



**HAL**  
open science

# Développement de catalyseurs monolithiques structurés du type Co/C/mousse pour le procédé de synthèse

## Fischer-Tropsch

Amel Cydric Ghogia

► **To cite this version:**

Amel Cydric Ghogia. Développement de catalyseurs monolithiques structurés du type Co/C/mousse pour le procédé de synthèse Fischer-Tropsch. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2021. Français. NNT : 2021EMAC0006 . tel-04301337

**HAL Id: tel-04301337**

**<https://theses.hal.science/tel-04301337v1>**

Submitted on 23 Nov 2023

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

---

présentée et soutenue par

**Amel Cydric GHOGIA**

le 31 mars 2021

Titre :

**Développement de catalyseurs monolithiques  
structurés du type Co/C/mousse pour le procédé de  
synthèse Fischer-Tropsch**

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

MEGEP : Génie des Procédés et de l'Environnement

**Unités de recherche :**

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

LCC, UPR CNRS 8241, ENSIACET

LPCNO, Université de Toulouse, UMR CNRS 5215, INSA, UPS, Toulouse

**Directeurs de thèse :**

Doan PHAM MINH, Maître de conférences, IMT Mines Albi

Philippe SERP, Professeur, ENSIACET Toulouse

**Autres membres du jury :**

Laurence LE COQ, Professeure, IMT Atlantique, Présidente

Anne-Cécile ROGER, Professeure, Université de Strasbourg, Rapporteur

Régis PHILIPPE, Chargé de recherche CNRS, LGPC Lyon, Examinateur

Sylvie MAURY, Ingénieure de Recherche, IFPEN Lyon, Examinatrice

Katerina SOULANTICA, Directrice de Recherche CNRS, INSA Toulouse, Examinatrice

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi, Examinateur

# Dédicace

A mon feu père TEZO Jean.

A ma mère AZAMBOU Odette.

A toute la famille TEZO.

# Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le centre RAPSODEE de l'IMT-Mines Albi, le laboratoire de chimie de coordination composante de l'ENSIACET de Toulouse et le laboratoire de physique et chimie des nano-objets de l'INSA de Toulouse. Il m'est offert ici, par ces quelques lignes, la possibilité de remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse Monsieur Doan PHAM MINH et Monsieur Philippe SERP pour m'avoir fait partager leur savoir faire et leur rigueur scientifique. Qu'il me soit permis de les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée pendant ces trois années de thèse.

A mes encadrants de thèse Madame Katerina SOULANTICA et Monsieur Ange NZIHOU pour le suivi permanent durant ces trois années, leurs expériences et leurs conseils qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans des meilleures conditions. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Monsieur Régis PHILIPPE du laboratoire génie des procédés catalytiques de CPE à Lyon, je vous remercie pour votre apport capital dans la conception et le développement de catalyseurs monolithiques utilisés dans cette thèse. Il a suscité mon intérêt pour le génie des procédés catalytiques il y'a quatre ans quand j'étais étudiant en deuxième année de Master à l'ENS de Lyon.

Je remercie également Monsieur Bruno MACHADO du Laboratory of Separation and Reaction Engineering and LCM - Laboratory of Catalysis and Materials de l'Université de porto pour sa collaboration concernant les analyses de désorption en température programmée (H<sub>2</sub>-TPD-MS).

J'adresse ma gratitude à Madame Laurence LE COQ, Madame Anne-Cécile ROGER, Monsieur Régis PHILIPPE et Madame Sylvie MAURY pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un merci particulier à Simon CAYEZ pour les analyses de DRX *in-situ* sous H<sub>2</sub> et à Vincent COLLIERE pour les analyses de STEM-HAADF mais surtout pour vos disponibilités en cas de besoin. Je me rappelle toujours comme si c'était hier de nos nombreuses discussions fructueuses et enrichissantes.

Je tiens à remercier tout le personnel de RAPSODEE, du LCC et du LPCNO en particulier les techniciens : Denis, Mickael, Pierre, Jean Marie, Séverine, Jérôme, Céline, Sylvie, Idaline, Nora, Laurent, Angélique et Adeline.

A tous mes collègues et amis doctorants, post-doctorants, CDD et stagiaires du centre RAPSODEE, du LCC et du LPCNO pour ces trois années de partage et surtout pour les bons moments que nous avons passés ensemble. Je remercie spécialement, Séverin, Razac, Lina, Rajesh et Son, pour votre bonne humeur et nos différents échanges fructueux.

Je remercie mon feu père, ma mère et tous mes frères et sœurs pour le soutien inconditionnel et les encouragements qu'ils m'ont toujours témoignés. Ce rêve de jeunesse est devenu une réalité grâce à vous.

Je pense tout particulièrement à ma fiancée, Nelly. J'ai eu la chance de t'avoir dans ma vie et je te remercie pour ton soutien surtout dans les moments difficiles. Tu as toujours été présente quand j'en avais besoin, tu as cru en moi et tu as toujours su m'encourager.

Enfin, je remercie également, Eric POUTOUGNIGNI, Yannick KANA, Honorine NGHOZENZEM, Patrick FOTSING, Armel BOUTCHUEN, Iriss FOSSO, Sonia, Laetitia, pour le soutien moral et les encouragements quotidiens durant ces trois années.

## TABLE DES MATIERES

Dédicace .....	i
Remerciements .....	ii
Liste des abréviations .....	ix
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique .....	10
1.1 Contexte .....	13
1.2 Synthèse Fischer-Tropsch .....	14
1.2.1 Historique .....	14
1.2.2 Réactions mises en jeu au cours du procédé .....	15
1.2.3 Type de réacteurs et procédés associés .....	25
1.2.4 Modèles de réacteurs alternatifs : intensification de la FTS .....	29
1.2.5 Phase active .....	45
1.3 Caractéristiques des catalyseurs Co/C en FTS .....	47
1.3.1 Impact des conditions de réaction .....	47
1.3.2 Effets de la taille des particules de Co .....	51
1.3.3 Effets du confinement des particules de Co .....	56
1.3.4 Spillover d'hydrogène en synthèse Fischer-Tropsch .....	60
1.3.5 Désactivation des catalyseurs .....	62
1.4 Portée et objectifs de la thèse .....	67
Bibliographie .....	69
Chapitre 2 : Partie expérimentale .....	77
2.1 Introduction .....	80
2.2 Synthèses des supports et des catalyseurs .....	81
2.2.1 Synthèse des supports carbonés .....	81

2.2.2	Préparation des catalyseurs par imprégnation à sec .....	83
2.2.3	Synthèse des catalyseurs par voie colloïdale : croissance <i>in-situ</i> des nano-objets de cobalt sur des germes de cobalt pré-imprégnés et sur mousse métallique .....	86
2.2.4	Elaboration des catalyseurs structurés par « dip coating ».....	90
2.3	Techniques de caractérisation des catalyseurs .....	92
2.3.1	Microscopie électronique à transmission .....	92
2.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	93
2.3.3	Propriétés texturales et structurales.....	93
2.3.4	Analyse thermique.....	97
2.3.5	Analyses chimiques.....	98
2.4	Réacteur à lit fixe employé pour la synthèse Fischer-Tropsch .....	104
2.4.1	Test FT avec les catalyseurs Co/C et Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	105
2.4.2	Test FT avec les catalyseurs Co- <i>hcp</i> /Co/C .....	108
2.4.3	Test FT avec les catalyseurs Co/C/NiCr et Co- <i>hcp</i> /NiCr .....	109
2.5	Dispositif d'analyse des produits de réaction.....	110
2.5.1	Micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ -GC) .....	110
2.5.2	Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse (GC-SIMDIST) .....	110
2.6	Calculs des performances catalytiques.....	113
Bibliographie .....		115
Chapitre 3 : Nanoparticules de cobalt supportées sur matériaux carbonés pour la catalyse Fischer-Tropsch : Influence du type de support..... 117		
3.1	Introduction .....	120
3.2	Caractérisation des supports et catalyseurs .....	121
3.2.1	Caractérisation des supports.....	122
3.2.2	Caractérisations des catalyseurs .....	130
3.3	Performances catalytiques en FTS .....	149
3.3.1	Mesure de l'activité catalytique .....	149
3.3.2	Sélectivité des produits.....	152
3.3.3	Distribution des hydrocarbures liquides.....	155

3.3.4	Influence des propriétés physico-chimiques des catalyseurs sur les performances catalytiques en FTS .....	157
3.4	Conclusions .....	160
Bibliographie .....		161
Chapitre 4 : Effet du précurseur de cobalt et du solvant d'imprégnation sur la structure et les performances catalytiques de catalyseurs en synthèse Fischer-Tropsch .....		
		165
4.1	Introduction .....	168
4.2	Caractérisation des CNT et catalyseurs .....	169
4.2.1	Caractérisation des CNT .....	169
4.2.2	Caractérisation des catalyseurs .....	171
4.3	Performances catalytiques en FTS .....	201
4.4	Relation propriétés-performances catalytiques .....	206
4.5	Conclusions .....	210
Bibliographie .....		211
Chapitre 5 : Synthèse de nano-objets de cobalt supportés par voie colloïdale et évaluation des performances catalytiques en synthèse Fischer-Tropsch .....		
		216
5.1	Introduction .....	219
5.2	Influence de la structure cristallographique et de la forme du cobalt en catalyse Fischer-Tropsch .....	220
5.3	Synthèse de nano-objets par voie colloïdale .....	230
5.3.1	Généralités .....	230
5.3.2	Contrôle de la taille et de la forme des nano-objets .....	234
5.4	Conclusion .....	240
5.5	Synthèse, caractérisation et applications de nano-objets de cobalt supportés pour la catalyse Fischer-Tropsch .....	240
5.5.1	Croissance de nano-objets de Co libres en solution .....	241

5.5.2	Croissance par <i>seeded growth</i> des nano-objets de cobalt <i>hcp</i> sur des germes de cobalt pré-imprégnés sur des supports carbonés .....	243
5.5.3	Conclusions .....	266
5.5.4	Evaluation des performances catalytiques pour la réaction Fischer-Tropsch en réacteur à lit fixe.....	267
5.6	Conclusions .....	285
<b>Bibliographie.....</b>		<b>287</b>
Chapitre 6 : Apport des mousses métalliques pour l'intensification de la synthèse Fischer-Tropsch.....		290
6.1	Introduction .....	293
6.2	Caractéristiques des mousses métalliques.....	294
6.3	Catalyseurs structurés du type $Co_{A-W}/FM/NiCr$ obtenus par « <i>dip-coating</i> » .....	296
6.3.1	Analyses MET, STEM-HAADF et MEB .....	296
6.3.2	Diffraction des rayons X .....	299
6.3.3	Réduction en température programmée sous hydrogène .....	300
6.3.4	Influence de la densité de pores des mousses en Synthèse Fischer-Tropsch .....	302
6.3.5	Comparaison des performances catalytiques du catalyseur poudre 15% $Co_{A-W}/FM$ avec celles du catalyseur structuré $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$ .....	309
6.4	Catalyseurs structurés $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ préparé par « <i>dip-coating</i> » et $Co-hcp/NiCr_{30}$ obtenu par croissance <i>in situ</i> .....	314
6.4.1	Catalyseur $Co_{N-E}/CNT$ sur la mousse $NiCr_{30}$ préparé par « <i>dip-coating</i> ».....	314
6.4.2	Catalyseur $Co-hcp/NiCr$ préparé par croissance directe en solution.....	317
6.4.3	Performances catalytiques en FTS .....	320
6.5	Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$ , $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ et $Co-hcp/NiCr_{30}$ .....	328
6.6	Conclusions .....	332
Bibliographie.....		333
Conclusions générales et perspectives .....		335

Production scientifique.....	340
Abstract.....	342
Résumé .....	343

## Liste des abréviations

**GTL** : *Gas-to-Liquid*

**CTL** : *Coal-to-Liquid*

**BTL** : *Biomass-to-Liquid*

**FTS** : *Synthèse Fischer-Tropsch*

*fcc* : *empilement à face centrée*

*hcp* : *empilement hexagonale compact*

**HTFT** : *Synthèse Fischer-Tropsch à haute température*

**LTFT** : *Synthèse Fischer-Tropsch à basse température*

**MTFT** : *Synthèse Fischer-Tropsch à moyenne température*

**ASF** : *Anderson-Schulz-Flory*

**WGS** : *Water-Gas-Shift*

**H<sub>2</sub>/CO** : *Gaz de synthèse*

**CNT** : *Nanotubes de carbone*

**FM** : *Matériau fibreux*

**CNF** : *Nanofibres de carbone*

**IWI** : *Imprégnation à sec*

**ATG** : *Analyse Thermo-gravimétrique*

**BET** : *Brunauer-Emmett-Teller*

**ARM** : *Atomic Resolution Electron Microscope*

**Co** : *Cobalt*

**LA** : *Acide laurique*

**HDA** : *Hexadécylamine*

**H-spillover** : *Spillover d'hydrogène*

**MSI** : *Interaction métal-support*

**NiCr** : *Mousse métallique d'alliage nickel-chrome*

**μ-GC** : *Micro chromatographie en phase gazeuse*

**TCD** : *Détecteur à conductivité thermique*

**GC-SIMDIST** : *Chromatographie en phase gazeuse par distillation simulée*

**DRX** : *Diffraction des rayons X*

**XPS** : *Spectroscopie photoélectronique aux rayons X*

**TPD-MS** : *Désorption en température programmée couplé à un spectromètre de masse*

**DVS** : *Dynamic Vapor Sorption*

**TPR** : *Réduction en température programmée*

**EDX** : *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

**ICP-AES** : *Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy*

**MEB** : *Microscopie Electronique à Balayage*

**VSM** : *Vibrating Sample Magnetometer*

**Ms** : *Aimantation à saturation*

**MET** : *Microscopie Electronique à Transmission*

**STEM** : *Microscope électronique à balayage par transmission*

**HAADF** : *High Angle Annular Dark Field detector*

**TOF** : *Turn Over Frequency*

**CTY** : *Cobalt-Time-Yield*

**Sc<sub>5+</sub>** : *Sélectivité en C<sub>5+</sub>*

**GHSV** : *Gas Hourly Space Velocity*

**$\alpha$**  : *Probabilité de croissance de chaîne*

**W<sub>n</sub>** : *Fraction massique d'un hydrocarbure contenant n carbonnes*

# **Introduction générale**

La consommation mondiale d'énergie pourrait augmenter de 77% entre 2008 et 2050 [1,2]. Cette augmentation est associée en particulier à la consommation d'essence et de diesel issue des combustibles fossiles [1,3]. La combustion de ces ressources fossiles entraîne des effets environnementaux néfastes liés aux émissions de gaz à effet de serre (GES) [1]. Lors de la Conférence des Nations Unies sur le changement climatique de 2015, il a été révélé qu'aujourd'hui le réchauffement climatique d'origine anthropique représente déjà environ 1 °C, et pourra atteindre 1,5 °C entre 2030 et 2050 [4]. L'augmentation des prix et l'épuisement des réserves de combustibles fossiles, combinés à la menace liée aux émissions de GES ont conduit à un besoin de développement de biocarburants liquides à faible impact environnemental. Ceci peut contribuer à répondre à la demande de carburants de manière durable grâce au respect de la législation telle que la directive européenne sur les énergies renouvelables (2009/28/CE) [1,5]. Parmi les sources d'énergies renouvelables identifiées, la biomasse a un grand potentiel car il n'entre pas en compétition avec les ressources alimentaires utilisées pour produire les biocarburants de première génération [5,6]. Il est prévu que de 2010 à 2040, la contribution de la biomasse à l'approvisionnement énergétique augmentera de 60% [5,7]. Ainsi, la conversion thermochimique et biochimique de la biomasse offre la possibilité de convertir des déchets ou des résidus et des matières premières agricoles et forestières non alimentaires pour produire des biocarburants liquides grâce au procédé de synthèse Fischer-Tropsch (FTS) entre autres [5,8]. La FTS produit des carburants allant du méthane aux hydrocarbures de plus de 60 atomes de carbone [4]. De plus, ces biocarburants sont compatibles avec les infrastructures disponibles pour l'électricité, la chaleur, le transport et le stockage [1,9].

La FTS est un procédé catalytique de polymérisation permettant la conversion du gaz de synthèse ( $H_2, CO$ ) en hydrocarbures à chaîne longue qui peuvent être transformés en hydrocarbures liquides à très faible teneur en soufre et en divers autres produits chimiques [10]. Selon la source de gaz de synthèse, la technologie prend différentes appellations : à partir du charbon (Coal-to-Liquid, CTL), du gaz naturel (Gas-to-Liquid, GTL), et plus récemment à partir de biomasse (Biomass-to-Liquid, BTL) [11]. La réaction FT est fortement exothermique avec une enthalpie de réaction d'environ  $-170 \text{ kJ mol}^{-1}$ , donc la gestion de transfert de chaleur au sein du milieu réactionnel est critique. En général, la réaction peut être effectuée dans des réacteurs à lit fixe, ou fluidisé ou encore « *slurry* » [12]. En raison de leur faible transfert de masse et de chaleur, les réacteurs microstructurés et monolithiques ont également été envisagés [13,14]. La FTS peut fonctionner à basse température (LTFT, 220-260 °C) ou à moyenne température (MTFT, 260-300 °C) [15] en utilisant des catalyseurs à base de cobalt ou de fer, et à haute température (HTFT, 320-350 °C) avec des catalyseurs au fer. La vitesse de la réaction et la sélectivité en hydrocarbures dépendent du catalyseur utilisé et du niveau de température du procédé mis en oeuvre. Le Ru [16], le Ni [17], le Fe [18], et le Co [19] sont les métaux actifs les plus souvent utilisés en FTS. Le nickel n'est généralement pas souhaitable car il favorise la formation de  $CH_4$ . Le fer est bon marché mais a une stabilité médiocre et une forte activité pour la réaction

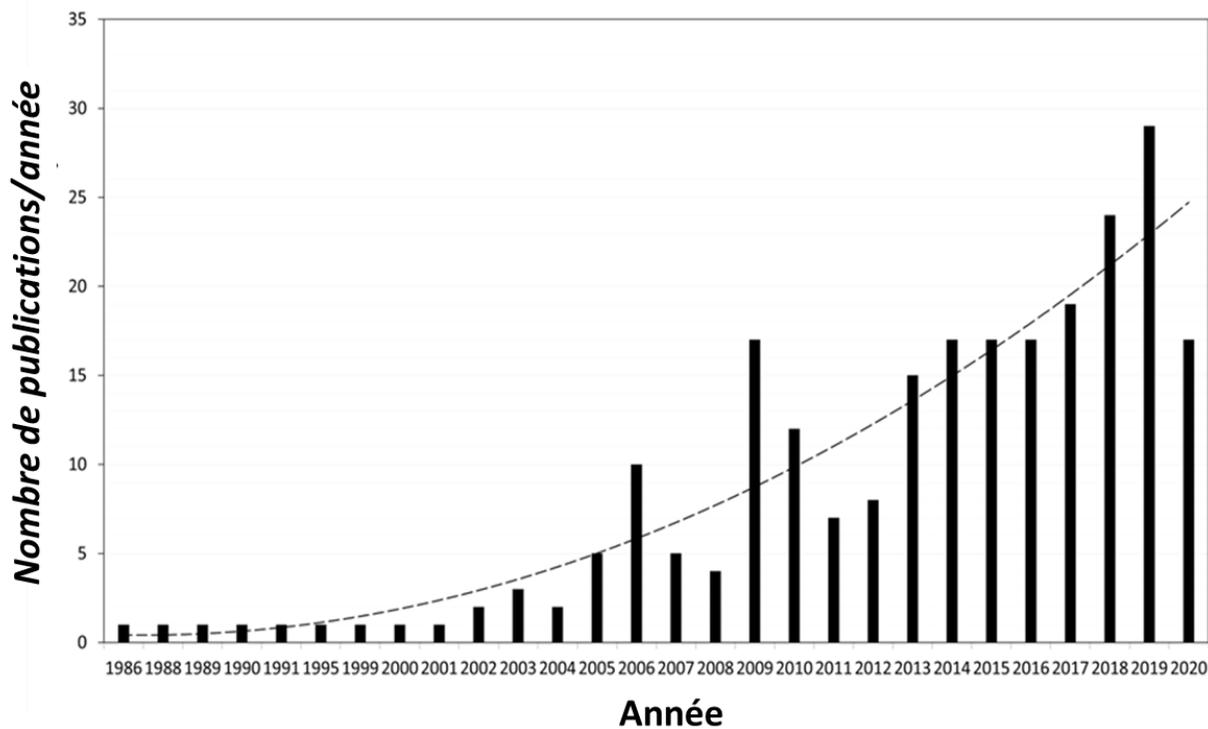
de Water-Gas-Shift (WGS) et convient donc aux gaz de synthèse à faible rapport  $H_2/CO$ , tels que ceux dérivés de la gazéification du charbon. Le cobalt est plus actif, plus stable et est généralement préféré au Fe pour la FTS à basse température (LTFT) [20] et au Ru en raison du prix prohibitif de ce dernier métal.

Le développement de la FTS, nécessite l'utilisation de catalyseurs avec des propriétés physico-chimiques favorables au contact avec le gaz réactifs [21]. Le support est l'un des paramètres essentiels qui entre dans la conception d'un catalyseur et son choix est une tâche très délicate qui doit être gérée avec beaucoup de recul. La nature du matériau qui constitue le support influence directement la réductibilité et l'activité, la sélectivité, ainsi que la stabilité (résistance à l'attrition, au frittage, à la réoxydation ou à l'empoisonnement) des catalyseurs [22], y compris les catalyseurs à base de Co [23]. De plus, la nature du support peut influencer le transfert de chaleur et de masse, ou la diffusion des réactifs et des produits de réaction [24]. L'interaction métal-support (MSI) et le transfert de charge [25], les propriétés texturales du support (surface et porosité) [26], les propriétés acido-basiques [27], la chimie de surface [28], la stabilité et la conductivité thermique [29], et la résistance du catalyseur à l'attrition [30] sont les principales caractéristiques qui influencent la performance des catalyseurs en FTS [31].

Des oxydes inorganiques, tels que  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  sont généralement utilisés pour la préparation de catalyseurs au cobalt. Cependant, le principal inconvénient de ces supports de type oxyde est l'interaction forte indésirable cobalt-support qui peut conduire à la formation d'oxydes métalliques mixtes (comme  $CoAl_2O_4$  lorsque  $Al_2O_3$  est utilisé comme support), qui sont inactifs en FTS. Pour les catalyseurs typiques calcinés à l'air, les oxydes de Co se sont avérés avoir de fortes interactions avec l'alumine, des interactions modérées avec  $TiO_2$ , et des interactions relativement faibles avec  $SiO_2$  [32]. Bien que l'interaction soit relativement faible pour les catalyseurs  $Co/SiO_2$ , le  $Co_2SiO_4$  à peine réductible peut également être formé. Ces interactions néfastes peuvent être contournées par des modifications de surface avec des oxydes inorganiques ( $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_2O_3$ ) ou des revêtements de carbone conduisant à des hybrides d'oxyde de carbone) [24,33]. Compte tenu de cette dernière approche, les matériaux carbonés ont généralement de faibles interactions avec le cobalt par rapport aux supports oxydes classiques, ce qui peut pallier ainsi aux inconvénients liés à la formation d'oxydes mixtes inactifs.

En catalyse, le matériau carboné le plus largement utilisé est le charbon actif (AC), suivi du noir de carbone (CB) et des matériaux graphitiques [34]. Les matériaux carbonés tels que les nanotubes (CNT) et les nanofibres (CNF) de carbone, le graphène et les carbones mésoporeux ont également récemment attiré l'attention en tant que supports de catalyseurs en raison de leurs propriétés uniques [35]. En plus d'une structure poreuse et d'une chimie de surface modifiables, la plupart de ces matériaux carbonés présentent plusieurs avantages comme supports de catalyseurs, tels que : i) une réduction aisée de la phase métallique ; ii) une bonne résistance aux milieux acides/basiques ; iii) une structure stable même au-dessus de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte ; iv) une récupération facile du métal des catalyseurs usés ; et vi) le faible coût des

supports carbonés par rapport aux autres supports conventionnels, tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  [36–38]. Les supports carbonés ont ainsi suscité un intérêt grandissant dans le monde de la recherche pour l'élaboration des catalyseurs au cobalt pour la FTS (*Figure 1*).



*Figure 1* : Travaux publiés entre 1986 et avril 2020 liés à l'utilisation de catalyseurs à base de cobalt supportés sur carbone pour la FTS. Cette recherche a été effectuée sur le WoS avec les mots clés « cobalt catalysts » et « Fischer-Tropsch synthesis ».

Les différents paramètres tels que le confinement des particules de Co, la taille des particules de Co, la phase cristallographique du Co, le spillover d'hydrogène (H-spillover) ainsi que la réductibilité des catalyseurs au cobalt supportés sur carbone (Co/C) ont été rapportés comme des facteurs majeurs qui déterminent l'activité et la sélectivité en FTS [39,40]. Ainsi, le choix d'un support carboné ayant des propriétés physico-chimiques appropriées est critique pour obtenir un catalyseur efficace, en particulier pour le contrôle de la taille des particules métalliques, de la phase cristallographique, du H-spillover et de la réductibilité du Co. Outre la nature du support, les paramètres physico-chimiques du catalyseur peuvent être modifiés en fonction de la nature du précurseur et du solvant d'imprégnation utilisé lors du dépôt du cobalt sur les supports carbonés

[39]. Mis à part l'effet du support, il a été constaté que l'activité et la sélectivité en FTS dépendent fortement de la phase cristallographique du catalyseur [41]. Des études récentes ont montré que la phase *hcp* est plus active que la phase *fcc* [42].

Les réacteurs multitubulaires à lit fixe et « *slurry* » sont actuellement utilisés à l'échelle industrielle. Le réacteur à lit fixe est largement utilisé pour la FTS, car il offre de nombreux avantages : i) une distribution inhomogène du catalyseur ; ii) la mise en œuvre est facile ; iii) la régénération, l'activation et le conditionnement *in-situ* du catalyseur ; iv) le changement d'échelle se fait par simple multiplication des tubes ; et v) la séparation absolue du produit de réaction du catalyseur est aisée [43]. Cependant, le réacteur à lit fixe est soumis à une surchauffe locale de la surface du catalyseur (due à l'exothermicité de la réaction), et à des pertes de charge engendrées au cours de la réaction, qui peuvent conduire à une désactivation rapide et à une production plus élevée de méthane [44]. Le développement de nouveaux catalyseurs à haute conductivité thermique pour un bon transfert de chaleur, combiné à une structuration du catalyseur pour favoriser le transfert de masse est l'un des principaux défis de la recherche sur le procédé FT. Cela peut être résolu en développant des catalyseurs monolithiques structurés sur la base des matériaux catalytiques ayant de propriétés thermiques contrôlées [45,46].

Cette thèse vise donc à développer des catalyseurs structurés multi-composants innovants pour la FTS. La thèse comporte trois volets distincts : i) accroître la dispersion de la phase active par le dépôt de germes de cobalt sur différents supports carbonés (Co/C) ; ii) optimiser l'activité ou la sélectivité de la phase active par la croissance contrôlée des nano-objets *Co-hcp* sur des mousses et sur des germes immobilisés à la surface des supports carbonés ; iii) enduire les mousses métalliques avec les catalyseurs *Co-hcp* et Co/C afin de s'affranchir du problème associé à l'exothermicité de la réaction. Ainsi, les catalyseurs développés seront testés en FTS dans un réacteur à lit fixe.

La thèse est co-financée par la Région Occitanie et l'UFTMiP (projet CATFISCH). Les laboratoires partenaires de cette thèse sont présentés sur la **Figure 2**.

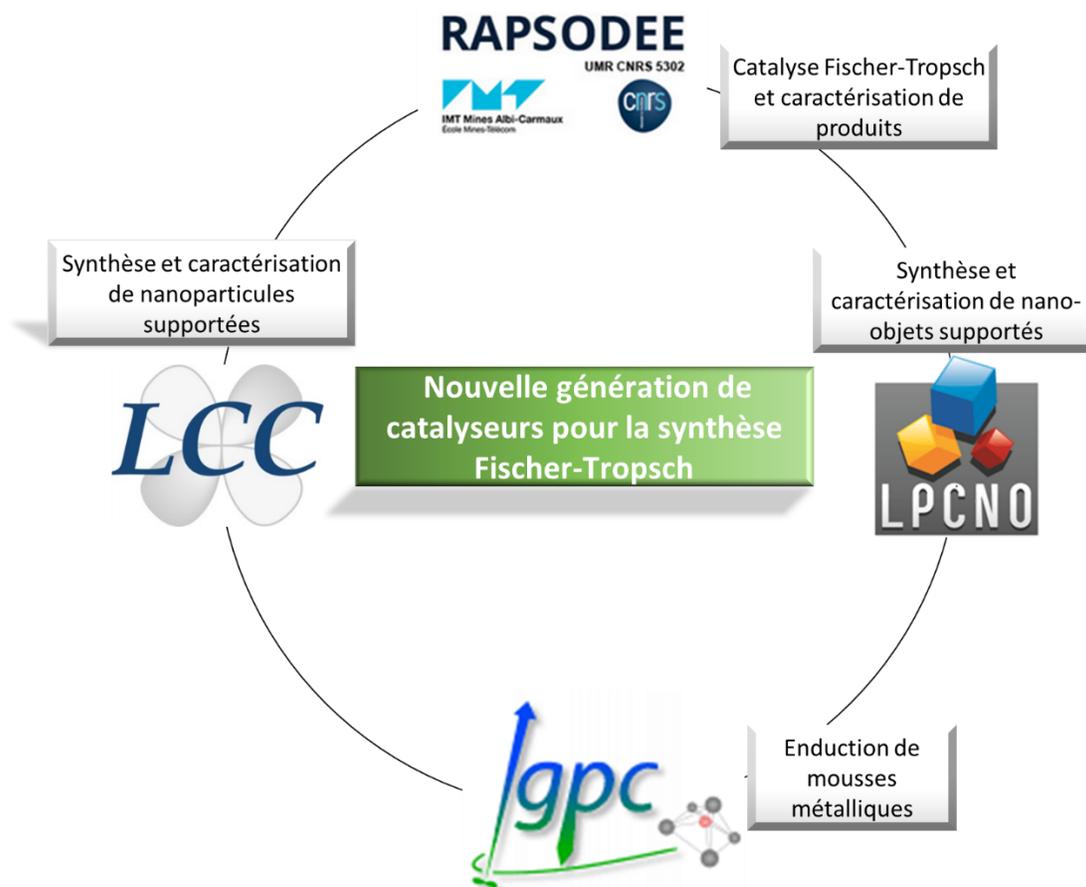


Figure 2 : Laboratoires partenaires de la thèse.

Le rapport de thèse est divisé en 6 chapitres comme suit :

Le premier chapitre présente une introduction sur les enjeux et sur les différents objectifs de la thèse. Il aborde l'intégration de la technologie BTL comme solution permettant d'augmenter le mix énergétique afin de réduire la dépendance vis-à-vis des énergies fossiles. Il contient également le canevas bibliographique de cette thèse. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux différents types de procédés FT existants, aux réactions chimiques pouvant se produire pendant la FTS, les produits susceptibles de se former, ainsi qu'aux paramètres influençant les performances du procédé. Ensuite, nous avons présenté les réacteurs structurés en particulier les mousses métalliques comme support de catalyseurs, l'une des solutions efficaces permettant l'intensification des réactions fortement exothermiques comme celle de la FTS. Enfin, nous avons exposé l'influence des différents paramètres structuraux tels que, la taille des particules de Co, la phase cristallographique, ainsi que la réductibilité sur les performances catalytiques des catalyseurs Co/C.

Le second chapitre montre les différentes stratégies d'élaboration et de caractérisation de catalyseurs adoptés dans ce travail. Le montage expérimental ainsi que la méthodologie d'analyse des résultats y sont également présentés.

Le troisième chapitre traite de l'influence du type de support carboné sur les performances de catalyseurs en FTS. L'interaction métal-support (MSI) qui dépend de la nature du support est d'une importance fondamentale en FTS, car elle influence les propriétés physico-chimiques du catalyseur. En effet, les supports carbonés peuvent être relativement facilement fonctionnalisés par des groupements oxygénés ou azotés de surface, qui contribuent à une nucléation intense de la phase active et donc à une bonne dispersion et stabilisation. Pour cela, le choix du support carboné conditionne l'efficacité des catalyseurs Co/C. Ce chapitre présente la préparation par l'imprégnation à sec (IWI) et la caractérisation de catalyseurs à base de cobalt supportés sur différents matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone (CNT), les nanofibres de carbone (CNF) et un matériau fibreux (FM). L'influence des paramètres physico-chimiques à savoir, la taille moyenne des particules de Co, la phase cristallographique  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  mais également le H-spillover (que nous avons mis en évidence pour la première fois) sur les performances catalytiques y est aussi présentée. Les supports offrant les meilleures performances aux catalyseurs ont été retenus pour la suite de l'étude. La comparaison des catalyseurs Co/C avec un catalyseur de référence supporté sur  $Al_2O_3-SiO_2$  (siralox commercial) est également présentée.

L'influence du précurseur de cobalt et du solvant d'imprégnation sur les propriétés des catalyseurs Co/CNT est présentée dans le chapitre 4. Comme les propriétés texturales du support se sont avérées influencer les performances du catalyseur, certains matériaux carbonés présentent des caractéristiques particulières absentes sur les supports en oxyde. Ceci est particulièrement le cas des nanotubes de carbone (CNT), pour lesquels les effets de confinement ont régulièrement été signalés. Le confinement du cobalt dans les cavités internes des CNT conduit à une réduction aisée du métal, un contrôle de la taille des particules et une stabilisation de la phase active. Ces effets conduisent à des catalyseurs plus actifs, plus sélectifs mais également plus stables que des catalyseurs n'ayant pas de confinement. Ainsi, le confinement du cobalt à l'intérieur des cavités internes des nanotubes peut être influencé dans certains cas par la nature du solvant d'imprégnation et du précurseur métallique. Dans ce chapitre, des catalyseurs à base de cobalt supporté sur CNT à partir de différents solvants d'imprégnation (EtOH/H<sub>2</sub>O) et précurseurs de cobalt ( $Co(CH_3COO)_2$  et  $Co(NO_3)_2$ ) ont été préparés par IWI. Les performances catalytiques en FTS seront ensuite reliées aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs (taille moyenne des particules de Co, H-spillover, taux de confinement, et rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ ). Le meilleur catalyseur Co/CNT issu du couple précurseur/solvant a été retenu pour la suite de l'étude.

Le cinquième chapitre présente l'influence de la phase cristallographique ainsi que des facettes exposées du Co. Ce chapitre traite de l'élaboration (synthèse et caractérisation) de nano-objets Co-*hcp* supportés sur

matériaux carbonés par voie colloïdale pour la FTS. La croissance de nano-objets *Co-hcp* est réalisée sur les catalyseurs Co/C présentant les meilleures performances catalytiques issus des chapitres 3 et 4. Cette croissance est effectuée sur des germes de cobalt déposés préalablement sur les supports carbonés. Cette méthode nous permet non seulement de contrôler la forme mais aussi la phase cristallographique des nano-objets de cobalt. Les résultats de caractérisation et les études catalytiques en FTS sont aussi présentés.

Le sixième chapitre évalue l'apport de mousses métalliques dans l'intensification de la FTS. Ce chapitre présente les différentes stratégies d'élaboration des catalyseurs structurés à base de mousses métalliques pour la FTS. Ainsi, deux approches différentes sont envisagées : i) croissance *in-situ* des nano-objets de *Co-hcp* sur mousses de NiCr ; et ii) dépôt par « *dip-coating* » de catalyseurs Co/C issus des chapitres 3 et 4 sur les mousses de NiCr de différentes densités de pores. En plus de l'apport des mousses sur les performances catalytiques en FTS, l'influence du diamètre de pores des mousses sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs est également présentée.

- [1] R. Hakawati, B. Smyth, H. Daly, G. McCullough, D. Rooney, *Energies* 12 (2019) 1–28.
- [2] J. Xu, W. Zhou, Z. Li, J. Wang, J. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 13013–13020.
- [3] (n.d.).
- [4] H. Gruber, P. Groß, R. Rauch, A. Reichhold, R. Zweiler, C. Aichernig, S. Müller, N. Ataimisch, H. Hofbauer, *Biomass Convers. Biorefinery* (2019).
- [5] R. Rauch, A. Kiennemann, A. Sauciu, in: *Role Catal. Sustain. Prod. Bio-Fuels Bio-Chemicals*, Elsevier Inc., 2013, pp. 397–443.
- [6] P. Havlík, U.A. Schneider, E. Schmid, H. Böttcher, S. Fritz, R. Skalský, K. Aoki, S. De Cara, G. Kindermann, F. Kraxner, S. Leduc, I. McCallum, A. Mosnier, T. Sauer, M. Obersteiner, *Energy Policy* 39 (2011) 5690–5702.
- [7] A.P.C. Faaij, *Energy Policy* 34 (2006) 322–342.
- [8] A. Ajanovic, R. Haas, *Energy* 35 (2010) 3340–3348.
- [9] M. Rafati, L. Wang, D.C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi, *Energy Convers. Manag.* 133 (2017) 153–166.
- [10] A.Y. Krylova, *Solid Fuel Chem.* 48 (2014) 22–35.
- [11] S.S. Ail, S. Dasappa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 267–286.
- [12] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 746–754.
- [13] R. Guettel, T. Turek, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 955–964.
- [14] A. Delparish, A.K. Avci, *Fuel Process. Technol.* 151 (2016) 72–100.
- [15] J. Xu, Y. Yang, Y.W. Li, *Fuel* 152 (2015) 122–130.
- [16] J.X. Liu, P. Wang, W. Xu, E.J.M.M. Hensen, *Engineering* 3 (2017) 467–476.
- [17] B.C. Enger, A. Holmen, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 54 (2012) 437–488.
- [18] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2758.
- [19] J. Zhang, J. Chen, Y. Li, Y. Sun, *J. Nat. Gas Chem.* 11 (2002) 99–108.
- [20] B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8938–8945.
- [21] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Am. Chem. Soc.* 107 (2007) 1692–1744.

- [22] Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCatChem* 2 (2010) 1030–1058.
- [23] N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* 154 (2010) 162–182.
- [24] R. Munirathinam, D. Pham Minh, A. Nzihou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 16137–16161.
- [25] C. Hernández Mejía, T.W. van Deelen, K.P. de Jong, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–8.
- [26] D. Vanhove, Z. Zhuyong, L. Makambo, M. Blanchard, *Appl. Catal.* 9 (1984) 327–342.
- [27] G. Prieto, M.I.S. De Mello, P. Concepcion, R. Murciano, S.B.C. Pergher, A. Martinez, *ACS Catal.* 5 (2015) 3323–3335.
- [28] T. Fu, R. Liu, J. Lv, Z. Li, *Fuel Process. Technol.* 122 (2014) 49–57.
- [29] M. Zhong, Y. Guo, J. Wang, Z. Ma, M. Xia, C. Chen, L. Jia, B. Hou, D. Li, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 3482–3492.
- [30] D. Wei, J.G. Goodwin, R. Oukaci, A.H. Singleton, *Appl. Catal. A Gen.* 210 (2001) 137–150.
- [31] M. Rahmati, M. Safdari, T.H. Fletcher, M.D. Argyle, C.H. Bartholomew, *Chem. Rev.* (2019).
- [32] G. Jacobs, T.K. Das, Y. Zhang, J. Li, G. Racoillet, B.H. Davis, *Appl. Catal. A Gen.* 233 (2002) 263–281.
- [33] C. Liu, Y. He, L. Wei, Y. Zhao, Y. Zhang, F. Zhao, S. Lyu, S. Chen, J. Hong, J. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 1095–1104.
- [34] P. Serp, in: J. Reedijk, K. Poeppelemeier (Eds.), Elsevier, Oxford, 2013, pp. 323–369.
- [35] P. Serp, B. Machado, *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [36] I.C. Gerber, P. Serp, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [37] J.H. Bitter, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7312–7321.
- [38] P. Serp, in: *Nanostructured Carbon Mater. Catal.*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 1–45.
- [39] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D.P. Minh, *Appl. Catal. A Gen.* (2020) 117906.
- [40] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, *ChemCatChem* 12 (2020) 1–13.
- [41] J.-X. Liu, W.-X. Li, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 6 (2016) 571–583.
- [42] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [43] R. Overtoom, N. Fabricius, W. Leenhouts, in: *Proc. 1st Annu. Gas Process. Symp.*, Elsevier, 2009, pp. 378–386.
- [44] C.N. Satterfield, G.A. Huff, *Chem. Eng. Sci.* 35 (1980) 195–202.
- [45] E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 512–528.
- [46] S. Razza, T. Heidig, E. Bianchi, G. Groppi, W. Schwieger, E. Tronconi, H. Freund, *Catal. Today* 273 (2016) 187–195.

