt (90,2 mg, 0,2 mmol dans 1 mL) (chargement en cobalt ajouté de 10% massique) est ajouté rapidement à la solution HDA-LA après 3 minutes d'agitation dans une bouteille de Fischer Porter. Après 5 minutes d'agitation du mélange, la poudre de M/Siralox5 (60 mg) (M = Pt, Cu, Co) est ajoutée à la solution et le mélange est laissé sous agitation pendant au moins 15 minutes afin de permettre la diffusion du mélange dans le support. Puis, la bouteille de Fischer Porter est purgée et placée sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes avant d'être placée dans un bain d'huile à 110°C pour 24 heures. Dans le cas de la croissance sur les germes de Pt, le surnageant est brun très clair et un précipité noir métallique est observé sur le barreau aimanté. Dans le cas de la croissance sur les germes de Cu, le surnageant est incolore et un précipité noir métallique est observé sur le barreau aimanté. Dans le cas de la croissance sur les germes de Co, le surnageant est brun et un précipité noir métallique est observé sur le barreau aimanté. Après la réaction, les suspensions sont transférées en boîte à gants avant d'être lavées trois fois avec 20 mL de toluène (lavages assistés par un aimant), pour éliminer

les ligands organiques, puis avec 5 mL de pentane. Enfin la poudre est séchée, et environ 60 mg de poudre noire sont récupérés.

C3 : Partie expérimentale du chapitre 3 : Tests catalytiques pour la réaction de Fischer Tropsch en réacteur *slurry* et caractérisation des catalyseurs

Les tests catalytiques en réacteur *slurry* ont été effectués à l'IFP-EN.

1. Enrobage du catalyseur

Afin de permettre le chargement des catalyseurs dans le réacteur *slurry* tout en évitant l'exposition à l'air, les catalyseurs modèles après synthèse ont été enrobés dans une paraffine nC_{22} . Pour cela, la paraffine a été liquéfiée dans un tube de Schlenk sous argon en chauffant au *heatgun*, (T fusion $nC_{22}H_{46} = 44,4^{\circ}C$) et transférée rapidement dans la boîte à gants. La poudre de catalyseur d'une masse connue (environ 3 grammes) est transférée dans le pilulier contenant la cire. Comme une masse importante de catalyseur est nécessaire pour le test, plusieurs synthèses similaires sont mélangées après caractérisation. Puis le pilulier est laissé revenir à température ambiante afin que la cire se fige, protégeant ainsi le catalyseur lors de la mise à l'air. C'est le contenu de ce pilulier qui sera transféré directement dans le réacteur.

2. Conditions du test FTS en réacteur *slurry*

Les catalyseurs sont testés pour la réaction de Fischer-Tropsch de la façon suivante. Le catalyseur réduit protégé par un solvant de type paraffine nC_{22} de l'oxydation est introduit dans un réacteur batch continu rempli de cire commerciale (Duracyne®) à une température de $100-120^{\circ}C$, le test est ensuite démarré par injection du *syngas*, dans les conditions suivantes : $T = 220^{\circ}C$, pression totale = 20 bar, rapport $H_2/CO = 2$. La conversion du CO est maintenue à 45-50% par ajustement du débit de H_2/CO . Les conditions de test sont ajustées en modifiant le débit de gaz de synthèse de façon à atteindre une conversion de CO constante quelle que soit l'activité du catalyseur et quel que soit son niveau de désactivation au cours du test.

3. Détail du modèle de calcul de l'activité

L'activité d'un catalyseur est calculée par rapport à un catalyseur de référence en utilisant un modèle cinétique développé par l'IFP-EN. (Équation 1)

$$\text{Activité} = \frac{\exp\left(\frac{-Ea}{RT_{base}}\right)}{\exp\left(\frac{-Ea_{ref}}{RT_{ref}}\right)}$$

Équation 1 : Equation du calcul d'activité par rapport à un catalyseur de référence

Avec Ea l'énergie d'activation du catalyseur, R la constante des gaz parfaits et $T_{ref} = 225^\circ\text{C}$.