# **Chapitre 1 :**

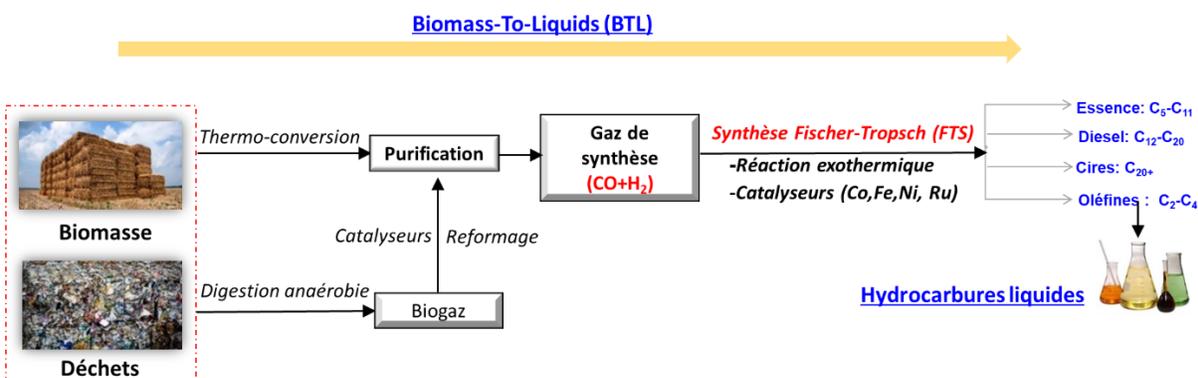
## **Revue bibliographique**

Chapitre 1 : Revue bibliographique .....	10
1.1 Contexte .....	13
1.2 Synthèse Fischer-Tropsch .....	14
1.2.1 Historique .....	14
1.2.2 Réactions mises en jeu au cours du procédé .....	15
1.2.2.1 Approche thermodynamique.....	15
1.2.2.2 Approche cinétique : mécanismes réactionnels en FTS.....	18
1.2.2.3 Distribution des produits en FTS : modèle d'Anderson-Schulz-Flory .....	23
1.2.3 Type de réacteurs et procédés associés .....	25
1.2.4 Modèles de réacteurs alternatifs : intensification de la FTS .....	29
1.2.4.1 Mousses métalliques .....	31
1.2.4.1.1 Caractéristiques générales .....	31
1.2.4.2 Propriétés thermo-hydrauliques des mousses métalliques.....	33
1.2.4.3 Etat de l'art de l'apport des mousses métalliques en FTS .....	36
1.2.4.3.1 Dépôt par « <i>dip-coating</i> » .....	38
1.2.4.3.2 Mousse garnie de pastilles de catalyseur.....	41
1.2.4.3.3 Croissance <i>in-situ</i> de la phase active sur les mousses métalliques.....	43
1.2.5 Phase active .....	45
1.3 Caractéristiques des catalyseurs Co/C en FTS .....	47
1.3.1 Impact des conditions de réaction .....	47
1.3.2 Effets de la taille des particules de Co .....	51
1.3.3 Effets du confinement des particules de Co .....	56
1.3.4 Spillover d'hydrogène en synthèse Fischer-Tropsch .....	60
1.3.5 Désactivation des catalyseurs.....	62
1.4 Portée et objectifs de la thèse .....	67
Bibliographie .....	69

Ce chapitre a été repris de l'article publié donc la référence est la suivante : **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, "Cobalt catalysts on carbon based materials for Fischer-Tropsch synthesis : a review", Appl. Catal. A, 609 (2021) 117906, DOI : 10.1016/j.apcata.2020.117906.

## 1.1 Contexte

La synthèse Fischer-Tropsch (FTS) s'intègre dans la technologie BTL (Biomass-To-Liquid) qui est un processus global de transformation de la biomasse ou de biodéchets en hydrocarbures liquides [1]. Ces matières premières biosourcées peuvent être transformées en syngas par deux voies principales : soit *via* la gazéification accompagnée par la purification du syngas produit, soit *via* la digestion anaérobie suivie par une purification du biogaz produit, puis par le reformage catalytique en syngas. Ensuite, le syngas propre est converti en hydrocarbures liquides tels que, l'essence, le diesel, les cires et les oléfines *via* la synthèse FT [2]. Les hydrocarbures produits sont exempts de toutes impuretés. La **Figure 1-1** illustre le principe de la technologie BTL.



**Figure 1-1** : illustration de la technologie BTL [3].

L'intérêt majeur de cette technologie vient du fait que les produits formés peuvent être utilisés pour la synthèse d'une large gamme de plateformes moléculaires grâce à des procédés tels que l'hydrocraquage des cires, l'hydrotraitement des distillats, le reformage catalytique, l'hydrotraitement du naphta, l'alkylation et l'isomérisation [1,4]. En comparaison aux biocarburants de 2<sup>ème</sup> génération dérivant des céréales alimentaires (bioéthanol, biodiesel), la technologie BTL présente un certain nombre d'avantages :

- i. Elle est compatible avec les cultures non alimentaires telles que la biomasse et les biodéchets ;
- ii. Les caractéristiques des carburants résultants sont similaires aux carburants issus du pétrole conventionnel avec une teneur en soufre proche de zéro ;
- iii. Les carburants dérivés sont compatibles avec les infrastructures de transport [3].

## 1.2 Synthèse Fischer-Tropsch

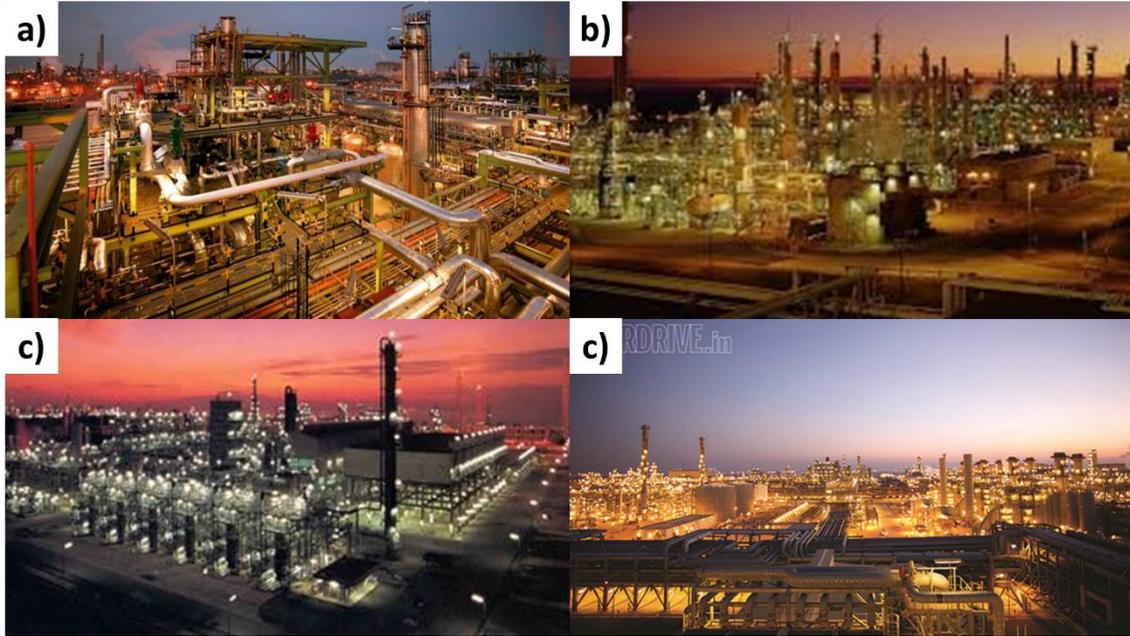
### 1.2.1 Historique

En 1902, Sabatier et Senderens ont observé que le méthane et l'eau étaient formés à partir du mélange de H<sub>2</sub> et de CO sur des catalyseurs à base de nickel et de cobalt [5,6]. La conversion du gaz de synthèse en carburant liquide a été rapportée pour la première fois dans les années 1920 par Franz Fischer et Hans Tropsch travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut [7]. Cet institut était dédié spécialement à la transformation des dérivés du charbon en carburant de synthèse à partir de catalyseurs à base de fer dans une plage de pression de 1 à 10 bar et de température de 180 à 200 °C [8]. Les produits de réaction étaient principalement des composés oxygénés, des  $\alpha$ -oléfinés et des paraffines linéaires. Le premier réacteur FT (Fischer-Tropsch) industriel était un réacteur à lit fixe développé en 1935 par Ruhrchemie [7]. Le catalyseur utilisé dans ce procédé était à base de cobalt et les produits majoritaires étaient les distillats moyens (C10-C20) et les cires.

C'était la technologie la plus importante utilisée en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale, pauvre en pétrole mais riche en charbon, pour la production de carburants de synthèse [7,9]. Après la seconde guerre mondiale, la FTS a été abandonnée à cause de la restructuration du marché pétrolier et de la forte baisse des prix [9]. Toutefois, ce procédé a rapidement gagné une importance industrielle en Afrique du Sud au cours des années 1950, suite à l'isolement du pays consécutif à sa politique d'apartheid [9]. Grâce à des ressources abondantes en charbon, Sasol avait opté pour le procédé CTL (*Coal-To-Liquid*), lequel était subdivisé en deux procédés différents [9] :

- Procédé Arge pour la production d'hydrocarbures à haut point d'ébullition ;
- Procédé Synthol pour la production d'hydrocarbures à point d'ébullition plus bas.

La raréfaction des ressources pétrolières et les crises mondiales ont redonnées une place majeure à la FTS, comme solution permettant d'ajuster le mix énergétique. Les progrès industriels furent le développement et l'implantation des procédés SAS (Sasol advanced Synthol) chez Sasol et MossGas ainsi que le SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) en Malaisie par Shell en 1993 [10]. La **Figure 1-2** présente les usines GTL (Gas-to-Liquid) [11]. Les deux usines du Qatar sont considérées comme la nouvelle génération d'usine GTL et ont été ouvertes respectivement en 2007 et 2011.



**Figure 1-2** : a) Oryx GTL à Ras Laffan, au Qatar [12]. Conçu pour un brut de 34 000 bbl/jour (Co-LTFT) ; b) Moss Gas GTL à Mossel Bay, So. Afrique. 24 000 bbl/jour (Fe-HTFT) [13] ; c) Shell SMDS en Malaisie (14 700 bbl/jour) [14] ; et d) Shell Pearl GTL au Qatar (140 000 bbl/jour, Co-LTFT) [15].

De nos jours, de nombreux groupes travaillent sur l'amélioration des catalyseurs afin d'accroître la productivité industrielle en hydrocarbures liquides [16]. Ainsi, les métaux utilisés actuellement comme catalyseurs pour la FTS, sont le cobalt, le fer, le nickel et le ruthénium, ce dernier étant le catalyseur le plus actif [17].

## 1.2.2 Réactions mises en jeu au cours du procédé

### 1.2.2.1 Approche thermodynamique

Une analyse thermodynamique est en première approche nécessaire pour mieux appréhender la distribution des produits formés au cours de la FTS [18]. La FTS est une réaction complexe impliquant des réactions de polymérisation de surface, dans lesquelles des unités de monomères sont produites *in-situ* à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone à la surface du catalyseur [19]. Cela conduit à une variété d'hydrocarbures (**Tableau 1-1**) pour une gamme d'applications. Divers hydrocarbures sont formés par addition successive d'unités C1 aux chaînes d'hydrocarbures à la surface du catalyseur (**Éq.1-1**) [16,19]. A partir du monomère  $-CH_2-$ , des alcanes (**Éq.1-2**), alcènes (**Éq.1-1**) et des hydrocarbures oxygénés sont formés (**Éq.1-3**) et (**Éq.1-4**) [16]. La formations de méthane et de coke sont définies par les équations

(*Éq.1-5*), (*Éq.1-6*), et (*Éq.1-7*), respectivement. D'autres produits de réaction tels que le dioxyde de carbone (*Éq.1-8*) et l'eau (*Éq.1-1*) et (*Éq.1-5*) sont également obtenus.

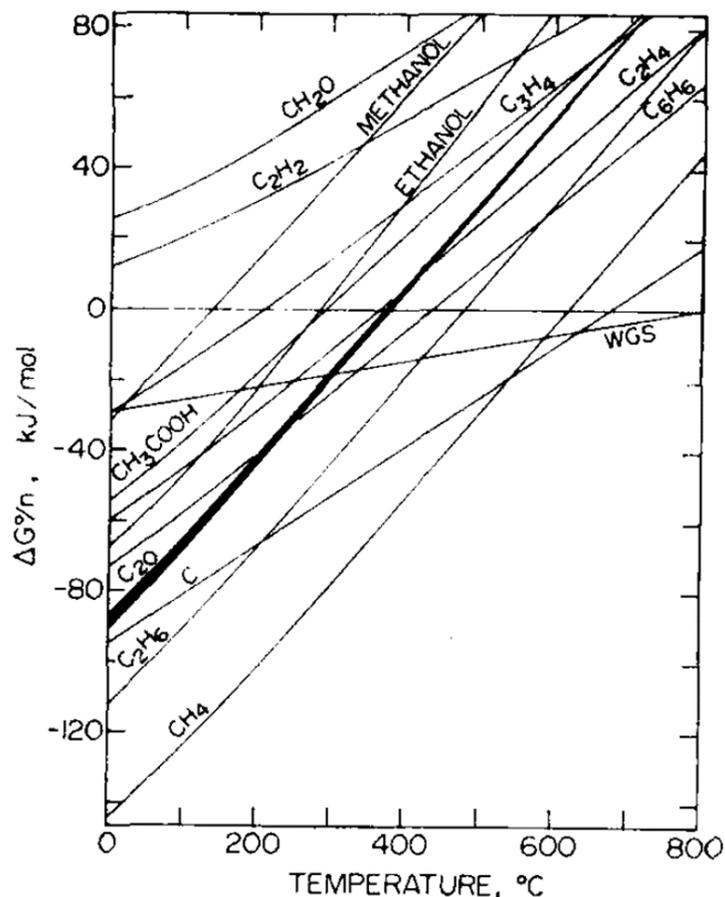
**Tableau 1-1** : Réactions principales et parasites se produisant au cours de la FTS, et enthalpies standards associées, tiré de [16].

Réaction	Equation	
Alcène	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O} (\Delta H_{227}^0 = -165 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-1</i> )
Alcanes	$n\text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H}_2\text{O} (\Delta H_{227}^0 = -172 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-2</i> )
Alcools	$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O} (\Delta H_{227}^0 = -370 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-3</i> )
Aldéhydes	$(n+1) \text{CO} + (2n+1) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} (\Delta H_{227}^0 = -213 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-4</i> )
Méthane	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\Delta H_{227}^0 = -215 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-5</i> )
	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 (\Delta H_{227}^0 = -254 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-6</i> )
Coke	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2 (\Delta H_{227}^0 = -134 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-7</i> )
Water-Gas Shift	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 (\Delta H_{227}^0 = -40 \text{ kJ mol}^{-1})$	( <i>Éq.1-8</i> )

Les étapes réactionnelles primaires sont la formation des alcènes, des alcanes, du méthane et la réaction de Boudouard (*Éq.1-7*), les autres sont considérées comme secondaires [16]. L'étape réactionnelle principale (*Éq.1-1*) présentant une enthalpie de réaction de  $-165 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indique une forte exothermicité de la réaction. Par conséquent, un transfert de chaleur efficace des particules de catalyseurs vers le milieu réactionnel est d'une grande importance afin d'éviter le frittage de la phase active [20]. Cette réaction est prise en compte pour des catalyseurs à base de fer et négligée dans le cas des catalyseurs à base de cobalt et ruthénium, car ils sont plus résistants à la l'oxydation par d'eau, nécessaire pour cette réaction (*Éq.1-8*) [21].

Suivant les conditions réactionnelles, d'autres produits sont susceptibles d'être formés, notamment les alcools et les aldéhydes. Leur formation est décrite respectivement par les équations (Éq.1-3) et (Éq.1-4) [20]. La baisse de la sélectivité en C5+ (S<sub>C5+</sub>), qui sont les produits recherchés, au cours de la FTS peut être induite par des réactions exothermiques indésirables comme la formation de méthane (Éq.1-5) et (Éq.1-6) et la décomposition du CO (réaction de Boudouard) (Éq.1-7) [20,22]. Ces réactions dépendent fortement du comportement du catalyseur ou des conditions opératoires (en particulier du rapport H<sub>2</sub>/CO) [20,22].

Il convient de noter que, dans la plage de températures habituellement utilisées pour la FTS (180-400 °C), la formation de méthane est toujours favorable d'un point de vue thermodynamique [7,23,24]. La **Figure 1-3** présente l'ordre de la formation des différentes espèces en fonction de la température, et les produits de réaction suivent l'ordre : méthane > paraffines > oléfines > composés oxygénés.



**Figure 1-3** : Représentation de l'enthalpie libre standard de formation des produits FTS en fonction de la température [23].

Il est clair que, la formation de méthane est thermodynamiquement favorisée par rapport à la formation d'hydrocarbures à longues chaînes dans la gamme 180-400 °C [22]. Afin de développer un procédé FT avec une productivité élevée, il est important de réduire la formation des produits légers tels que le méthane et les paraffines légères. Ceci interviendra lors de l'élaboration du catalyseur, car il a été montré que les performances catalytiques en FTS dépendent majoritairement de la formulation du catalyseur [22]. De plus, les catalyseurs utilisés subissent des changements chimiques (et parfois physiques) au cours de la FTS [22], ce qui peut entraîner une baisse de la sélectivité en C<sub>5+</sub> (S<sub>C<sub>5+</sub></sub>). Ceci constitue l'une des motivations de cette étude, qui consistera à développer un système catalytique multi-composant innovant et performant à base de mousses métalliques monolithiques capable de réduire la formation de méthane et donc d'améliorer la productivité de la réaction. En effet, la formation de méthane est dans la plupart des cas induite par l'existence d'un gradient de températures au centre du lit catalytique, ainsi le système devient plus hydrogénant et entraîne une diminution remarquable du rapport de la S<sub>C<sub>5+</sub></sub>. L'apport des mousses métalliques dans l'élaboration des catalyseurs permettrait de mieux contrôler l'exothermicité de la réaction, car ces matériaux sont connues pour être de bons conducteurs de chaleur [25–27].

### 1.2.2.2 Approche cinétique : mécanismes réactionnels en FTS

Pour une bonne prédiction des produits de réaction obtenues au cours de la FTS l'approche thermodynamique seule n'est pas suffisante. Il a été rapporté par Steynberg et *al.* [7] que la formation des produits de la réaction semblait être contrôlée à la fois par des facteurs cinétiques et thermodynamiques. Malgré les avancées de la recherche ces dernières décennies sur le mécanisme de la FTS, ce sujet reste controversé. En FTS, le monoxyde de carbone est réduit par l'hydrogène en présence d'un catalyseur [28] et à l'heure actuelle, certains auteurs considèrent le mécanisme d'insertion du groupe carbène à la surface du catalyseur comme espèce dominante (**Figure 1-4**) [28,29]. Cela conduit à la formation de liaisons carbone-carbone et favorise la formation d'hydrocarbures à longue chaîne (cires) [30]. Cependant, le mécanisme de formation des espèces oxygénées n'est pas assez détaillé par le mécanisme d'insertion de -CH<sub>2</sub>- formé par adsorption dissociative du CO suivi de l'hydrogénation [30]. La formation des espèces oxygénées est plus explicite par le mécanisme d'insertion du monoxyde de carbone (CO) (**Figure 1-6**) [31]. Afin d'expliquer à la fois la formation des hydrocarbures et des espèces oxygénées, Dry [32], et Hindermann et *al.* [6] ont proposé un mécanisme impliquant à la fois le -CH<sub>2</sub>- et le CO comme espèces actives de surface.

Divers mécanismes ont été proposés au fil des années pour expliquer la formation des divers produits. Plusieurs articles publiés dans la littérature ont montré que la FTS est une réaction de polymérisation donc les étapes réactionnelles sont présentées ci-dessous [29,33–35] :

- a. L'adsorption dissociative (ou non) du CO et de H<sub>2</sub> à la surface du catalyseur
- b. L'initiation de chaînes
- c. La propagation
- d. La terminaison de chaînes
- e. La désorption des produits formés
- f. La ré-adsorption des produits formés pour des réactions parallèles.

L'étape (a) est fortement conditionnée par la taille des particules du catalyseur métallique [36]. En effet, en fonction de la taille des particules, l'adsorption du CO peut se faire en position basse, pontée ou couchée [6]. La configuration couchée favorise la rupture de la liaison entre l'oxygène et le carbone pour former avec l'hydrogène le carbène (-CH<sub>2</sub>-) de surface et de l'eau [6].

Dans de nombreux cas, les étapes réactionnelles (b) à (d) sont très bien décrites au moyen de la distribution d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) basée sur la propagation de chaînes par insertion ou par addition d'intermédiaires, et de la probabilité de croissance  $\alpha$ , déterminant la distribution de longueur de chaînes d'hydrocarbures [31,34,37].

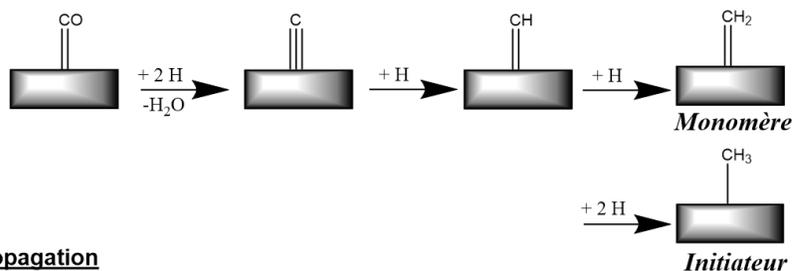
Jusqu'à aujourd'hui, il n'existe pas de mécanisme de réaction unique permettant d'expliquer la formation de tous les produits FT (alcane, alcène, composés oxygénés) [31,37].

Par la suite nous décrirons brièvement les trois mécanismes les plus acceptés mettant en évidence la formation de produits FT.

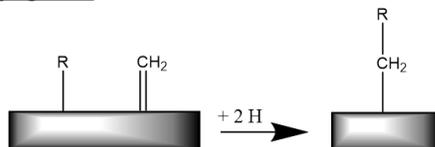
#### **a. Mécanisme alkyl**

Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Franz Fischer and Hans Tropsch en 1926 [38], reposant sur la polymérisation du carbène adsorbé à la surface du catalyseur avec des carbures de fer comme intermédiaires [31]. L'initiation de chaînes débute par l'adsorption dissociative du CO et H<sub>2</sub> à la surface du catalyseur, suivi de la formation des carbènes de surface -CH<sub>2</sub>- (*Figure 1-4*) [31,39].

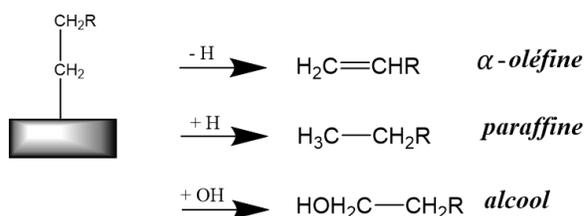
**Initiation**



**Propagation**



**Terminaison/désorption**



**Figure 1-4 : Mécanisme alkyl [31,39].**

Ensuite, l'insertion progressive des groupements carbène permet la croissance de chaîne. La formation des produits de réaction peut se faire de trois façons [31,39] :

- i. Par élimination d'un atome d'hydrogène en position  $\beta$  conduisant à la formation d'une  $\alpha$ -oléfine,
- ii. Par l'addition d'un atome d'hydrogène donnant une n-paraffine,
- iii. Par hydroxylation de l'hydrocarbure adsorbé menant à la formation d'un n-alcool.

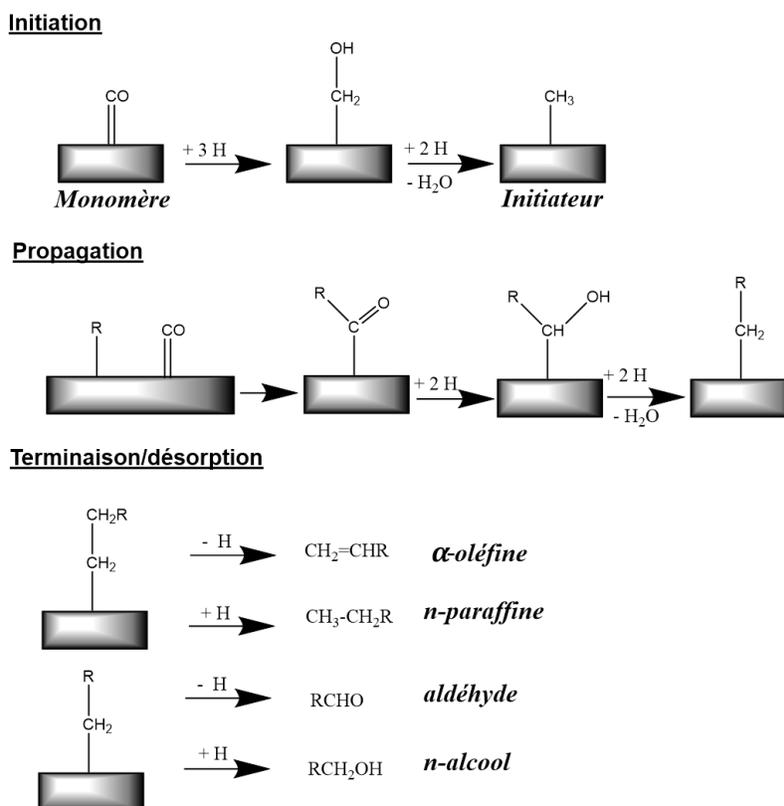
La croissance de chaîne est aussi induite par la réincorporation des oléfines désorbées dans la chaînes en croissance après élimination d'hydrogène  $\beta$ , en raison de la réversibilité de cette dernière réaction [31]. Cependant, des hydrocarbures ramifiés sont également formés dans de très faibles proportions en FTS [31]. Par conséquent, des chemins réactionnels supplémentaires décrivant la formation d'hydrocarbures ramifiés doivent être pris en compte [31].

**b. Mécanisme par insertion de CO**

Le mécanisme par insertion de CO a été proposé en 1958 [31,40] et modifié successivement par Pichler et Schulz [41], et par Henrici-Olivé et Olivé [42]. Les étapes mécanistiques sont décrites par la **Figure 1-5**. Le

mécanisme est étroitement lié à l'insertion du CO connue de la chimie de coordination et de la catalyse homogène [31,40]. Dans ce mécanisme, le CO chimisorbé est considéré comme le monomère, et l'initiateur de chaîne est le méthyle de surface [31] (**Figure 1-5**). Dans un premier temps, une molécule de CO est insérée dans la liaison M-H pour conduire à la formation d'un aldéhyde de surface [40]. Ensuite, l'hydrogénation de l'aldéhyde de surface favorise la génération de l'espèce alkyle nécessaire pour la propagation de la chaîne d'hydrocarbure [40].

Les réactions de terminaisons conduisent successivement à la formation des n-paraffines et des  $\alpha$ -oléfines [31]. Le mécanisme de formation des n-paraffines et des  $\alpha$ -oléfines est ici identique à celui du mécanisme alkyl. De plus, d'autres voies de terminaison impliquant des espèces oxygénées de surface conduisent à la formation d'aldéhydes et d'alcools [31]. Il est à noter que ce mécanisme est considéré comme celui qui permet d'expliquer la formation des composés oxygénés [31].



**Figure 1-5 :** Mécanisme d'insertion de CO [31,39].

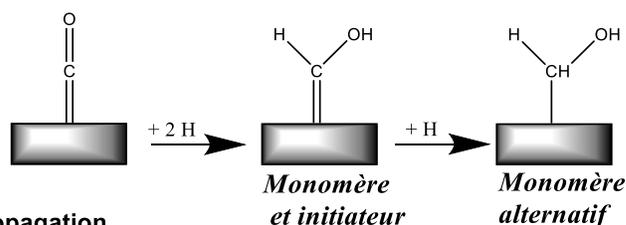
### c. Mécanisme émol de surface

Dans ce mécanisme, un schéma de réaction impliquant les espèces oxygénées de surface a été proposé (**Figure 1-6**) [31]. Selon ce mécanisme, le CO est chimisorbé de façon non dissociative à la surface du

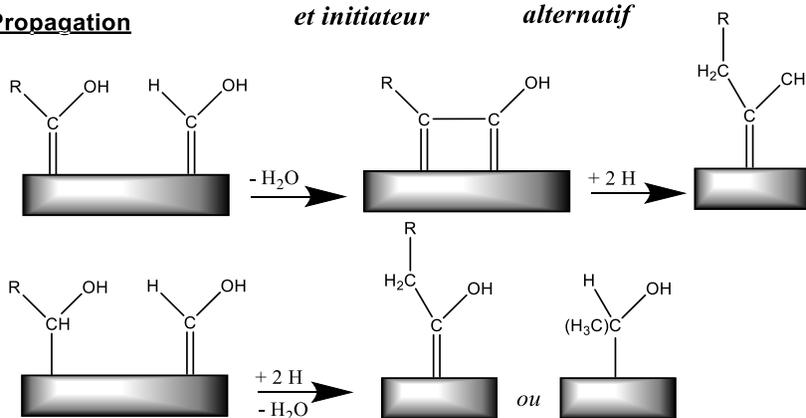
catalyseur et son hydrogénation successive mène à la formation des espèces -CHOH [31,40]. Cette étape de réaction est déterminante pour la vitesse de croissance de chaîne. La propagation de chaîne est induite par une réaction de condensation des espèces énol de surface en alkylhydroxycarbènes avec libération des molécules d'eau [39]. La terminaison de chaîne conduit à la formation d'aldéhydes, alcools et  $\alpha$ -oléfines. Par ailleurs, les paraffines sont formées par la ré-hydrogénation des  $\alpha$ -oléfines [31].

Le mécanisme le plus plausible et proposé par de nombreux chercheurs reste néanmoins celui de l'insertion du CO [31,40].

**Initiation**



**Propagation**



**Terminaison/désorption**

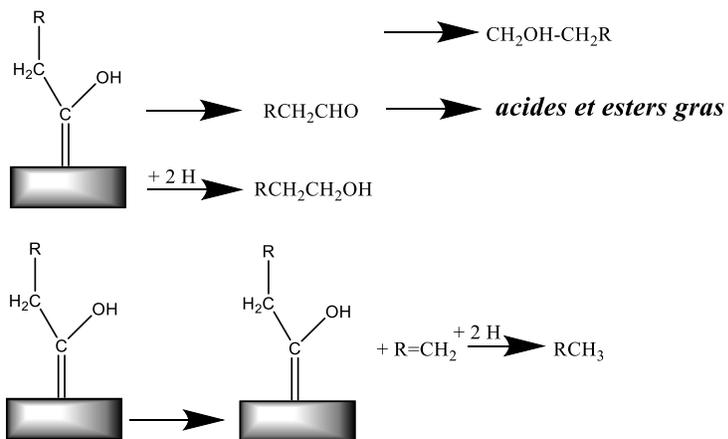


Figure I-6 : Mécanisme énol [31,39].

### 1.2.2.3 Distribution des produits en FTS : modèle d'Anderson-Schulz-Flory

Nous l'avons vu, une grande variété de produits de différentes longueurs de chaînes et de fonctionnalités est formée au cours de la FTS. En première approximation, la quantité molaire des produits diminue de façon exponentielle avec le nombre de carbone des produits [31].

La distribution réelle des produits dépend de nombreuses variables du procédé telles que : la température, les pressions partielles des réactifs, la formulation et les propriétés physico-chimiques du catalyseur ainsi que le type de réacteur utilisé [19].

En 1956, Friedel et Anderson [43,44] sur la base des travaux de Schulz [45] et Flory [46] ont considéré la FTS comme une réaction de polymérisation du groupement méthylénique de surface formé par adsorption dissociative du CO. La distribution des produits hydrocarbonés issus de la réaction FT est décrite par le modèle mathématique élaboré par les chercheurs Anderson-Schulz-Flory (ASF) [47]. Ce modèle est basé sur les principes suivants [31,34,40] :

- La polymérisation se produit par des insertions successives de monomères  $-CH_2-$  (mécanisme alkyl) dans la chaîne en croissance,
- La probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha$ ) est indépendante de la longueur de la chaîne.

Suivant cette approche, la distribution de la fraction massique  $W_n$  de produits peut être décrite en fonction du nombre d'atomes de carbone  $n$  dans la chaîne et de la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  [31,39,40] (**Éq 1-9**).

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 \quad (\text{Éq 1-9})$$

$\alpha$  est indépendant de  $n$  et  $W_n$ , qui sont la longueur de chaîne et la fraction molaire d'hydrocarbure, respectivement [31,40], et  $\alpha$  est défini comme suivante (**Éq 1-10**) :

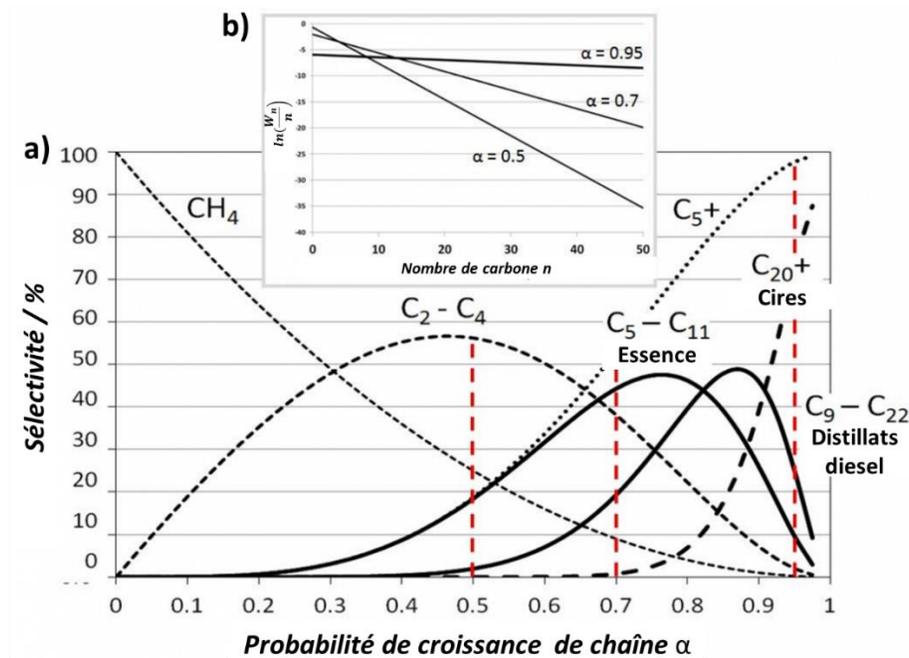
$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (\text{Éq 1-10})$$

$R_p$  et  $R_t$  sont les vitesses de propagation et de terminaison, respectivement. La probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  est comprise entre 0 et 1.

En appliquant le logarithme à l'équation (Éq 1-9), des lignes droites sont observées et les valeurs de  $\alpha$  peuvent être déterminées à partir des pentes des droites sur la base de l'équation (Éq 1-11) [39]. En outre,  $\alpha$  est utilisé pour décrire le spectre total des produits en termes de fraction pondérale en nombre de carbone [19].

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

En effet, la distribution des produits issus de la FTS peut être représentée de deux manières suivant le model ASF : soit par l'équation (Figure 1-7a) ou par l'équation logarithmique (Éq 1-11)(Figure 1-7b) [48].



**Figure 1-7 :** a) La sélectivité des produits (% en poids) en fonction de la probabilité de croissance de chaîne en supposant la cinétique ASF idéale ;et b) représentation ASF selon la forme logarithmique pour calculer le facteur de croissance  $\alpha$  [48].

Comme on peut le voir sur la **Figure 1-7**, la distribution des produits est associée à une valeur donnée d' $\alpha$ . Toutefois, la représentation ASF idéale n'a jamais été obtenue dans la réalité en raison de l'écart entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques [31].

Pour des applications industrielles et plus particulièrement celles utilisant la technologie GTL, on cherche à produire des hydrocarbures à longues chaînes comme les cires lourdes. Par la suite, ces produits peuvent être hydrocraqués pour former de l'essence ou du diesel dont les propriétés sont meilleures comparées à celles obtenus par la synthèse directe [6]. C'est la principale raison pour laquelle une valeur de  $\alpha > 0,9$  est généralement souhaitée [6,31]. Le **Tableau 1-2** ci-dessous présente l'effet des conditions opératoires, sur la distribution des produits.

**Tableau 1-2** : Effet des conditions opératoires sur la distribution des produits FTS, tiré de [34].

Produits	Température	Pression	H <sub>2</sub> /CO	Vitesse spatiale	Temps de séjour
CH <sub>4</sub>	+	-	+	-	+
$\alpha$	-	+	-	~	~
Oléfines	~	~	-	+	-
Oxygénés	-	+	-	+	-
Carbone	+	~	-	~	~
Ramifiés	+	-	~	~	~

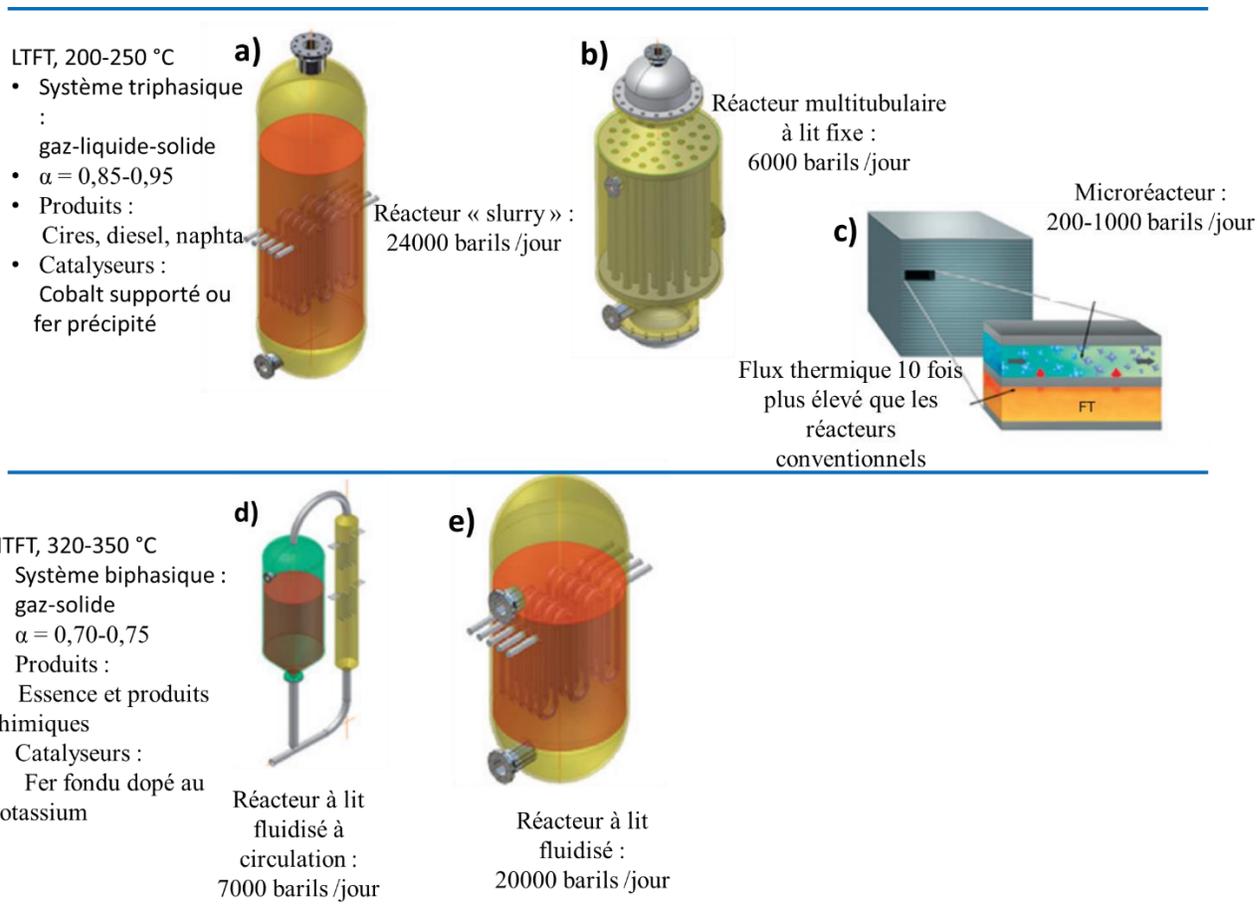
+ augmente avec la variable ; - diminue quand la variable augmente ; ~ relation peut être

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

### 1.2.3 Type de réacteurs et procédés associés

Le choix du réacteur et du type de technologie pour la FTS dépend du produit désiré et du catalyseur utilisé. Le choix du réacteur pour la synthèse FT doit prendre en compte la cinétique de la réaction, le transfert de masse et de chaleur entre les phases et l'hydrodynamique des écoulements [49]. Le développement des réacteurs FT est un processus continu qui a débuté avant la seconde guerre mondiale [49]. Aujourd'hui, il existe cinq grandes catégories de réacteurs associés aux procédés LTFT et HTFT : a) le réacteur « slurry » ; b) le réacteur multitubulaire à lit fixe ; c) le microréacteur ; d) le réacteur à lit fluidisé à circulation ; e) et le

réacteur à lit fluidisé (**Figure 1-8**). Parmi ces cinq catégories de réacteurs, quatre sont appliquées à l'échelle industrielle et les microréacteurs sont encore en phase de développement [50].



**Figure 1-8 :** Vue d'ensemble des différentes technologies de réacteurs Fischer-Tropsch [51].

La réaction FT est fortement exothermique et la chaleur moyenne dégagée par unité de  $-CH_2-$  formée est d'environ  $165 \text{ kJ mol}^{-1}$  [10,49]. L'exothermicité de cette réaction génère dans le cas des réacteurs à lit fixe un gradient de température au sein du lit catalytique et induit ainsi une modification des propriétés physico-chimiques du catalyseur (frittage de la phase active et dépôt de coke) qui peut causer sa désactivation [10,49]. Par conséquent, les produits indésirables tels que le méthane et les paraffines à courtes chaînes pourraient être favorisés [10,49].

La dissipation rapide de cette chaleur et le contrôle de la température sont une considération majeure dans la conception de réacteurs afin d'éviter la production de méthane et une désactivation accrue du catalyseur [10]. Pour cela, l'échange de chaleur du catalyseur solide vers les parois du réacteur doit être suffisamment

rapide pour maintenir un régime quasi isotherme au sein du lit catalytique [10]. Pour des applications industrielles, les réacteurs à lit fixe et fluidisé constituent les deux classes de réacteurs les plus utilisées [10,51]. Le procédé à basse température (200-250 °C, LTFT) associé aux réacteurs multitubulaires à lit fixe et à lit bouillonnant triphasique favorisent la formation des cires (**Figure 1-8**) [10]. En revanche, les systèmes fluidisés sont généralement utilisés dans le procédé haute température (320-350 °C, HTFT) et les produits de réaction sont majoritairement des alcènes linéaires et les essences [10]. Le mode de fonctionnement des différents types de réacteurs FT sera présenté par la suite.

#### **a) Réacteur multitubulaire à lit fixe**

L'industrialisation de la synthèse FT a été développée pour la première fois par Ruhrchemie et Lurgi dans les années 1950, pour produire les hydrocarbures synthétiques à l'aide de réacteurs tubulaires à lit fixe [10,51] (**Figure 1-8b**). Ce type de réacteur est utilisé pour les procédés LTFT. Il a été installé par Sasol dans l'usine de Sasolburg en Afrique du Sud et permettait de travailler à haute pression (27 bar) et relativement basse température (230 °C) [22]. Le réacteur est constitué de 2050 tubes, chaque tube ayant un diamètre de 5 cm et 12 m de long [22]. Les catalyseurs utilisés, sous formes d'extrudés à base de fer, étaient chargés dans les tubes [22]. Les tubes sont refroidis par un fluide de refroidissement qui circule entre les tubes. Ce refroidissement est assisté par l'écoulement turbulent du gaz de synthèse dans les tubes. Les réacteurs à lit fixe sont simples à utiliser et peuvent être utilisés sur une large plage de températures. De plus, la séparation des produits de réaction du catalyseur s'opère facilement [10,51]. Néanmoins, cette technologie rencontre plusieurs limites comme : i) le coût élevé des installations ; ii) la difficulté de remplacer le catalyseur au cours de la réaction ; iii) une perte de charge élevée ; et iv) la création de points chauds [10,22]. Ces inconvénients conduisent à la désactivation du catalyseur et font augmenter la sélectivité en méthane, produit indésirable.

#### **b) Réacteur « slurry »**

Ce modèle de réacteur a été développé par Kölbel et *al.*[52] dans les années 1950s pour répondre aux problèmes rencontrés lors de l'utilisation des réacteurs à lit fixe opérant avec des catalyseurs à base de cobalt. Dans ce cas, le catalyseur est suspendu dans un milieu contenant des cires (**Figure 1-8a**). La principale difficulté pour l'adaptation à l'échelle commerciale est la séparation du catalyseur et des produits de réaction. En 1990, Sasol a développé un système approprié pour surmonter ce problème [22,53]. Le coût de fabrication des réacteurs « slurry » représente environ 25% de celui des réacteurs multitubulaires [10]. Les réacteurs slurry offre une activité par masse de catalyseur plus élevée que le réacteur à lit fixe [22]. De plus, la phase en suspension est bien mélangée et tend vers un fonctionnement en isotherme [10]. La chute de pression dans les réacteurs « slurry » (1 bar) est environ quatre fois plus faible que celle d'un réacteur

multitubulaire (4 bar) [10]. Ce système est plus convenable pour la production de cires à basse température, car les cires constituent le milieu dans lequel le catalyseur finement divisé est mis en suspension [22]. A l'heure actuelle, Sasol exploite ces réacteurs avec des catalyseurs à base de fer [22]. De tels réacteurs ont une capacité de 17000 barils/jour et sont actuellement en fonctionnement au Qatar [22].

### c) Réacteurs à lit fluidisé

Les deux types de réacteurs à lit fluidisé (*Figure 1-8d, e*) sont appliqués pour la synthèse FT à haute température. Par conséquent, ils sont plus adaptés pour la production des essences et des alcènes légers, nécessaires pour la synthèse de molécules d'intérêt pour l'industrie chimique [22,51]. Celui à circulation a été développé par Kellogg et appliqué par Sasol à Sasolburg, Secunda et Mossel Bay (Syntol) [22]. Actuellement, le seul réacteur à circulation en exploitation est celui de Mossel Bay [22]. Les autres réacteurs ont été remplacés par des réacteurs à lit fluidisé classiques d'une capacité comprise entre 11000 et 20000 barils/jour (SAS pour Sasol Advanced Synthol) [22]. Dans le réacteur à lit fluidisé à circulation, le catalyseur est stocké dans un silo et distribué dans la ligne de gaz de synthèse préchauffé à environ 200 °C [22,39]. Les produits formés sont par la suite séparés du catalyseur au niveau des cyclones [39]. Pour atteindre un taux de conversion élevé, il est nécessaire d'avoir un chargement en catalyseur élevé dans la zone de réaction [22]. Les avantages du réacteur SAS par rapport au réacteur à circulation sont à plusieurs niveaux, ils permettent notamment : i) un rapport catalyseur/gaz d'environ deux fois plus élevé dans la zone de réaction; ii) un faible coût de construction; iii) un meilleur contrôle de la température; et iv) une réduction de deux fois de la chute de pression à travers le réacteur [22].

### d) Microréacteurs

Les microréacteurs en FTS ont récemment fait l'objet de plusieurs recherches tant bien sur le plan académique qu'industriel [54]. Leur géométrie et la structuration des canaux permettent de minimiser la résistance au transfert de masse et de chaleur par rapport aux réacteurs conventionnels, qui présentent dans la majorité des cas une faible sélectivité en méthane (voir *Figure 1-8c*) [50,55]. Dans ce type de réacteur, le catalyseur est déposé à la surface des micro-canaux par des méthodes dites de « coating ». Le principal avantage des microréacteurs est l'amélioration du transfert de chaleur qui est souvent problématique dans les réacteurs conventionnels à lit fixe. Le contrôle de la température dans ces réacteurs permet de réduire la désactivation des catalyseurs et d'augmenter la productivité en hydrocarbures [54].

Le type de réacteur est l'un des facteurs les plus importants affectants la qualité des produits en synthèse FT à la fois dans les technologies HTFT et LTFT. Le *Tableau 1-3* ci-dessous présente, l'impact de ces deux technologies sur la sélectivité de la réaction et la qualité des produits en sortie de réacteur.

**Tableau 1-3 : Comparaison entre les technologies LTFT et HTFT [22,51,56].**

Spécifications	LTFT	HTFT
Température	200-250 °C	320-350 °C
Pression	20-25 bar	25 bar
Sélectivité	Longue chaîne/cires	Courte chaîne/essences
$\alpha$	0,85-0,95	0,70-0,75
Catalyseurs	Cobalt ou fer	Fer
Préparation des catalyseurs	Précipitation des sels en oxyde	Fusion de la magnétite
Produit final	Paraffines	Oléfines et aromatiques
Réacteurs utilisés	Lit fixe multitubulaire « Slurry »	Lit fluidisé à circulation Lit fluidisé Lit fixe multitubulaire

### 1.2.4 Modèles de réacteurs alternatifs : intensification de la FTS

Les travaux successifs de Sie [57], et Guettel *et al.* [50] sur le développement de réacteurs pour la FTS ont permis d'établir les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation des réacteurs traditionnels (**Tableau 1-4**). Les problèmes posés par l'utilisation des réacteurs conventionnels les plus commercialisés, tels que les réacteurs multitubulaires à lit fixe et « slurry », ont poussé les scientifiques et les industriels au développement de réacteurs alternatifs pouvant répondre à ces problèmes dans un futur proche.

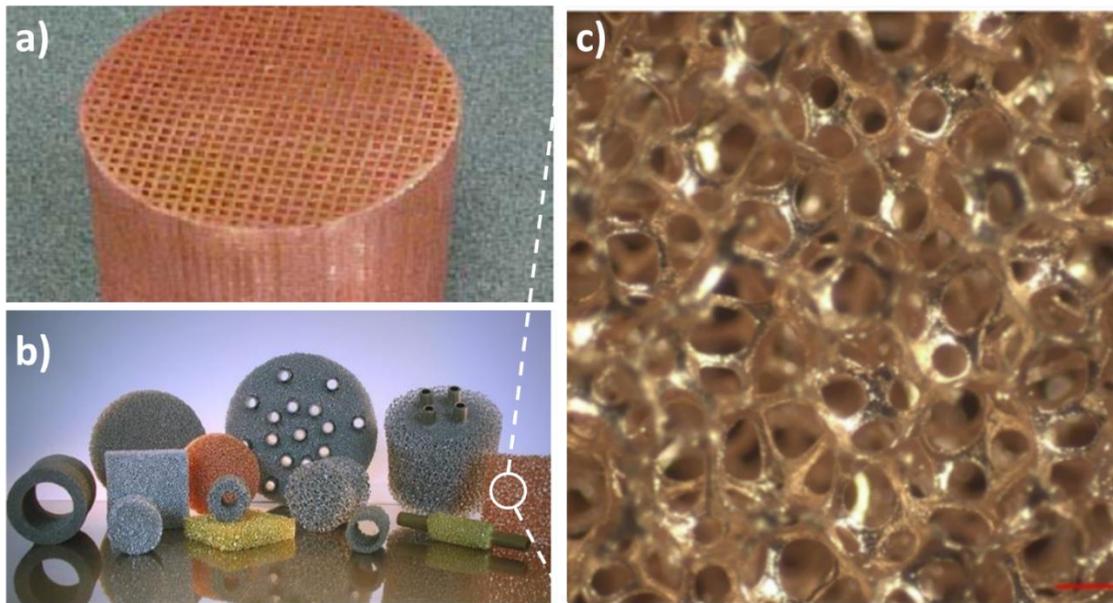
**Tableau 1-4 : Avantages (+) et inconvénients (-) liés aux types de réacteurs [50].**

	Lit fixe	Slurry
Diffusion des réactifs	-	+
Transfert de masse	+	-
Transfert de chaleur	-	+
Échange de catalyseur	-	+
Attrition du catalyseur	+	-
Séparation du catalyseur et des produits de réaction	+	-
Scale-up	+	-
Coût du réacteur	-	-

De fait, les microréacteurs structurés pourraient substituer les réacteurs triphasiques communément rencontrés pour les réactions gaz-solide-liquide tels que les réacteurs à lit fixe et les réacteurs « slurry »

[58]. En effet, ces réacteurs structurés permettent : i) d'améliorer le transfert thermique ; ii) de diminuer les pertes de charge ; et iii) offrent un bon mélange radial dans le lit catalytique [59]. Les chercheurs de la Delft University of Technology (Pays-Bas) étudient, entre autres, l'utilisation des monolithes dans les réactions triphasiques notamment celle de la FTS [60].

Les microréacteurs structurés peuvent se retrouver sous plusieurs formes notamment en monolithe [61] (**Figure 1-9a**) ou en mousse [62] (**Figure 1-9b,c**). Par rapport aux monolithes en nid d'abeille, les mousses métalliques améliorent le transfert de masse et de chaleur grâce à la turbulence de l'écoulement produite par leur structure sous forme d'alvéole [27].



**Figure 1-9 :** Photos de : a) monolithes de cuivre en nid d'abeille ; et b) et c) échantillons de mousses commerciales à alvéoles ouvertes [61,62].

Les mousses sont des objets structurés alvéolaires constituées d'un métal solide (Al, Cu, Ni) ou d'alliage métallique (Al-Mg, Al-Cu, Ni<sub>3</sub>Al) commercialisés sous deux configurations : la configuration ouverte (*open cell foam*) et la configuration fermée (*closed cell foam*) [63,64]. Les mousses à cellules fermées offrent de bonnes propriétés mécaniques mais leur surface interne est inaccessible [63]. Au contraire, les mousses à cellules ouvertes offrent plusieurs avantages : i) une porosité très élevée comprise entre 80-95% [27,64] ; ii) la minimisation des pertes de charge grâce à leur pénétrabilité et leur large surface interne ; et iii) une surface spécifique élevée (900-4000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) [65] et une très bonne conductivité thermique grâce à leurs nature métallique [66].

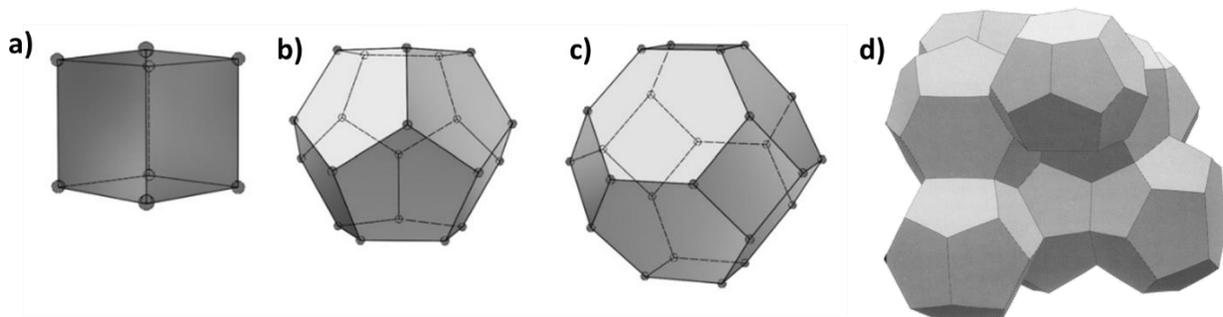
Ces propriétés font d'elles des candidats idéaux comme supports de catalyseurs en particulier dans les réactions fortement exothermiques et endothermiques, nécessitant un contrôle thermique élevé [67]. De même, leur surface spécifique élevée favorise un bon contact entre le catalyseur et les réactifs, et permet ainsi de s'affranchir des limitations au transfert de masse. Ceci entraîne une amélioration de la productivité de la réaction. C'est la raison pour laquelle ces matériaux ont été choisis pour cette étude, car la FTS étant fortement exothermique, elle nécessite une bonne gestion de la thermique dans le réacteur.

L'utilisation de tels matériaux, notamment dans les réactions catalytiques, nécessite au préalable une meilleure compréhension de leurs structures afin d'appréhender leur impact non seulement sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur mais aussi en tant que microréacteurs pour l'intensification de la synthèse FT. Dans la section suivante, les caractéristiques des mousses métalliques ainsi que leur application en tant que support de catalyseurs dans les réactions triphasiques notamment celle de la FTS seront présentées.

### 1.2.4.1 Mousses métalliques

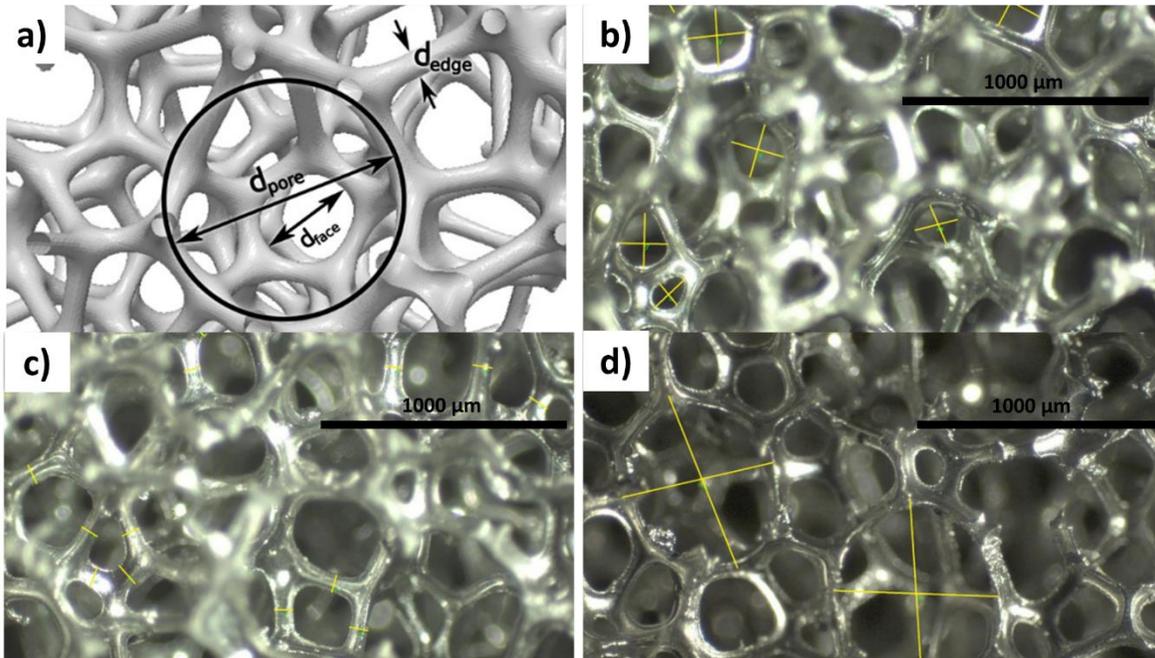
#### 1.2.4.1.1 Caractéristiques générales

Afin de proposer un modèle permettant de décrire de façon appropriée la forme des cellules des mousses, plusieurs modèles (*Figure 1-10*) ont été proposés dans la littérature [62,66]. Un simple modèle de cellule cubique a d'abord été proposé (*Figure 1-10a*) [68]. Par la suite le modèle dodécaèdre a été développé (*Figure 1-10b*) [69]. L'inconvénient du modèle dodécaèdre est qu'il ne minimise pas le rapport surface/volume de la mousse [62,69]. En fin, Phelan et *al.* [70] en 1995 ont proposé un modèle proche de la forme idéale des cellules d'une mousse (*Figure 1-10d*) [62]. Ce modèle est constitué de 12 à 14 faces en forme de pentagones ou d'hexagones, respectivement [62].



**Figure 1-10 :** Différents modèles de cellules : a) cubique ; b) dodécaèdre ; c) tétradécaèdre [66] ; et d) modèle de Weaire-Phelan [70].

Les pores, les brins et les cellules sont les trois éléments qui caractérisent une mousse métallique (**Figure 1-11a**) et leurs mesures sont illustrées sur les **Figure 1-11a, b et c**, respectivement.



**Figure 1-11** : a) Image 3D d'une mousse [66] ; b) mesure du diamètre des pores ; c) mesure du diamètre hydraulique de brin « strut ou edge » ; et d) mesure du diamètre des cellules [62].

Les cellules et les pores peuvent être considérés comme des cercles ou des ellipses avec des diamètres bien définis [62]. Dans une cellule donnée (**Figure 1-11d**), on retrouve des pores (**Figure 1-11b**) avec des tailles différentes. De par la complexité de la structure interne des mousses, les tailles des pores sont dans la plupart des cas simplifiés à une seule taille moyenne [62]. Le diamètre de brin (**Figure 1-11c**) quant à lui correspond au diamètre hydraulique au centre des brins (équidistance entre 2 nœuds adjacents).

Ces éléments confèrent à la mousse un certain nombre de propriétés telles que :

- la densité relative : dans la littérature, plusieurs auteurs définissent la densité relative d'une mousse  $\rho$  (**Éq 1-12**), comme le rapport de la densité apparente de la mousse et la densité apparente du matériau de base [66,67,71]. Cela étant, plus il y a de cavités ou de pores dans la mousse, plus la densité est faible.

$$\rho = \frac{\rho_{mousse}}{\rho_{matériau}} \quad (\acute{E}q \ 1-12)$$

- la porosité  $\varepsilon$  (**Éq 1-13**), % : elle est définie par le rapport du volume des pores sur le volume total de la mousse [65,72].

$$\varepsilon = \frac{V_{Pores}}{V_{mousse}} \quad (\acute{E}q \ 1-13)$$

De plus, selon Ettrich [66], la porosité peut être aussi décrite à partir de la densité apparente de la mousse ( $\rho_{mousse}$ ) et la densité apparente du matériau de base ( $\rho_{matériau}$ ).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{mousse}}{\rho_{matériau}} \quad (\acute{E}q \ 1-14)$$

- la surface spécifique ( $m^2 \ m^{-3}$ ) : elle influence fortement le mode d'écoulement et de transfert thermique dans le lit catalytique [73].
- le grade ou la densité de pores : ce paramètre permet de caractériser et de classifier les mousses métalliques à cellules ouvertes. Il désigne le nombre de pores par unité de longueur, noté en ppi (*pores per inch*) [65]. La compacité d'une mousse augmente avec le nombre de ppi [65].

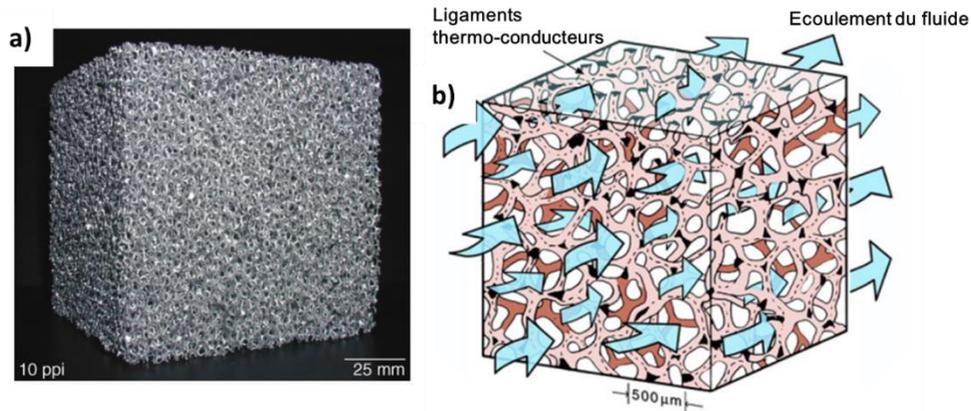
Ces paramètres susmentionnés auront des conséquences majeures sur les propriétés thermo-hydrauliques des mousses.

#### 1.2.4.2 Propriétés thermo-hydrauliques des mousses métalliques

La FTS, est une réaction catalytique dans laquelle le transfert de masse et de chaleur peut être limitants[27]. Dans ce contexte, les mousses, grâce à leurs ligaments thermo-conducteurs normaux à la direction de l'écoulement *via* la conduction forcée (**Figure 1-12**), peuvent entrainer une perturbation et ainsi améliorer

le mélange des réactifs [67,74]. De plus, leur conductivité thermique élevée induite par les brins devrait améliorer le transfert de chaleur axial et radial [67].

Outre leurs propriétés thermiques, leur structure interconnectée caractérisée par un rapport surface/volume élevé et une large surface interne pourraient réduire les pertes de charge et ainsi améliorer le transfert de masse. Plusieurs travaux ont été réalisés dans la littérature afin de mettre en évidence l'impact de la structure des mousses métalliques sur ses propriétés thermo-hydrauliques telles que les pertes de charge et le coefficient de transfert [75]. Nous allons par la suite présenter quelques exemples d'études disponibles dans la littérature traitant ces questions.



**Figure 1-12 :** a) Echantillon de mousse FeCrAlY ; b) Diagramme de la conversion forcée dans les mousses métalliques [76].

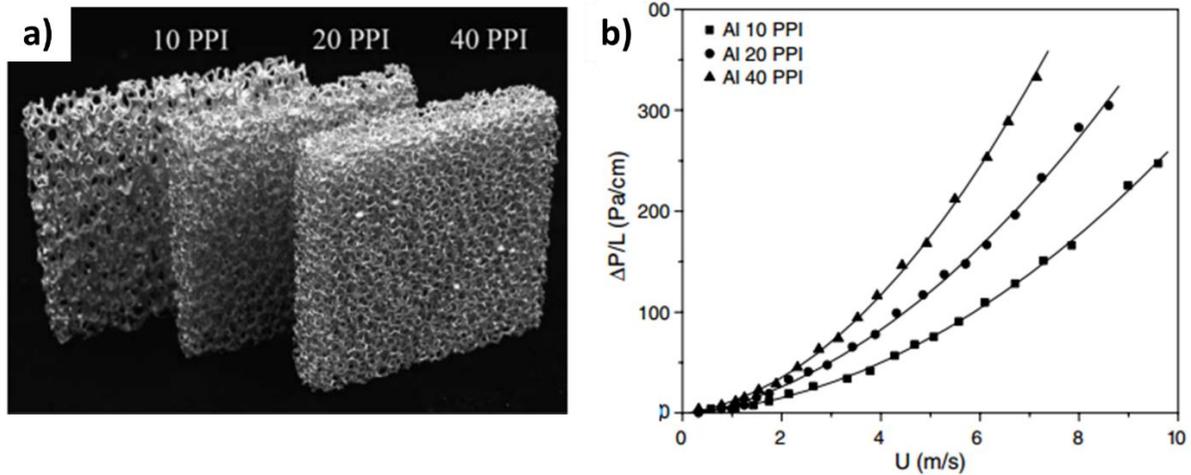
Leong et al.[77] ont étudié l'effet de la densité de pores de mousses d'aluminium sur le transfert de chaleur dans un dissipateur thermique. A cet effet, 3 mousses d'aluminium de différentes densités de pores (10, 20, et 40 ppi) (**Figure 1-13a**) ont été étudiées. Les propriétés physiques de ces mousses sont présentées dans le **Tableau 1-5**. De façon générale, les mousses présentent toutes des porosités similaires (90-91%). On observe que la surface spécifique et la conductivité thermique des mousses augmentent avec la densité de pores. En revanche la perméabilité et le diamètre du ligament diminuent avec la densité de pores. Les mesures de la conductivité thermique et des pertes de charge ont été effectuées dans un canal rempli de mousse d'aluminium, et les plages de vitesses et de pertes de charge étaient d'environ 0 à 10 m s<sup>-1</sup> et de 0 à 500 Pa, respectivement [77]. Ils ont observé que les profils de pertes de charge augmentent progressivement avec la densité de pores des mousses [77] (**Figure 1-13b**). Les valeurs élevées de pertes de charge observées

pour la mousse de 40 ppi pourrait être attribuée au faible diamètre de pores de cette mousse, qui favorise un écoulement tortueux du fluide [77]. Cette même tendance a été observée par Tourvieille et *al.* [78] avec des mousses d'aluminium de 35, 45 et 55 ppi.

Le nombre de Nusselt caractérisant le transfert thermique augmente avec l'augmentation de la densité des pores, en raison de l'augmentation de la conductivité thermique [77]. De plus, l'écoulement tortueux favorisé dans la mousse de 40 ppi pourrait aussi expliquer cette valeur élevée du nombre de Nusselt, car il est connu que le nombre de Nusselt augmente graduellement avec le nombre de Reynold [77,79].

**Tableau 1-5 : Propriétés physiques des mousses métalliques étudiées par Leong et al. [77].**

<b>Propriétés physiques</b>	<b>Al 10 ppi</b>	<b>Al 20 ppi</b>	<b>Al 40 ppi</b>
<b>Diamètre du ligaments, <math>d_1</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	427,2	221,3	112,6
<b>Porosité, <math>\varepsilon</math> %</b>	91	90	90
<b>Conductivité thermique effective, K (W /m K)</b>	4,1	5,1	5,9
<b>Surface spécifique, <math>S_v</math> (<math>\text{m}^2 \text{m}^{-3}</math>)</b>	820	1700	2800
<b>Perméabilité, K (<math>10^{-8} \text{m}^2</math>)</b>	4,21	3,12	2,86



**Figure 1-13 :** a) Mousses d'aluminium de différents grade (ppi) ; et b) pertes de charges en fonction de la vitesse d'écoulement dans les mousses de 10, 20 et 40 ppi [77] .

Ces études montrent clairement l'effet de la structure de la mousse sur ses propriétés thermo-hydrauliques.

### 1.2.4.3 Etat de l'art de l'apport des mousses métalliques en FTS

L'utilisation des mousses métalliques pour l'intensification de la synthèse FT n'a débuté que récemment, et à nos jours un nombre très limité d'études a fait l'objet de publications scientifiques (**Tableau 1-6**). L'application de ce type d'objet dans les réactions catalytiques nécessite au préalable le dépôt de la phase active. Ce dépôt peut se faire soit par « *dip-coating* » avec un catalyseur supporté [26,27,80,81], soit par croissance *in-situ* à la surface de la mousse en utilisant la méthode colloïdale [82] ou encore par incorporation de pastilles de catalyseur dans la mousse [25,83,84]. Parmi ces techniques, celle par « *dip-coating* » reste la plus répandue. De plus, les techniques d'élaboration de ces catalyseurs microstructurés diffèrent en fonction de l'objectif visé. Nous allons par la suite présenter les différents travaux axés sur l'utilisation des catalyseurs structurés élaborés par les techniques susmentionnées pour l'intensification de la FTS.

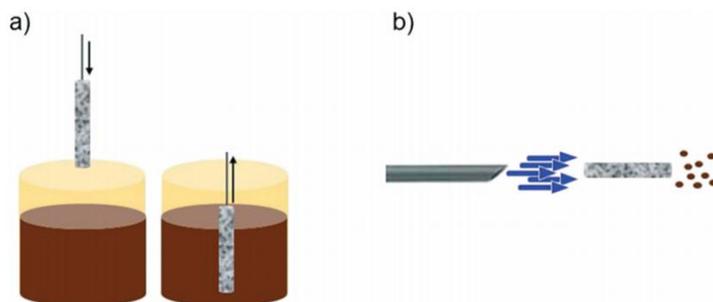
**Tableau 1-6 : Catalyseurs au cobalt supporté sur mousses métalliques pour la synthèse FT.**

Catalyseur structuré	T °C	P bar	GHSV	H <sub>2</sub> /CO	CO %	S <sub>CH4</sub>	S <sub>C5+</sub>	α	Remarque	Réf
Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni <sub>mousse</sub>	223 231	20	420	2	45,9 60,2	18,9 15,9	67,1 56,9	0,83 0,83	Les microréacteurs échangeurs de chaleur avec les mousses métalliques enduites de catalyseur sont efficaces pour la production des produits C5+ comparés au catalyseur supporté sur γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en raison des transferts de chaleur et de masse élevés.	[26]
Co-hcp/Cu <sub>mousse</sub>	220	10	890	2	31,9	18,3	71,1	-	Les nano-objets de cobalt supportés sur mousse de Cu ont montré une activité, une sélectivité en C5+, et une stabilité significativement supérieure par rapport à un catalyseur Co/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	[82]
CoRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CNT/ FeCrAlY <sub>mousse</sub>	266	15	14400	2	42,0	27,0	-	-	Les CNT intégrés dans les microcanaux de la mousse de FeCrAlY permettent d'améliorer l'activité d'un facteur de quatre par rapport au catalyseur structuré sans CNT.	[80]
CoRe/ FeCrAlY <sub>mousse</sub>	265	15	14400	2	20,0	20,0	-	-		
Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiCr <sub>mousse</sub>	223 203	20	750	2	65,3 25,8	21,1 0,0	64,2 89,2	0,88 0,92	Les mousses de NiCr permettent une bonne gestion de la thermique dans le lit catalytique, par conséquent elles améliorent la croissance de chaînes (α) des hydrocarbures.	[81]
CoRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>mousse-10</sub>	220		3000	2	49,0	12,0	78,0	-	Un gradient de température élevé dans le lit catalytique est observé pour la mousse qui a une densité de pores élevée (40 ppi), ce qui entraîne une diminution de la S <sub>C5+</sub> .	[27]
CoRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>mousse-20</sub>					50,0	14,0	76,0	-		
CoRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>mousse-40</sub>					52,0	16,0	74,0	-		
CoPt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>mousse</sub>	220 225 230 240	25	6410	2	44,7 50,3 54,5 67,5	21,0 23,5 27,5 33,3	59,3 56,3 - -	- - - -	La structure de la mousse d'aluminium en tant que support de catalyseur améliore à la fois de façon considérable les échanges thermiques et la productivité par volume de réacteur.	[25]

<sup>a)</sup> mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

### 1.2.4.3.1 Dépôt par « *dip-coating* »

Les mousses métalliques présentent des avantages inhérents en tant que contacteur polyphasique dans des réactions endo et exothermiques. En revanche, leurs faibles surfaces spécifiques limitent le chargement de la phase active visé dans le réacteur. Dans ce contexte, la méthode par « *dip-coating* » apparaît comme une solution efficace permettant d'adapter l'utilisation de ces objets dans les réactions catalytiques. En général, les structures métalliques sont plongées dans des suspensions appropriées, maintenues dans une dispersion de particules de catalyseur pendant une certaine période [85–87]. Une fois que les objets sont retirés, ils doivent être égouttés pour former une mince couche de particules de catalyseur sur la surface métallique, la structure métallique doit être séchée et calcinée à des températures appropriées (**Figure 1-14**). Les caractéristiques tels que l'homogénéité de l'enduction et les tests d'adhérence sont nécessaires avant l'utilisation.

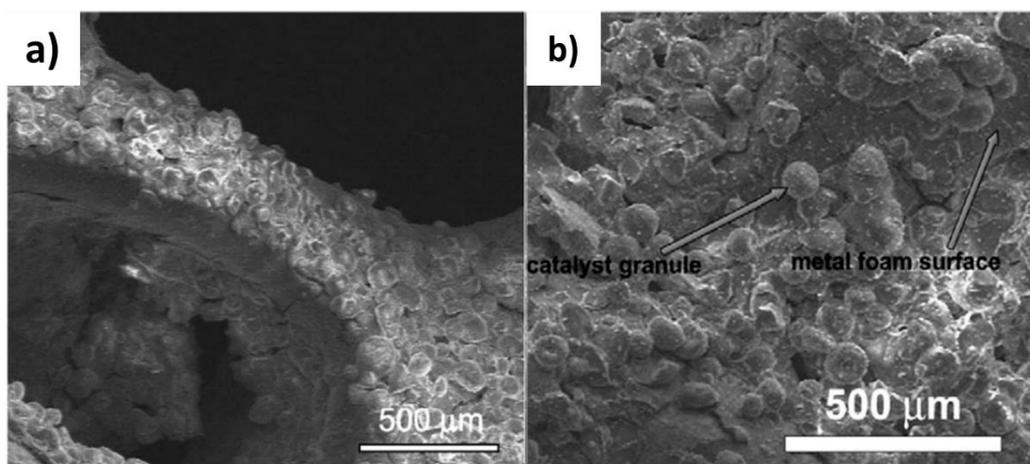


**Figure 1-14** : La procédure a) de trempage, et b) de soufflage [85].

Chin *et al.* [80] ont développé en 2005 des catalyseurs microstructurés à base de cobalt supporté sur une mousse de FeCrAlY pour la FTS. L'objectif était d'étudier l'impact de l'incorporation de CNT dans les microcanaux de la mousse sur ses performances catalytiques. Pour cela, le catalyseur a été élaboré en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la mousse de FeCrAlY a été revêtue par MOCVD (dépôt chimique en phase vapeur d'organométalliques) d'une couche fine de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir d'un précurseur d'isopropoxyde d'aluminium. Par la suite, le système  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlY}$  a été enduit par « *dip-coating* » avec une solution de Fe/SiO<sub>2</sub> mésoporeuse, et ensuite calciné à 450 °C sous air pendant 2 h. Ainsi, les nanoparticules d'oxydes de Fe supportées sur la silice mésoporeuse résultant ont été utilisées comme germes pour la croissance des CNT. Les catalyseurs  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlY}$  et  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlY}$  ont été obtenus par « *dip-coating* » séquentiel avec un sol de  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En FTS, ( $T = 265\text{-}266\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 15\text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 14400\text{ mL g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ), le catalyseur  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlY}$  a montré un CTY (Cobalt-Time-Yield) quatre fois supérieur par rapport au catalyseur  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAlY}$  sans CNT. De plus, une faible sélectivité en  $\text{CH}_4$  a été observée pour le catalyseur avec CNT. Les bonnes performances catalytiques observées pour le catalyseur avec CNT ont été attribuées à l'amélioration des propriétés de transfert de chaleur et de matière induites par les CNT dans la mousse [80].

Park *et al.* [26] ont comparé en FTS, les performances catalytiques de catalyseurs  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  et  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les catalyseurs  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  ont été préparés par imprégnation à sec et par « *dip-coating* », respectivement. Un dépôt homogène du catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sur mousse a été observé par MEB (**Figure 1-15**). De plus, l'épaisseur de la couche catalytique était quasiment constante tout au long de la mousse. Dans les mêmes conditions en FTS ( $T = 223\text{-}231\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 420\text{ mL g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ), le catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  a montré non seulement une faible sélectivité en  $\text{CH}_4$  (18,9 %) et en  $\text{CO}_2$  (0,9 %), mais également une productivité élevée en  $\text{C}_5+$  comparées au catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La productivité élevée en  $\text{C}_5+$  obtenue pour le catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  est expliquée par les excellentes propriétés thermo-hydrauliques induites par la mousse de nickel. De même, le catalyseur structuré  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  empêche efficacement la formation du méthane, même à haute température, et réduit la diffusion des hydrocarbures produits dans les pores du catalyseur [26].

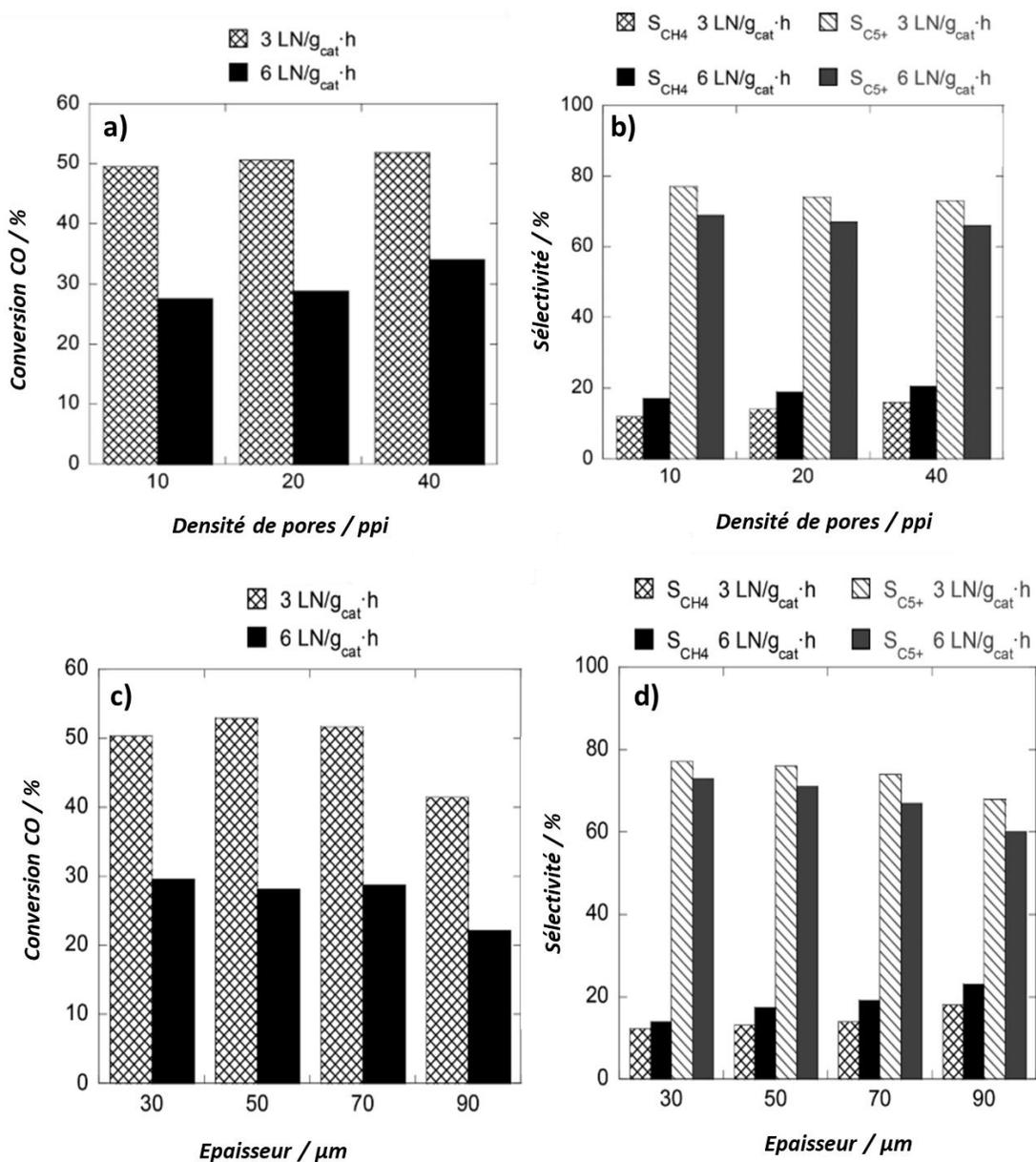


**Figure 1-15 :** Image MEB : a) mousse de Ni enduite de catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; et b) des granules de  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sur mousse de Ni [26].

Les études présentées ci-dessus montrent clairement l'effet des mousses métalliques sur les performances catalytiques du catalyseur en FTS. Cependant, le diamètre de pores de la mousse [27] et le type de mousse [88] pourraient aussi influencer le catalyseur sur deux aspects : i) l'épaisseur du revêtement catalytique ; et ii) ses propriétés thermo-hydrauliques.

Egan *et al.* [27] ont étudié l'effet de la structure et de la nature des mousses sur la productivité de la réaction FT. Trois mousses en aluminium présentant des différences en termes de densité de pores (Al-10, Al-20, Al-40) et une mousse en alliage de FeCrAl avec une densité de pores de 40 ppi ont été sélectionnées. Les catalyseurs structurés ont été élaborés par « *dip-coating* » des différentes mousses dans une suspension colloïdale de CoRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maintenue à un pH = 4. Les catalyseurs obtenus sont dénotés de la manière suivante : Co/Al-10, Co/Al-20, Co/Al-40 et Co/FeCrAl-40. Les effets de l'épaisseur du revêtement catalytique, de la densité de pores et de la nature de la mousse sur les performances catalytiques des catalyseurs ont été étudiés. Pour les catalyseurs supportés sur les mousses d'aluminium, l'épaisseur du revêtement catalytique diminue avec l'augmentation de la surface géométrique des mousses [27]. Toutefois, malgré le rôle clé de la couche catalytique sur la dispersion de la phase active, une augmentation de cette dernière jusqu'à un certain seuil pourrait entraîner des pertes de charge élevées, du fait du bouchage des pores de la mousse [27].

Les effets de la densité de pores et de l'épaisseur du revêtement catalytique en FTS sont illustrés sur la **Figure 1-16** [27]. Sur l'effet de la densité de pores, la conversion du CO et la sélectivité en CH<sub>4</sub> augmentent légèrement, alors que la sélectivité en C<sub>5+</sub> baisse légèrement lorsque la densité de pores augmente de 10 à 40 ppi (**Figure 1-16a,b**), quelle que soit la vitesse spatiale du gaz [27]. En ce qui concerne l'effet de l'épaisseur de la couche de dépôt, la conversion du CO est constante aux épaisseurs de 30 à 70 µm. Par contre, elle diminue quand la couche de dépôt atteint 90 µm (**Figure 1-16c**). Ceci est lié à une limitation du transfert de masse au sein de la couche épaisse [27]. La sélectivité en CH<sub>4</sub>, quant à elle, augmente proportionnellement avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique (**Figure 1-16d**). En parallèle, la sélectivité en C<sub>5+</sub> baisse. En effet, la diffusivité moléculaire de H<sub>2</sub> est deux fois plus élevée que celle du CO [27]. Par conséquent, le rapport H<sub>2</sub>/CO peut être significativement élevé à proximité des sites actifs pour les catalyseurs avec une épaisseur de couche élevée, qui favorise la formation de CH<sub>4</sub>. De plus, le gradient de température dans le lit catalytique est favorisé par l'augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique, qui favorise aussi la formation de CH<sub>4</sub>. En comparaison avec la mousse d'aluminium, les catalyseurs élaborés avec la mousse de FeCrAl, ont présenté une faible conversion de CO et une sélectivité en CH<sub>4</sub> élevée. De plus, un gradient de température élevé a été enregistré pour les catalyseurs Co/FeCrAl-40. En réalité, la conductivité thermique effective de la mousse de FeCrAl est environ 10 fois inférieure à celle des mousses d'aluminium. Par conséquent, cette mousse ne permet pas un bon transfert thermique.