Le modèle cinétique est basé sur un catalyseur de référence pour lequel les performances et l'énergie d'activation sont connus. Pour ce catalyseur de référence, la température de référence est égale à la température de base, son activité est alors de 100%. L'activité est déterminée par la comparaison des performances du catalyseur testé avec celles de la référence.

L'analyse en ligne des effluents permet de déterminer la conversion du CO, ainsi que les sélectivités en produits légers (C1-C5), notamment la sélectivité en méthane et la sélectivité en C5+ (produits contenant plus de 5 atomes de carbone). Les produits lourds formés (C10+) sont analysés *ex-situ* par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse permet de déterminer la fraction massique de chaque paraffine en fonction de son nombre d'atomes de carbone et de calculer la probabilité de croissance de chaîne α . (Équation 2).

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

Équation 2 : Equation de la distribution des produits de la FTS

Avec

n le nombre de carbone dans le produit

W_n la fraction massique d'un produit ayant un nombre de carbone de n .

α la probabilité de croissance de chaîne

4. Test FTS du catalyseur de référence 15%Co/Siralox après addition de ligands

- *Test FTS avec ajout de ligands lors du chargement du catalyseur dans le réacteur slurry*

Le catalyseur de référence 15%Co /Siralox (5,3 g) a été chargé dans le réacteur avec 3 g (12 mmol) de HDA et 3,8 g (18 mmol) de LA. Le mélange est agité pendant une nuit dans le solvant puis le test est lancé.

- **Test FTS avec un catalyseur de référence après ajout de ligands et lavage**

Le catalyseur de référence 15%Co – REF (5,0 g) a été placé avec 3 g (12 mmol) de HDA et 3,8 g (18 mmol) de LA dans 300 mL de toluène dans une bouteille de Fischer Porter, le mélange est placé sous 3 bars de dihydrogène pendant 7 minutes puis dans un bain d'huile à 110°C pour 24 heures pour reproduire les conditions de la synthèse du catalyseur. Le mélange ainsi obtenu est ensuite lavé par décantation magnétique avec 3 x 300 mL de toluène, 1x 100 mL de pentane et laissé sécher en boîte à gants. La poudre obtenue est ensuite enrobée dans la paraffine puis chargée dans le réacteur *slurry* pour le test FTS.

5. Elimination des ligands

- **Protocole de calcination puis réduction sous H₂**

L'échantillon 7%/8%Co (m = 100 mg) a été placé dans un creuset, puis dans un four tubulaire pour un traitement thermique sous air suivant la rampe de température indiquée en Figure 1 gauche. Puis un traitement thermique sous H₂ (Ar 93%/H₂ 7%, flux 200 mL.min⁻¹) a été réalisé (Figure 1 droite).

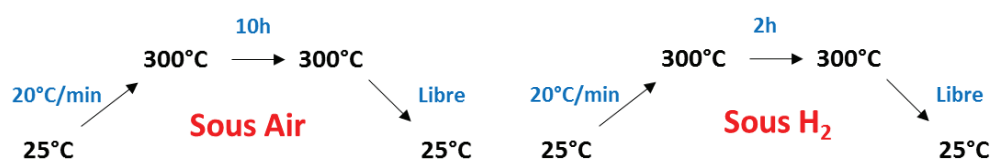


Figure 1 : Traitement thermique sous air (à gauche) et sous H₂ (à droite).

- **Protocole de calcination flash sous air**

L'échantillon 7%/8%Co (m = 100 mg) a été placé dans un creuset, puis dans un four tubulaire déjà chaud pour un traitement thermique sous air à 500°C pendant une minute. (Figure 2)

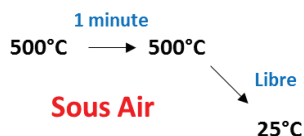


Figure 2 : Traitement thermique calcination flash sous air

- *Protocole d'élimination de ligands : traitement thermique sous Ar/H₂*

L'échantillon 7%/8%Co (m = 100 mg) a été placé dans un creuset, puis dans un four tubulaire pour un traitement thermique sous H₂ (Ar 93%/H₂ 7%, flux 200 mL.min⁻¹) suivant la rampe de température suivante. (Figure 3)