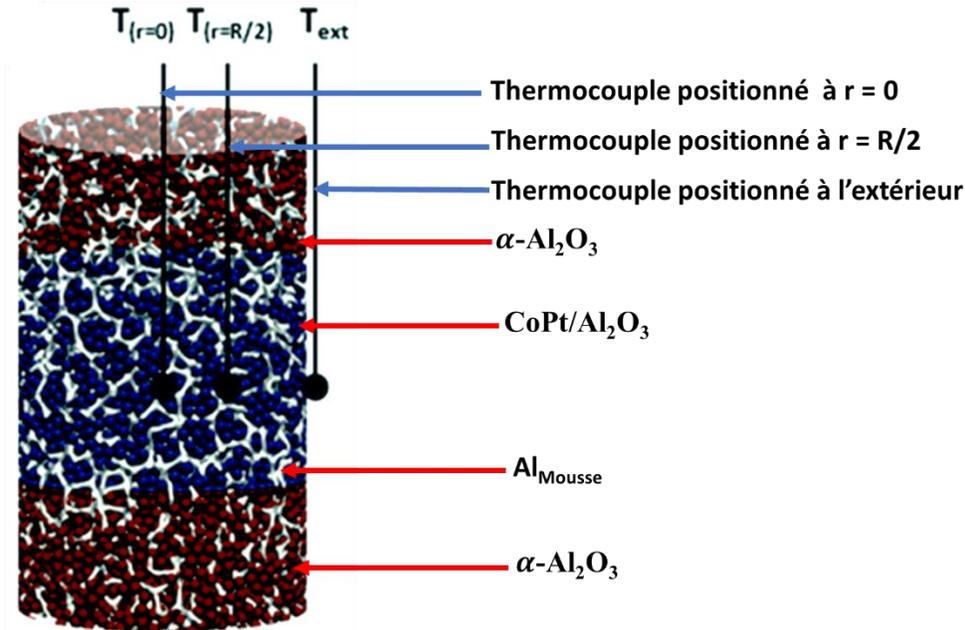


**Figure 1-16 :** Conversion de CO et sélectivité en CH<sub>4</sub> et en C<sub>5+</sub> dans la synthèse FT : a) et b) : effets de la densité de pores des mousses revêtues de 70 µm d'épaisseur de catalyseurs ; c) et d) effets de l'épaisseur de la couche de dépôt de catalyseur sur la mousse Al-20 [27].

#### 1.2.4.3.2 Mousse garnie de pastilles de catalyseur

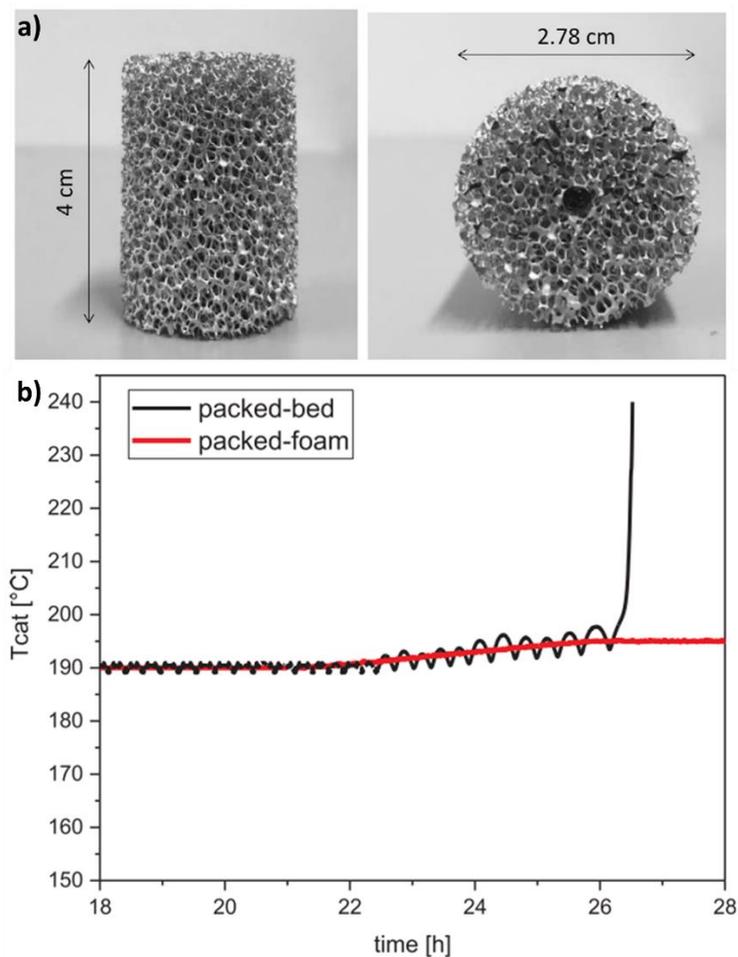
Cette technique est moins pratiquée pour les réactions catalytiques triphasiques. Elle a été mise en œuvre pour la première fois par Tronconi, notamment pour l'élaboration de catalyseurs structurés pour la FTS

[25,83,84]. Elle consiste à préparer un catalyseur supporté par les techniques conventionnelles comme l'imprégnation à sec. Puis, ce catalyseur est utilisé pour garnir la mousse. Par la suite, la mousse contenant les pastilles de catalyseur est chargée dans le réacteur (**Figure 1-17**). Les thermocouples sont placés à différentes positions pour la mesure des profils de température axiale et radial.



**Figure 1-17** : Schéma d'une mousse garnie de catalyseur et positionnement des thermocouples pour la mesure des profils de température axiale et radial [84].

Fratalocchi et al. [25] ont démontré pour la première fois que les mousses en aluminium à cellules ouvertes hautement conductrices (**Figure 1-18a**) garnies de pastilles de catalyseurs conduisaient à l'amélioration des échanges thermiques en FTS. De plus, la température au centre du lit catalytique de la mousse garnie de pastilles est quasiment constante (**Figure 1-18b**). Cependant, lorsque le lit catalytique est chargé uniquement avec les pastilles de  $\text{CoPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une augmentation brusque de la température est observée, conduisant ainsi à un emballement thermique [25] (**Figure 1-18b**). Cette étude prouve le potentiel des mousses métalliques en tant que microréacteur pour l'intensification de la FTS dans les réacteurs non adiabatiques tels que ceux à lit fixe [25].



**Figure 1-18 :** a) Images de la mousse d'aluminium à cellules ouvertes ; et b) évolution temporelle de la température mesurée au centre du lit catalytique pendant la rampe de température de 190 à 195 °C : lit de mousse garnie de pastilles de catalyseur (ligne rouge) ; lit de pastilles de catalyseur sans mousse (ligne noire).  $P = 25 \text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = 6410 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  [25].

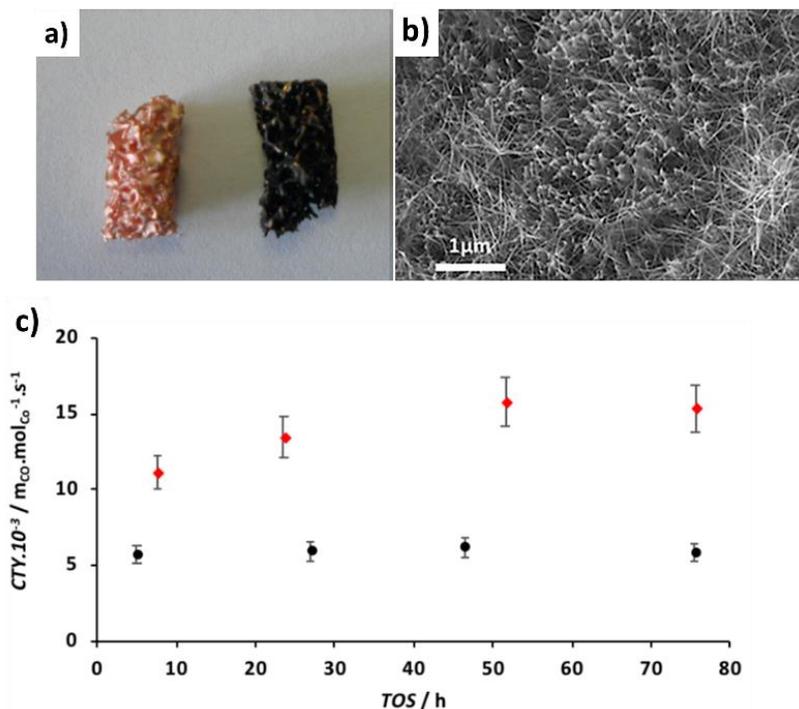
### 1.2.4.3.3 Croissance *in-situ* de la phase active sur les mousses métalliques

Cette stratégie est basée sur la méthode colloïdale. Cette méthode offre des opportunités uniques permettant de contrôler la taille, la forme et la composition des nano-objets en phase liquide [89]. Dans cette technique, le précurseur métallique est réduit par voie chimique ou électrochimique [90]. La préparation des catalyseurs structurés par cette technique consiste à introduire directement la mousse dans une solution contenant le précurseur métallique en présence des ligands (amine et acide) et sous  $H_2$ . Le précurseur métallique est réduit par l'hydrogène et les nano-objets résultants sont directement formés sur la surface de la mousse par croissance épitaxiale. La surface de la mousse agit, dans ce cas, comme un germe de croissance. Les

nanoparticules du catalyseur adoptent un diamètre qui est défini par la taille des domaines cristallographiques de la surface de la mousse. Dans le cas des mousses qui présentent une surface cristallographique aléatoire, la croissance des nanoparticules du métal catalytique est faite suivant une orientation cristallographique aléatoire [82]. En fait, l'interaction des nano-objets avec les parois des pores est plus forte qu'avec les surfaces planes [90]. Afin d'éviter l'agrégation, la coalescence et la croissance, les ligands présents dans la solution jouent un rôle essentiel dans la stabilisation des nano-objets [89]. Le défi majeur dans la préparation de catalyseurs par cette méthode est l'élimination des ligands, qui entravent l'accessibilité des réactifs à la surface du métal et limitent ainsi l'activité catalytique, en particulier en FTS [91,92].

Cette technique a été employée pour la première fois par Harmel et *al.* [82] pour la croissance in-situ des nano-objets de Co-*hcp* (cobalt métallique de structure hexagonale compacte) sur une mousse de cuivre pour la FTS. Le catalyseur structuré Co-*hcp*/Cu<sub>mousse</sub> a été préparé par décomposition du précurseur de cobalt [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(THF)] en présence de l'acide laurique (LA) et de l'hexadécylamine (HDA) comme ligands sous pression de H<sub>2</sub> (3 bar) dans l'anisole en présence de la mousse de cuivre. La croissance de Co-*hcp*/Cu<sub>mousse</sub> a été effectuée lors de la réduction du précurseur sous H<sub>2</sub> à 150 °C en présence la mousse de Cu [82]. La **Figure 1-19a** présente la mousse de cuivre vierge (couleur brune) et après croissance de Co-*hcp* (couleur noire). Après croissance, on peut observer des réseaux denses de Co-*hcp* à la surface de la mousse (**Figure 1-19b**).

En FTS (T = 220 °C, P = 10 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2 ; GHSV = 890 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), l'activité et la sélectivité en C<sub>5</sub>+ du catalyseur Co-*hcp*/Cu<sub>mousse</sub> sont nettement supérieures à celles du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (**Figure 1-19c** pour l'activité exprimé en CTY).



**Figure 1-19 :** a) Photos de la mousse de cuivre vierge et après croissance de Co-hcp, b) image MEB de Co-hcp/Cu<sub>mousse</sub>, ; et c) comparaison de l'activité du catalyseur Co-hcp/Cu<sub>mousse</sub> (losanges rouges) et du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (cercles noirs) sur 75 h [82].

### 1.2.5 Phase active

L'activité d'un catalyseur en FTS dépend non seulement de la capacité à effectuer l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub> et de CO, mais aussi de la réductibilité de la phase active [21,93]. La **Figure 1-20** résume les propriétés des métaux du groupe 3 au 12 du tableau périodique. Les métaux appartenant aux groupes 3-7 sont inefficaces pour la FTS, en raison de la formation d'oxydes stables et de leurs faibles capacités à adsorber l'hydrogène [17]. Les métaux des groupes 11 et 12, et certains métaux des groupes 9 et 10 (Pd, Pt, Ir) ne sont pas non plus actifs en FTS, soit par une faible capacité d'adsorption de CO, soit par une capacité d'adsorption de CO qui n'est pas dissociative [17,94]. Généralement, les métaux Fe, Co, Ru, Ni et Rh sont les métaux les plus actifs en hydrogénation de CO. Le **Tableau 1-7** illustre les caractéristiques de ces métaux en FTS. Le ruthénium est l'un des métaux les plus actifs pour la FTS. Il est utilisé en LTFT pour produire des hydrocarbures à longues chaînes sans avoir besoin de promoteurs. Cependant, son prix élevé et sa faible disponibilité réduit considérablement l'engouement des industriels. Le nickel quant à lui, favorise la formation du méthane qui est considérée comme produit indésirable pour la FTS. Par conséquent, le cobalt

et le fer sont considérés comme les meilleurs catalyseurs pour l'application industrielle du procédé FT[95]. Le fer, tout en étant économiquement attractif et très abondant, a une très faible sélectivité envers les paraffines et favorise la production d'oléfines. Par contre, les catalyseurs à base de fer se désactivent plus rapidement que les catalyseurs à base de Co [49,96].

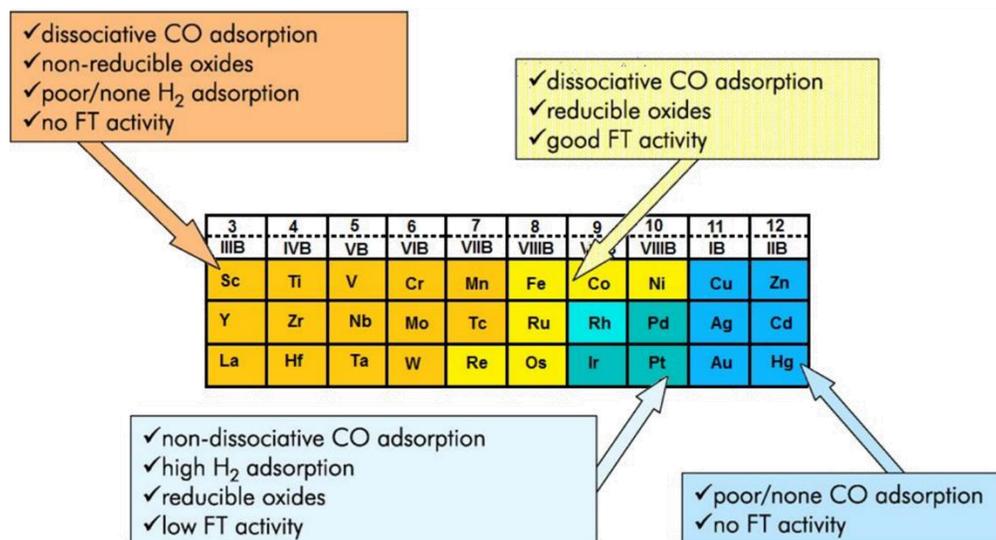


Figure 1-20 : Métaux actifs pour la synthèse FT [94].

Bien que le Co soit plus cher que le Fe, il permet une bonne sélectivité pour les paraffines, une faible sélectivité en oléfines et est plus résistant à la désactivation. Il sera donc utilisé dans le cadre de ce projet de thèse comme la phase active.

Tableau 1-7 : Caractéristiques des métaux actifs pour la FTS [34].

Métaux actifs	Prix	Activité FT	Activité WGS	Activité pour activer H <sub>2</sub>
Ni	++	+	+/-	+++++
Fe	+	+	+++	+
Co	+++	+++	+/-	+++
Ru	++++	+++++	+/-	+++

Jusqu'à présent, tous les travaux sur l'élaboration des catalyseurs structurés sur mousses métalliques pour la FTS portent sur les systèmes du type : métaux actifs/mousses métalliques ou métaux actifs/oxydes métalliques/mousses métalliques. De ce fait, il est souvent nécessaire d'ajouter des métaux nobles (Re, Pt, voir **Tableau 1-6**) comme promoteurs pour améliorer la réductibilité de l'oxyde de cobalt. L'ajout d'un métal noble peut être évité en utilisant un support carboné qui est capable d'améliorer considérablement la réductibilité de l'oxyde de cobalt. La partie qui suit est focalisée sur les caractéristiques des catalyseurs Co/C en FTS.

### 1.3 Caractéristiques des catalyseurs Co/C en FTS

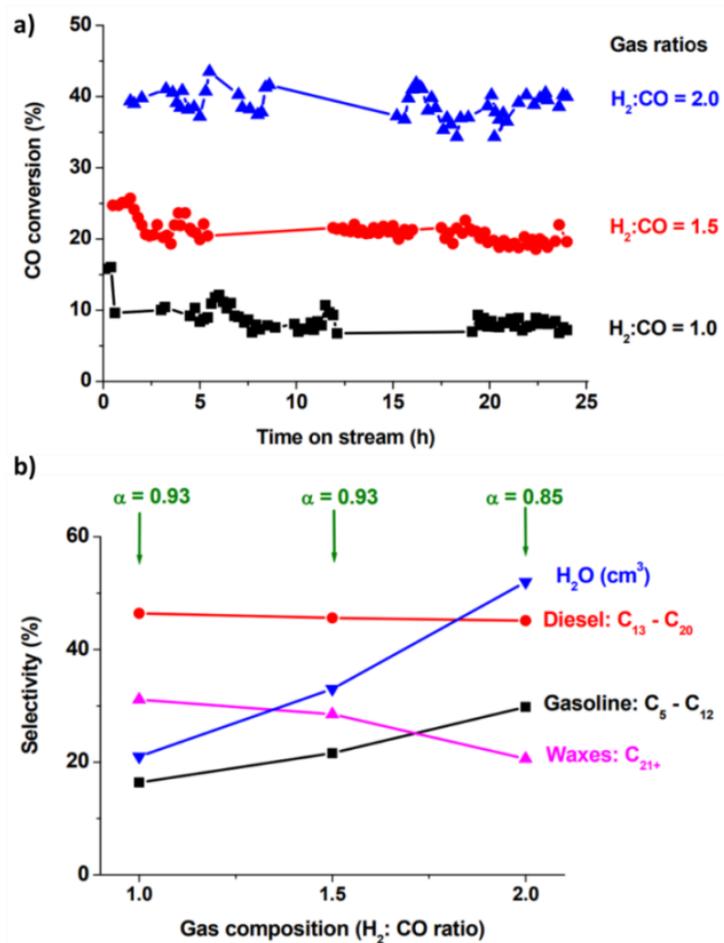
En FTS, la performance des catalyseurs Co/C dépend fortement de plusieurs paramètres tels que la taille des particules de Co, la phase cristallographique, les conditions de réaction, le confinement des particules de Co et leur capacité à favoriser le H-spillover [97,98]. L'impact de ces paramètres sur la réactivité du catalyseur sera discuté dans la section suivante. Avant d'aborder leur réactivité, nous présenterons l'impact des conditions de réaction sur le déroulement de la réaction.

#### 1.3.1 Impact des conditions de réaction

L'activité et la distribution des produits en FTS dépend de nombreuses variables du procédé (**Tableau 1-8**) telles que la température, la composition du mélange des réactifs, et le temps de séjour du gaz de synthèse [22].

Aluha *et al.* [99] ont étudié l'effet du rapport molaire  $H_2/CO$  sur la distribution des produits en FTS avec un catalyseur Co/C. La FTS a été réalisée dans un réacteur triphasique à cuve agité fonctionnant en isotherme à 220 °C et à 20 bar. La conversion du CO est fortement favorisée par l'augmentation du rapport molaire  $H_2/CO$  (**Figure 1-21a**). La production d'hydrocarbures lourds dont le diesel ( $C_{13}-C_{20}$ ) et les cires ( $C_{21+}$ ), donnant un  $\alpha$  de 0,93, est favorisée aux rapports molaires  $H_2/CO$  de 1 et de 1,5 (**Figure 1-21b**).

Le même groupe a rapporté dans une autre étude que les températures élevées amélioreraient la conversion du CO et la production d'hydrocarbures légers, tandis que les basses températures favoriseraient les fractions lourdes [100]. Cette tendance a été confirmée par d'autres groupes de recherche [101,102]. Par exemple, à 227 °C, un catalyseur Co/C produit 8 % d'essence, 61 % de diesel et 28 % de cire. A 247 °C, le même catalyseur produit 22 % d'essence, 50 % de diesel et 19 % de cire, tandis qu'à 267 °C, il génère 24 % d'essence, 34 % de diesel et 11 % de cire. Ce résultat a été attribué à l'effet positif de la température sur la vitesse de désorption des produits, et à un faible temps de séjour des produits à la surface du catalyseur à des températures élevées [100,103].



**Figure 1-21 :** Influence du rapport H<sub>2</sub>/CO sur : a) la conversion du CO ; et b) la sélectivité en FTS. Conditions : catalyseur Co/C, 220 °C, 20 bar, GHSV= 3600 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> [99].

En ce qui concerne la pression, les hautes pressions sont bénéfiques pour la conversion du CO, la S<sub>C5+</sub>, ainsi que l' $\alpha$  [104]. En fait, une pression partielle élevée de H<sub>2</sub> favorise la conversion de CO, tandis qu'une pression partielle élevée de CO favorise la S<sub>C5+</sub>, en particulier les hydrocarbures lourds.

Qian et al. [105] ont étudié l'effet de la GHSV dans la plage de 2000 à 3500 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, en maintenant constants tous les autres paramètres de fonctionnement (T = 250 °C, P = 40 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2). Comme attendu, l'augmentation de la GHSV a entraîné une diminution de la conversion du CO. Dans une autre étude, Farzad et al. [106] ont rapporté qu'une augmentation de la GHSV provoquait une diminution de la S<sub>C5+</sub>. Cependant, l'effet de la GHSV est complexe et des résultats controversés ont été obtenus [19].

Le gaz de synthèse alimentant les réacteurs FT contient généralement du CO<sub>2</sub>. Díaz et *al.* [107] ont mené des études sur l'influence du CO<sub>2</sub> sur l'activité et la sélectivité d'un catalyseur Co/CNF. Dans des conditions similaires (T = 220-250 °C, P = 20 bar, GHSV = 3000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), la présence de CO<sub>2</sub> a provoqué une diminution de l'activité et une augmentation des produits légers. En réalité, l'hydrogénation du CO suit le mécanisme FT tandis que l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> suit le mécanisme de la méthanation. Généralement, l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> se déroule en deux étapes dans le même réacteur : i) la transformation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en syngas *via* la réaction de reverse water-gas-shift (rWGS) ; et ii) la conversion du syngas en hydrocarbures liquides. Pour cette réaction, peu d'études utilisant des catalyseurs Co/C ont été décrites dans la littérature. Han et *al.*[108] ont préparé un catalyseur Co/CNT par la méthode hydrothermale à partir d'un mélange de CNT et de Co(acac)<sub>2</sub> dans du N, N-diméthylformamide (DMF) pendant 30 min suivi d'un recuit du mélange à 200 °C pendant 12 h. Le catalyseur Co/CNT présente une bonne dispersion des nanoparticules de Co. En FTS, une augmentation de la conversion de CO<sub>2</sub> de 3 % à 12 % a été observée avec l'augmentation de la température de réaction de 200 à 300 °C. Cela est expliqué par l'endothermicité de la réaction de rWGS ( $\Delta H_{300}^0 = 38 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). De plus, le catalyseur a également montré une bonne stabilité lors de neuf recyclages à 200 °C. Cependant, aucune information sur la sélectivité de ce catalyseur n'a été donnée dans cette étude.

La production d'oléfines à partir de gaz de synthèse via la FTO (Fischer-Tropsch en oléfines) représente l'un des grands enjeux de la FTS [109]. Yang et *al.* [109] ont étudié l'effet de la co-alimentation d'éthylène sur la distribution des produits. La FTS a été réalisée à T = 210 °C, P<sub>tot</sub> = 1,85 bar, P<sub>CO</sub> = 0,11 bar, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,22 bar, P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = 0 ou 0,11 bar [109]. Une diminution de la conversion de CO en présence d'éthylène a été observée en raison de l'adsorption compétitive de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>, qui inhibe l'hydrogénation du CO [109]. En revanche, une amélioration du rapport oléfine/paraffine et du  $\alpha$  a été observée en présence d'éthylène. L'augmentation du rapport oléfine/paraffine est due à une meilleure adsorption des espèces d'éthylène très réactives par rapport aux espèces d'H<sub>2</sub> [110]. L'amélioration du  $\alpha$  est expliquée par un effet combiné de : i) une concentration plus élevée de monomère de croissance de chaîne C1 provenant du craquage de l'éthylène ; ii) l'effet d'initiation de chaîne de l'éthylène ; et iii) la réduction de la terminaison de chaîne en raison d'une couverture d'espèces H réduite [109].

**Tableau 1-8 :** Les effets des conditions de réaction sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Co/C en FTS.

Catalyseur	Réacteur	T °C	P bar	GHSV	H <sub>2</sub> /CO	CO %	S <sub>CH<sub>4</sub></sub>	S <sub>C<sub>5</sub>+}</sub>	α	Remarque	Réf
Co/C	CSTSR <sup>a</sup>	220	20	3600 <sup>b</sup>	1,0	9	1,8	93,9	0,93	La conversion du CO augmente avec le rapport H <sub>2</sub> /CO, tandis que les valeurs plus élevées du rapport H <sub>2</sub> /CO favorisent la formation d'hydrocarbures légers (essence = C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> ).	[99]
					1,5	22	4,0	95,7	0,93		
					2,0	38	3,6	95,5	0,85		
Co/C	CSTSR <sup>a</sup>	227	20	2000 <sup>b</sup>	1,5	17,5	1,9	97,8	0,84	La FTS au-delà de 267 °C améliore la sélectivité en CO <sub>2</sub> et en CH <sub>4</sub> , et abaisse la sélectivité des produits C <sub>5</sub> +. L'effet de la température est plus prononcé que celui du rapport H <sub>2</sub> /CO sur la sélectivité des produits FT.	[100]
		247			1,2	46,2	5,9	91,2	0,89		
		267			0,9	85,0	16.,	68,7	0,85		
Co/Dia <sub>ox</sub>	Lit fixe	240	10	4500 <sup>b</sup>	2	38,0	20,0	66,0	0,76	Une augmentation de la température de réaction contribue à une meilleure conversion du CO. Le FT à haute température avec des catalyseurs au cobalt conduit à une sélectivité accrue en CH <sub>4</sub> .	[104]
		250				50,0	20,0	62,0	0,75		
		260				70,0	50,0	18,0	0,60		
Co/Dia <sub>ox</sub>	Lit fixe	250	5	4500 <sup>b</sup>	2	38,0	48,0	18,0	0,73	La FTS à haute pression est bénéfique pour l'activité, la S <sub>C<sub>5</sub>+</sub> ainsi que pour la croissance de chaîne α.	[104]
			10			52,0	20,0	60,0	0,74		
			20			78,0	10,0	70,0	0,80		
Co/GSi	Lit fixe	205	20	2800 <sup>b</sup>	2	50,0	4,0	92,0	-	Lors de l'augmentation de la température, la conversion du CO et la sélectivité en CH <sub>4</sub> augmentent considérablement, et la S <sub>C<sub>5</sub>+</sub> diminue par la même occasion.	[111]
		215				60,0	5,0	90,0	-		
		225				80,0	6,0	98,0	-		
		235				85,0	7,0	85,0	-		
Co/AC	Lit fixe	250	40	2500 <sup>b</sup>	2,18	44,6	-	-	-	La conversion du CO diminue avec l'augmentation de la GHSV en raison du faible temps de séjour du gaz de synthèse à travers le lit catalytique.	[105]
				3000 <sup>b</sup>		39,8	-	-	-		
				3500 <sup>b</sup>		36,3	-	-	-		

<sup>a</sup> Réacteur à suspension à cuve agité en continu triphasique; <sup>b</sup>mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; **Dia<sub>ox</sub>** = carbone diamant oxydé; **GSi** = nanocomposite de graphène-silice; **AC** = charbon actif; **C** = carbone

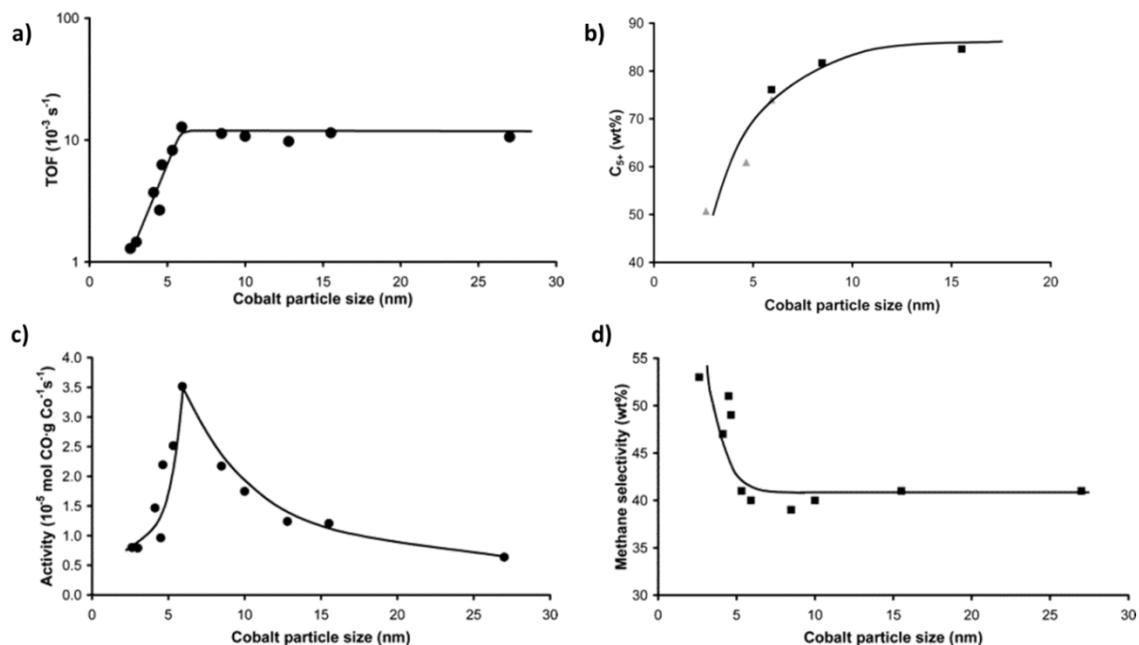
### 1.3.2 Effets de la taille des particules de Co

La taille moyenne des particules métalliques est l'une des propriétés les plus importantes des catalyseurs supportés en FTS. De nombreuses études rapportées dans la littérature montrent que l'activité et la sélectivité en FTS dépendent fortement de la taille des particules de Co dans une plage de 2 à 50 nm [91,112–115]. Dans la recherche du développement de catalyseurs FT performants, une stratégie rationnelle consiste à améliorer la dispersion du cobalt [113]. Xiong et *al.* [114] ont montré, pour des catalyseurs Co/CNT (CNT<sub>ox</sub> = nanotubes de carbone oxydés) et Co/CS<sub>ox</sub> (CS<sub>ox</sub> = sphère de carbone oxydé), que le turnover frequency (TOF) est constant pour les particules de Co de taille supérieures à 10 nm, mais diminue pour des particules de Co inférieures à 10 nm. En outre, une augmentation de la S<sub>C5+</sub> en augmentant la taille des particules de Co (3-18 nm) a été observée pour des catalyseurs Co/CNT<sub>ox</sub> et Co/CS<sub>ox</sub> [114].

Bezemer et *al.* [113] ont étudié l'influence de la taille des particules de Co (2,6-27 nm) sur les performances catalytiques en FTS pour des catalyseurs Co/CNF. A 1 bar, le TOF augmente avec la taille des particules de Co jusqu'à 6 nm, avant de rester stable au-delà de cette valeur (**Figure 1-22a**). En parallèle, la sélectivité en CH<sub>4</sub> diminue en augmentant la taille des particules de Co jusqu'à 6 nm, puis elle se stabilise (**Figure 1-22d**). Aussi, le CTY atteint un maximum pour une valeur de taille des particules de Co d'environ 6 nm (**Figure 1-22c**) [113].

Dans une autre étude, l'effet de la taille des particules de Co (4,9-12,4 nm) de catalyseurs Co/CNT<sub>ox</sub> a été évalué [116]. La vitesse de réaction atteint un maximum pour le catalyseur ayant une taille de particules de Co d'environ 8 nm [116], ce qui est en accord avec les études de Bezemer et *al.* [113] et den Breejen et *al.* [117]

Toutefois, d'autres études ont montré que le TOF est optimal lorsque la taille des particules de Co est de 25 nm [118], 12 nm [119], 11 nm [120], et 45 nm [114], des valeurs qui sont bien plus élevées que la valeur proposée par Bezemer et *al.* [113]. Pour expliquer l'origine de l'effet de la taille des particules de Co en FTS, den Breejen et *al.* [121] ont réalisé des expériences de cinétiques isotopiques transitoires en régime permanent (SSITKA) pour les réactions de méthanation (H<sub>2</sub>/CO = 10) et de FTS (H<sub>2</sub>/CO = 2). Ils ont montré que la désactivation du catalyseur était liée à l'adsorption dissociative du CO sur des particules de Co de tailles < 6 nm. Leur modèle cubo-octaédrique a montré que la fraction d'atomes avec un faible nombre de coordination était significativement plus élevée sur les plus petites particules de Co.



**Figure 1-22 :** Influence de la taille des particules de Co sur : a) le TOF ( $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $1\text{ bar}$ ) ; b) la  $\text{SC}_{5+}$  (mesurée à  $35\text{ bar}$  ; carrés noir mesurée à  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  et triangles gris mesurée à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ; c) le CTY ( $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ) ; et d) la sélectivité en  $\text{CH}_4$  ( $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ) [113].

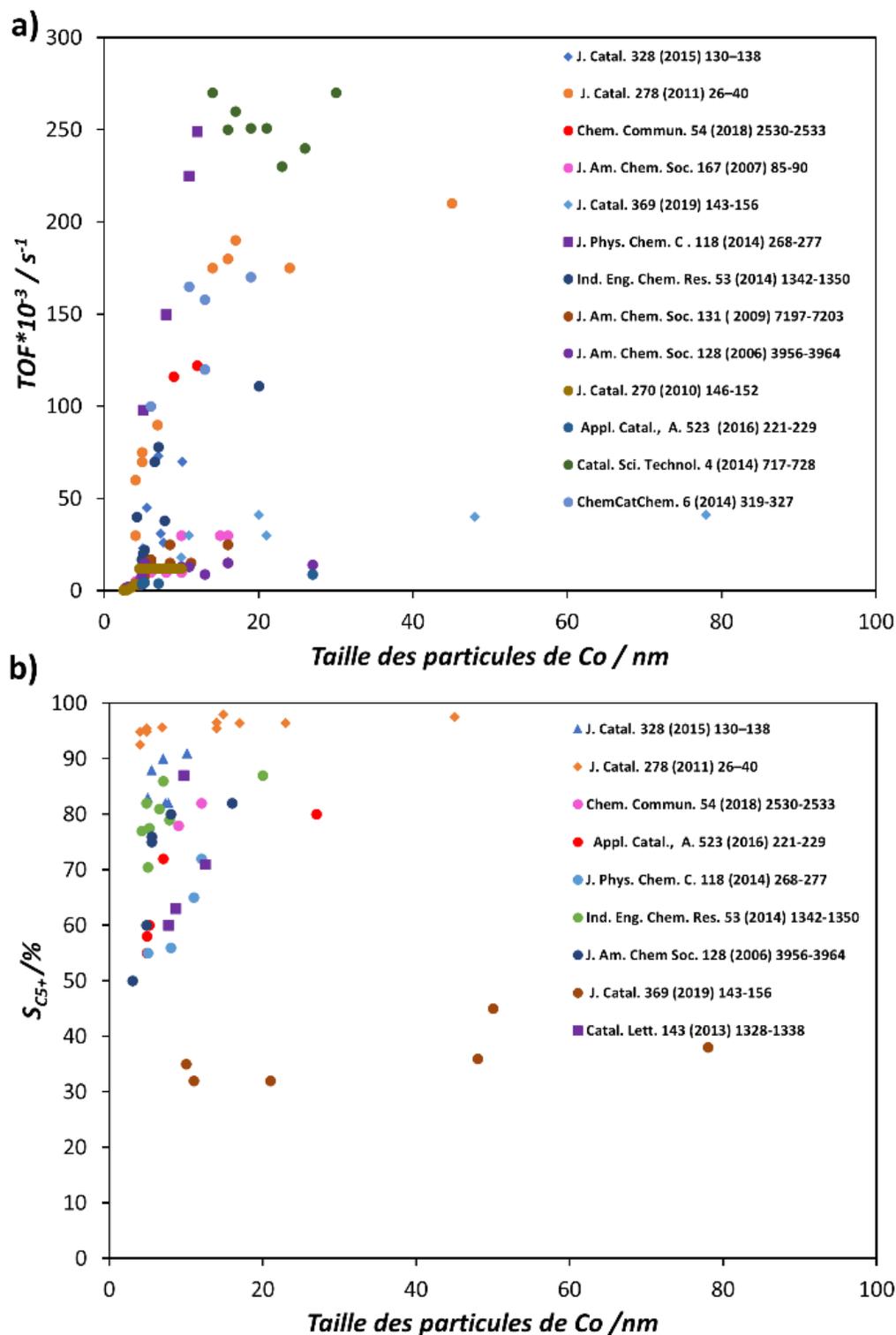
Par conséquent, les atomes métalliques avec un faible nombre de coordination peuvent se lier de manière irréversible au CO, ce qui se traduit par un blocage partiel de la surface des atomes de Co et donc une diminution du TOF sur les catalyseurs ayant les plus petites particules de Co [121]. Ils ont également montré que la sélectivité en méthane augmente pour les particules inférieures à 5 nm en raison de la couverture élevée de ces particules par des espèces d'hydrogène atomique [121]. Dans une autre étude basée sur la chimisorption *in-situ* du CO sur le catalyseur Co/CNF mesurée à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , il a été montré que le  $\text{TOF}_{\text{CO}}$  augmentait avec la taille des particules de Co, ce qui est expliqué par un nombre accru des sites d'adsorption du CO [122]. En parallèle, le  $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$  augmente avec la taille des particules de Co jusqu'à une valeur limite, puis reste constant au-delà de cette valeur. Cela est probablement dû à l'effet combiné de la couverture des sites par des intermédiaires menant au méthane et d'une constante de vitesse de pseudo-premier ordre [122]. Ces derniers résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par Breejen *et al.* [121] et Radstake *et al.* [123]. Cela suggère que la taille des particules de Co seule ne peut pas expliquer l'activité et la sélectivité observées en FTS.

Dans une autre étude, il a été constaté que l'activité élevée de catalyseurs Co/CNT ayant une petite taille des particules de Co est liée à la présence de la phase métallique Co-*hcp* [124]. En fait, il est connu que le Co-*hcp* permet une dissociation du CO plus facile que le Co-*fcc* [125].

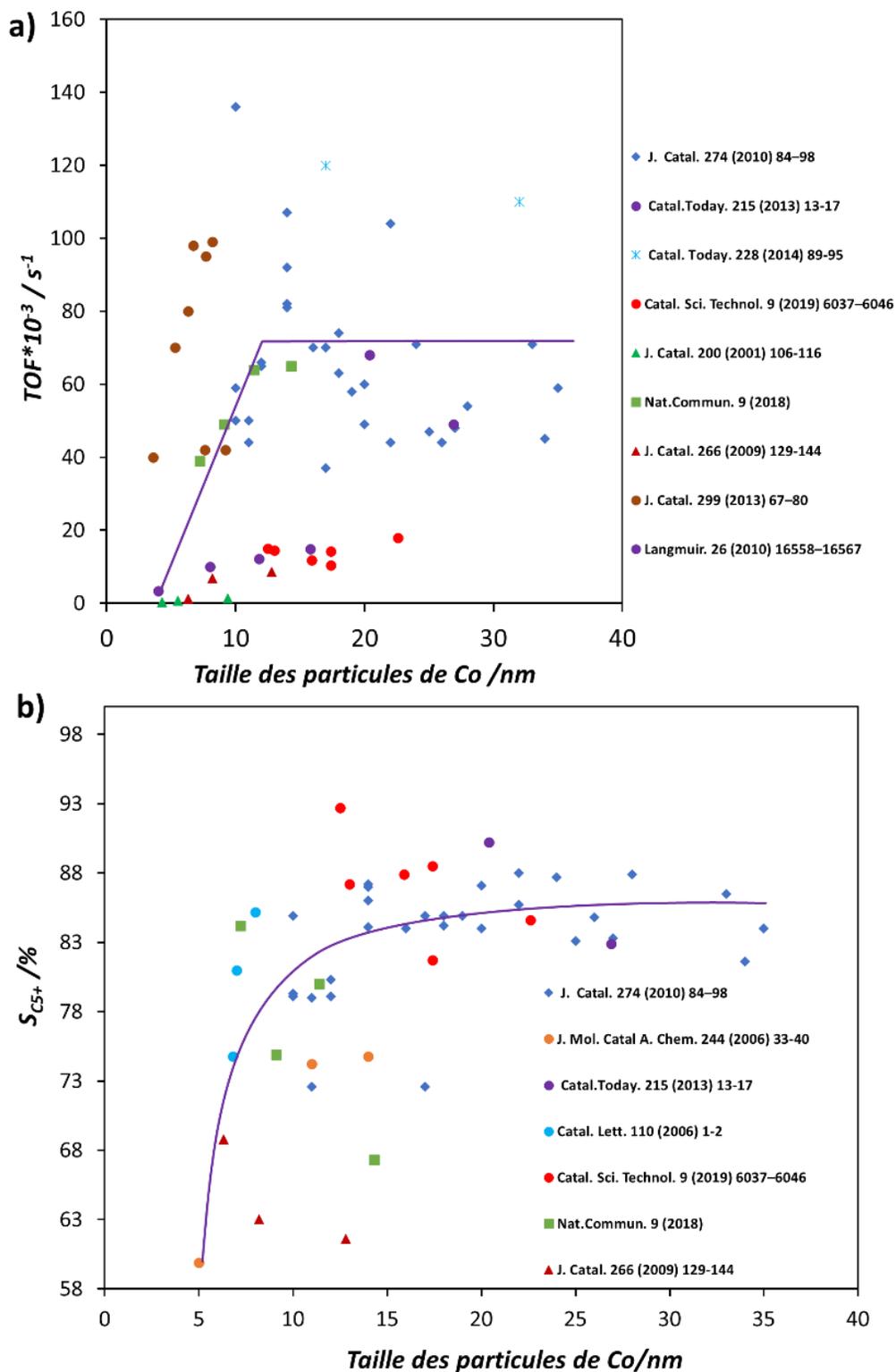
La **Figure 1-23** compile les données concernant l'influence de la taille des particules de Co sur le TOF et la  $S_{C5+}$  sur plusieurs catalyseurs supportés sur des supports carbonés rapportés dans la littérature. L'évolution du TOF et la  $S_{C5+}$  avec la taille moyenne des particules de Co est très complexe. Ces résultats controversés peuvent être attribués à l'effet synergique de différents paramètres tels que le H-spillover, le confinement du Co, les propriétés du support ainsi que de la phase cristallographique du Co.

Il est important d'étendre cette conclusion au cas des particules de Co supportées sur oxydes afin de faire ressortir les paramètres clés qui contrôlent l'activité et la sélectivité en FTS. L'objectif ici est de comparer les tendances du TOF et de la  $S_{C5+}$  obtenus pour les supports carbonés et oxydes. Comme représenté sur la **Figure 1-24a**, le TOF augmente rapidement avec la taille des particules de Co de 4 nm à 10 nm et devient constant lorsque la taille de Co > 10 nm. De toute évidence, de nombreux points sont hors de tendance, et cela est probablement dû à l'influence supplémentaire de la phase cristallographique du Co[126] ou à la nature du support oxyde[127].

Pestman et *al.* [128] ont récemment tracé l'évolution du TOF en fonction de la taille des particules de Co supportée sur des supports carbonés et sur des oxydes. Ils ont observé que le TOF augmentait avec la taille des particules de Co de 4 nm à 20 nm. Vu que l'interaction métal-support (MSI) diffère entre supports carbone et oxydes, ils ont par conséquent conclu que l'interaction métal-support n'affecte pas cette tendance [128]. Gnanamani et *al.* [126] ont préparé des catalyseurs 20%Co/SiO<sub>2</sub> présentant différentes phases cristallographiques qui sont le Co-*hcp* dont la taille des particules de Co est de 20,4 nm, et le Co-*fcc* dont la taille des particules de Co est de 26,9 nm. En FTS (T = 220°C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), malgré une taille de particules de Co relativement similaire, le Co-*hcp* présente un TOF et une  $S_{C5+}$  plus élevés par rapport au Co-*fcc*.



**Figure 1-23 :** Corrélation entre la taille des particules de Co : a) TOF [91,113,114,117–121,123,129–132] ; et b) S<sub>CS+</sub> [91,113–115,118–120,129,132] sur divers catalyseurs Co/C rapportés dans la littérature.



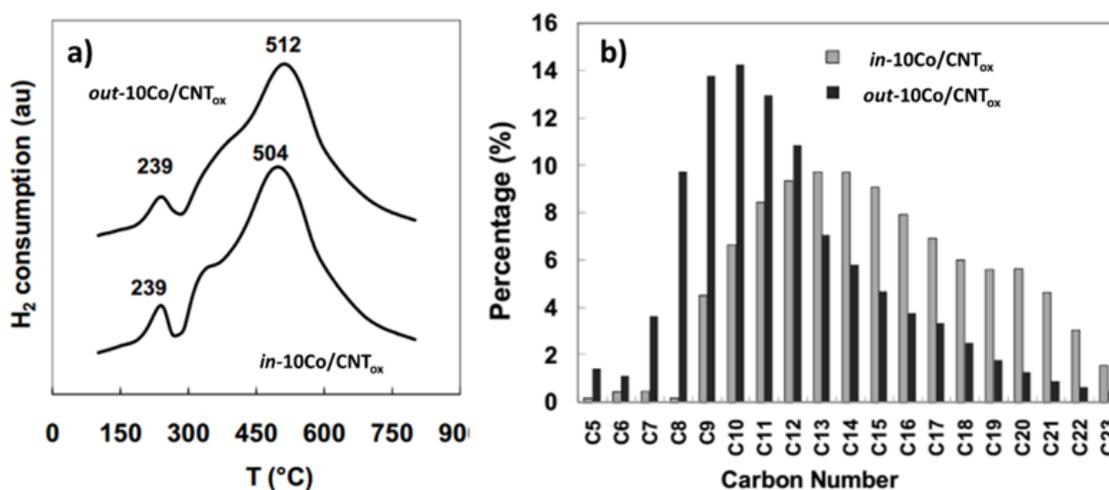
**Figure 1-24 :** Corrélation entre la taille des particules de Co et a) TOF [126,127,133–139] ; et b) S<sub>C5+</sub> [126,133,135,137,138,140,141] pour des catalyseurs au cobalt supportés sur oxydes.

### 1.3.3 Effets du confinement des particules de Co

L'effet du confinement des particules de Co dans les CNT a fait l'objet d'une attention croissante en catalyse [142]. En comparaison avec d'autres type de matériaux carbonés, les CNT offrent de nouvelles possibilités permettant de régler finement la MSI et de contrôler l'emplacement des particules métalliques, soit dans leur cavité interne, soit sur leur surface externe [143]. De plus, les CNT possèdent une grande surface externe sans micropores, ce qui peut être bénéfique pour la FTS qui est généralement limitée par le transfert de matière [143]. Il a été rapporté que l'effet de restriction spatiale des canaux des CNT<sub>ox</sub> (CNT oxydé) conduit à augmenter le temps de contact entre les réactifs et les sites actifs, résultant en la production d'hydrocarbures lourds [143]. D'autre part, la déficience électronique de la surface interne des CNT pourrait faciliter la réduction des oxydes métalliques localisés dans la cavité interne par rapport aux particules situées sur la surface externe des tubes [144,145]. En effet, selon Serp et *al.* [146], le confinement des particules métalliques contribue à améliorer la réductibilité du catalyseur. Cependant, le confinement des particules de Co dans les CNT dépend fortement de leurs diamètres et de leurs propriétés de surface. L'effet du confinement des particules de Co dans les CNT peut être optimisé par différents moyens tels que les prétraitements thermiques [147], la fonctionnalisation à l'acide nitrique [148,149], et les conditions de préparation [148,149] (**Tableau 1-9**). Le prétraitement thermique a été appliqué par Akbarzadeh et *al.* [147] pour contrôler le confinement des particules de Co dans les canaux des CNT<sub>ox</sub>. Selon ces auteurs, le traitement thermique à haute température favorise la création de défauts des CNT<sub>ox</sub>, qui peuvent ensuite être utilisés comme sites d'ancrage pour les particules de Co. Les résultats ont montré que 70% des particules de Co étaient confinées dans les canaux des CNT<sub>ox</sub> lors d'un prétraitement à 900 °C. Le traitement à l'acide combiné au prétraitement thermique des CNT à 900 °C ont permis d'améliorer l'encapsulation des particules de Co à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub>. Ceci a conduit à l'amélioration de l'activité, de la S<sub>C5+</sub> et de la stabilité du catalyseur [147]. La distribution étroite de la taille des particules induite par le confinement du Co a contribué à améliorer considérablement la réductibilité et la dispersion des particules de Co dans les canaux des CNT<sub>ox</sub>. En outre, la stabilité élevée du catalyseur observée dans cette étude a été attribuée à la restriction spatiale des canaux des CNT<sub>ox</sub>, qui inhibe le frittage pendant la FTS.

Pour mettre en évidence l'influence du confinement du Co à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> en FTS, le Co (10% en masse) a été déposé soit à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> (*in-10Co/CNT<sub>ox</sub>*) ou à l'extérieur des CNT<sub>ox</sub> (*out-10Co/CNT<sub>ox</sub>*) [143]. Pour le catalyseur *in-10Co/CNT<sub>ox</sub>*, 80% des particules de Co étaient réparties dans les cavités internes des CNT<sub>ox</sub> grâce aux forces capillaires lors du processus d'imprégnation. En revanche, pour le catalyseur *out-10Co/CNT<sub>ox</sub>*, jusqu'à 70% des particules de Co étaient attachées à la surface externe des CNT<sub>ox</sub>. Ce dernier catalyseur a été préparé avec des CNT<sub>ox</sub> dont les pores internes ont été initialement remplis d'eau. Ainsi, la solution aqueuse de sel de cobalt ne pouvait qu'interagir avec la surface externe des

CNT<sub>ox</sub>. La réduction des espèces de cobalt du catalyseur *in*-10Co/CNT<sub>ox</sub> a été plus facile par rapport à celle du catalyseur *out*-10Co/CNT<sub>ox</sub> (**Figure 1-25a**). Ceci a été attribuée à la déficience électronique de la surface interne des CNT<sub>ox</sub> [143,150]. Cette perte de densité électronique déstabilise les nanoparticules d'oxyde métallique et aide à l'auto-réduction des particules encapsulées [151]. Dans les mêmes conditions en FTS (T = 220 °C, P = 20 bar et H<sub>2</sub>/CO = 2), le catalyseur *in*-10Co/CNT<sub>ox</sub> a montré une conversion du CO et une sélectivité en hydrocarbures à longues chaînes plus élevée par rapport au catalyseur *out*-10Co/CNT<sub>ox</sub> (**Figure 1-25b**). Cela a été attribué à l'effet combiné du confinement des particules de Co et de la déficience électronique à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub>, qui a contribué à l'amélioration de la dissociation du CO, favorisant ainsi la production d'hydrocarbures à longues chaînes.



**Figure 1-25 :** a) Profils H<sub>2</sub>-TPR ; et b) distribution des produits liquides des catalyseurs *in*-10Co/CNT<sub>ox</sub> et *out*-10Co/CNT<sub>ox</sub> (T = 220 °C, P = 20 bar et H<sub>2</sub>/CO = 2) [143].

Dans une autre étude, Xie et al. [150] ont étudié les effets de la taille moyenne des pores de CNT<sub>ox</sub> et du confinement du Co en FTS. Les catalyseurs (10 % en poids de Co) ont été préparés en imprégnant sélectivement des particules de Co préformées à l'intérieur ou à l'extérieur de CNT<sub>ox</sub>. Les analyses de H<sub>2</sub>-TPR ont permis d'identifier le nitrate de cobalt résiduel dans le cas du catalyseur *in*-10Co/CNT<sub>ox</sub>. Ceci a été attribué à l'amélioration de la stabilité thermique de l'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> [150]. Comme attendu, l'augmentation du diamètre intérieur des CNT<sub>ox</sub> a provoqué l'augmentation de la taille des particules d'oxyde de cobalt formées à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub>. Une tendance similaire a également été observée par Fu et al. [118] qui ont étudié l'effet de la porosité du carbone et de la taille des particules de Co sur les performances catalytiques en FTS. Les plus petites particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenues avec les CNT<sub>ox</sub> de diamètre les plus petit sont dues à la restriction spatiale des canaux des CNT<sub>ox</sub>, qui limite la croissance

des particules d'oxydes de cobalt et améliore leur confinement. Par conséquent, ce catalyseur a montré de meilleures performances catalytiques en FTS.

Les effets de confinement peuvent également influencer le frittage du Co et la désactivation du catalyseur pendant la FTS. En combinant la fonctionnalisation par traitement à l'acide nitrique à la méthode de préparation IWI, Tavasoli et *al.* [144] ont étudié l'effet des propriétés électroniques des surfaces intérieure et extérieure des CNT<sub>ox</sub> sur la désactivation des catalyseurs Co/CNT<sub>ox</sub>. Environ 65 à 70 % des particules de Co ont été distribuées dans les cavités internes des CNT<sub>ox</sub>. La taille des particules d'oxyde de cobalt situées à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> était assez uniformes dans la plage de 4 à 11 nm. Cependant, le diamètre moyen des particules d'oxyde de Co situées à l'extérieur des CNT<sub>ox</sub> était de 16 nm. Après les tests en FTS, la taille des particules de Co des catalyseurs usés reste inchangée (4-11nm) pour les particules situées à l'intérieur des tubes. Au contraire, celle des particules situées sur la surface externe des CNT<sub>ox</sub> augmente considérablement (> 40 nm). Le faible taux de frittage des particules de Co encapsulées à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> pourrait s'expliquer par deux phénomènes impliquant des effets électroniques et stériques : i) le déficit en électrons dans la cavité interne des CNT<sub>ox</sub> conduit à la forte interaction entre les particules de Co et la surface du support, ce qui limite le frittage des particules de cobalt [144], et ii) l'effet stérique induit par la cavité interne des CNT<sub>ox</sub>, contribue également à limiter la mobilité des particules [144]. Ceci n'était pas le cas pour les particules situées à l'extérieur des tubes.

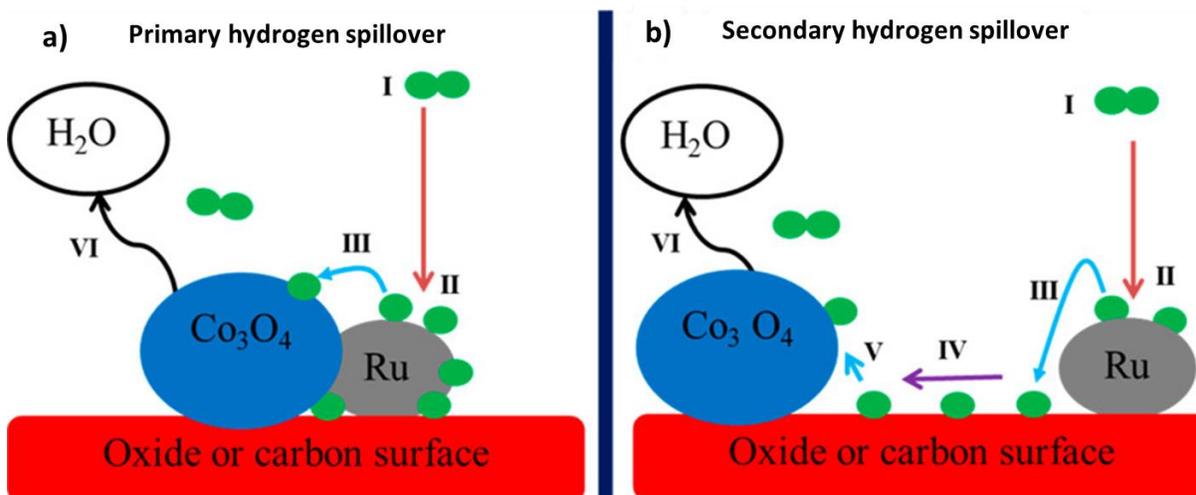
**Tableau 1-9 :** Les différentes méthodes permettant d'améliorer le confinement des particules de Co dans les CNT pour la FTS.

Méthode pour améliorer le confinement	Effet sur les propriétés des catalyseurs	Effets sur les performances du catalyseur	Réf.
<b>Prétraitements thermiques</b> (ex. 600,700, 800 and 900 °C)	Augmentation de la surface BET des CNT <sub>ox</sub> (ex. 900 °C) Amélioration de la formation de défauts sur les CNT <sub>ox</sub> Amélioration de l'encapsulation du Co à l'intérieur des canaux des CNT <sub>ox</sub> (70 %) Amélioration de la réductibilité et de la dispersion du Co Suppression du frittage du Co	Amélioration de l'activité et de la S <sub>C5+</sub> Limitation du frittage du Co et amélioration de la stabilité du catalyseur	[147]
<b>Propriétés des CNT<sub>ox</sub> (ex. diamètre des CNT<sub>ox</sub> = 8, 20, 60 nm)</b> <b>Propriétés des CNT<sub>ox</sub> (ex. diamètre des CNT<sub>ox</sub> = 5, 11, 17 nm)</b>	Augmentation de la taille des particules de Co par des CNT <sub>ox</sub> de grands diamètres Amélioration de la réductibilité et de la dispersion du Co par des CNT <sub>ox</sub> de petits diamètres	Effet positif sur le TOF et la S <sub>C5+</sub> des grandes particules de Co Diminution de la sélectivité en CH <sub>4</sub> par des grandes particules de Co	[118,150]
<b>Prétraitement des CNT à haute température et à haute concentration en HNO<sub>3</sub></b> <b>N-CNT dopés à l'azote</b>	Augmentation des groupes fonctionnels et des défauts sur les CNT <sub>ox</sub> Diminution de la taille des particules de Co Amélioration de l'effet de confinement des particules de Co Amélioration de la dispersion et la réductibilité du Co	Amélioration de l'activité par rapport aux CNT non traités	[148,149]
<b>Méthodes de préparation des catalyseurs: microémulsion et sol-gel</b>	Formation de particules de Co de tailles plus homogènes (2-6 nm) par rapport à la méthode IWI Amélioration de la dispersion et du confinement du Co	Augmentation de la conversion du CO Augmentation du rapport oléfine/paraffines et de la S <sub>C5+</sub>	[152,153]

### 1.3.4 Spillover d'hydrogène en synthèse Fischer-Tropsch

Généralement, le spillover concerne les espèces d'hydrogène et d'oxygène. Par la suite, seuls les effets de spillover d'hydrogène (H-spillover) dans la FTS seront discutés. Le H-spillover est défini comme le transport d'espèces H, activées, adsorbées ou formées sur une surface, vers une autre surface qui n'adsorbe ni forme l'espèce H activée dans les mêmes conditions [154,155]. Gerber et *al.* [156] ont décrit les étapes de la propagation de l'hydrogène sur les matériaux carbonés. Dans la première étape, l'hydrogène moléculaire est adsorbé de manière dissociative sur un catalyseur de métal de transition en étroit contact avec un support de carbone. Dans la deuxième étape, la migration des espèces H des particules métalliques vers le support carboné se produit. Les deux dernières étapes consistent en la diffusion et la recombinaison des espèces H sur la surface du support carboné. De plus, les espèces formées sur le métal peuvent réagir avec les réactifs adsorbés sur le support, ce qui pourrait modifier ou favoriser l'activité et la sélectivité catalytiques [156]. En FTS, le H-spillover a été étudié pour les catalyseurs au cobalt supportés sur oxydes métalliques [157,158], et sur carbone [159]. Dans le cas des oxydes métalliques, le H-spillover a permis d'expliquer le rôle des métaux nobles (Pt, Au) comme promoteurs dans la réduction du Co supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [157,158].

Dans le cas des supports à base de carbone, de nombreux facteurs peuvent favoriser le H-spillover [160,161]. La capacité d'un support de carbone à stocker de manière réversible l'hydrogène atomique repose sur différents paramètres tels que la surface accessible, la nanostructure géométrique, les défauts de surface, les dopants, la chimie de surface, le recouvrement de surface et la MSI [160,161]. Phaahlamohlaka et *al.* [159] ont étudié les effets du H-spillover sur des catalyseurs au Co préparés à partir de sphères de carbone creuses mésoporeuses (MHCS) avec une charge de cobalt de 15% en masse et différentes charges nominales en Ru (0,2% RuCo/MHCS et 0,5% RuCo/MHCS) [159]. Cette étude a mis en évidence l'influence du H-spillover sur l'amélioration de la réduction du cobalt supporté sur le support carboné utilisant le Ru comme promoteur. De plus, la réduction des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  assistée par le Ru pourrait être réalisée selon deux mécanismes : i) H-spillover primaire ; ii) et H-spillover secondaire (**Figure 1-26**). Dans le H-spillover primaire, la particule de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est en contact avec la particule de Ru et la réduction des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  s'opère directement *via* les espèces H provenant de la particule de Ru (**Figure 1-26a**). Tandis que dans le H-spillover secondaire, la réduction des particules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est faite par les H provenant du support (**Figure 1-26b**). Par rapport au H-spillover secondaire, le H-spillover primaire est plus favorable pour la réductibilité de l'oxyde de cobalt en raison du contact étroit entre les particules de Ru et de Co, qui favorise la migration rapide des espèces H des particules de Ru vers les particules d'oxyde de cobalt (**Figure 1-26a**) [159].

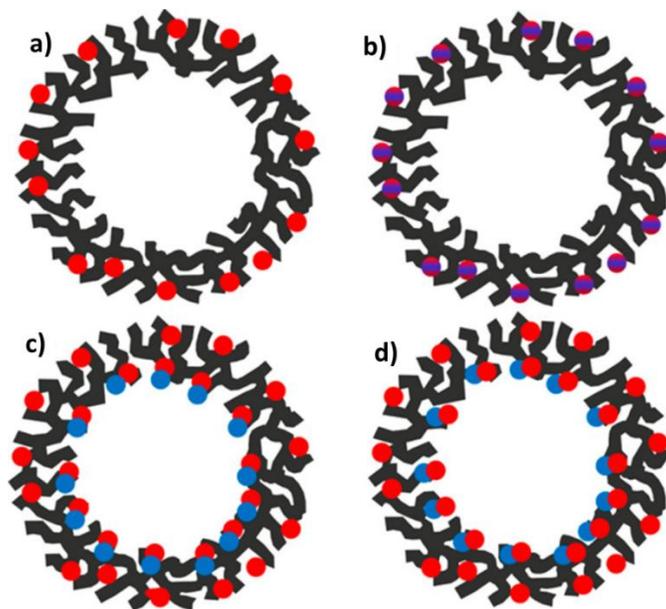


**Figure 1-26 :** Voies de réduction du Co assistée par le H-spillover sur un catalyseur Ru-Co/C : a) spillover d'hydrogène primaire ; et b) Spillover d'hydrogène secondaire. (I) hydrogène moléculaire ; (II) chimiosorption dissociative ; (III) spillover ; (IV) migration de l'atome d'hydrogène vers la surface ; (V) spillover ; et (VI) réduction et élimination de l'eau [159].

Phaahlamohlaka et al. [159] ont proposé différentes possibilités de répartition des particules métalliques de Co et Ru sur la surface d'un support MHCS (**Figure 1-27**). Il s'agit des nanoparticules seules de Co dans le cas de Co/MHCS (**Figure 1-27a**), les nanoparticules de Co et Ru sont en contact dans Co@Ru/MHCS (**Figure 1-27b**), et les nanoparticules de Co et Ru sont séparées par le support MHCS dans 0,2% Ru/MHCS@Co (**Figure 1-27c**) et 0,5% Ru/MHCS@Co (**Figure 1-27d**). L'encapsulation des particules de Ru par une couche de carbone mésoporeux dans le cas des catalyseurs Ru-Co/MHCS a permis la séparation physique du Ru et du Co, rendant ainsi possible l'étude des effets du H-spillover [159]. La **Figure 1-27** illustre que le contact étroit entre les particules de Ru et de Co est optimal dans le catalyseur Co@Ru/MHCS (**Figure 1-27b**) par rapport aux catalyseurs Ru/MHCS@Co (**Figure 1-27a**). En fait, la dispersion du Co métallique des catalyseurs exprimée en termes de rapport des atomes H adsorbés sur les atomes de Co augmente dans l'ordre suivant : Co/MHCS < 0,2% Ru/MHCS@Co  $\approx$  0,5% Ru/MHCS@Co < Co@Ru/MHCS. Cet ordre peut être rationalisé en considérant que l'augmentation de la réductibilité du Co est favorable par le contact entre le Co et le Ru. Ce contact améliore la réduction du Co par la disponibilité d'atomes H venant de l'adsorption dissociative sur le Ru. Cela a été confirmé par une étude

récente menée par le même groupe utilisant deux catalyseurs à base de Co promus par le Ru placés à l'intérieur ou à l'extérieur de sphères de carbone creuses [162].

Sur le catalyseur Co@Ru/MHCS, le H-spillover primaire a été invoqué pour expliquer la réduction de l'oxyde de cobalt, avec les effets électroniques déterminant la phase de Co-*hcp* qui se forme au cours de ce processus. Pour les catalyseurs Ru@MHCS@Co, le H-spillover secondaire a été invoqué pour expliquer la transformation de phase complète des nanoparticules d'oxydes de cobalt supportés sur les sphères de carbone creuses en Co<sup>0</sup> (Co-*hcp* et Co-*fcc*) (**Figure 1-27c, d**). En FTS (T = 220 °C, P = 10 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 1800 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), l'activité élevée observée pour le catalyseur Co@Ru/MHCS a été attribuée au H-spillover primaire, alors qu'aucune explication précise n'a pas été apportée pour expliquer la faible S<sub>C<sub>5+</sub></sub> observée [159].

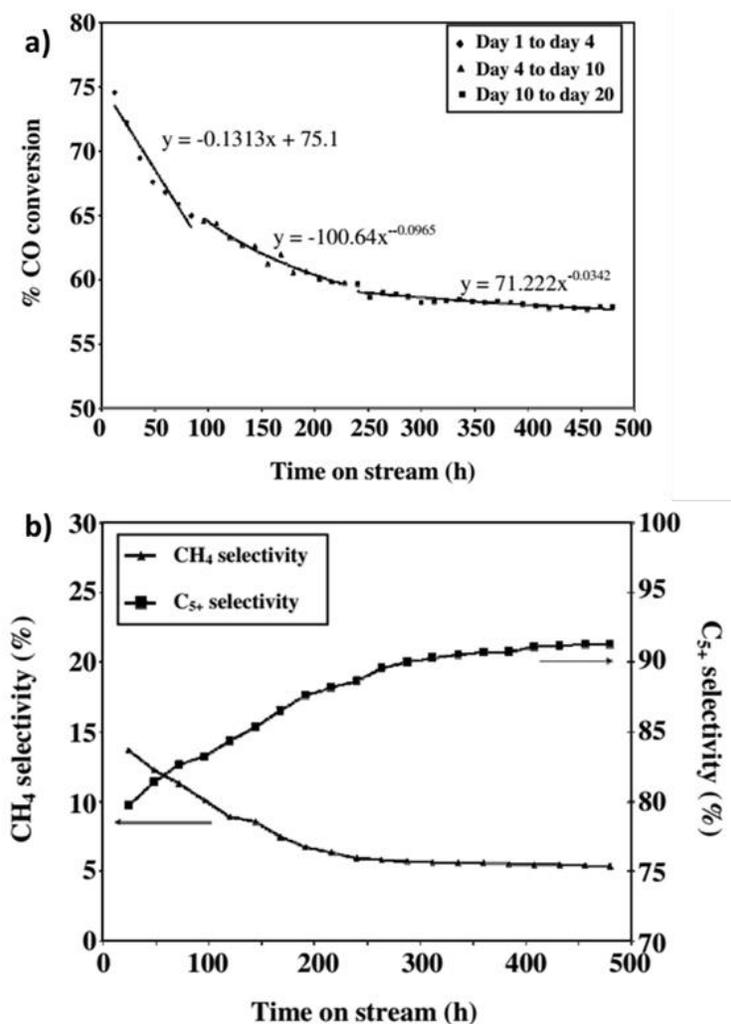


**Figure 1-27** : Schéma montrant les distributions probables des particules métalliques (Co = rouge et Ru = bleu) sur le support MHCS : a) Co/MHCS; b) Co@Ru/MHCS; c) 0,2%Ru/MHCS@Co; et d) 0,5%Ru@MHCS@Co [159].

### 1.3.5 Désactivation des catalyseurs

La désactivation des catalyseurs à base de cobalt est un défi majeur en FTS. Combinée au prix relativement élevé du cobalt, mais surtout par rapport aux pratiques industrielles, la stabilité catalytique est cruciale pour

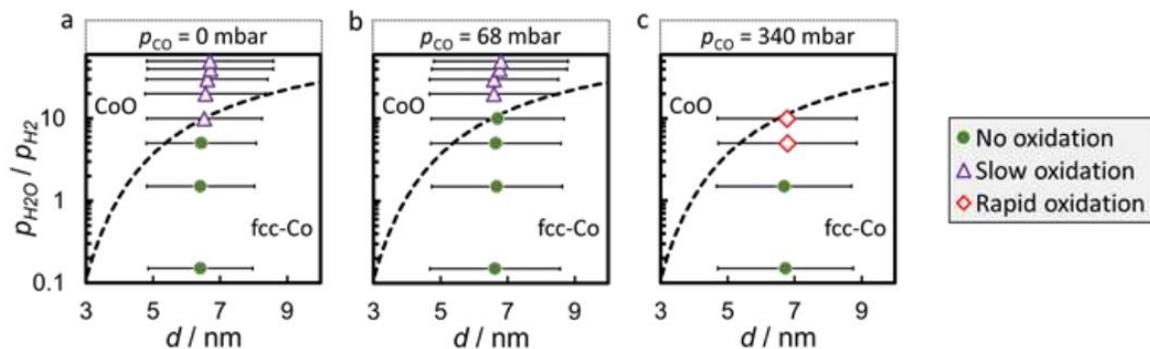
la compétitivité de la FTS [163]. Les facteurs les plus importants causant la désactivation des catalyseurs FT au cobalt comprennent la formation de coke, la réoxydation, l’empoisonnement et le frittage thermique [164,165]. Dans le cas de particules de Co supportées sur les matériaux carbonés, il a été rapporté qu’en raison de la faible MSI, le frittage thermique contribue d’une manière significative à la désactivation du catalyseur en raison de l’exothermicité de la réaction FT, conduisant possiblement à la formation de « points chauds » dans le lit de catalyseur [166]. Selon Trépanier et *al.* [167], en plus du frittage thermique, la réoxydation du cobalt est aussi un facteur principal de la désactivation du catalyseur. Dans cette étude, les mécanismes de désactivation des catalyseurs Co/CNT<sub>ox</sub> ont été étudiés dans un microréacteur à lit fixe en FTS (T = 220 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2) sur une durée de 480 h. Ils ont constaté que la désactivation du catalyseur s’est produite en trois étapes distinctes (voir *Figure 1-28a*).



**Figure 1-28 :** a) Conversion du CO ; et b) variation de la sélectivité des produits en fonction du temps de réaction dans la FTS sur un catalyseur de Co/CNT<sub>ox</sub> (T = 220 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2) [167].

Dans la première étape (4 jours), la conversion du CO a chuté de 10 %, puis de 4,7 % et 0,73 % dans la deuxième et la troisième étape, respectivement. La première étape de désactivation a été attribuée à la réoxydation des particules de Co en raison de la pression partielle d'eau élevée à des conversions de CO élevées. Par ailleurs, la désactivation observée aux étapes 2 et 3 a été affectée au frittage des particules de Co situées à l'extérieur et à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub>, respectivement. La vitesse de désactivation lente attribuée aux particules de Co encapsulées à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub>, pourrait être liée aux effets électroniques et stériques dans les cavités internes des CNT<sub>ox</sub> qui retardent le frittage des particules de Co. Ce comportement a été confirmé par des observations en MET du catalyseur utilisé, qui ont montré que la taille des particules de Co encapsulées à l'intérieur des CNT<sub>ox</sub> est presque inchangée tandis que celles fixées à la surface externe augmentent fortement. Ils ont également observé une augmentation de la S<sub>C5+</sub> pendant les 480 h, en parallèle avec une baisse de la sélectivité en CH<sub>4</sub> (**Figure 1-28b**), qui sont expliqués par l'évolution de la taille des particules de Co.

Dans une autre étude menée par Wolf et *al.* [168], l'oxydation et le frittage de la phase métallique de Co d'un catalyseur Co/C ont été étudiés dans les conditions FTS par magnétométrie *in-situ*. La magnétométrie permet de mesurer l'aimantation des nanoparticules de catalyseurs en fonction du champ magnétique appliqué. L'aimantation est par suite utilisée pour déterminer le degré de réduction du catalyseur. L'originalité de ce travail vient de la combinaison du rapport  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  à des effets de pression partielle de CO sur la ré-oxydation et le frittage du cobalt. Les mesures *in-situ* ont été réalisées à 220 °C, aux rapports  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  de 0,15 à 50 et au rapport  $H_2/CO = 2,1$  à une GHSV de 12000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> et à différentes pressions partielles  $P_{CO}$  de 0, 68, et 340 mbar. Pour un rapport  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  de 10 et à 220 °C, une diminution de l'aimantation a été observée en raison de la ré-oxydation partielle des plus petites particules de Co, induite par le frittage hydrothermal provoqué sous la pression de H<sub>2</sub>O. Cela conduit ainsi à une réduction de la surface métallique disponible (**Figure 1-29a**) [168]. La perte rapide de l'aimantation (3,5%) due à la ré-oxydation du cobalt a été observée avec l'augmentation de la pression partielle de CO (**Figure 1-29a, b**). Cela est dû au fait que l'augmentation de la pression partielle de CO augmente la concentration des espèces O\* à la surface des cristallites de Co, et contribue ainsi à une désactivation accélérée du catalyseur.



**Figure 1-29 :** Tailles moyennes en volumes des particules super-paramagnétiques de Co avec les écarts types lors de l'exposition à des atmosphères riches en  $H_2O$  : a) en présence de CO ; b) en présence de 68 mbar de CO ; et c) en présence de 340 mbar de CO. Les tailles ont été obtenues à partir des mesures magnétiques et les points de données sont superposés à l'équilibre de la ré-oxydation du Co-fcc en CoO par  $H_2O$  à 220 °C (en pointillé) [168].

Borg et al. [169] ont étudié l'effet de l'eau sur l'activité, la sélectivité et la désactivation de catalyseurs Co/CNF<sub>ox</sub> en FTS. Les catalyseurs étudiés contiennent 12 à 20% en masse de Co, avec une taille moyenne des particules de Co entre 8 et 19 nm. Les tests en FTS ont été réalisés à 210 °C, 20 bar et  $H_2/CO = 2,2$ . De l'eau a également été injectée au mélange de syngas avec une composition en vapeur d'eau de 20 et 33% molaire dans le mélange de départ. Une augmentation de la vitesse de réaction a été observée pour tous les catalyseurs avec l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau. Aucune explication précise n'a été proposée pour cet effet positif de l'eau sur la vitesse de la réaction. La désactivation des catalyseurs observée dans cette étude a été attribuée à la ré-oxydation du Co et au frittage causés par la pression partielle de l'eau. Il a également été observé que la  $S_{C_5+}$  augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'eau. En effet, une augmentation de la pression partielle d'eau provoque une augmentation de la taille des particules de Co, qui est connue pour contribuer à l'amélioration de la  $S_{C_5+}$  [113,169,170].

Plusieurs initiatives ont été proposées pour limiter la désactivation du catalyseur en FTS, comprenant : i) l'introduction de groupes fonctionnels et de défauts sur le support, ii) la modification de la surface d'un support oxyde avec du carbone, iii) l'ajout de promoteur, iv) l'ajustement des méthodes de préparation du catalyseur, et v) le prétraitement du catalyseur [171]. Par la suite, l'influence de la modification de surface des CNT et du prétraitement des catalyseurs sur leur désactivation sera discutée.

Il a été rapporté que les groupes oxygénés de surface et les défauts présents sur la surface des CNT<sub>ox</sub> après le traitement à l'acide stabilisent les particules de Co et empêchent leur frittage [172]. Reza Hemmati et

*al.*[173] ont préparé par la méthode IWI des catalyseurs à base de cobalt supportés sur différents supports tels que  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une alumine nanostructurée (NS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), NS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recouverte par des CNT<sub>ox</sub> et un support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recouvert par des CNT<sub>ox</sub>. De plus, le La, le Mo et le Ru ont été utilisés comme promoteurs. Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées en FTS à l'aide d'un microréacteur à lit fixe (T = 230 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3600 mL g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). L'ajout de CNT<sub>ox</sub> à la surface des supports  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un effet positif sur les performances catalytiques. En fait, la présence de CNT<sub>ox</sub> a amélioré la réductibilité du cobalt grâce à l'affaiblissement de la MSI, mise en évidence par les analyses TPR. En parallèle, le catalyseur résiste mieux à la désactivation. Dans une étude récente, Hong et *al.*[174] ont amélioré la réductibilité et la stabilité de catalyseurs Co/TiO<sub>2</sub> par le réglage de la MSI *via* un revêtement en de nitrure de carbone. Ce revêtement a également permis d'inhiber l'encapsulation du Co<sup>0</sup> par le TiO<sub>2</sub> pendant la FTS [174].

L'impact du prétraitement des catalyseurs sur la désactivation en FTS a également été évalué par Aluha et *al.* [103] utilisant des catalyseurs Co/C synthétisés par plasma. Le catalyseur a été prétraité à 400°C sous différentes atmosphères comprenant a) H<sub>2</sub>, b) CO, et c) CO suivi de H<sub>2</sub>. La désactivation observée dans ce travail n'a pas pu être attribuée au frittage du Co, car la taille des particules de Co des catalyseurs usés reste similaire à celle des catalyseurs frais. La désactivation est plus prononcée pour le catalyseur prétraité sous H<sub>2</sub>. Cela est dû à la ré-oxydation du Co et à la reconstruction de la surface par l'augmentation de la pression de vapeur d'eau dans des conditions FTS. Par ailleurs, le prétraitement sous CO pur a favorisé la carburation, qui est connue comme néfaste pour les catalyseurs FT. Enfin, la réduction successive du catalyseur sous CO et H<sub>2</sub> a permis d'abaisser la production d'eau et a rendu le catalyseur plus tolérant à H<sub>2</sub>O.

Taghavi et *al.*[175] ont comparé des catalyseurs au cobalt supportés sur des nano-feuillets de graphène (GNS) et des nano-feuillets de graphène dopées à l'azote (N-GNS) en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité en FTS. Les catalyseurs Co/GNS et Co/N-GNS ont été préparés par la méthode IWI avec 15% en masse de cobalt. Une meilleure dispersion et une bonne réductibilité du Co ont été obtenues avec le catalyseur Co/N-GNS car les groupes azotés agissent comme des sites d'ancrage pour les particules de Co, qui favorisent la formation de nanoparticules de Co de petites tailles, et qui empêchent l'agglomération de ces nanoparticules. De plus, l'amélioration de la réductibilité du Co dans le cas du catalyseur Co/N-GNS est attribuée à l'effet de confinement du Co et au H-spillover favorisé par les groupements azotés. En FTS (T = 220 °C, P = 18 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 5143 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), la première étape de désactivation est plus prononcée pour Co/N-GNS que pour Co/GNS. Cela est expliqué par le caractère hydrophobe du support GNS, qui réduit le dépôt d'eau sur la surface du catalyseur et empêche la ré-oxydation des particules de Co. La deuxième étape de désactivation est plus prononcée pour Co/GNS que pour Co/N-GNS. En effet, la présence des groupes fonctionnels azotés à la surface du support N-GNS empêche le frittage, et donc réduit

considérablement la désactivation du catalyseur. Après une régénération des catalyseurs usés à 400 °C, la perte d'activité était d'environ de 3,1% pour Co/GNS et de 0,6% pour Co/N-GNS. En fait, les groupements fonctionnels azotés du catalyseur Co/N-GNS permettent de mieux stabiliser les nanoparticules de Co contre le frittage thermique qui cause une désactivation irréversible. De ce fait, la régénération du catalyseur est plus efficace avec le catalyseur Co/N-GNS qu'avec le catalyseur Co/GNS.

Pour conclure cette partie traitant des propriétés catalytiques des catalyseurs à base de Co supporté sur les supports carbonés, nous avons montré que l'activité, la  $S_{C5+}$ , et la stabilité des catalyseurs peuvent être améliorées en fonction du type de support carboné et des modifications de surface de ce support. De plus, l'activité et la  $S_{C5+}$  peuvent également être améliorées en modifiant les conditions de réactions lors de la FTS. Généralement, le type de support de carbone, la densité des groupes fonctionnels de surface (groupements oxygénés ou azotés) ou les défauts du support permettent de contrôler la taille des particules de Co et la stabilité du catalyseur. La taille optimale des particules de Co pour un TOF et une  $S_{C5+}$  élevés est généralement de l'ordre de 6 à 10 nm ou > 10 nm pour les supports de carbone dépourvus de cavité interne tels que CNF, GNS, CS et AC. De plus, la présence des groupes fonctionnels ou des défauts provoque une diminution de la taille des particules de Co, conduisant ainsi à l'amélioration de la sélectivité en  $CH_4$  via le H-spillover. La tendance générale de l'effet de la taille de Co ne peut pas être directement appliquée dans le cas des catalyseurs au cobalt supportés sur  $CNT_{ox}$  en raison des effets de confinement du Co dans les  $CNT_{ox}$  qui peuvent être plus importants que l'effet de la taille des particules de Co. En effet, les effets de confinement du Co sont plus prononcés pour des taux d'encapsulation de Co élevés dans les cavités internes des  $CNT_{ox}$ . Pour cette raison, la taille optimale des particules de Co dans le cas des catalyseurs supportés sur les supports  $CNT_{ox}$  correspond à celle présente à l'intérieur des  $CNT_{ox}$ . Généralement, cette taille varie de 3 à 7 nm, qui représentent le diamètre des cavités internes des  $CNT_{ox}$ . Aussi, les nanoparticules de Co déposées en dehors des  $CNT_{ox}$  (> 7 nm) sont moins actives et moins sélectives en C5+ en FTS, du fait de l'absence de l'effet de confinement. Pour garantir de bonnes performances catalytiques en FTS, il est donc important de contrôler la taille des particules de Co, la MSI ainsi que la réductibilité lors de la préparation et de l'activation du catalyseur.

## 1.4 Portée et objectifs de la thèse

Cette étude vise à développer une approche originale pour élaborer de nouveaux catalyseurs structurés en FTS. Cette approche se base dans un premier temps sur le choix du type de support carboné, le contrôle de la taille et la structure cristallographique (Co-*hcp* et Co-*fcc*) des nanoparticules de Co et le réglage de la MSI pour constituer les catalyseurs Co/C. Ensuite, ces catalyseurs seront fixés sur des mousses métalliques

monolithiques pour aboutir aux systèmes catalytiques finaux qui sont Co/C/mousse. Les chapitres suivants détailleront la synthèse, la caractérisation et l'évaluation de ces catalyseurs.