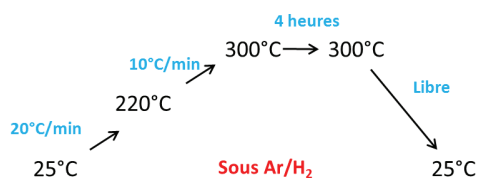


Figure 3 : Traitement thermique sous flux d'argon/hydrogène

- *Protocole d'élimination des ligands : traitement thermique sous vide*

L'échantillon 7%/8%Co (m = 100 mg) a été placé dans un creuset en boîte à gants puis dans le tube du four. Le tube a été isolé par deux vannes et placé dans un four tubulaire. Le tube a été connecté à une pompe à vide puis placé sous vide primaire pour un traitement thermique suivant la rampe de température de la Figure 4.

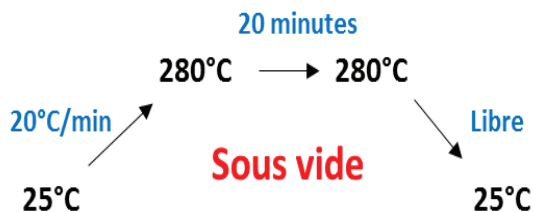


Figure 4 : Traitement thermique sous vide

- *Protocole d'élimination des ligands : traitement thermique sous flux sous Ar/H₂ sous vide*

L'échantillon 7%/8%Co ($m = 100$ mg) a été placé dans un creuset en boîte à gants puis dans le tube du four. Le tube a été isolé par deux vannes et placé dans un four tubulaire. Les lignes de gaz ont été purgées et le tube a été connecté à la ligne de gaz à une extrémité et à la pompe à vide à l'autre extrémité. Puis l'échantillon a été placé sous vide primaire sous flux de gaz (Ar 93%/H₂ 7%, flux 200 mL.min⁻¹) pour un traitement thermique suivant la rampe de température de la Figure 5. Les températures maximales de 260, 270, 272 et 280°C ont été testées.

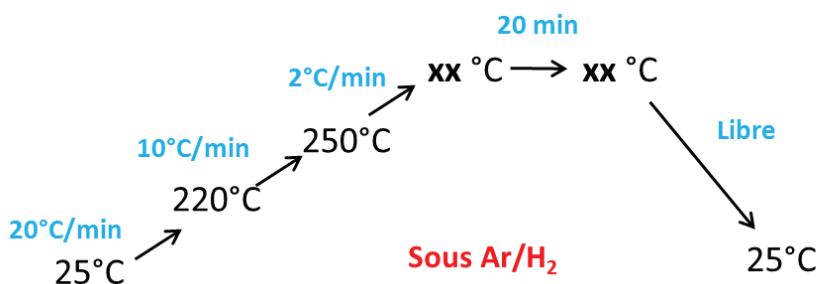


Figure 5 : Traitement thermique sous vide sous flux d'argon/hydrogène

- *Protocole du lavage au Soxhlet*

L'échantillon 7%/8%Co ($m = 100$ mg) a été placé dans une cartouche de cellulose dans le corps du Soxhlet en boîte à gants puis le Soxhlet a été connecté au ballon contenant le solvant dégazé choisi pour l'extraction. (Figure 6).