## Bibliographie

- [1] N. Tahar, Simulation d'un Réacteur Slurry Pour La Technologie Gas-To-Liquid, Université M'hamed Bougara Boumerdès, 2010.
- [2] J. Hu, F. Yu, Y. Lu, *Catalysts* 2 (2012) 303–326.
- [3] M. Rafati, L. Wang, D.C. Dayton, K. Schimmel, V. Kabadi, A. Shahbazi, *Energy Convers. Manag.* 133 (2017) 153–166.
- [4] D.A. Wood, C. Nwaoha, B.F. Towler, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9 (2012) 196–208.
- [5] P. Sabatier, J.B. Senderens, *J. Chem. Soc. Abstr.* 82 (1902) A333.
- [6] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 35 (1993) 1–27.
- [7] A.P. Steynberg, M. Dry, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152 (2004) 1–63.
- [8] A.N. Stranges, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Inc., 2007, pp. 1–27.
- [9] Procédé Fischer-Tropsch. Available at: [http://www.chimiegenerale.com/procedee\\_fischer-tropsch.php](http://www.chimiegenerale.com/procedee_fischer-tropsch.php).
- [10] M.E. Dry, *Encycl. Catal.* (2010) 55.
- [11] Smaller-scale and modular technologies drive GTL industry forward. Available at: <http://www.gasprocessingnews.com/features/201706/smaller-scale-and-modular-technologies-drive-gtl-industry-forward.aspx>.
- [12] Engineering consultancy to guide GTL projects in Qatar. Available at: [https://www.engineeringnews.co.za/article/engineering-consultancy-to-guide-gtl-projects-in-qatar-2016-10-21/rep\\_id:4136](https://www.engineeringnews.co.za/article/engineering-consultancy-to-guide-gtl-projects-in-qatar-2016-10-21/rep_id:4136).
- [13] PetroSA records highest operating profit in 3 years Mossel Bay Advertiser. Available at: <https://www.mosselbayadvertiser.com/News/Article/Business/petrosa-records-highest-operating-profit-in-3-years-20170711>.
- [14] The Oil Drum Inside Shell's Bintulu Gas-to-Liquids Plant. Available at: <http://theoildrum.com/node/7118>.
- [15] Shell's Pearl GTL plant in Qatar visited - Auto News , Firstpost. Available at: <https://www.firstpost.com/auto/shells-pearl-gtl-plant-in-qatar-visited-2251712.html>.
- [16] M. Kraum, Thèse de Doctorat, Fischer-Tropsch Synthesis on Supported Cobalt- Based Catalysts : Influence of Various Preparation Methods and Supports on Catalyst Activity and Chain Growth Probability, Université Ruhr-Universität Bochum, 1999.
- [17] H. Jahangiri, J. Bennett, P. Mahjoubi, K. Wilson, S. Gu, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2210–2229.

- [18] J. Chen, C. Yang, *ACS Omega* 4 (2019) 22237–22244.
- [19] B.H. Davis, M.L. Occelli, *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*, CRC Press, 2009.
- [20] A.Y. Krylova, *Solid Fuel Chem.* 48 (2014) 22–35.
- [21] C. Boyer, J. Gazarian, V. Lecocq, S. Maury, A. Forret, J.M. Schweitzer, V. Souchon, *Oil Gas Sci. Technol.* 71 (2016) 44.
- [22] A.P. Steynberg., M.E. Dry, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2004, pp. 406–481.
- [23] R.B. Anderson, C.-B. Lee, J.C. Machiels, *Can. J. Chem. Eng.* 54 (1976) 590–594.
- [24] R.B. Anderson, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4806–4810.
- [25] L. Fratolocchi, C.G. Visconti, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 829–837.
- [26] J.C. Park, N.S. Roh, D.H. Chun, H. Jung, J.I. Yang, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 60–66.
- [27] A. Egan, O. Sanz, D. Merino, X. Moriones, M. Montes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10187–10197.
- [28] N.M.G. Franssen, A.J.C. Walters, J.N.H. Reek, B. de Bruin, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 153.
- [29] A.B. Fontenelle, F.A.N.N. Fernandes, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 963–971.
- [30] J. Gaube, H.F. Klein, *J. Mol. Catal. A Chem.* 283 (2008) 60–68.
- [31] M. Claeys, E. van Steen, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Inc., 2004, pp. 601–680.
- [32] M.E. Dry, *Catal. Today* 6 (1990) 183–206.
- [33] H. Schulz, K. Beck, E. Erich, O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, H. Schulz, K. Beck, E. Erich, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 36 (1988) 457–471.
- [34] G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318.
- [35] A.A. Adesina, *Appl. Catal. A Gen.* 138 (1996) 345–367.
- [36] B. Böller, K.M. Durner, J. Wintterlin, *Nat. Catal.* 2 (2019) 1027–1034.
- [37] C.K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447–474.
- [38] W.Y. Hung, W.J. Chen, Y.L. Liao, C.Y. Lin, K.T. Wong, *Biofuels Eng.* 2 (2017) 11–31.
- [39] L. Guillou, Thèse de Doctorat, Synthèse de Fischer-Tropsch En Reacteurs Structurés a Catalyse Supportée En Paroi, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [40] E. de Smit, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2758.
- [41] H. Pichler, H. Schulz, *Chemie Ing. Tech.* 42 (1970) 1162–1174.
- [42] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chemie Int. Ed. English* 15 (1976) 136–141.
- [43] R. A. Friedel, R.B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 121–2307.
- [44] R.B. Anderson, R.A. Friedel, H.H. Storch, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 313–319.
- [45] H. Schulz, K. Beck, E. Erich, *Fuel Process. Technol.* 18 (1988) 293–304.
- [46] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1877–1885.

- [47] R.B. Anderson, J.F.F. Shultz, L.J.E. Hofer, H.H. Storch, *Bur. Mines Bull.* 580 (1959).
- [48] (n.d.) The chemistry – Syngaschem BV. Available at: <https://www.syngaschem.com/the-chemistry/>.
- [49] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1692–1744.
- [50] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 746–754.
- [51] J. Van de Loosdrecht, F.G. Botes, I.M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D.J. Moodley, A.M. Saib, J.L. Visagie, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, in: *Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed. From Elem. to Appl., Elsevier Ltd., 2013, pp. 525–557.*
- [52] H. Kölbel, M. Ralek, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 21 (1980) 225–274.
- [53] R.L.L. Espinoza, A.P.P. Steynberg, B. Jager, A.C.C. Vosloo, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 13–26.
- [54] S. Saeidi, M.T. Amiri, N.A.S. Amin, M.R. Rahimpour, *Int. J. Chem. React. Eng.* 12 (2014) 639–664.
- [55] R. Guettel, T. Turek, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 955–964.
- [56] O.M. Basha, L. Sehabiague, A. Abdel-Wahab, B.I. Morsi, *Int. J. Chem. React. Eng.* 13 (2015) 201–288.
- [57] S.T. Sie, *Rev. Chem. Eng.* 14 (1998) 109–157.
- [58] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner, T. Turek, *AIChE J.* 50 (2004) 2918–2938.
- [59] M. Zanota, I. Pitault, J. Gerardin, F. Bornette, R. Philippe, D. Edouard, M. Zanota, I. Pitault, J. Gerardin, F. Bornette, R. Philippe, HAL Id Hal-01394512 (2016).
- [60] R.M. de Deugd, Thèse de Doctorat, Fischer-Tropsch Synthesis Revisited; Efficiency and Selectivity Benefits from Imposing Temporal and/or Spatial Structure in the Reactor, Delft University of Technology, 2004.
- [61] C.G. Visconti, E. Tronconi, G. Groppi, L. Lietti, M. Iovane, S. Rossini, R. Zennaro, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1294–1307.
- [62] T. Cavallini, Master's Thesis, Experimental and Numerical Study of Heat Transfer in Open Cell Metal Foam as Catalyst Support, Université de Politecnico Di Milano, 2014.
- [63] B.L. Lefebvre, J. Banhart, D.C. Dunand, *Adv. Engeneering Mater.* (2008) 775–787.
- [64] V.C. Srivastava, K.L.L. Sahoo, *Mater. Sci.* 25 (2007) 733–753.
- [65] A. Guichard, Thèse de Doctorat, Etude Experimentale et Modelisation d'échangeur Compact Multifonctionnel, INP de Toulouse, 2007.
- [66] J. Ettrich, Thèse de Doctorat, Fluid Flow and Heat Transfer in Cellular Solids, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014.
- [67] E. Bianchi, T. Heidig, C.G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 512–528.

- [68] T.J. Lu, H.A. Stone, M.F. Ashby, *Acta Mater.* 46 (1998) 3619–3635.
- [69] J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces*, Vol. 2. Ga, Vol. 2. Gauthier-Villars, 1873.
- [70] R. Phelan, D. Weaire, K. Brakke, *Exp. Math.* 4 (1995) 181–192.
- [71] F. García-Moreno, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 20–24.
- [72] K. Boomsma, D. Poulikakos, F. Zwick, *Mech. Mater.* 35 (2003) 1161–1176.
- [73] P.S. Liu, *Philos. Mag. Lett.* 90 (2010) 447–453.
- [74] M.L. Hunt, C.L. Tien, *Int. J. Heat Mass Transf.* 31 (1988) 301–309.
- [75] M.A. Bennani, Thèse de Doctorat, Apport Des Mousses Métalliques En Réacteur Continu Intensifié, INP de Toulouse, 2008.
- [76] C.Y. Zhao, *Int. J. Heat Mass Transf.* 55 (2012) 3618–3632.
- [77] K.C. Leong, L.W. Jin, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 671–681.
- [78] J.N. Tourvieille, R. Philippe, C. de Bellefon, *Chem. Eng. J.* 267 (2015) 332–346.
- [79] G. Ambrosio, N. Bianco, W.K.S.S. Chiu, M. Iasiello, V. Naso, M. Oliviero, *Appl. Therm. Eng.* 103 (2016) 333–343.
- [80] Y. Chin, J. Hu, C. Cao, Y. Gao, Y. Wang, *Catal. Today* 110 (2005) 47–52.
- [81] J. Il Yang, J.H. Yang, H.J. Kim, H. Jung, D.H. Chun, H.T. Lee, *Fuel* 89 (2010) 237–243.
- [82] J. Harmel, L. Peres, M. Estrader, A. Berliet, S. Maury, A. Fécant, B. Chaudret, P. Serp, K.Soulantica, *Angew. Chem.* 57 (2018) 10579–10583.
- [83] L. Fratalocchi, G. Groppi, C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 386 (2020) 123988.
- [84] L. Fratalocchi, G. Groppi, C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, *React. Chem. Eng.* 4 (2019) 1917–1921.
- [85] A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira, S. Kohler, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2846–2870.
- [86] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36.
- [87] V. Meille, *Appl. Catal. A Gen.* 315 (2006) 1–17.
- [88] G. Arzamendi, P.M. Diéguez, M. Montes, J.A. Odriozola, E.F. Sousa-Aguiar, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 915–922.
- [89] P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6687–6718.
- [90] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon Material for Catalysis*, 2009.
- [91] T.W. van Deelen, H. Su, N.A.J.M.J.M. Sommerdijk, K.P. De Jong, *Chem. Commun.* 54 (2018) 2530–2533.
- [92] A.S.M. Ismail, M. Casavola, B. Liu, A. Gloter, T.W. Van Deelen, M. Versluijs, J.D. Meeldijk, O. Stéphan, K.P. De Jong, F.M.F. De Groot, *ACS Catal.* 9 (2019) 7998–8011.

- [93] O.O. James, B. Chowdhury, M.A. Mesubi, S. Maity, *RSC Adv.* 2 (2012) 7347.
- [94] M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei, H.R. Bozorgzadeh, A. Samimi, *Phys. Chem. Res* 2 (2014) 179–201.
- [95] H. Schulz, Z. Nie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2000) 1145–1150.
- [96] B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 8938–8945.
- [97] H. Xiong, L.L. Jewell, N.J. Coville, *ACS Catal.* 5 (2015) 2640–2658.
- [98] K.K. Ramasamy, M. Gray, H. Job, Y. Wang, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 266–273.
- [99] J. Aluha, N.A. Yongfeng Hu, *Catalysts* (2017) 1–19.
- [100] J. Aluha, F. Gitzhofer, N. Abatzoglou, *Nanomaterials* 8 (2018) 822.
- [101] L. Guzzi, G. Stefler, O. Geszti, Z. Koppány, Z. Kónya, É. Molnár, M. Urbán, *J. Catal.* 244 (2006) 24–32.
- [102] M. Zaman, A. Khodadi, Y. Mortazavi, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1214–1219.
- [103] J. Aluha, N. Abatzoglou, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2127–2137.
- [104] T.O. Honsho, T. Kitano, T. Miyake, T. Suzuki, *Fuel* 94 (2012) 170–177.
- [105] W. Qian, H. Zhang, W. Ying, D. Fang, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 526–534.
- [106] S. Farzad, A. Rashidi, A. Haghtalab, M.A. Mandegari, *Fuel* 132 (2014) 27–35.
- [107] J.A. Díaz, A.R. De La Osa, P. Sánchez, A. Romero, J.L. Valverde, *Catal. Commun.* 44 (2014) 57–61.
- [108] F. Han, Z. Zhang, N. Niu, J. Li, *Chem. Res. Chinese Univ.* 34 (2018) 635–642.
- [109] J. Yang, C. Ledesma Rodriguez, Y. Qi, H. Ma, A. Holmen, D. Chen, *Appl. Catal. A Gen.* 598 (2020) 117564.
- [110] J.H. Boelee, J.M.G. Custers, K. Van Der Wiele, *Appl. Catal.* 53 (1989) 1–13.
- [111] J. Huang, W. Qian, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, *RSC Adv.* 7 (2017) 33441–33449.
- [112] T. Fu, Z. Li, *Chem. Eng. Sci.* 135 (2015) 3–20.
- [113] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Van Dillen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–3964.
- [114] H. Xiong, M.A.M.M. Motchelaho, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville, *J. Catal.* 278 (2011) 26–40.
- [115] A. Nakhaei, P. Mohammadreza, *Catal Lett* 143 (2013) 1328–1338.
- [116] A.N. Pour, E. Hosaini, M. Izadyar, M.R. Housaindokht, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1372–1378.
- [117] J.P. den Breejen, J.R.A.A. Sietsma, H. Friedrich, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *J. Catal.* 270 (2010) 146–152.
- [118] T. Fu, J. Lv, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1342–1350.
- [119] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 268–277.
- [120] Q. Luo, L. Guo, S. Yao, J. Bao, Z.Z. Liu, Z.Z. Liu, *J. Catal.* 369 (2019) 143–156.
- [121] J.P. Den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong,

- V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7197–7203.
- [122] J. Yang, V. Frøseth, D. Chen, A. Holmen, *Surf. Sci.* 648 (2016) 67–73.
- [123] P.B. Radstake, J.P. Den Breejen, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, K.P. De Jong, A. Holmen, *J. Am. Chem. Soc.* 167 (2007) 85–90.
- [124] A. Nakhaei Pour, E. Hosaini, A. Tavasoli, A. Behroozsarand, F. Dolati, A. Nakhaei, E. Hosaini, A. Tavasoli, A. Behroozsarand, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 21 (2014) 772–778.
- [125] J.X. Liu, H.Y. Su, D.P. Sun, B.Y. Zhang, W.X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16284–16287.
- [126] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [127] J. Yang, E.Z. Tveten, D. Chen, A. Holmen, *Langmuir* 26 (2010) 16558–16567.
- [128] R. Pestman, W. Chen, E. Hensen, *ACS Catal.* 9 (2019) 4189–4195.
- [129] T.O. Eschemann, W.S. Lamme, R.L. Manchester, T.E. Parmentier, A. Cognigni, M. Rønning, K.P. De Jong, *J. Catal.* 328 (2015) 130–138.
- [130] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 717–728.
- [131] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *ChemCatChem* 6 (2014) 319–327.
- [132] S.A. Chernyak, E. V. Suslova, A.S. Ivanov, A. V. Egorov, K.I. Maslakov, S. V. Saviolov, V. V. Lunin, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 221–229.
- [133] S. Lögdberg, M. Lualdi, S. Järs, J.C. Walmsley, E.A. Blekkan, E. Rytter, A. Holmen, *J. Catal.* 274 (2010) 84–98.
- [134] T.O. Eschemann, J.H. Bitter, K.P. De Jong, *Catal. Today* 228 (2014) 89–95.
- [135] M. Zhong, J. Wang, C. Chen, Z. Ma, L. Jia, B. Hou, D. Li, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6037–6046.
- [136] A. Barbier, A. Tuel, G.A. Martin, I. Arcon, I. Arcon, A. Kodre, A. Kodre, *J. Catal.* 200 (2001) 106–116.
- [137] Q. Cheng, Y. Tian, S. Lyu, N. Zhao, K. Ma, T. Ding, Z. Jiang, L. Wang, J. Zhang, L. Zheng, F. Gao, L. Dong, N. Tsubaki, X. Li, *Nat. Commun.* 9 (2018).
- [138] G. Prieto, A. Martínez, P. Concepción, R. Moreno-Tost, *J. Catal.* 266 (2009) 129–144.
- [139] N. Fischer, E. Van Steen, M. Claeys, *J. Catal.* 299 (2013) 67–80.
- [140] H. Li, S. Wang, F. Ling, J. Li, *J. Mol. Catal. A Chem.* 244 (2006) 33–40.
- [141] H. Li, J. Li, H. Ni, D. Song, *Catal. Letters* 110 (2006) 71–76.
- [142] T.T. Nguyen, P. Serp, *ChemCatChem* 5 (2013) 3595–3603.
- [143] V.R. Surisetty, E. Epelde, M. Trépanier, J. Kozinski, A.K. Dalai, *Int. J. Chem. React. Eng.* 10 (2012).
- [144] A. Tavasoli, M. Tre, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 2757–2763.
- [145] W. Chen, Z. Fan, X. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9414–9419.
- [146] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358.

- [147] O. Akbarzadeh, N.A.M. Zabidi, Y.A. Wahab, N.A. Hamizi, Z.Z. Chowdhury, Z.M.A. Merican, M.A. Rahman, S. Akhter, E. Rasouli, M.R. Johan, *Symmetry (Basel)*. 10 (2018) 572.
- [148] V. Vosoughi, S. Badoga, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6049–6059.
- [149] M. Trépanier, A. Tavasoli, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 367–374.
- [150] W. Xie, Y. Zhang, K. Liew, J. Li, *Sci. China Chem.* 55 (2012) 1811–1818.
- [151] W. Chen, X. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7421–7426.
- [152] M. Trépanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Appl. Catal. A Gen.* 374 (2010) 79–86.
- [153] A. Karimi, B. Nasernejad, A.M. Rashidi, *Korean J. Chem. Eng* 29 (2012) 1516–1524.
- [154] F. Yang, B. Hu, W. Xia, B. Peng, J. Shen, M. Muhler, *J. Catal.* 365 (2018) 55–62.
- [155] W.C. Conner, J.L. Falconer, *Chem. Rev.* 95 (1995) 759–788.
- [156] I.C. Gerber, P. Serp, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [157] D. Nabaho, J.W. (Hans. W. (Hans. Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* 275 (2016) 27–34.
- [158] D. Nabaho, J.W. Niemantsverdriet, M. Claeys, E. Van Steen, *Catal. Today* 261 (2016) 17–27.
- [159] T.N. Phaahlamohlaka, D.O. Kumi, M.W. Dlamini, R. Forbes, L.L. Jewell, D.G. Billing, N.J. Coville, *ACS Catal.* 7 (2017) 1568–1578.
- [160] D.S. Pyle, E.M.A. Gray, C.J. Webb, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19098–19113.
- [161] Z. Wang, F.H. Yang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1601–1609.
- [162] T.N. Phaahlamohlaka, M.W. Dlamini, D.O. Kumi, R. Forbes, L.L. Jewell, N.J. Coville, *Appl. Catal. A, Gen.* 599 (2020) 117617.
- [163] N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* 154 (2010) 162–182.
- [164] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobăc, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, *Catal. Today* 154 (2010) 271–282.
- [165] G.L. Bezemer, T.J. Remans, A.P. Van Bavel, A.I. Dugulan, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8540–8541.
- [166] A. Nakhaei, P. Elham, H. Mostafa, *J. Iran. Chem. Soc.* 13 (2015) 139–147.
- [167] M. Trépanier, A. Tavasoli, S. Anahid, A. K. Dalai, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 30 (2011) 37–47.
- [168] M. Wolf, B.K. Mutuma, N.J. Coville, N. Fischer, M. Claeys, *ACS Catal.* 8 (2018) 3985–3989.
- [169] Ø. Borg, Z. Yu, D. Chen, E.A. Blekkan, E. Rytter, A. Holmen, *Top. Catal.* 57 (2014) 491–499.
- [170] C.G. Okoye-Chine, M. Moyo, X. Liu, D. Hildebrandt, *Fuel Process. Technol.* 192 (2019) 105–129.
- [171] M.M. Keyser, F.F. Prinsloo, in: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier Inc., 2007, pp. 45–73.
- [172] S. Chernyak, A. Burtsev, A. Egorov, K. Maslakov, S. Saviolov, V. Lunin, *Funct. Mater. Lett.* (2020).
- [173] M.R. Hemmati, M. Kazemeini, F. Khorasheh, J. Zarkesh, A. Rashidi, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 713–721.

- [174] J. Hong, B. Wang, G. Xiao, N. Wang, Y. Zhang, A.Y. Khodakov, J. Li, *ACS Catal.* 10 (2020) 5554–5566.
- [175] S. Taghavi, A. Asghari, A. Tavasoli, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 198–208.

# **Chapitre 2 :**

## **Partie expérimentale**

Chapitre 2 : Partie expérimentale .....	77
2.1 Introduction .....	80
2.2 Synthèses des supports et des catalyseurs .....	81
2.2.1 Synthèse des supports carbonés .....	81
2.2.2 Préparation des catalyseurs par imprégnation à sec .....	83
2.2.2.1 Préparation des catalyseurs Co/C.....	83
2.2.2.2 Préparation du catalyseur de référence Co/Siralox .....	84
2.2.3 Synthèse des catalyseurs par voie colloïdale : croissance <i>in-situ</i> des nano-objets de cobalt sur des germes de cobalt pré-imprégnés et sur mousse métallique .....	86
2.2.3.1 Produits utilisés.....	86
2.2.3.1.1 Réactifs et solvants .....	86
2.2.3.1.2 Gaz.....	87
2.2.3.2 Synthèse des nano-objets Co- <i>hcp</i> en solution.....	87
2.2.3.3 Croissance par « <i>seeded growth</i> » des nano-objets Co- <i>hcp</i> supportés sur les germes de cobalt pré-imprégnés sur les supports carbonés.....	88
2.2.3.3.1 Croissance des nano-objets 30%Co- <i>hcp</i> sur les germes 15%Co/C.....	88
2.2.3.4 Croissance des nano-objets Co- <i>hcp</i> sur la mousse métallique de NiCr.....	90
2.2.4 Elaboration des catalyseurs structurés par « dip coating ».....	90
2.3 Techniques de caractérisation des catalyseurs .....	92
2.3.1 Microscopie électronique à transmission .....	92
2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	93
2.3.3 Propriétés texturales et structurales.....	93
2.3.3.1 Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> .....	93
2.3.3.2 Spectroscopie Raman.....	93
2.3.3.3 Diffraction des rayons X.....	94
2.3.3.4 Diffraction des rayons X en température programmée sous hydrogène.....	95
2.3.4 Analyse thermique.....	97

2.3.4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	97
2.3.5	Analyses chimiques.....	98
2.3.5.1	La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) .....	98
2.3.5.2	Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).....	99
2.3.5.3	Réduction en température programmée (TPR) .....	100
2.3.5.4	Désorption en température programmée couplé au spectrophotomètre de masse (TPD-MS).....	100
2.3.5.5	Spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	102
2.3.5.6	Mesures d'isothermes d'adsorption/désorption en vapeur d'eau et d'éthanol par DVS (dynamic vapor sorption) .....	102
2.4	Réacteur à lit fixe employé pour la synthèse Fischer-Tropsch .....	104
2.4.1	Test FT avec les catalyseurs Co/C et Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	105
2.4.2	Test FT avec les catalyseurs Co-hcp/Co/C .....	108
2.4.3	Test FT avec les catalyseurs Co/C/NiCr et Co-hcp/NiCr .....	109
2.5	Dispositif d'analyse des produits de réaction.....	110
2.5.1	Micro-chromatographie en phase gazeuse (μ-GC) .....	110
2.5.2	Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse (GC-SIMDIST) .....	110
2.6	Calculs des performances catalytiques.....	113
Bibliographie .....		115

## 2.1 Introduction

Le travail expérimental effectué au cours de cette étude comprend la synthèse des supports carbonés par CVD (Catalytic-Chemical Vapor Deposition, dépôt catalytique en phase vapeur), leur fonctionnalisation, la préparation et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques en FTS. La méthode de préparation des catalyseurs a été faite en trois étapes. La première étape consiste à déposer les germes de cobalt sur les supports carbonés (Co/C) par la méthode d'imprégnation à sec au LCC composante de l'ENSIACET de Toulouse. Ensuite, les catalyseurs Co/C sont utilisés pour la croissance des nano-objets de *Co-hcp* pour l'obtention des catalyseurs *Co-hcp/Co/C* via la méthode colloïdale développée au LPCNO-INSA de Toulouse. Finalement, les catalyseurs *Co/C* sont déposés sur des mousses métalliques de NiCr (Co/C/NiCr) par la méthode « dip-coating » développée au LGPC-CPE de Lyon pour l'élaboration des catalyseurs structurés. La méthode colloïdale est aussi utilisée pour la croissance *in-situ* des nano-objets de *Co-hcp* à la surface de la mousse de NiCr (*Co-hcp/NiCr*). A des fins de comparaisons, nos systèmes catalytiques ont été comparés avec un catalyseur de référence (15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>).

Les méthodes de caractérisation des catalyseurs avant et après tests catalytiques utilisées dans le cadre de cette étude sont les suivantes : la mesure de l'aire surfacique BET, la réduction en température programmée (TPR), la désorption en température programmée couplé à un spectromètre de masse (TPD-MS), la diffraction des rayons X *ex-situ* et *in-situ*, des mesures par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), la microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB). La spectroscopie Raman et l'analyse thermogravimétrique (ATG) sont utilisées pour analyser des propriétés structurales des supports carbonés. La nature des groupements fonctionnels de surface des support carbonés et l'évaluation du transfert de charge dans les catalyseurs sont effectués par spectroscopie XPS. Les teneurs en cobalt ont été déterminées par ICP-AES. La différence d'affinité entre les solvants d'imprégnations (eau et éthanol) et les supports carbonés a été réalisée à partir des mesures d'isothermes d'adsorption/désorption par DVS (dynamic vapor sorption). Les tests catalytiques en FTS ont été réalisés dans un réacteur à lit fixe au centre RAPSODEE de l'IMT-Mines d'Albi. Les produits liquides et gazeux issus de la FTS ont été analysés par GC-SIMDIST (simulated distillation gas chromatography) et  $\mu$ -GC, respectivement.

## 2.2 Synthèses des supports et des catalyseurs

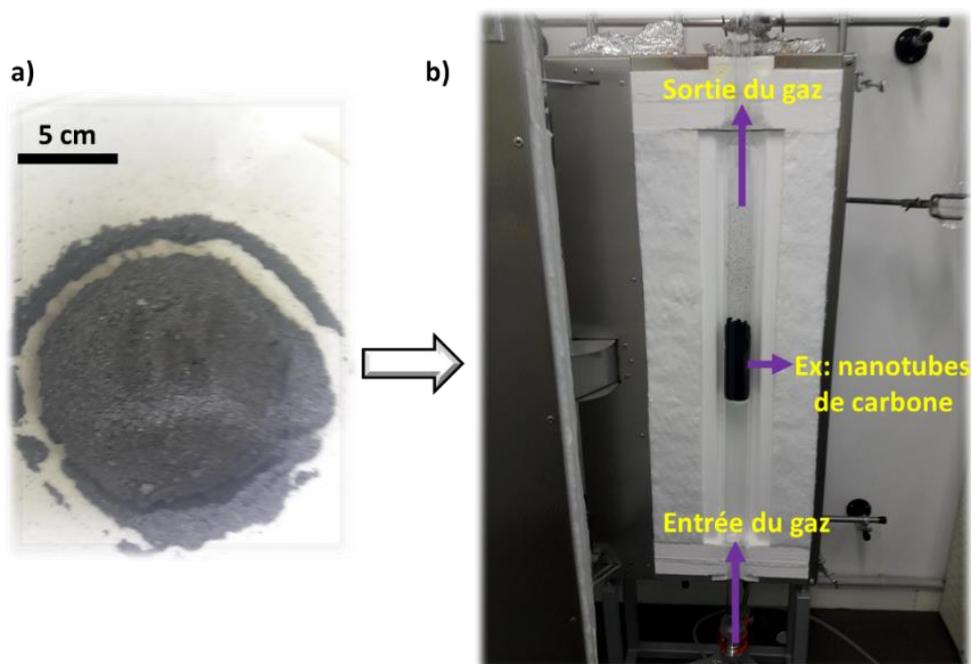
### 2.2.1 Synthèse des supports carbonés

Les supports carbonés tels que les nanotubes de carbone (CNT), les nanofibres de carbone (CNF) et le matériau fibreux (FM) ont été choisis sur la base de leurs propriétés de surface qui diffèrent d'un support à un autre. Ainsi, les interactions avec le précurseur de cobalt conduiront à une distribution en taille de particules différente selon le support utilisé. Les différents supports carbonés ont été synthétisés par la méthode C-CVD développée au LCC [1] et dont le procédé de synthèse est bien maîtrisé. La synthèse a été effectuée dans un réacteur à lit fluidisé utilisant l'éthylène ( $C_2H_4$ ) comme source de carbone [1]. Les catalyseurs tels que  $AlFeCoO_4$ ,  $Cu_{0,1}Ni_{0,9}Co_2O_4$  et  $CoFe_2O_4$  ont été utilisés pour la synthèse des supports CNT, FM et CNF, respectivement. Le catalyseur sert de site de nucléation et ordonne la croissance des plans graphitiques [2]. Les paramètres tels que le type de catalyseur utilisé et la température de synthèse permettent de contrôler l'agencement des plans graphitiques (*Tableau 2-1*).

*Tableau 2-1 : Conditions de synthèse des supports carbonés [1,2].*

Support	Catalyseur	Température	Purification	Fonctionnalisation
CNT	$AlFeCoO_4$	675 °C	140 °C, $H_2SO_4/H_2O =$ (1/1), 3 h	$HNO_3$ , 140 °C
FM	$Cu_{0,1}Ni_{0,9}Co_2O_4$	675 °C	15 h dans HCl	$HNO_3$ , 140 °C
CNF	$CoFe_2O_4$	450 °C	15 h dans HCl	$HNO_3$ , 80 °C

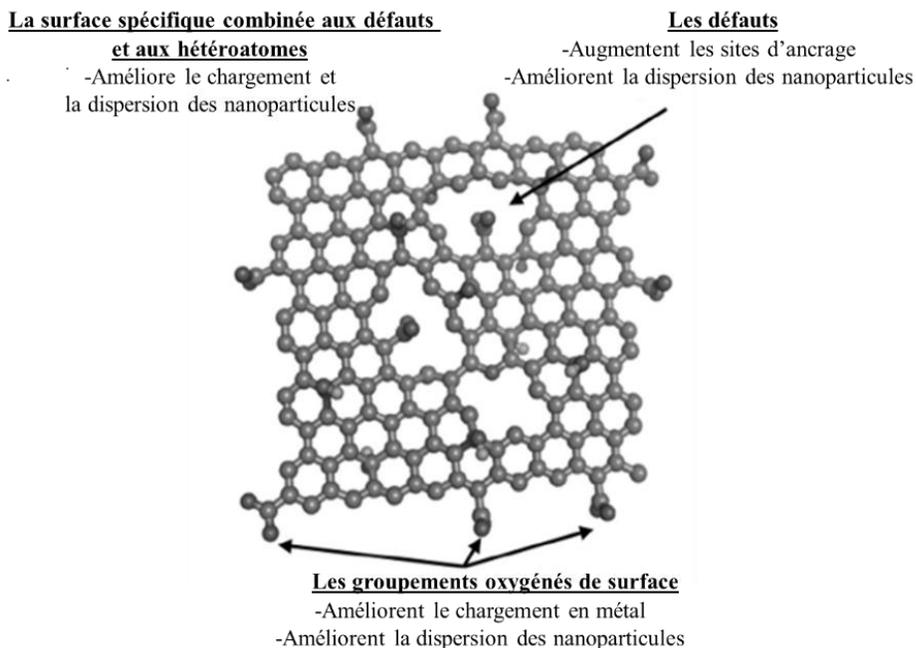
Tout d'abord, le catalyseur est calciné puis réduit dans un réacteur à lit fluidisé (*Figure 2-1*) sous flux de  $H_2$  ( $150 \text{ mL min}^{-1}$ ) dilué dans l'argon ( $225 \text{ mL min}^{-1}$ ) à la température appropriée en fonction du type de support à synthétiser (*Tableau 2-1*). Dans la seconde étape, l'éthylène ( $225 \text{ mL.min}^{-1}$ ) est introduit pendant 20 à 30 min pour permettre la croissance et la structuration des plans graphitiques [1,2]. Après l'étape de synthèse, les supports sont purifiés afin d'éliminer le catalyseur résiduel. Les CNT sont purifiés à 140 °C pendant 3 h sous reflux dans une solution aqueuse de 50 % volumique d'acide sulfurique [1]. Les fibres (CNF et FM) sont purifiées dans une solution d'acide chlorhydrique (37 %) pendant une nuit à température ambiante [1,2].



**Figure 2-1** : Photos : a) catalyseur  $AlFeCoO_4$  calciné à 400 °C sous air pendant 5h ; et b) réacteur à lit fluidisé pour la synthèse des supports carbonés par CCVD.

Le mélange contenant le solide et l'acide est ensuite filtré et le solide obtenu est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralisation et séché à l'étuve (120 °C). Par la suite, les supports carbonés résultants sont fonctionnalisés. Cette étape permet de créer des groupes oxygénés de surface tels que des acides carboxyliques, des anhydrides carboxyliques, des phénols ou des carbonyles qui servent de points d'ancrage pour les particules de cobalt. De plus, la teneur et la dispersion de la phase active augmentent avec les groupements oxygénés et les défauts de surface [1,3] (**Figure 2-2**).

La fonctionnalisation des supports carbonés est effectuée à l'acide nitrique (65%) sous reflux pendant 3 h. La température de fonctionnalisation est choisie en fonction de la tenue du support [2] (voir **Tableau 2-1**). Le mélange contenant le support dans l'acide est ensuite filtrée et lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau soit proche de la neutralité (environ pH = 6,5). Par la suite les supports sont séchés à l'étuve à 120 °C pendant une nuit. Les supports carbonés fonctionnalisés sont notés CNT, FM et CNF.



**Figure 2-2 :** Influence des caractéristiques des supports carbonés sur la teneur et la dispersion du métal [1].

## 2.2.2 Préparation des catalyseurs par imprégnation à sec

### 2.2.2.1 Préparation des catalyseurs Co/C

Les catalyseurs à base de cobalt ont été préparés par imprégnation à sec (IWI) avec une solution d'acétate de cobalt ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  97%, Sigma-Aldrich) ou de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99%, Acros Organics). Une teneur de 15 % en masse de cobalt sur les supports carbonés a été visé. Tout d'abord, 2 g de support de carbone sont séchés à 100 °C pendant 1 h sous vide dynamique. Puis, la solution contenant le précurseur de Co (1,538 g d'acétate de cobalt dans 10 mL d'eau) ou (1,760 g de nitrate de cobalt dans 10 mL d'éthanol) est introduite sous ultrasons pendant 20 min. Ensuite, quatre cycles de 10 min (un toutes les heures) sont effectués sous vide statique afin de terminer l'imprégnation. Enfin, le solide est séché à 120 °C pendant une nuit puis calciné sous flux d'argon ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ) à 300 °C ou 350 °C pendant 2 h ou 3 h avec une vitesse de chauffage de  $10 \text{ °C min}^{-1}$  ou  $2 \text{ °C min}^{-1}$  (voir **Tableau 2-2**). Le protocole expérimental est présenté sur la **Figure 2-3**.

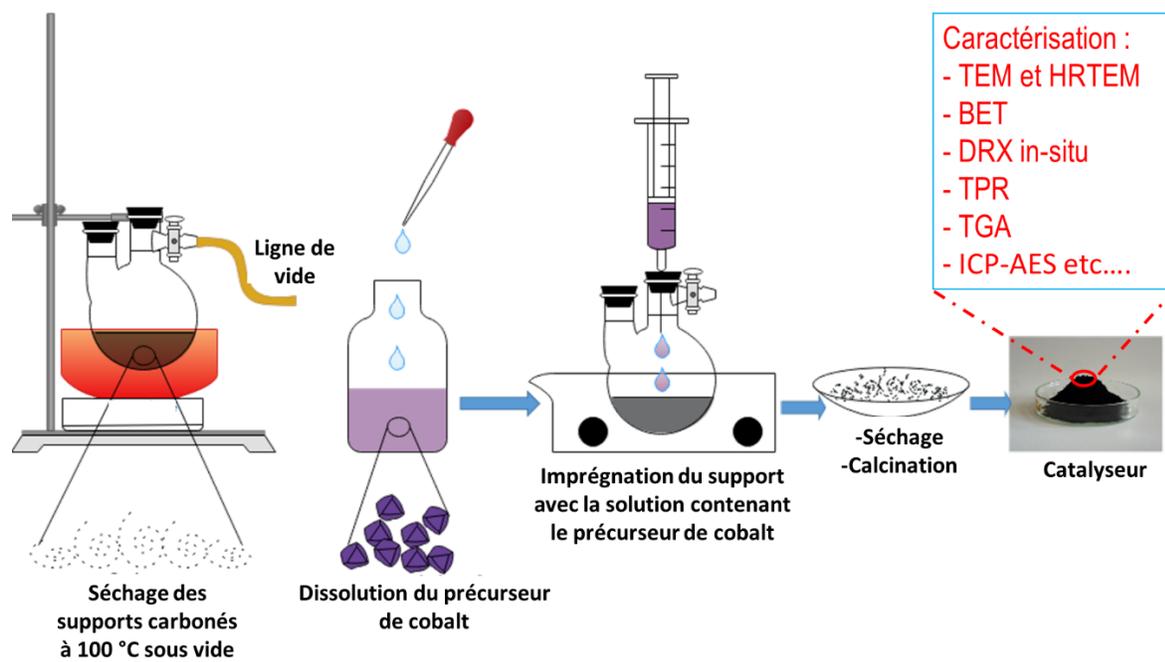


Figure 2-3 : Protocole expérimental de préparation des catalyseurs Co/C par imprégnation à sec.

### 2.2.2.2 Préparation du catalyseur de référence Co/Siralox

Le catalyseur de référence Co/Siralox (Siralox =  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , support commercial) est préparé par imprégnation à sec avec une solution aqueuse de nitrate de cobalt ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99%, Acros Organics). Une teneur de 15% en masse de cobalt sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a été visée. Une masse de 4,401 g de nitrate de cobalt est dissout dans 5 mL d'eau ultrapure. La solution aqueuse est utilisée pour imprégner goutte à goutte 5 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  pendant 30 min. Puis, Le solide est par la suite séché à 105 °C dans une étuve pendant une nuit et calciné à 400 °C sous air pendant 5 h avec une vitesse de chauffage de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ . L'ensemble des catalyseurs préparés par imprégnation à sec utilisés dans le cadre de cette étude est présenté dans le **Tableau 2-2**.

**Tableau 2-2 : Récapitulatifs des catalyseurs préparés par imprégnation à sec.**

Numéro	Support	Précurseur			Conditions de calcination			Catalyseur
		de Co	Solvant	Teneur	Température	Rampe	Temps	
1	CNT	Acétate	Eau	15 %	300 °C, Ar	10 °C min <sup>-1</sup>	2 h	15%Co <sub>A-WI</sub> /CNT
2	FM	Acétate	Eau	15 %	300 °C, Ar	10 °C min <sup>-1</sup>	2 h	15%Co <sub>A-W</sub> /FM
3	CNF	Acétate	Eau	15 %	300 °C, Ar	10 °C min <sup>-1</sup>	2 h	15%Co <sub>A-W</sub> /CNF
5	CNT	Nitrate	Ethanol	15 %	350 °C, Ar	2 °C min <sup>-1</sup>	3 h	15%Co <sub>N-E</sub> /CNT
6	CNT	Acétate	Eau	15 %	350 °C, Ar	2 °C min <sup>-1</sup>	3 h	15%Co <sub>A-W</sub> /CNT
7	CNT	Acétate	Eau+éthanol	15 %	350 °C, Ar	2 °C min <sup>-1</sup>	3 h	15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT
8	CNT	Nitrate	Eau	15 %	350 °C, Ar	2 °C min <sup>-1</sup>	3 h	15%Co <sub>N-W</sub> /CNT
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Nitrate	Eau	15 %	400 °C, Air	5 °C min <sup>-1</sup>	5 h	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>

## 2.2.3 Synthèse des catalyseurs par voie colloïdale : croissance *in-situ* des nano-objets de cobalt sur des germes de cobalt pré-imprégnés et sur mousse métallique

Le précurseur de cobalt utilisé pour la synthèse de nano-objets est un complexe organométallique sensible à l'air et à l'eau. De ce fait, les manipulations ont été réalisées soit sous rampe à vide soit en BAG afin d'éviter l'oxydation du complexe. Les tubes de Fischer-Porter et toute autre verrerie utilisée pour la synthèse sont successivement lavées au préalable dans un bain de base (KOH) et à l'acide chlorhydrique dilué (HCl) afin d'éliminer toutes les traces de métaux et de composés organiques présents sur les parois de la verrerie. Après un rinçage à l'eau distillée, elles sont par la suite séchées à l'étuve à 105 °C pendant 15 h. Une fois en BAG et avant le début de chaque synthèse, une solution est préparée à partir du précurseur de cobalt et de toluène. Le tube Fischer-Porter est ensuite rincé successivement avec cette solution et le toluène afin d'éliminer toutes les traces d'impuretés résiduelles.