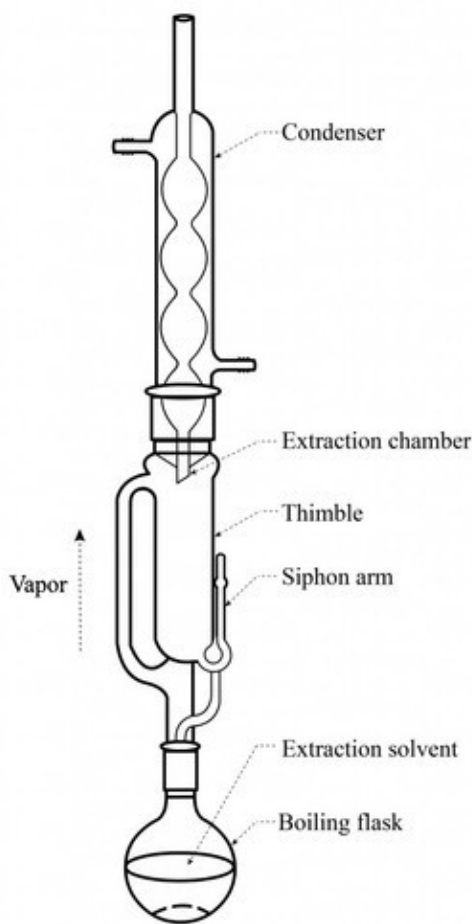


Figure 6 : Schéma d'un Soxhlet. Tiré de ¹

Deux solvants ont été testés : le THF (point d'ébullition 70°C) ou le toluène (point d'ébullition 110°C). Le montage a ensuite été connecté au flux d'argon de la rampe et chauffé à une température supérieure de 5°C au point d'ébullition du solvant. L'extraction par le siphon a été réalisée plusieurs fois puis la cartouche a été transférée dans la boîte à gants. La poudre a été récupérée et séchée.

(1) Soxhlet <http://www.indiamart.com/proddetail/soxhlet-extractors-6794651397.html>.

- *Protocole du traitement plasma*

Le traitement plasma H₂ a été réalisé avec un plasma Electronics Diener Pico (générateur de 40 Hz, 0-200 Watt). L'échantillon (m = 20 mg) a été placé dans un creuset puis placé dans une enceinte plasma. L'enceinte a été placée sous vide jusqu'à atteindre 0,22 mbar puis le dihydrogène a été introduit et le plasma a été réalisé et réglé à une puissance de 20% soit 40 Watt pendant 10 minutes.

C4 : Partie expérimentale du Chapitre 4 : Croissance de nano-objets de cobalt sur support macroporeux et application en catalyse

1. Substrats métalliques massifs et mousses

Substrats de cuivre massif (Cu 99,9%) achetés chez Neyco :

- 1 cm x 1 cm x 1 mm
- 1 cm x 1 cm x 100 μm
- 1 cm x 1 cm x 50 μm

Mousse de cuivre (Cu 99,9%) achetée chez Neyco

Mousse de nickel (Ni 95%) achetée chez Goodfellow

Les substrats de cuivre sont utilisés tels quels. Les mousses métalliques sont découpées en cylindres de la largeur du diamètre intérieur du tube du réacteur soit 0,8 cm.

2. Croissance de nanofils de cobalt sur les mousses métalliques ou sur les substrats de cuivre

Dans une bouteille de Fisher Porter, une solution de LA (120,9 mg, 0,6 mmol) dans 5 mL d'anisole est ajoutée à une solution de HDA (147,3 mg, 0,6 mmol) dans 5 mL d'anisole et agitée pendant 3 minutes. Une solution de $[\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{THF})]$ (135,3 mg, 0,3 mmol) dans 10 mL d'anisole est ajoutée rapidement dans le Fischer Porter ; la solution, d'une couleur violette, est agitée pendant 10 minutes pour homogénéisation. Le barreau aimanté est ensuite enlevé de la solution. La mousse métallique découpée en cylindre (environ 600 mg), ou le substrat de cuivre massif, sont ensuite ajoutés dans la solution. Le Fischer Porter est sorti de la boîte à gants, purgé et chargé avec une pression de 3 bars de H_2 pendant 7 minutes, et ensuite placé dans un bain d'huile à 150°C pendant 24h.

A la fin de la réaction, la solution est refroidie à température ambiante et transférée dans la boîte à gants. La solution est désormais constituée d'un substrat noir ou d'une mousse métallique noire, le surnageant est noir et contient des nano-objets de cobalt. (Figure 7)

Le substrat (ou la mousse métallique) est récupéré et lavé trois fois avec 10 mL de toluène en boîte à gants puis le substrat est placé dans une solution de 50 mg d'HDA dans 5 mL de THF aux ultrasons pendant 3 minutes ce lavage est répété deux fois. Finalement le substrat est lavé avec 5 mL de toluène puis 5 mL de pentane et séché en boîte à gants.



Figure 7 : Photo de la mousse de cuivre avant (à gauche) et après (à droite) croissance des nano-fils de cobalt.