### 2.2.3.1 Produits utilisés

#### 2.2.3.1.1 Réactifs et solvants

Tous les réactifs utilisés sont commerciaux et sont présentés dans le *Tableau 2-3*.

*Tableau 2-3 : Réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs.*

Nom	Formule	Pureté (%)	M <sub>w</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Fournisseur
[Bis{bis(trimethylsilyl)amido}(tetrahydrofuran) cobalt (II)]	[Co{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (THF)]		481	NanoMeps
Hexadécylamine (HDA)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>	98	241,5	Sigma Aldrich
Acide laurique (LA)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	99	200,3	Acros Organics

Le toluène, le pentane ainsi que le tétrahydrofurane (THF) sont utilisés tout au long de cette étude. Les solvants sont collectés à travers un purificateur de solvant, ensuite dégazés par bullage d'argon avant d'être conservés en boîte à gants. Le toluène est utilisé pour la synthèse tandis que le THF et le pentane sont utilisés

pour le lavage et le séchage des nano-objets après synthèse, respectivement. Leurs propriétés sont présentées dans le **Tableau 2-4**.

**Tableau 2-4** : Solvants

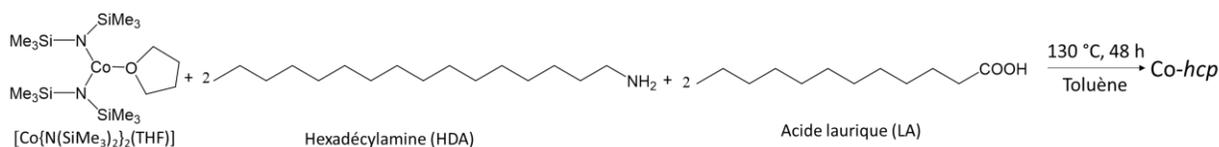
Nom	Formule	Pureté (%)	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Fournisseur
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	>99	111	Fischer Chemical
Tétrahydrofurane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	>99	66	Fluka
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	>99	36	Fluka

### 2.2.3.1.2 Gaz

Le dihydrogène est le principal gaz utilisé pour la synthèse des nano-objets de cobalt. Il permet la réduction *in-situ* du précurseur en cobalt métallique. Celui-ci est généré à partir d'un générateur d'hydrogène de marque Dominick Hunter avec une pureté > 99,999% fournit par la société Air Liquide.

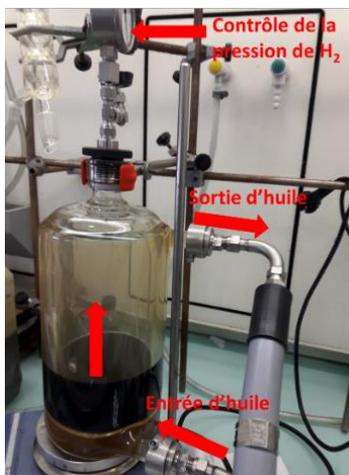
### 2.2.3.2 Synthèse des nano-objets Co-hcp en solution

Le protocole de synthèse est présenté *ci-dessous*.



En BAG, une solution d'acide laurique (3,400 g, 16,9 mmol dans 200 mL de toluène) est ajoutée à débit constant à une solution d'hexadécylamine (4,099 g, 16,9 mmol dans 200 mL de toluène) dans une bouteille de Fischer-Porter de 2 L sous agitation pendant 3 min. Ensuite, une solution de précurseur de cobalt  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$  (3,835 g, 8,48 mmol dans 26 mL de toluène) est rapidement ajoutée au mélange précédent sous forte agitation et sous argon pendant 15 min. La solution vire de la couleur blanche au violet, le rapport Co/HDA/LA est de 1/2/2 et la concentration de la solution de Co est de 15 mM. Le tube de Fischer-Porter contenant le mélange est purgé et pressurisé avec 3 bar de H<sub>2</sub> pendant 7 min. Par la suite, le mélange est laissé sous agitation à 130 °C pendant 48 h. Une fois la réaction terminée, le tube de Fischer-Porter est entré en BAG, puis la solution contenant le précipité noir est lavée cinq fois avec 50 mL de toluène. Une solution de 0,200 g de HDA dans 50 mL de THF est ajoutée au précipité noir et l'ensemble est placé aux ultrasons pendant 3 min pour éliminer les ligands organiques. Les nano-objets Co-hcp sont lavés

cinq fois avec 50 mL de toluène et une fois avec 30 mL de pentane puis séchés en BAG. La **Figure 2-4** présente un montage expérimental pour la synthèse des nano-objets *Co-hcp* dans un réacteur double enveloppe.

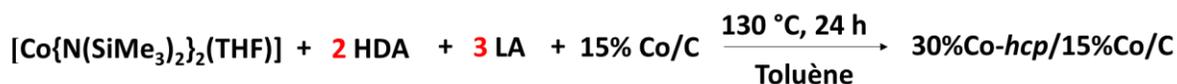


**Figure 2-4** : Photo d'un montage expérimental pour la synthèse des nano-objets *Co-hcp* dans un réacteur double enveloppe.

### 2.2.3.3 Croissance par « *seeded growth* » des nano-objets *Co-hcp* supportés sur les germes de cobalt pré-impregnés sur les supports carbonés

La stratégie adoptée ici est la croissance contrôlée des nano-objets *Co-hcp* sur les germes de cobalt immobilisés à la surface des supports carbonés CNT et FM ( $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  et  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ ). Ceci est effectuée en faisant varier le chargement des nano-objets. Pour la croissance des nano-objets *Co-hcp* sur  $\text{Co}/\text{C}$ , les catalyseurs 15%  $\text{Co}/\text{C}$  sont calcinés et réduits à 200 °C pendant 30 min sous flux 40%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , puis stockés en boîte à gants. Cette étape permet de favoriser la formation de la phase  $\text{CoO}$  à la surface des catalyseurs 15%  $\text{Co}/\text{C}$ , primordiale pour la croissance des nano-objets *Co-hcp*.

#### 2.2.3.3.1 Croissance des nano-objets 30% *Co-hcp* sur les germes 15% $\text{Co}/\text{C}$



Comme décrit précédemment, en BAG, une solution d'acide laurique - LA (1,530 g, 7,6 mmol dans 70 mL de toluène) est mélangée sous agitation à une solution d'hexadécylamine -HDA (1,229 g, 5 mmol dans 100

mL de toluène) dans un tube de Fischer-Porter de 1L. Une solution de précurseur de cobalt  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$  (1,150 g, 2,5 mmol dans 24 mL de toluène) est rapidement ajoutée au mélange précédent sous forte agitation et sous argon pendant 15 min. La solution vire de l'incolore au violet, le rapport Co/HDA/LA est de 1/2/3 et la concentration du cobalt en solution est 7 mM. Toujours sous agitation, 0,35 g de germes pré-imprégnés 15%Co/C (C = FM ou CNT) y est ajouté et laissé pendant 15 min pour favoriser la diffusion des différents réactifs à la surface des germes de cobalt. L'ensemble est purgé et placé sous 3 bar de  $\text{H}_2$  à 130 °C pendant 24 h. Une fois la réaction terminée, le précipité noir est lavé cinq fois avec 15 mL de toluène. Une solution de 0,1 g de HDA dans 20 mL de THF est ajoutée au précipité noir et l'ensemble est placé aux ultrasons pendant 3 min pour éliminer les ligands organiques. Le solide récupéré est lavé trois fois avec 15 mL de toluène et une fois avec 10 mL de pentane puis séchés en BAG. L'ensemble des catalyseurs synthétisés par croissance *seeded growth* ainsi que les différentes conditions de synthèse qui ont été utilisées sont présentés dans le **Tableau 2-5**.

**Tableau 2-5** : Conditions de synthèse des catalyseurs Co-hcp/Co/C.

Catalyseur	Rapport Co/HDA/LA	Masse de germes 15%Co/C	Conditions
30%Co-hcp-15%Co <sub>A-W</sub> /FM	1/2/3	0,35 g	[Co] = 7 mM, 3 bar H <sub>2</sub> , 130 °C, 24 h
30%Co-hcp-15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	1/2/3	0,35 g	[Co] = 7 mM, 3 bar H <sub>2</sub> , 130 °C, 24 h
70%Co-hcp-15%Co <sub>A-W</sub> /FM	1/2/3	0,15 g	[Co] = 15 mM, 3 bar H <sub>2</sub> , 130 °C, 24 h
70%Co-hcp-15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	1/2/3	0,15 g	[Co] = 15 mM, 3 bar H <sub>2</sub> , 130 °C, 24 h

### 2.2.3.4 Croissance des nano-objets Co-hcp sur la mousse métallique de NiCr

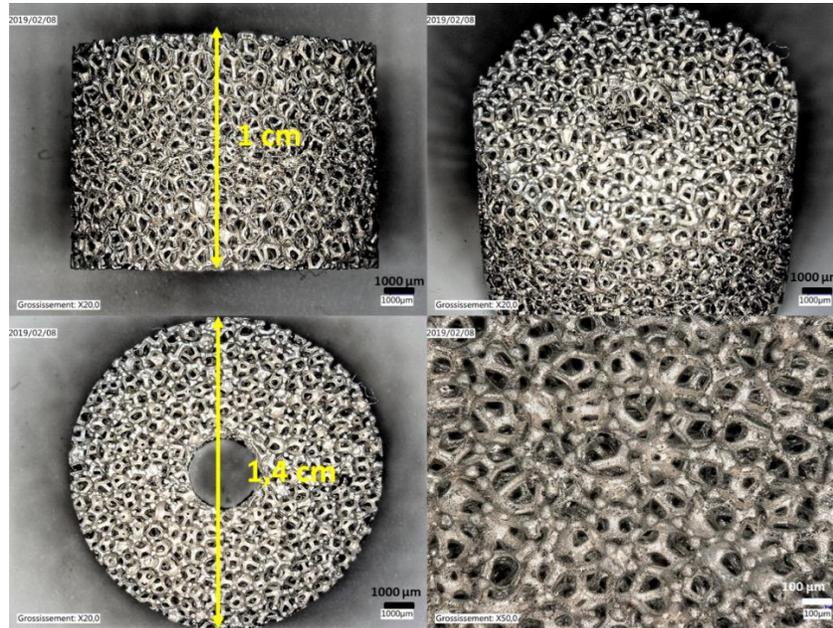


La croissance des nano-objets Co-hcp a été réalisée sur des mousses cylindriques de NiCr<sub>30</sub> (30 pores/cm) visualisables sur la **Figure 2-5** et dont les caractéristiques sont présentées dans le Les caractéristiques des mousses qui sont utilisés dans cette thèse sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2-6.** Une teneur de 3% en masse de cobalt sur NiCr a été visée. En BAG, une solution d'acide laurique (1,725 g, 8,6 mmol dans 120 mL de toluène) est mélangée à une solution d'hexadécylamine (2,080 g, 8,6 mmol dans 120 mL de toluène) dans un tube Fischer-Porter de 1L sous agitation. Une solution de précurseur de cobalt [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(THF)] (1,946 g, 4,3 mmol dans 47 mL de toluène) est rapidement ajoutée sous argon au mélange précédent sous forte agitation pendant 15 min. Le rapport Co/HDA/LA est de 1/2/2 et la concentration du cobalt en solution est 15 mM. Puis, le barreau aimanté est retiré de la solution à l'aide d'une tige magnétique. Ensuite, 8,2 g de mousses de NiCr sont introduits dans le tube Fischer-Porter et laissés pendant 5 min. La solution vire au violet. Une fois la réaction terminée, le tube de Fischer-Porter est entrée en BAG, les cylindres de mousses de NiCr sont lavés trois fois avec 40 mL de toluène. Les mousses sont lavées avec une solution de 0,15 g de HDA dans 30 mL de THF aux ultrasons pendant 3 min pour éliminer les ligands organiques. Par la suite, les cylindres sont lavés deux fois avec 30 mL de toluène et une fois avec 10 mL de pentane puis séchés en BAG.

### 2.2.4 Elaboration des catalyseurs structurés par « dip coating »

L'élaboration des catalyseurs structurés Co/C/NiCr est réalisé par « dip-coating » des mousses de NiCr avec les catalyseurs Co/FM et Co/CNT. Cette partie a été effectuée au LGPC. Les mousses utilisées pour cette étude sont commerciales fournit par la société Recemat BV. La **Figure 2-5** présente l'exemple d'image de la mousse de NiCr<sub>30</sub> (30 pores/cm) obtenue par tomographie aux rayons X sous différentes vues. Les mousses sont découpées sous formes cylindriques avec un trou au centre à travers duquel le thermocouple du réacteur traverse.



**Figure 2-5 :** Images d'une mousse monolithique de NiCr<sub>30</sub> obtenue par tomographie aux rayons X.

Les caractéristiques des mousses qui sont utilisés dans cette thèse sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2-6 :** Caractéristiques des mousses NiCr commerciales obtenues par tomographie aux rayons X utilisés pour l'élaboration des catalyseurs structurés.

Type de mousse	Pores/cm ppi	Diamètre des cellules/ µm	Densité relative	Porosité %	Surface spécifique m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
NiCr <sub>10</sub>	10	2389	7,8	90,6	1264
NiCr <sub>30</sub>	30	1028	7,8	89,0	3010
NiCr <sub>50</sub>	50	736	10	90,1	4064

Pour l'élaboration des catalyseurs structurés Co/C/NiCr, les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ont été préparés, calcinés et caractérisés avant d'être acheminés au LGPC. L'élaboration s'effectue en quatre étapes :

a) Le prétraitement des mousses : environ 30 cylindres de mousses de NiCr sont lavés dans l'acétone pendant 30 min aux ultrasons puis chauffés à 600 °C pendant 4 h et maintenus à 600 °C pendant 1 h sous flux de 600 mL min<sup>-1</sup> d'air. Ensuite, les mousses sont refroidies à 100 °C puis placées pendant 1 h sous flux de 500 mL min<sup>-1</sup> d'azote. Les mousses sont pesées directement après le passage sous azote.

b) la préparation des solutions : à l'aide d'un broyeur planétaire, 30 mL d'eau et 1 mL de triton sont mélangées à 300 tr min<sup>-1</sup> pendant 5 min. Ensuite, 0,9 g de dextrine est ajoutée et mélangée à la solution initiale à 300 tr min<sup>-1</sup> pendant 5 min. Une masse de 5 g de 15%Co<sub>A-W</sub>/FM ou 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT est également

ajouté à la solution précédente et l'ensemble est mélangé à 500 tr min<sup>-1</sup> pendant 45 min. La solution mousseuse obtenue est récupérée avec l'ajout de 6 mL d'eau.

c) Procédure d'enduction : les cylindres sont séparés en trois lots et trempés séparément dans la solution d'enduction. Les cylindres sont maintenus à l'aide d'une pince et soufflés avec de l'air comprimée.

d) Le séchage : il est réalisé à 120 °C pendant 3 h sous flux de 500 mL min<sup>-1</sup> d'air puis à 280 °C pendant 3 h sous flux de 500 mL min<sup>-1</sup> d'azote. Par la suite, les cylindres de NiCr enduits sont pesés directement après le séchage à l'azote. L'ensemble des catalyseurs structurés élaboré par « *dip-coating* » est listé dans le **Tableau 2-7**.

**Tableau 2-7 : Ensemble des catalyseurs structurés Co/C/NiCr élaboré par « *dip-oating* »**

Type de mousse	Catalyseurs Co/C	Catalyseurs structurés Co/C/NiCr
NiCr <sub>10</sub>	15% CO <sub>A-W</sub> /FM	CO <sub>A-W</sub> /FM /NiCr <sub>10</sub>
NiCr <sub>30</sub>	15% CO <sub>A-W</sub> /FM	CO <sub>A-W</sub> /FM /NiCr <sub>30</sub>
NiCr <sub>30</sub>	15% CO <sub>N-E</sub> /CNT	CO <sub>N-E</sub> /CNT /NiCr <sub>30</sub>
NiCr <sub>50</sub>	15% CO <sub>A-W</sub> /FM	CO <sub>A-W</sub> /FM /NiCr <sub>50</sub>

## 2.3 Techniques de caractérisation des catalyseurs

### 2.3.1 Microscopie électronique à transmission

Deux types de microscopes ont été utilisés pour la caractérisation. Tout d'abord, un microscope JEOL JEM-1011 équipé d'une source d'électrons thermoïoniques en tungstène et d'une tension d'accélération de 100 keV. Pour les observations haute résolution et STEM-HAADF, le JEOL JEM ARM200F cold FEG sonde corrigée avec une tension d'accélération de 200 keV a été utilisé. La distribution de la taille des particules des catalyseurs frais et usés est évaluée par MET et par STEM-HAADF. Au moins 300 nanoparticules sont comptabilisées pour chaque échantillon.

Pour les analyses MET, les catalyseurs Co/C, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, et Co/C/NiCr ont été préparés par dispersion assistée aux ultrasons dans de l'éthanol pur, et les suspensions ont été déposées sur un film de cuivre recouvert de carbone collodion. Dans le cas des catalyseurs Co-*hcp*/Co/C, l'éthanol est remplacé par le toluène qui est le solvant utilisé pour la croissance des nano-objets Co-*hcp*. Les catalyseurs Co/C calcinés sont réduits à 350 °C pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup> dans un mélange de 40% H<sub>2</sub>/Ar puis exposés à l'air. Tandis que le catalyseur de référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné est réduit à 400 °C pendant 4 h sous flux de dihydrogène dilué dans l'argon (40%H<sub>2</sub>/Ar) une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>.

Le taux de confinement des particules de Co a été calculé pour environ 300 particules de Co déposées à l'intérieur et à l'extérieur de 40 nanotubes différents. Le taux a été calculé comme suit [4]:

$$\text{Taux} = 2 \left( \frac{\text{nombre de particules à l'intérieur}}{\text{Nombre total de particules}} \times 100 \right) - 100 \quad (\text{Éq 2-1})$$

### 2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet d'obtenir les images de surface des matériaux solides. Le principe repose sur l'interaction électron-matière. Dans la plupart des cas deux modes sont le plus souvent utilisés : les électrons secondaires pour l'imagerie de surface et les électrons rétrodiffusés pour la topologie de surface ainsi que la composition. Le module EDX permet l'analyse élémentaire des échantillons. Les images MEB ont été obtenues sur un microscope JEOL 7800F situé à l'Atelier Interuniversitaire de Micro-nanoElectronique de Toulouse.

### 2.3.3 Propriétés texturales et structurales

#### 2.3.3.1 Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub>

Cette technique est basée sur la physisorption d'un gaz inerte (N<sub>2</sub>) sur la surface d'un matériau. Les mesures de la surface spécifique, de la distribution de porosités et du volume des pores ont été effectuées avec des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C à l'aide d'un appareil Micromeritics avec injection automatique de diazote assistée par ordinateur. Avant l'analyse, tous les échantillons ont été dégazés sous vide à 120 °C pendant 6 h pour éliminer les éléments physisorbés.

#### 2.3.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique du rayonnement incident par son interaction avec des molécules vibrantes [5]. Elle permet l'observation des états vibrationnels d'un composé [6]. Les analyses Raman ont été réalisées avec un micro-spectromètre Raman HR 800 Jobin Yvon Horiba en utilisant un laser de 532 nm de longueur d'onde comme source d'excitation. Elle renseigne sur le degré de graphitisation des matériaux carbonés déduit à partir de la mesure des largeurs à mi-hauteur des bandes D et G comme illustré sur la *Figure 2-6*. La largeur à mi-hauteur de la bande D et G est obtenue par déconvolution du spectre Raman à l'aide des fonctions lorentziennes, en utilisant le logiciel MagicPlot.

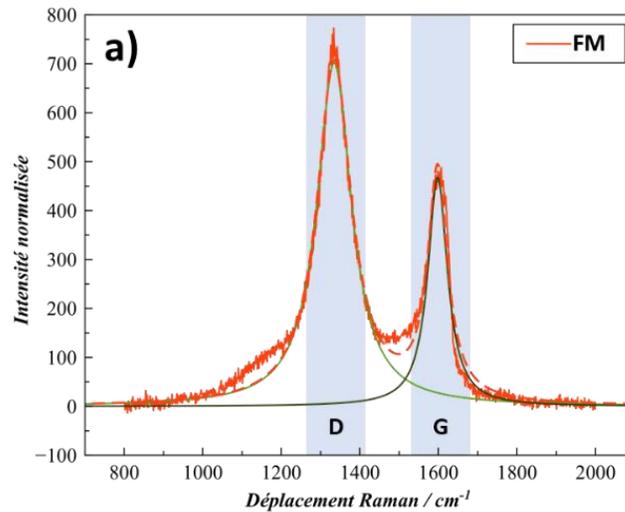


Figure 2-6 : Exemple de déconvolution du spectre Raman d'un support carboné.

### 2.3.3.3 Diffraction des rayons X

La structure cristallographique et la taille des cristallites des catalyseurs frais sont déterminées par diffraction des rayons X. La caractérisation des catalyseurs usés par DRX n'a pas été considérée à cause de la présence du Sic qui rend complexe l'analyse du diagramme. Pour cela seule la caractérisation par MET des catalyseurs usés a été considérée tout au long de cette étude pour la détermination de la taille des particules de Co. Avant l'analyse, les catalyseurs Co/C et Co/C/NiCr calcinés sont réduits à 350 °C pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup> dans un mélange de 40%H<sub>2</sub>/Ar puis exposés à l'air. Le catalyseur de référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné est réduit à 400 °C pendant 4 h sous flux de dihydrogène dilué dans l'argon (40%H<sub>2</sub>/Ar) avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>.

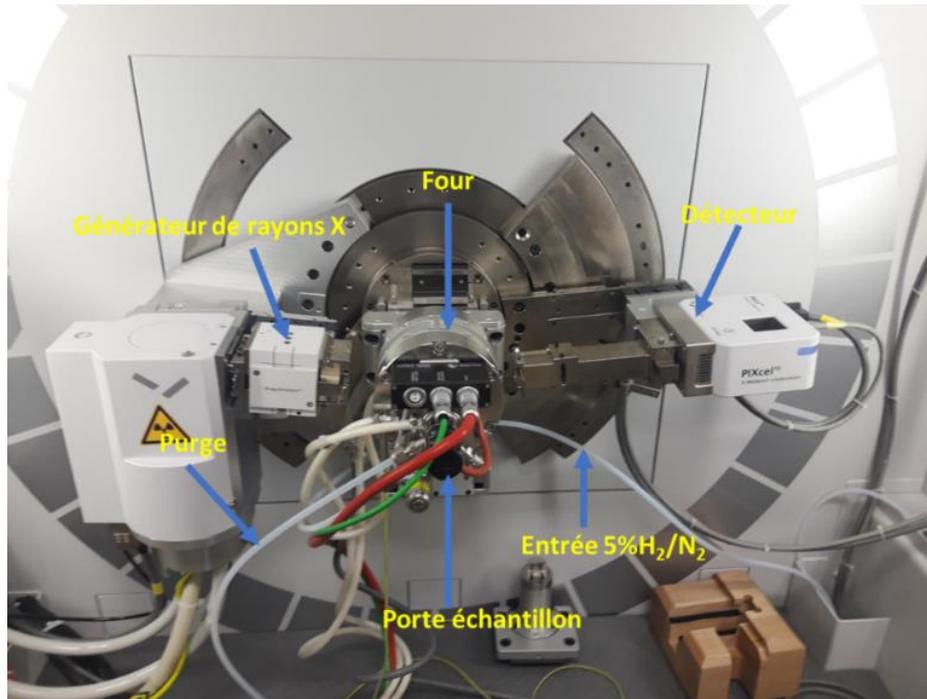
Le principe est basé sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin [7]. La taille moyenne des cristallites de Co est déterminée en appliquant le formule de Debye-Scherrer (Éq 2-2) sur le pic correspondant.

$$d_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Éq 2-2})$$

Avec  $d_{hkl}$  la taille moyenne des cristallites,  $K$  facteur dépendant de la forme des cristaux,  $K=0,9$  pour des formes sphériques,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X utilisés,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic et  $\theta$  est l'angle de diffraction. Les mesures sont effectuées avec un diffractomètre EMPYREAN de configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) équipé d'une anode au cobalt alimentée à 35 kV et 45 mA. Le rayonnement généré par l'anode a une longueur d'onde moyenne ( $K\alpha$ )  $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ . L'analyse est réalisée avec un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre  $10$ - $120^\circ$ , un pas de  $0,07^\circ/s$  et un temps d'acquisition de  $200 \text{ s}$ . La taille des cristallites des catalyseurs frais est déterminée à l'aide de données obtenues à partir du logiciel HighScore. La structure cristallographique des catalyseurs a également été déterminée par diffraction des rayons X et le logiciel MAUD est utilisé pour l'affinement de Rietveld afin de quantifier les différentes phases cristallographiques du cobalt.

#### 2.3.3.4 Diffraction des rayons X en température programmée sous hydrogène

Cette technique permet de suivre la transformation des phases cristallographiques du cobalt en fonction de la température pendant la réduction sous hydrogène. Le four de chauffage est monté sur le diffractomètre, suivi de l'introduction de l'échantillon dans la chambre de chauffage (*Figure 2-7*).



*Figure 2-7 : Photo de l'appareillage et du montage expérimental de la diffraction des rayons X en température programmée sous hydrogène.*

En utilisant une bouteille de gaz contenant un mélange de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, la chambre du four est purgée à 1 bar pendant quatre cycles. Le catalyseur est progressivement réduit (de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> à Co<sup>0</sup>) dans le four sous 1 bar de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 30 °C à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>. Des diffractogrammes sont enregistrés à différentes températures. La réductibilité des catalyseurs a pu être déterminée à partir l’affinement de Rietveld et de la relation ci-dessous (**Éq 2-3**):

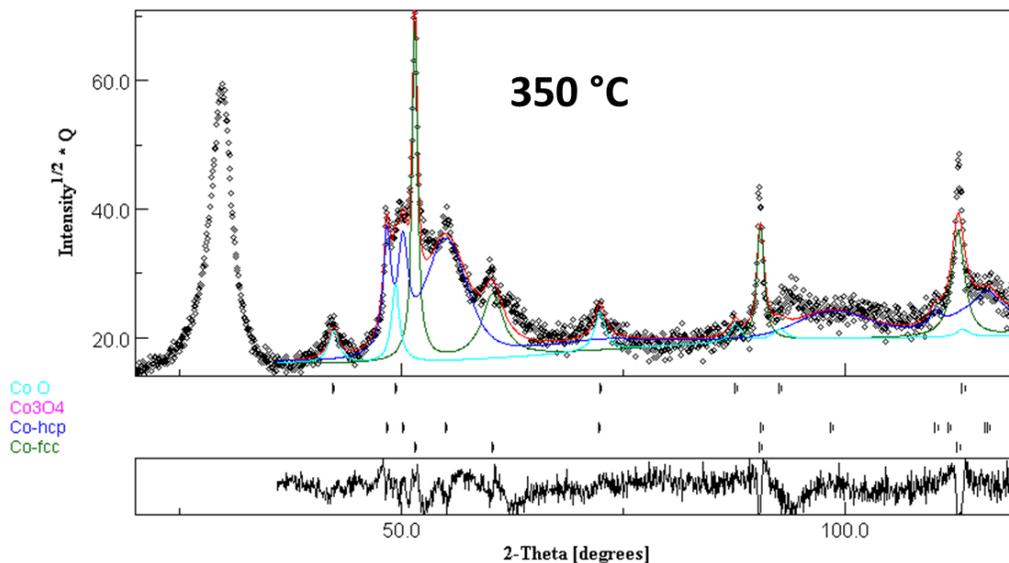
$$\% \text{ réduction} = 100 - (\%_{\text{CoO}} + \%_{\text{Co}_3\text{O}_4}) \quad (\text{Éq 2-3})$$

Avec % CoO et % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, le pourcentage en masse des phases CoO et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivement.

La méthode de Rietveld est une méthode sémi-quantitative [8] qui permet d’analyser les diffractogrammes d’un échantillon. Elle repose sur la simulation du diffractogramme d’un échantillon à partir d’un modèle construit à partir des paramètres de mailles cristallographiques (a, b et c). Le diffractogramme du modèle est ensuite ajusté pour être plus proche de celui obtenu expérimentalement. L’algorithme est basé sur la minimisation du facteur de fiabilité pondéré R<sub>wp</sub> décrite par l’équation (**Éq 2-4**) [8].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (\gamma_{oi} - \gamma_{ci})^2}{\sum_i \omega_i \gamma_{oi}^2}} \quad (\text{Éq 2-4})$$

Avec  $\omega_i$  le poids associé à chaque intensité  $\gamma_{oi}$  du diffractogramme expérimental et  $\gamma_{ci}$  l’intensité calculée. Un exemple d’affinement de Rietveld du diffractogramme obtenu à 350 °C sous 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour le catalyseur Co/CNT<sub>ox</sub> est illustré dans la **Figure 2-8** et les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 2-8**.



**Figure 2-8 :** Exemple d'affinement de Rietveld du diffractogramme obtenu à 350 °C sous 5% $H_2/N_2$  pour le catalyseur  $Co_{A-WI}/CNT$ .

**Tableau 2-8 :** Résultats obtenus par affinement de Rietveld pour le catalyseur  $Co_{A-WI}/CNT$  à 350 °C ( $R_{wp} = 12,9$ ).

Phases cristallographiques	a (Å)	b (Å)	c (Å)	wt <sup>a</sup> (%)
$Co_3O_4$	8,09	-	-	0
CoO	4,27	-	-	$13,4 \pm 0,8$
Co-fcc	3,50	-	-	$26,9 \pm 0,0$
Co-hcp	2,50	-	4,07	$59,6 \pm 2,1$

<sup>a</sup> Le pourcentage massique de chaque phase cristallographique obtenu à 350 °C.

## 2.3.4 Analyse thermique

### 2.3.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Les résultats issus de ces analyses permettent d'évaluer la stabilité thermique

des supports carbonés. Elles sont réalisées avec un Shimadzu TGA/DSC. Les mesures sont réalisées avec une masse de 20 mg d'échantillons de 25 à 1110 °C sous un flux d'air de 20 mL/min avec une vitesse de chauffe de 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 2.3.5 Analyses chimiques

### 2.3.5.1 La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique de choix pour fournir la composition chimique d'extrême surface de matériaux solides à une profondeur allant de 2 à 10 nm [9]. Cette technique est basée sur des photoélectrons ( $E_0$ ) excités par les rayons X et libérés du matériau [10]. La mesure de l'énergie cinétique des électrons émis ( $E_c$ ) permet de déterminer l'énergie de liaison ( $E_b$ ) des photoélectrons détectés suivant la relation décrite par l'équation (Éq 2-5) [9].

$$E_b = E_0 - E_c \quad (\text{Éq 2-5})$$

Ainsi, la composition chimique de surface d'un matériau peut être déterminée en connaissant les énergies de liaison associées à différents atomes et à leurs électrons de la sous couche (1s, 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub> etc...) [9]. Les analyses sont réalisées sur les supports carbonés ainsi que sur les catalyseurs calcinés (Co/C et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) avec un spectromètre ThermoScientific K $\alpha$  en utilisant une source monochromatique d'Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). La taille du spot des rayons X est d'environ 400  $\mu$ m. L'énergie de passage a été fixée à 30 eV avec un pas de 0,1 eV pour les niveaux de cœur et de 160 eV pour les spectres généraux (pas de 1 eV). Le spectromètre est étalonné en utilisant les lignes des photoélectrons Au 4f<sub>7/2</sub> ( $83,9 \pm 0,1$  eV) et Cu 2p<sub>3/2</sub> ( $932,8 \pm 0,1$  eV). Les spectres XPS ont été enregistrés en mode direct N ( $E_c$ ) et le bruit de fond a été supprimé en utilisant la méthode Shirley [11]. L'influence de la densité des groupes oxygénés de surface sur le degré de graphitisation des supports fonctionnalisés à l'acide ainsi que sur le déplacement des énergies de liaison est évaluée à partir des pics de cœur C 1s et O 1s. La déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics de cœur O 1s des supports fonctionnalisés et des catalyseurs Co/C a permis de déterminer la nature des groupes oxygénés de surface. La possibilité d'un transfert de charge entre le cobalt et les supports (C et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) ainsi que la dispersion du cobalt ont été évaluées par déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics Co 2p des catalyseurs 15%Co/C et du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Toutes les déconvolutions sont effectuées à l'aide des fonctions lorentziennes, en utilisant le logiciel

MagicPlot. L'attribution des zones associées à chaque groupement oxygéné de surface est établie sur la base des informations présentes dans le **Tableau 2-9** relatif aux matériaux carbonés.

**Tableau 2-9** : Attribution des zones associées à chaque groupement oxygéné de surface [6,12].

Composante	Energie de liaison (eV)	FWHM (eV)	Description
O-C	533,3-533,4	1,8-2,2	Groupes hydroxyles et éthers liés à des aromatiques
O=C (1)	533,3-533,4	1,8-2,2	Atomes d'oxygène des esters, anhydrides carboxyliques
O=C (2)	531,8-532,2	1,8-2,2	Groupes carbonyles et quinones
H <sub>2</sub> O	534,1-536,7	1,8-2,2	Oxygène/eau absorbé (e)

### 2.3.5.2 Magnéto-métrie à échantillon vibrant (VSM)

Le principe de fonctionnement repose sur la détection d'un champ dipolaire à partir d'un échantillon magnétique oscillant placé dans un champ magnétique uniforme [13]. Cette technique permet de déterminer l'aimantation à saturation ( $M_s$ ) d'un échantillon de catalyseur sous l'effet d'un champ magnétique et d'en déduire sa réductibilité connaissant l'aimantation à saturation du cobalt massique ( $M_s$  massique) (**Éq 2-7**).

$$M_s(\text{emu } g_{Co}^{-1}) = \frac{M_s(\text{VSM})}{m_{cat} \times \%Co} \quad (\text{Éq 2-6})$$

Avec  $M_s$  (VSM) l'aimantation à saturation obtenue par l'appareil,  $m_{cat}$  la masse du catalyseur et  $\%Co$  la teneur du cobalt obtenue par ICP.

$$\text{Degré de réduction (\%)} = \frac{M_s \text{ échantillon}}{M_s \text{ massique}} \times 100 \quad (\text{Éq 2-7})$$

Les mesures magnétiques sont effectuées en utilisant un magnétomètre Squid Design Quantum à 27 °C et à -268 °C et un champ magnétique de 5 T a été appliqué [14]. Les mesures ont été effectuées sur des catalyseurs réduits. Avant l'analyse, les catalyseurs Co/C ont été réduits sous flux de 40% H<sub>2</sub>/Ar pendant 8 h à 350 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C min<sup>-1</sup>.

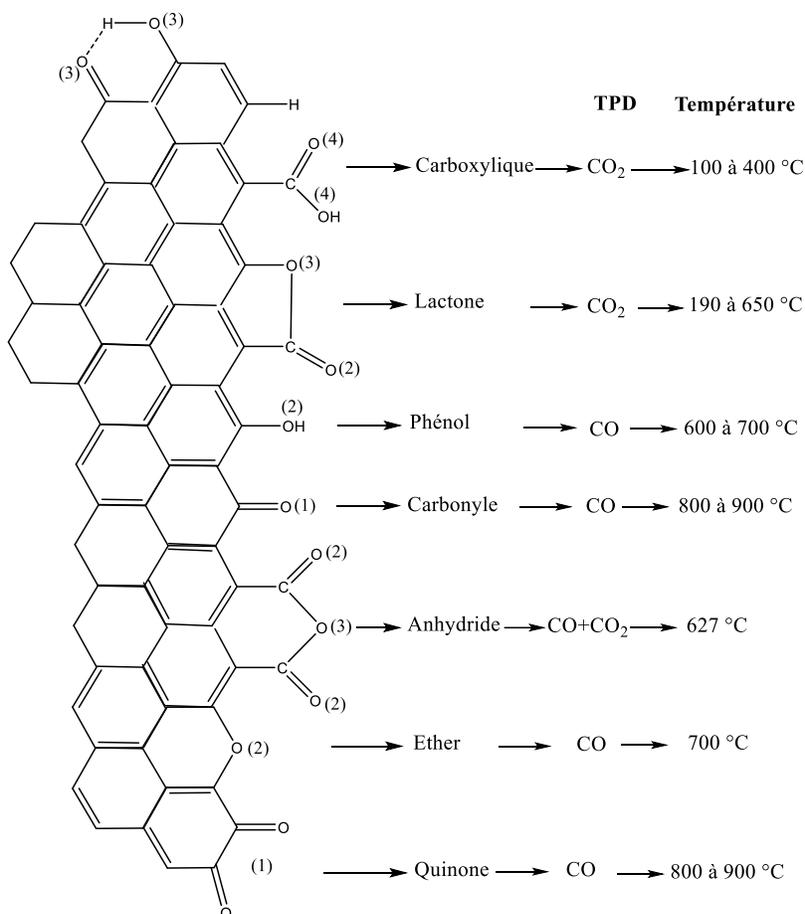
Tandis que le catalyseur de référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné a été réduit à 400 °C pendant 12 h sous flux de dihydrogène dilué dans l'argon (40%H<sub>2</sub>/Ar) avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>. Les capsules VSM standards sont remplies d'une quantité connue (quelques mg) d'échantillon et scellées. Pour éviter toute oxydation, les échantillons sont préparés dans la BAG et transférés au cryostat dans un tube de Schlenk. La capsule VSM contenant l'échantillon est rapidement introduite dans le VSM afin d'éviter l'exposition de l'échantillon à l'air.

### 2.3.5.3 Réduction en température programmée (TPR)

L'analyse TPR permet de déterminer la quantité d'espèces réductibles présentes à la surface du catalyseur (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO → Co) et la température à laquelle la réduction de chacune de ces espèces s'effectue [15]. Cette technique vise à établir une relation entre la quantité de gaz réducteur consommée par le catalyseur et la température, permettant ainsi d'accéder au profil de réduction du catalyseur en fonction de la température. Les profils de réduction en température programmée des catalyseurs calcinés sont enregistrés avec un analyseur Micromeritics AutoChem 2920 dans la plage de température de 50-1000 °C. 100 mg d'échantillon sont placés dans un réacteur en quartz et réduits par un mélange gazeux de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (25 mL min<sup>-1</sup>) et une vitesse de chauffe de 10 °C min<sup>-1</sup>. Avant l'analyse, l'échantillon est purgé sous argon à 120 °C pendant 1 h.

### 2.3.5.4 Désorption en température programmée couplé au spectrophotomètre de masse (TPD-MS)

La désorption en température programmée est une technique qui permet d'étudier la surfaces de solides [16]. Elle permet ainsi d'évaluer les sites actifs à la surface des catalyseurs et d'accéder à la compréhension des mécanismes des réactions catalytiques y compris l'adsorption, ainsi que les réaction de désorption [16]. Les différents gaz relargués de la surface pendant le processus de désorption peuvent être analysés et quantifiés individuellement à l'aide d'un spectromètre de masse relié à la sortie des gaz. Dans le cas des supports carbonés fonctionnalisés, lors de l'analyse TPD, les groupes fonctionnels sont décomposés thermiquement pour libérer du CO<sub>2</sub>, du CO et de l'eau à différentes températures en fonction de la stabilité thermique des groupes (*Figure 2-9*).



**Figure 2-9** : Groupes de surface des matériaux carbonés obtenus par TPD [17].

La TPD-MS (appareil Altamira Instruments AMI-300) est utilisée pour : a) caractériser la nature des groupes de surface de l'oxygène après le traitement à l'acide nitrique, b) pour élucider la nature des espèces d'hydrogène pendant l'étape de désorption et c) pour déterminer la taille moyenne des particules du métal actif pour les catalyseurs Co/C (TPD-H<sub>2</sub>). Tout d'abord, les catalyseurs Co/C sont purgés sous argon à 120 °C pendant 1 h afin de nettoyer la surface de l'échantillon. Ensuite, le système est refroidi à 50 °C suivi d'une réduction à 350 °C pendant 6 h à 5 °C min<sup>-1</sup> sous flux de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, puis est refroidi à 100 °C sous flux d'hydrogène où la chimisorption de H<sub>2</sub> a lieu. Ensuite, le système est refroidi jusqu'à 50 °C sous flux d'hélium. La TPD-MS est finalement réalisée (rampe de 10 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 1050 °C) pour quantifier les gaz libérés tels que H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. La surface du pic de désorption de H<sub>2</sub> (350-650 °C) est utilisée pour déterminer la dispersion (**Éq 2-8**) et la taille moyenne (**Éq 2-9**) des particules de cobalt à partir de la formule suivante :

$$D(\%) = \frac{V_m \times M \times F}{V_{mol} \times \%Me} \times 100 \quad (\text{Éq 2-8})$$

Où  $V_m$  le gaz chimisorbé irréversiblement ( $\text{cm}^3$ , STP par gramme de catalyseur),  $M$  la masse molaire du métal ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $V_{mol}$  le volume molaire standard de l'adsorbant ( $\text{cm}^3$  STP par mol),  $\%Me$  la teneur massique de métal et  $F$  le facteur de stœchiométrie (nombre de molécules de gaz par atome de métal) [18].

$$d_{Co}(\text{nm}) = \frac{96}{D\%} \quad (\text{Éq 2-9})$$

Où  $d_{Co}$  (nm) est la taille moyenne des particules de Co .