3. Gaz utilisés pour la réaction FT

Les gaz utilisés pour le réacteur sont l'argon (Air Liquide 99,995% de pureté, $O_2 \leq 2\text{ppm}$; $H_2O \leq 3\text{ppm}$), le CO (Air Liquide (99,997% de pureté) et l' H_2 (Air Liquide (99,9999 % de pureté H_2 , $H_2O \leq 0,5\text{ ppm}$, $O_2 \leq 0,1\text{ppm}$).

4. Réacteur lit-fixe

Le réacteur utilisé est un réacteur de Top Industrie TOP2332, (Figure 8) comprenant un four, un module de contrôle *via* un boîtier, des débitmètres et des régulateurs de température PID (Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur) pour le chauffage du four, du manteau chauffant et des cordons chauffants pour les lignes.



Figure 8 : Photo du réacteur Top Industrie TOP2332 utilisé pour la FTS en lit-fixe

5. CPG

Le gaz vecteur de la GC est l'azote. La CPG utilisée est une Gas Chromatography Perkin Elmer Clarus 580 avec les colonnes Perkin Elmer Elite Plot Q (30 mètres) pour le détecteur FID et Restek Packed Column Shincarbon ST 80/100 (2 mètres) pour le détecteur TCD.

La programmation en température est la suivante : 40°C pendant 4 minutes puis 40°C → 150°C (5°C/minute) puis 150°C pendant 15 minutes. La température du détecteur FID est fixée à 200°C (air 400 mL/min et H₂ 40 mL/min). La température du détecteur TCD est fixée à 150°C (gaz vecteur 10 mL/min).

Un chromatogramme typique obtenu par le détecteur FID est présenté en Figure 9.

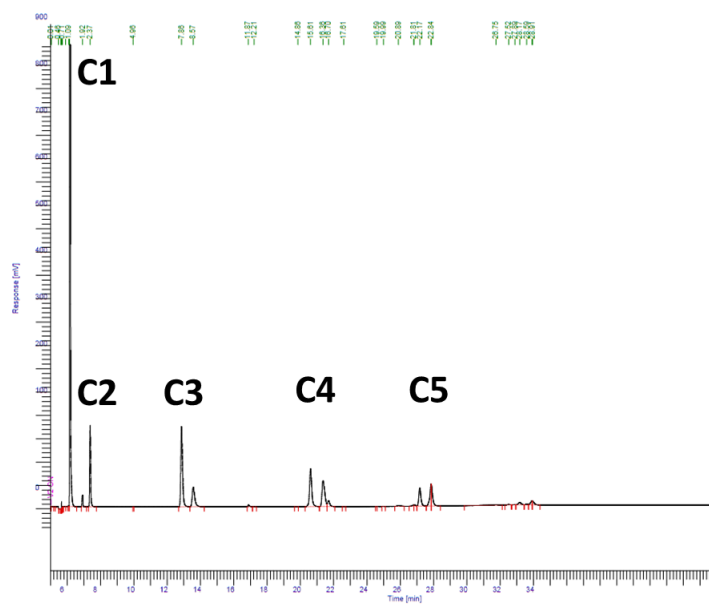


Figure 9 : Chromatogramme typique (Déflecteur FID) en sortie du réacteur

La GC/MS utilisée est la PerkinElmer Autosystem GC avec une colonne Elite-5MS Capillary Column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) couplé à un spectromètre de masse Turbo Mass.

Un chromatogramme typique est présenté en Figure 10

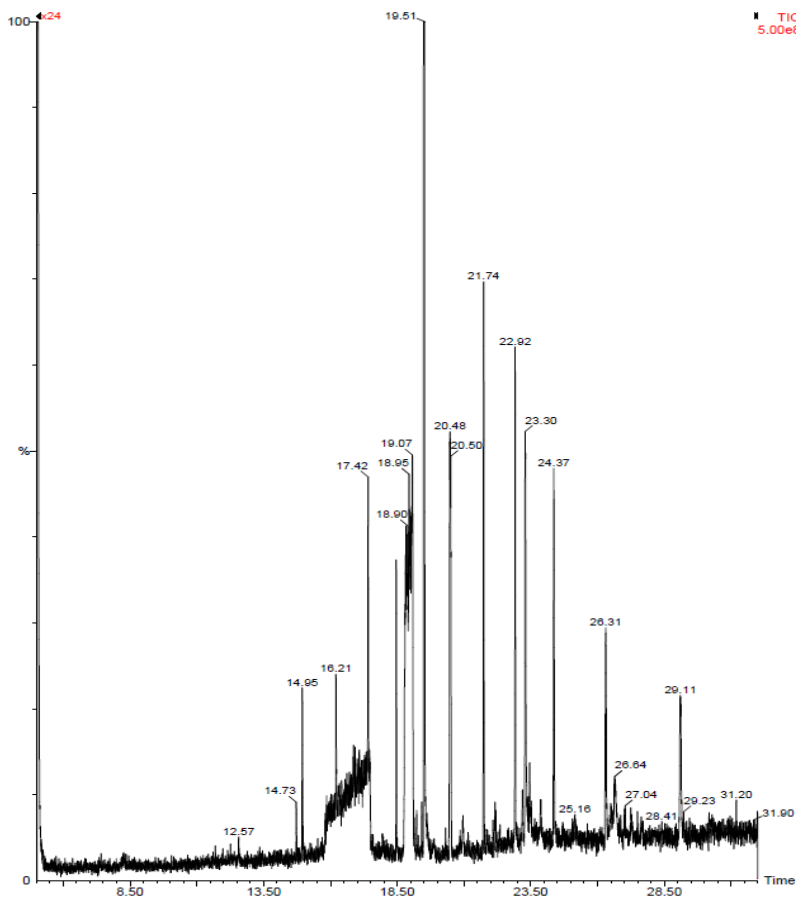


Figure 10 : Chromatogramme typique (Déflecteur FID) des produits récupérés dans le condenseur

6. Réaction avec le catalyseur de référence 15%Co/Siralox dilué

60 mg du catalyseur de référence 15%Co/Siralox5 ont été dilués dans 2 g du support Siralox5. Le réacteur est ensuite placé sous pression d'argon afin de tester la présence éventuelle de fuite. Le réacteur est ensuite placé à 220°C sous flux d'argon à $P = 10$ bar. Le flux de gaz est ensuite changé pour un mélange *syngas* $H_2/CO = 2/1$; GHSV = 890 h^{-1} . Les produits sont analysés régulièrement au cours de la réaction par CPG.

7. Détails de la catalyse pour les essais utilisant des mousses métalliques

Environ 3 grammes de catalyseur au cobalt supporté sur mousse métallique ont été chargés en boîte à gants dans le tube du réacteur. Le tube du réacteur est isolé sous argon et reconnecté au réacteur sous un flux d'argon afin d'éviter l'oxydation. Les mêmes conditions de FTS que pour le catalyseur de référence dilué sont appliquées.

8. Catalyseurs supportés sur support carbonés

- Préparation des supports carbonés

La préparation de ces supports a été réalisée dans l'équipe C du LCC par Adeline Miquelot.

Les différents supports ont été préparés par CVD. Le catalyseur pour la croissance des supports carbonés va servir de site de nucléation et ordonner la croissance des plans graphitiques. Le matériau va germer sur le catalyseur et croître au-delà. La synthèse se déroule dans un réacteur tubulaire vertical à mi-hauteur duquel se trouve un fritté. Le réacteur est placé dans un four et connecté à une arrivée et à une sortie de gaz. Le catalyseur permettant la croissance du matériau carboné est déposé sur le fritté. Une première étape de 50 minutes sous flux d' H_2 (150 mL/min)/argon (225 mL/min) pendant la montée en température permet la réduction du catalyseur. La seconde étape, à température fixée, permet la croissance des plans graphitiques par l'introduction de l'éthylène (225 mL/min) pendant 30 min, toujours sous hydrogène et sans argon. Dans le cas des N-CNT, c'est un bulleur avec de l'acétonitrile porté à 36°C qui permet la croissance des plans graphitiques, dilué dans l'argon (225 mL/min) et toujours sous H_2 (150 mL/min). Les paramètres qui vont déterminer le type du support obtenu sont principalement le catalyseur et la température. Ces paramètres sont détaillés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Conditions de synthèse des supports carbonés

Support	Catalyseur	Rendement (g C / g cata)	Température	Purification	Température de fonctionnalisation
CNT	AlFeCoO ₄	52	650	3h 140°C H ₂ SO ₄	140
N-CNT	AlFeCoO ₄	7	650	3h 140°C H ₂ SO ₄	Pas de fonctionnalisation
Fibres	CoFe ₂ O ₄	3	450	Une nuit dans HCl	80
Matériau fibreux	Cu ₁₀ Ni ₉ Co ₂ O ₄	83	650	Une nuit dans HCl	80
Graphène	CoFe ₂ O ₄	10	650	Une nuit dans HCl	140

Après la synthèse, une étape de purification est nécessaire afin d'éliminer en partie le catalyseur résiduel. Le support est mis en solution dans l'acide à une température ajustée en fonction du catalyseur utilisé. (Tableau 3.) Les nanotubes de carbone, préparés avec le catalyseur AlFeCoO₄ sont placés dans un mélange d'acide sulfurique (95%) et d'eau en proportions égales pendant 3h à 140°C sous agitation, tandis que les fibres sont mises en solution dans de l'acide chlorhydrique (37%) pendant 1 nuit à température ambiante. Le produit est ensuite lavé jusqu'à neutralité et séché à l'étuve (120°C). A l'exception des N-CNT, les supports sont ensuite fonctionnalisés. Le traitement se fait à l'acide nitrique (65%) en large excès pendant 3h sous agitation. La température est déterminée par la tenue du support au traitement. Le produit est ensuite lavé jusqu'à stabilisation du pH de l'eau de lavage (environs pH = 6) et séché à l'étuve (120°C pendant une nuit).

- Préparation des catalyseurs pour la FT

La préparation des catalyseurs a été réalisée par la méthode d'imprégnation à sec.

Le support est dans un premier temps mis à sécher sous vide à 100°C, puis une solution aqueuse de cobalt d'un volume permettant de tout juste humidifier le matériau carboné est injectée, sous ultrasons afin de favoriser le remplissage des pores. Typiquement, pour 400 mg de CNT, une solution aqueuse de 2 mL avec 348,87 mg (1,2 mmol) de Co(NO₃)₂.6H₂O est injectée ou 298,89 mg (1,2 mmol) d'une solution de Co(CH₃COO)₂.4H₂O (chargement en cobalt massique de 15%). Le solide est traité aux ultrasons pendant 20 min. Puis pendant 4h, toujours sous vide des cycles de 10 min d'ultrasons une fois par heure sont effectués, afin de finaliser l'imprégnation. Le produit est ensuite placé dans une étuve à 120°C pour la nuit. Les paramètres qui varient lors de ce protocole sont le support utilisé, le précurseur de cobalt, nitrate ou acétate. Le volume à injecter est déterminé par un test à blanc, sans cobalt, réalisé au préalable. Le produit subit ensuite une étape de traitement thermique de 2h sous flux argon à 300°C pendant laquelle les ligands, nitrates ou acétates vont être libérés, suivie d'une

réduction à 350°C ou 400°C sous 10% volumiques de H₂ dans l'argon pendant 2h également. Le catalyseur est ensuite remis à l'air libre. Les rampes de montée en température sont de 10°C/min.

- **Catalyse FTS**

La catalyse FTS a été réalisée en réacteurs parallèles lit-fixe par l'IFP-EN. Les échantillons ont été re-réduits in-situ sous flux de H₂ à 350°C pendant 2 heures puis placé sous *syngas* à 216°C pendant 72h, P = 20 bar, H₂/CO = 2/1.

Outils et techniques de caractérisation

MET

Les images MET ont été obtenues avec un microscope JEOL JEM-1011 équipé avec une source d'électrons thermoïonique de tungstène et une caméra Mega-View Olympus CCD avec une tension d'accélération de 100 kV ou avec un microscope JEOL JEM 1400 équipé avec une source thermoïonique LaB₆ et une caméra Gatan Ultrascan 1000 CCD. Ces deux microscopes sont situés sur la plateforme de caractérisation Castaing à Toulouse.

Les échantillons ont été préparés par dépôt d'une goutte de solution sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone ou sur une grille de cuivre à trous. Les grilles ont été séchées sous vide secondaire (10^{-5} mbar) avant l'observation.

Les coupes de microtomie d'une épaisseur de 70 nm ont été réalisées, après fixation de la poudre dans une résine avec un Ultramicrotome Leica UCT/FCS. Ces coupes ont ensuite été déposées sur une grille MET.

Les images d'EDX ont été obtenues sur microscope JEM-2100F-EDS avec une tension d'accélération de 200 kV équipé avec un SDD Brucker (détection d'éléments légers, résolution 127 eV) pour l'EDX.

Les distributions en taille ont été réalisées en mesurant au moins 300 particules.

HREM et ETEM

Les caractérisations effectuées par Kassioyé Dembéle en HREM ou en TEM Environnemental ont été réalisées sur un microscope JEOL 2100F corrigé condenseur avec une tension d'accélération de 200 kV équipé avec une caméra CCD UltraScan 1000, d'une résolution de 0,19 nm avec un filament ZrO/W(100) (165 μ A). La préparation des grilles MET s'effectue par le dépôt d'une goutte de solution sur le support. Les traitements thermiques et sous gaz sont réalisés soit avec un Gatan heating holder (Model 652) pour lequel une membrane de carbone amorphe est utilisée comme support, soit avec un support environnemental fabriqué par Protochips (MEMS technology) pour lequel une membrane de SiNx amorphe est utilisée. La

vitesse de la montée en température est d'environ 7°C/min. Des plateaux de 10 minutes ont été réalisés tous les 50°C après 200°C pour stabiliser la température et suivre l'évolution de plusieurs zones de l'échantillon.

MEB

Les images MEB ont été obtenues sur un microscope JEOL 6700F équipé d'un *Field Emission Gun* (FEG), situé à la plateforme de caractérisation Castaing ou sur un JEOL 7800F situé à l'Atelier Interuniversitaire de Micro-Electronique de Toulouse.

Les échantillons ont été préparés pour l'observation par fixation sur un plot métallique d'aluminium soit avec de la laque d'argent soit avec du scotch carbone.

Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Les propriétés magnétiques ont été mesurées sur un magnétomètre VSM PPMS Quantum Design 6000.

Les échantillons ont été préparés en plaçant dans une capsule de VSM, l'échantillon dans du tétracosane (n-C₂₄H₅₀). L'échantillon est ensuite dispersé en chauffant à une température supérieure à la température de fusion du tétracosane ($T_{\text{fusion}} = 52^\circ\text{C}$). Les mesures de ZFC/FC ont été réalisées entre 300K et 5K avec une descente en température sous un champ magnétique de 5T pour la mesure de FC. Les cycles d'hystérésis ont été réalisés à 5K et à 300K entre -5T et +5T.

Analyses élémentaires CHNS

Les analyses élémentaire C,H,N,S ont été réalisées au service d'analyses élémentaires du LCC avec un analyseur PERKIN ELMER 2400 série II et une microbalance Sartorius.

ICP-AES

Les analyses d'ICP ont été réalisées soit au service d'analyse du LCC, soit au laboratoire Mikroanalytisches Labor Pascher. (<http://www.mikrolabor.info/>). Les mesures ont été effectuées après une digestion à l'acide nitrique.

DRX

Les mesures de DRX ont été réalisées au LPCNO avec un diffractomètre Panalytical Empyrean (Co $K\alpha = 1.789010 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été préparés en encapsulant la poudre séchée de l'échantillon entre deux feuilles de Kapton avec un porte échantillon spécifique pour éviter l'exposition à l'air de l'échantillon.

ATG

Les analyses d'ATG ont été réalisées sur un appareil TGA/DSC 1 Star System de Metler Toledo. Les mesures ont été réalisées avec une montée en température de 10°C par minutes entre 25°C et 500°C sous un flux de 50 mL/min d'air synthétique suivi d'un palier de 2 heures à 500°C .