### 2.3.5.5 Spectroscopie d'émission plasma à couplage inductif (ICP-AES)

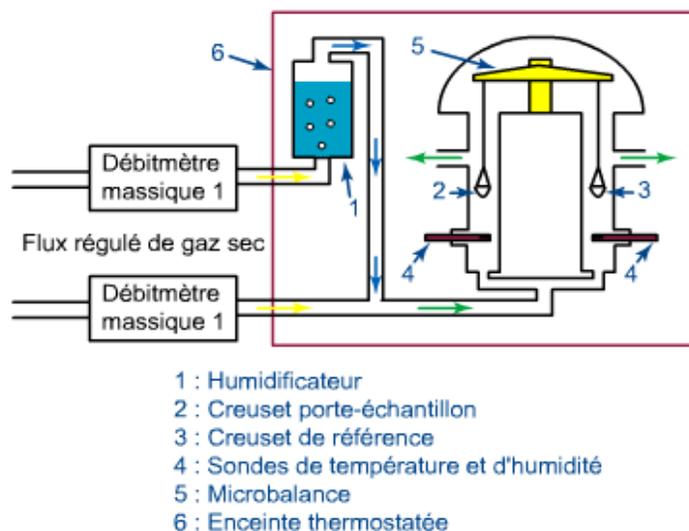
Cette technique est utilisée pour déterminer la quantité de métal contenu dans un échantillon. Un plasma d'argon est utilisé pour atomiser les particules et les molécules, et pour exciter et ioniser d'avantage des atomes [19]. Les atomes excités et les ions résultants émettent alors des photons à différentes longueurs d'onde dont chacune est caractéristique d'un élément particulier [19]. Les photons émis sont ensuite détectés par une série de dispositifs couplés allant de l'ultraviolet à l'infrarouge (125-770 nm) [19].

La teneur massique en cobalt des catalyseurs est déterminée par ICP-AES après minéralisation des échantillons dans un mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  pendant 24 h. Le mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  permet d'éliminer la matrice carbonée et ainsi de libérer le métal en solution. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil Ultima 2 de HORIBA Jobin Yvon et les solutions sont analysées par un plasma d'argon à une température comprise entre 5727 et 7727 °C.

### 2.3.5.6 Mesures d'isothermes d'adsorption/désorption en vapeur d'eau et d'éthanol par DVS (dynamic vapor sorption)

La DVS est un appareil qui permet d'observer la différence d'affinité de différents matériaux avec l'eau et l'éthanol à 25 °C sur différents disques de « papier ». Elle a été utilisée pour observer la différence d'affinité des supports carbonés FM et CNT avec l'éthanol et l'eau, qui sont utilisés comme solvants d'imprégnation

pour la préparation des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec. Ceci pourrait apporter une explication sur la distribution de la taille des particules qui dépend, entre autres, de l'affinité entre le solvant d'imprégnation et le support. L'appareil DVS de la société Surface Measurement Systems a été utilisé pour les mesures. Il est constitué d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte régulée thermiquement (**Figure 2-10**). La plage de températures possibles s'étend de la température ambiante à 45 °C. Sur un côté de la balance, on place une référence, de l'autre on place l'échantillon à analyser. Les références et les échantillons sont placés sur des plateaux de quartz. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (ici de l'azote) et d'un flux de gaz (N<sub>2</sub>) saturé en vapeur d'eau dans les proportions souhaitées, obtenus et régulés à l'aide de fluxmètres de précision. Des sondes combinées d'humidité et de température Rotronic sont situées juste en dessous des nacelles contenant l'échantillon et la référence, afin de permettre une vérification de l'humidité relative et de la température. Enfin, la tête de la microbalance est balayée par un flux constant de gaz sec afin d'éviter les problèmes de dérive ou d'instabilité de la mesure de masse générée par une accumulation d'humidité à cet endroit.



**Figure 2-10** : Schéma de principe d'un appareillage DVS [20].

La température de l'enceinte est fixée à 25 °C, le débit de gaz est fixé à 500 mL min<sup>-1</sup>. 100 mg d'échantillon sont placés sur une nacelle en quartz suspendue à la balance, côté échantillon. Une nacelle de masse équivalente est placée côté référence. Les paliers de l'isothermes sont :

- Palier de séchage, circulation de gaz sec N<sub>2</sub> pendant 60 min
- Pas de 10% HR (humidité relative) de 0% à 90% HR
- Palier à 95% HR

Le calcul du critère d'équilibre, dm/dt, est fait pour être placé au plus près de la sensibilité de la balance (5mg) en fonction de la masse m<sub>0</sub> de l'échantillon (*Tableau 2-10*).

*Tableau 2-10 : valeurs de la perte de masse au séchage et calcul du critère d'équilibre.*

Échantillon	Masse Initiale m <sub>ini</sub> g	Masse séchée m <sub>0</sub> ,g	Perte au séchage, g	dm/dt %/min	dm/dt g/min
CNT-EtOH	0,015301	0,015026	2,75e-4	0,034	5,1e-6
CNT-H <sub>2</sub> O	0,013618	0,013421	1,97e-4	0,04	5,36e-6

Les résultats sont donnés en termes de teneur en eau et en éthanol à l'équilibre (*Éq 2-10*), en fonction de l'humidité relative environnante.

$$X (\%) = \frac{m_{\text{solvant dans le produit}}}{m_{\text{produit sec}}} \quad (\text{Éq 2-10})$$

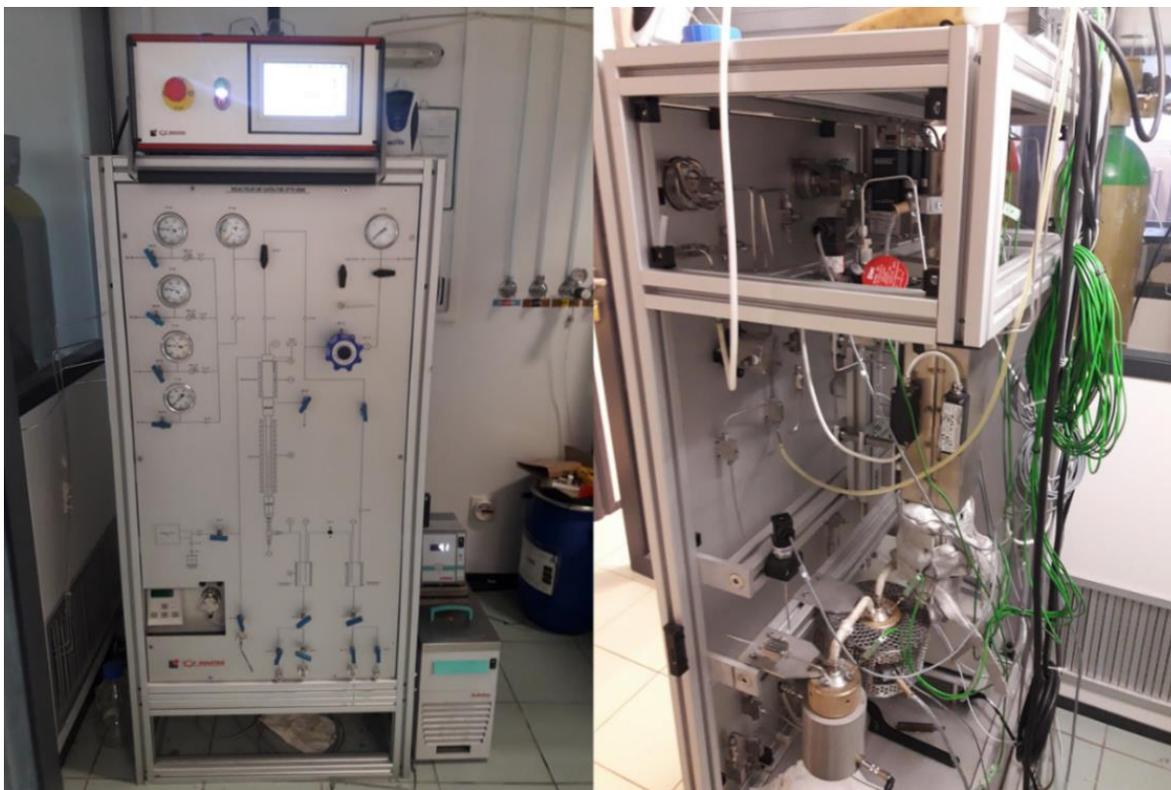
La masse séchée est la masse obtenue, en début d'expérience, en fin de palier 0% d'humidité relative, avant de débiter l'adsorption.

## 2.4 Réacteur à lit fixe employé pour la synthèse Fischer-Tropsch

Les photos et la représentation schématique du montage expérimental du réacteur à lit fixe pour la synthèse FT sont illustrés sur les *Figure 2-11* et *Figure 2-12*, respectivement. Le réacteur est composé d'un tube en acier inoxydable d'environ 32 cm de long et 14 mm de diamètre intérieur. Le réacteur est alimenté en CO, en H<sub>2</sub> et en Ar (pureté > 99 %). Des régulateurs de débit massique « Brooks » sont utilisés pour contrôler la vitesse d'entrée des différents gaz. Différentes approches ont été employées pour les tests de synthèse FT en fonction du système catalytique.

### 2.4.1 Test FT avec les catalyseurs Co/C et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Le réacteur est chargé avec 36 g de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivi d'un mélange de 2 g de catalyseur et 8 g de SiC inerte (125-250  $\mu$ m) afin de mieux dissiper la chaleur dégagée par la réaction. De cette manière, le lit de catalyseur est à mi-hauteur dans la zone isotherme du réacteur. Enfin 20 g de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une couche de laine de quartz sont ajoutés. Un thermocouple est placé au centre du lit catalytique pour contrôler la température de réaction. Le réacteur est chauffé de la température ambiante à 120 °C avec un débit de 100 mL min<sup>-1</sup> d'argon pendant 1 h avec une vitesse de chauffe de 1 °C min<sup>-1</sup>. Ensuite, les catalyseurs Co/C sont réduits avec un débit volumique de 40% H<sub>2</sub>/Ar à 350 °C pendant 8 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>. Tandis que le catalyseur de référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné a été réduit à 400 °C pendant 16 h avec un débit volumique de 40% H<sub>2</sub>/Ar et une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>. Après la réduction, le test en synthèse FT est réalisé à 220 °C et 20 bar pendant 94 h. Le mélange de gaz d'entrée est composé de 52% (v/v) H<sub>2</sub>, 25% (v/v) CO et 23% (v/v) Ar. Les produits gazeux non condensables sont échantillonnés à l'aide d'un sac et analysés par  $\mu$ -GC (modèle A 3000, Agilent) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les produits condensables sont récupérés à l'aide de condenseurs chaud (150 °C) et froid (4 °C) et analysés par une GC Plus 2010 (SHIMAZU) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un module SIMDIST (simulated distillation).



*Figure 2-11 : Photos du réacteur à lit fixe pour la synthèse Fischer-Tropsch.*

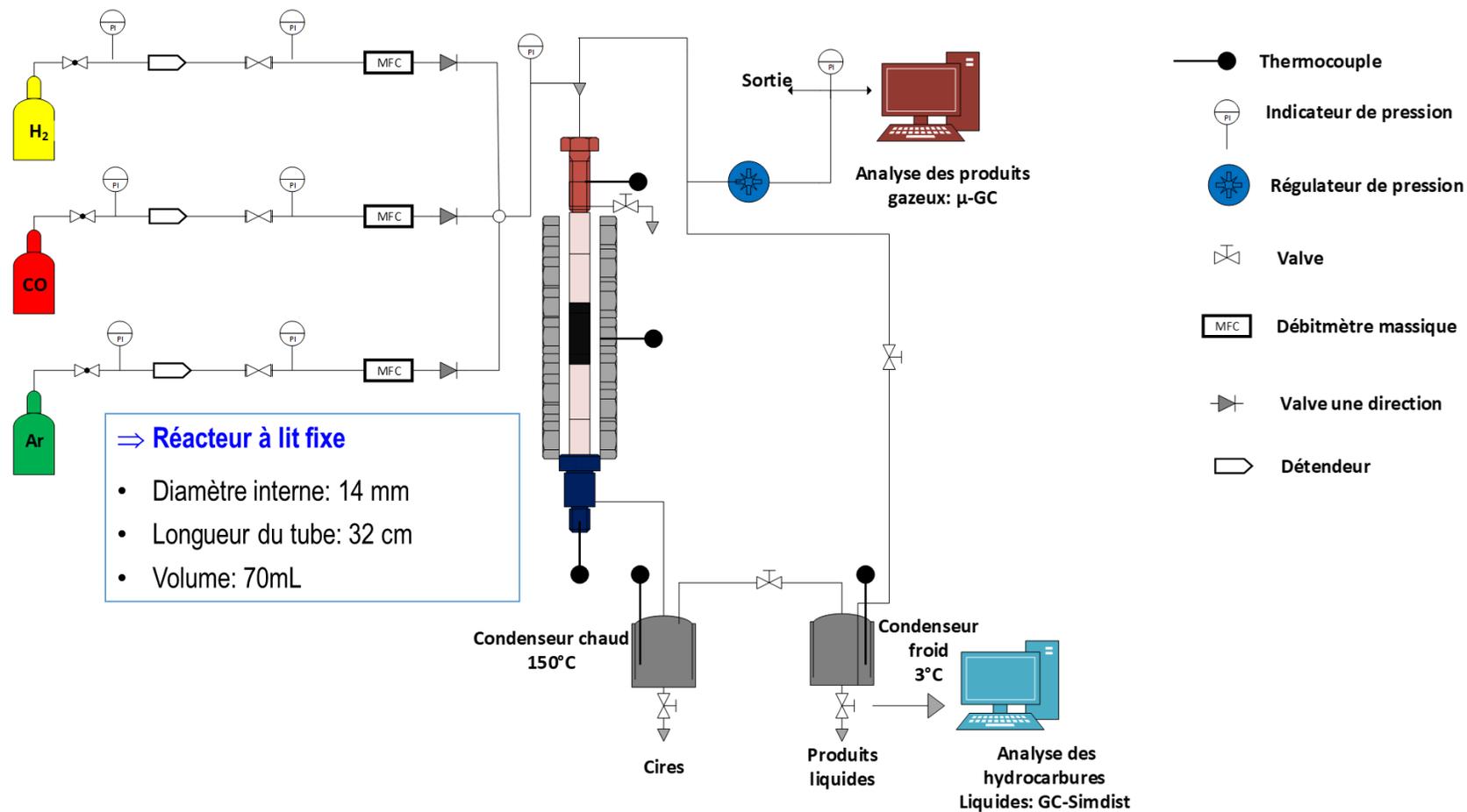
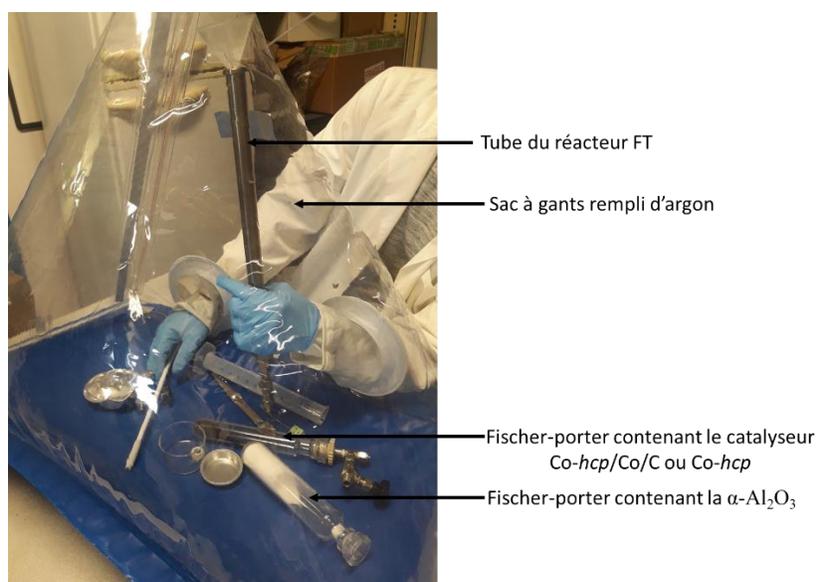


Figure 2-12 : Schéma du montage expérimental du réacteur à lit fixe pour la synthèse Fischer-Tropsch.

## 2.4.2 Test FT avec les catalyseurs Co-hcp/Co/C

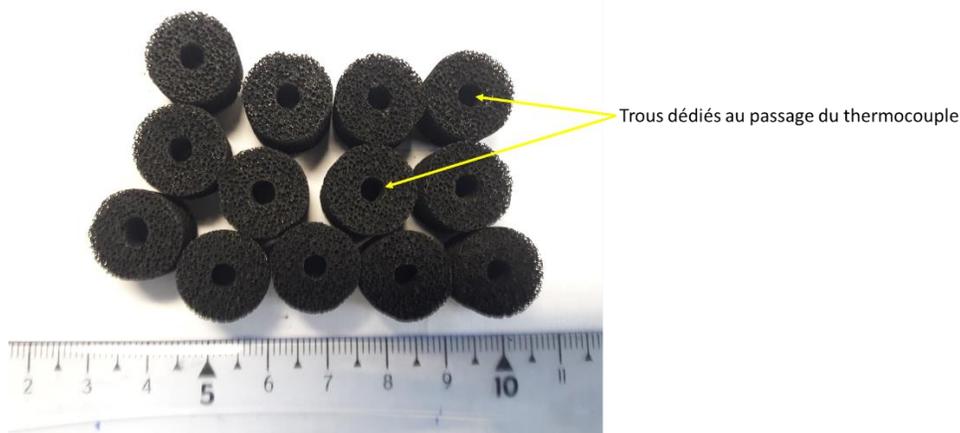
Les nano-objets supportés Co-hcp/Co/C synthétisés par voie colloïdale sont sensibles à l'air. A cet effet, ces catalyseurs synthétisés au LPCNO, ont été transportés au centre RAPSODEE de l'IMT-Mines Albi en tubes de Fischer-Porter (**Figure 2-13**). L'alumine et le SiC ont été préalablement prétraités sous vide dynamique dans une rampe à vide à 350 °C pendant 8 h avant d'être stockés en BAG. Tout d'abord, le tube du réacteur ainsi que les Fischer-Porter contenant le catalyseur et l'alumine sont introduits dans le sac à gants portable (voir **Figure 2-13**). Ensuite, le sac à gants portable est purgé avec de l'argon pendant 3 cycles. Le réacteur est chargé avec 36 g de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivi d'un mélange de 300 mg de cobalt et 9 g de SiC inerte (125-250  $\mu$ m), et enfin 20 g de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une couche de laine de quartz. Le tube du réacteur chargé avec le catalyseur est par la suite rapidement remonté sur le réacteur sous argon. Le réacteur est chauffé de la température ambiante à 120 °C avec un débit de 100 mL min<sup>-1</sup> d'argon pendant 1 h avec une vitesse de chauffe de 1 °C min<sup>-1</sup>. Les catalyseurs sont ensuite traités avec un débit volumique de 40% H<sub>2</sub>/Ar à 220 °C pendant 4 h avec une vitesse de chauffe de 5 °C min<sup>-1</sup>. Après la réduction, la réaction FT a été réalisée à 220 °C et 20 bar pendant 94 h. Le mélange de gaz d'entrée est composé de 52% (v/v) H<sub>2</sub>, 25% (v/v) CO et 23% (v/v) Ar. En raison du faible taux de conversion du CO, seuls les produits gazeux ont été analysés par  $\mu$ -GC.



**Figure 2-13** : Procédure de chargement des catalyseurs Co-hcp/Co/C dans le tube du réacteur FT sous argon dans un sac à gants portable.

### 2.4.3 Test FT avec les catalyseurs Co/C/NiCr et Co-hcp/NiCr

Pour les catalyseurs structurés Co/C/NiCr et Co-hcp/NiCr, le réacteur a été chargé avec 10 g de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  suivi de 10 mousses vierges de NiCr soit 8,5 g. Dans un premier temps, un test FTS ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 136\text{ mL g}^{-1}_{\text{NiCr}}\text{ h}^{-1}$ ) à blanc a été réalisé avec les mousses vierges de NiCr et une conversion nulle du CO a été obtenue. Ensuite, environ 13 g de Co/C/NiCr ou Co-hcp/NiCr sont empilés sur les mousses vierges à travers le thermocouple. En raison de la sensibilité à l'air du catalyseur Co-hcp/NiCr, il a été chargé dans le sac à gants portable suivant la même procédure que celle décrite précédemment. Afin de faciliter l'empilement des mousses dans le réacteur, les mousses ont été perforées de telle sorte que le diamètre de trous des mousses (**Figure 2-14**) correspond au diamètre du thermocouple du réacteur FT.



**Figure 2-14 :** Photo d'un exemple de catalyseurs structurés  $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  (grade = 30 ppi) élaborés par « dip-coating ».

Le réacteur est chauffé de la température ambiante à  $120\text{ °C}$  avec un débit de  $100\text{ mL min}^{-1}$  d'argon pendant 1 h avec une vitesse de chauffe de  $1\text{ °C min}^{-1}$ . Ensuite, les catalyseurs Co/C/NiCr sont réduits avec un mélange de 40%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à  $350\text{ °C}$  pendant 8 h avec une vitesse de chauffe de  $5\text{ °C min}^{-1}$ , alors que le catalyseur Co-hcp/NiCr a été traité avec ce même mélange de 40%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à  $220\text{ °C}$  pendant 4 h avec une vitesse de chauffe de  $5\text{ °C min}^{-1}$ . Après cette étape, le test en synthèse FT est réalisé à  $220\text{ °C}$  et 20 bar pendant 94 h ou 150 h pour le test longue durée. Le mélange de gaz d'entrée est composé de 52% (v/v)  $\text{H}_2$ , 25% (v/v) CO et 23% (v/v) Ar. En raison du faible taux de conversion du CO, seuls les produits gazeux ont été analysés par  $\mu\text{-GC}$ .

## 2.5 Dispositif d'analyse des produits de réaction

Lors de la synthèse FT, des produits gazeux non condensables et liquides (coupe diesel, essence et cire) sont formés. Les produits gazeux et liquides sont analysés séparément par  $\mu$ -GC et GC SIMDIST, respectivement.

### 2.5.1 Micro-chromatographie en phase gazeuse ( $\mu$ -GC)

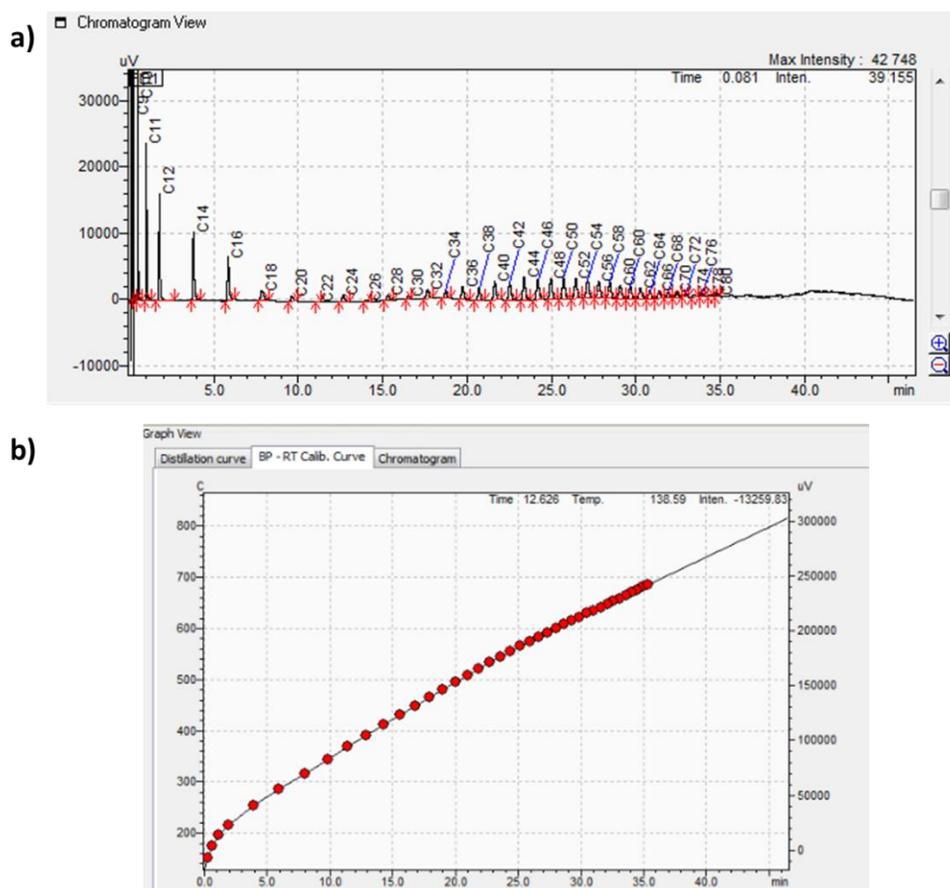
La  $\mu$ -GC est une technique analytique qui permet d'analyser la concentration des espèces en phase gazeuse à la sortie du réacteur au cours de la synthèse FT. Ainsi, l'analyse des espèces gazeuses permet de déterminer les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité) des catalyseurs. Les analyses sont réalisées avec une  $\mu$ -GC (modèle A 3000, Agilent) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD), dont le principe repose sur la mesure et la comparaison de la conductivité thermique d'un mélange gazeux [21]. Le signal est proportionnel à la concentration des composants de l'échantillon [21]. L'appareil est étalonné avec un mélange de gaz de concentration connue. A l'aide d'un sac spécifique (Tedlar), le gaz à la sortie du réacteur au cours de la synthèse FT est prélevé et analysé dans des intervalles de 2 h jusqu'à la fin de la réaction et le gaz prélevé est composé de : CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

### 2.5.2 Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse (GC-SIMDIST)

La distillation simulée (SIMDIST) par chromatographie en phase gazeuse est une technique GC utilisée pour simuler les données de fractions de distillats pétroliers moyens et lourds en fonction de leur température d'ébullition [22]. Cette technique remplace avantageusement les méthodes traditionnelles de distillation non seulement par la simplicité de la technique mais également pour la gestion de petits échantillons (0.2-05  $\mu$ L) [23,24]. Ainsi, un programme informatique (SIMDIST) construit une courbe d'étalonnage à partir des temps de rétention d'hydrocarbures et de leurs points d'ébullitions atmosphériques [25]. Par la suite, on utilise cette courbe pour calculer la distribution de l'intervalle d'ébullition des fractions d'hydrocarbures dans l'ordre de points d'ébullitions croissants [24]. La GC est étalonnée en injectant un mélange de n-alcane pour couvrir la gamme d'hydrocarbures. Cette technique a permis de séparer en fraction massique le mélange d'hydrocarbures obtenus au niveau des condenseurs, chaud (150 °C) et froid (3 °C), issu de la FTS. Elle apporte une explication assez complète des performances des catalyseurs, notamment leur sélectivité.

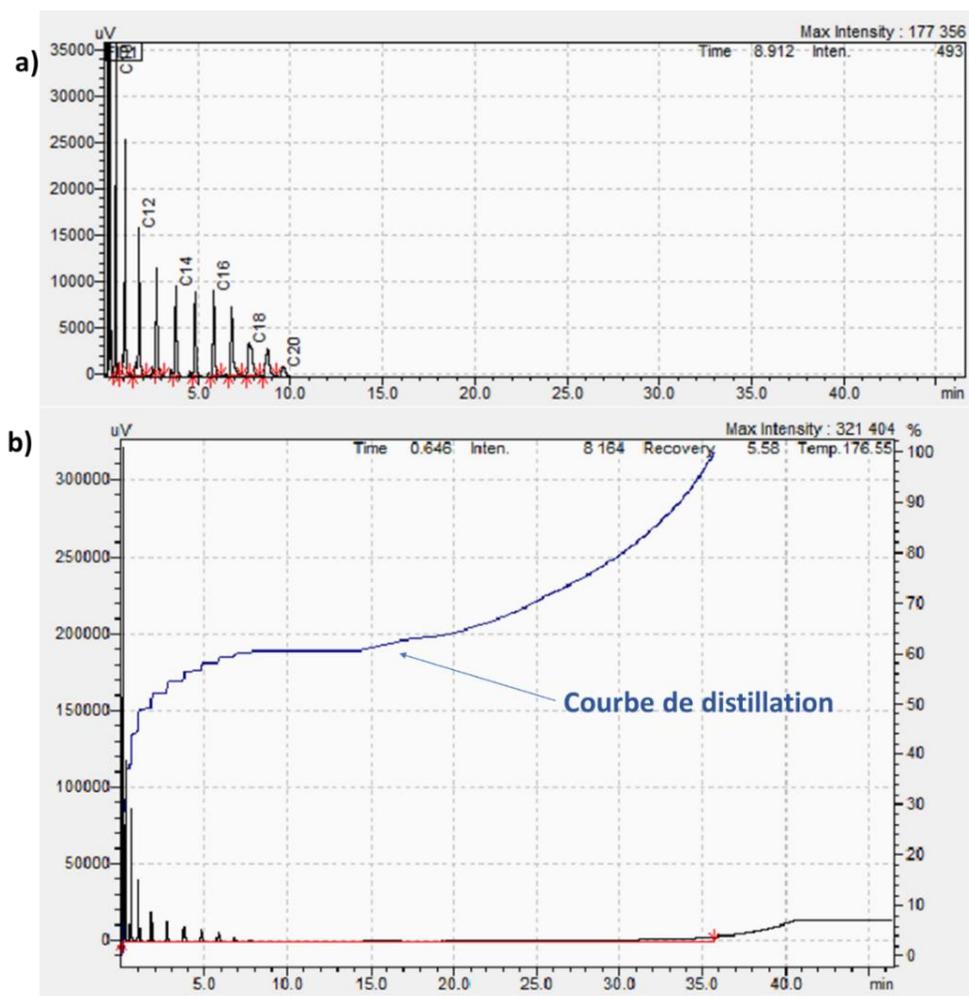
Les analyses ont été effectuées avec une GC-2010 Plus de SHIMADZU équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Deux solutions étalons sont utilisées pour construire la courbe d'étalonnage. Le disulfure

de carbone CS<sub>2</sub> est utilisé comme solvant pour la réalisation des dilutions. L'étalon Polywax préparé à une concentration de 800 ppm est utilisé comme composé de référence pour déterminer les points d'ébullition et calibrer les temps de rétention pour le nombre de carbones allant de C20 à C100. Le second étalon l'ASTM D2887 (American Society for Testing and Material), préparé à une concentration de 1000 ppm permet de couvrir la gamme d'hydrocarbures allant de C6 à C44. Une solution contenant un mélange d'étalons est obtenue à partir de 200 µL de chaque solution étalon diluée dans 600 µL de CS<sub>2</sub>. Ensuite, 0,5 µL de CS<sub>2</sub> et du mélange d'étalon sont injectés successivement. Un chromatogramme à blanc de solvant CS<sub>2</sub> est soustrait de l'échantillon. La **Figure 2-15a** montre le chromatogramme obtenu après analyse du mélange des solutions étalons. Ensuite, ce chromatogramme est utilisé pour construire la courbe d'étalonnage, qui est la représentation des points d'ébullitions (100 -750 °C) d'un mélange de paraffines en fonction des temps de rétention (**Figure 2-15b**).



**Figure 2-15** : Procédure de calibration avec le mélange des solutions étalons (C6-C44 + C20-C100) : a) chromatogramme du mélange C6-C44 + C20-C100 ; et b) courbe de calibration : point d'ébullition en fonction du temps de rétention ( $T^{\circ}\text{C} = f(t)$ ).

Pour les analyses, une solution de 250 ppm de chaque échantillon issu de la FTS est préparée et analysés (0,5  $\mu$ L). La **Figure 2-16** présente un exemple de chromatogramme obtenu à partir de l'analyse des produits liquides récupérés au niveau du condenseur froid (**Figure 2-16a**) et la courbe de distillation simulée qui permet d'obtenir de la distribution massique (w/w %) de chaque fraction d'hydrocarbure (**Figure 2-16b**). Les fractions massiques obtenues ont permis le calcul de la probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha$ ) à partir de la relation établie par Andersen -Schulz-Flory (ASF) [26].



**Figure 2-16 :** a) Exemple de chromatogramme obtenu après analyse par GC- SIMDIST des hydrocarbures liquides (C8-C20) issus de la synthèse FT ; et b) courbe de distillation construite à partir de la température d'ébullition des différents hydrocarbures contenus dans la fraction liquide.

## 2.6 Calculs des performances catalytiques

Les calculs ont été effectués à partir du débit molaire ( $\text{mol min}^{-1}$  ou  $\text{mol s}^{-1}$ ) et de la fraction molaire des différents composés obtenue par  $\mu$ -GC. Les différentes relations sont détaillées ci-dessous.

$$X_{CO} = \frac{\dot{F}_{CO,i} - \dot{F}_{CO,out}}{\dot{F}_{CO,i}} \quad (\text{Éq 2-11})$$

Avec  $\dot{F}_{CO,i}$  le débit molaire [ $\text{mol s}^{-1}$ ] de CO à l'entrée du réacteur,  $\dot{F}_{CO,out}$  le débit molaire [ $\text{mol s}^{-1}$ ] de CO à la sortie du réacteur et  $X_{CO}$  la conversion du CO (%).

$$CTY = \frac{\dot{F}_{CO,i} \times X_{CO} \times M_{Co}}{m_{Co}} \quad (\text{Éq 2-12})$$

$\dot{F}_{CO,i}$  le débit molaire [ $\text{mol s}^{-1}$ ] de CO à l'entrée du réacteur,  $m_{Co}$  la masse du cobalt (g),  $M_{Co}$  la masse molaire du cobalt ( $\text{g mol}^{-1}$ ), CTY = Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{CO} \text{mol}_{Co}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).

$$TOF = \frac{CTY \times M_{Co}}{D_{Co} \times x_{Co}} \quad (\text{Éq 2-13})$$

Avec  $x_{Co}$  la teneur en cobalt ( $\text{g}_{Co} \text{g}_{cat}^{-1}$ ),  $D_{Co}$  la dispersion du Co obtenue par MET, et TOF le turn-over frequency ( $\text{s}^{-1}$ ).

$D_{Co}$  la dispersion du Co obtenue par MET est calculée comme suit [27] :

$$D_{Co} = \frac{\varphi \times V_M \times S_M^{-1}}{d_{MET}} \quad (\text{Éq 2-14})$$

Avec  $\varphi$  est une constante qui reflète la forme des particules et elle est 6 pour les particules sphériques,  $V_M$  est le volume par atome de métal,  $S_M$  est la surface moyenne des particules métalliques par atome de métal de surface,  $d_{MET}$  est la taille des particules obtenue par MET.

La sélectivité  $S_i$  des produits formés lors de la synthèse FT est calculée comme suit :

$$S_i = \frac{i \times \dot{F}_j}{\dot{F}_{CO,i} - \dot{F}_{CO,out}} \times 100 \quad (\text{Éq 2-15})$$

Où  $S_i$  est la sélectivité d'un produit  $j$  contenant  $i$  atomes de carbone et  $F_j$  est le débit molaire du produit à la sortie du réacteur.

La sélectivité  $C5+$  ( $S_{C5+}$ ) obtenue lors de la FTS (Éq 2-16) est calculée de la manière suivante :

$$S_{C5+} = 100 - (S_{CH_4} + S_{CO_2} + S_{(C2-C4)}) \quad (\text{Éq 2-16})$$

La probabilité de croissance de chaîne ( $\alpha$ ) est calculée à partir de l'équation Anderson-Schulz-Flory (ASF) présenté ci-dessous :

$$\text{Log} \frac{W_n}{n} = n \text{Log} \alpha + \text{Log} \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \quad (\text{Éq 2-17})$$

Avec  $W_n$  la fraction massique en espèce hydrocarbonés à  $n$  atomes de carbone et  $\alpha$  la probabilité de croissance de chaîne  $0 \leq \alpha \leq 1$ .

## Bibliographie

- [1] R.C. Contreras, B. Guicheret, B.F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M.A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Ruttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe, P. Serp, *J. Catal.* 372 (2019) 226–244.
- [2] J. Harmel, Thèse de Doctorat, Synthèse de Nano-Catalyseurs Hybrides à Base de Cobalt Pour La Catalyse Fischer-Tropsch., Université de Toulouse, 2016.
- [3] T.O. Eschemann, W.S. Lamme, R.L. Manchester, T.E. Parmentier, A. Cognigni, M. Rønning, K.P. De Jong, *J. Catal.* 328 (2015) 130–138.
- [4] T.T. Nguyen, P. Serp, *ChemCatChem* 5 (2013) 3595–3603.
- [5] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, *Egypt. J. Forensic Sci.* 6 (2016) 209–215.
- [6] L. MOULIN, Thèse de Doctorat, Vapothermolyse Des Pneus Usagés. Valorisation Du Noir de Carbone Récupéré, Relation Procédé-Produit, Université de Toulouse, 2018.
- [7] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299.
- [8] A. Altomare, F. Capitelli, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *Crystals* 8 (2018).
- [9] P. Beccat, P. Da Silva, Y. Huiban, S. Kasztelan, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev* 54 (1999) 487–496.
- [10] S. Oswald, in: *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013.
- [11] M. Repoux, *Surf. Interface Anal.* 18 (1992) 567–570.
- [12] Q. Li, A.D. Lueking, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4273–4282.
- [13] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* 27 (1956) 548.
- [14] M. Verelst, T.O. Ely, C. Amiens, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, M. Respaud, J.M. Broto, B. Chaudret, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2702–2708.
- [15] Micromeritics, *AutoChem 2920 Automated Catalyst Characterization System Operator's Manual*, 2009.
- [16] T. Ishii, T. Kyotani, in: *Mater. Sci. Eng. Carbon*, Elsevier, 2016, pp. 287–305.

- [17] I. V. Krasnikova, I. V. Mishakov, A.A. Vedyagin, in: Carbon-Based Nanofillers Their Rubber Nanocomposites Fundam. Appl., Elsevier, 2019, pp. 75–137.
- [18] A. Aznárez, A. Gil, S.A. Korili, RSC Adv. 5 (2015) 82296–82309.
- [19] M. Wellinger, J. Wochele, S.M.A. Biollaz, C. Ludwig, Waste Manag. 32 (2012) 1843–1852.
- [20] (n.d.).
- [21] A. Toonen, R. van Loon, Hydrogen Detection with a TCD Using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC, 2013.
- [22] A.K. Vickers, Higher-Temperature Simulated Distillation with DB-HT Sim Dis Columns Application, 2002.
- [23] D.C. Villalanti, J.C. Raia, J.B. Maynard, Encycl. Anal. Chem. (2006).
- [24] M. Espinosa-Peña, Y. Figueroa-Gómez, F. Jiménez-Cruz, Energy and Fuels 18 (2004) 1832–1840.
- [25] Z.M. Wang, N. Lock, R. Whitney, C.M. Taylor, New SimDist Software and Applications Pittcon 2014 New SimDist Software and Applications, 2014.
- [26] L. Guillou, Thèse de Doctorat, Synthèse de Fischer-Tropsch En Reacteurs Structurés a Catalyse Supportée En Paroi, Université de Technologie de Compiègne, 2005.
- [27] A. Borodzin, M. Bonarowska, Langmuir 13 (1997) 5613–5620.

**Chapitre 3 :**

**Nanoparticules de cobalt supportées sur matériaux carbonés pour la catalyse Fischer-Tropsch : Influence du type de support**

Chapitre 3 : Nanoparticules de cobalt supportées sur matériaux carbonés pour la catalyse Fischer-Tropsch : Influence du type de support..... 117

3.1	Introduction .....	120
3.2	Caractérisation des supports et catalyseurs .....	121
3.2.1	Caractérisation des supports .....	122
3.2.1.1	Analyses MET et HRTEM.....	122
3.2.1.2	Analyses par ATG/DSC.....	123
3.2.1.3	Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> .....	124
3.2.1.4	Spectroscopie Raman.....	125
3.2.1.5	Spectroscopie XPS.....	127
3.2.2	Caractérisations des catalyseurs .....	130
3.2.2.1	Taille des particules de Co.....	131
3.2.2.1.1	Analyses MET et STEM-HAADF .....	131
3.2.2.1.2	Diffraction des rayons X.....	133
3.2.2.2	Réductibilité et phases cristallographiques .....	136
3.2.2.2.1	Réduction en température programmée sous hydrogène.....	136
3.2.2.2.2	Magnétométrie à échantillon vibrant.....	137
3.2.2.2.3	Diffraction des rayons X en température sous hydrogène.....	138
3.2.2.3	Détermination de la composition de surface (Co <sup>0</sup> /Co <sup>n+</sup> ) par XPS.....	141
3.2.2.4	Occurrence du spillover d'hydrogène sur les différents catalyseurs à base de carbone 145	
3.2.2.4.1	Désorption en température programmée couplé au spectrophotomètre de masse 145	
3.3	Performances catalytiques en FTS .....	149
3.3.1	Mesure de l'activité catalytique .....	149
3.3.2	Sélectivité des produits.....	152

3.3.3	Distribution des hydrocarbures liquides.....	155
3.3.4	Influence des propriétés physico-chimiques des catalyseurs sur les performances catalytiques en FTS .....	157
3.4	Conclusions .....	160
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>161</b>

Ce chapitre a été repris de l'article publié donc la référence est la suivante : **Amel Cydric Ghogia**, Simon Cayez, Bruno Machado, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh. "Hydrogen spillover in the Fischer-Tropsch synthesis on carbon-supported cobalt catalysts", *ChemCatChem* 12 (2020) 1117-1728, DOI :10.1002/cctc.201901934.

### 3.1 Introduction

Généralement, les catalyseurs pour la FTS sont composés d'une phase active telle que le Co ou le Fe dispersée sur des supports oxydes conventionnels de type  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ou  $\text{MgO}$  [1]. Dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, l'inconvénient majeur de l'utilisation de ces supports, est leur réactivité vis-à-vis du cobalt qui, lors de la préparation ou de la catalyse, conduit à la formation de composés mixtes difficiles à réduire [2]. Pour s'affranchir de cela, l'utilisation de matériaux carbonés est attrayante car ils offrent l'avantage d'être stables dans les conditions de la synthèse Fischer-Tropsch, de ne pas conduire à une forte interaction métal-support et d'avoir des surfaces spécifiques élevées [2]. Par conséquent, ces supports peuvent conduire à une amélioration des performances catalytiques en FTS [2]. Mis à part l'effet du support, il a été constaté que l'activité et la sélectivité en FTS dépendent fortement de la taille des particules de cobalt [3] et de la phase cristallographique ( $\text{Co}_{hcp}/\text{Co}_{fcc}$ ) [4,5]. L'étude de l'influence de la taille des particules de cobalt et de la phase cristallographique sur les performances des catalyseurs au cobalt supportés en FTS a fait l'objet de plusieurs travaux et débats scientifiques. En général, comme mentionné dans le chapitre bibliographique, le TOF des catalyseurs augmente avec la taille des particules jusqu'à environ 6 nm et n'évolue plus pour des tailles de particule supérieures à 6 nm [3]. Pour des particules de petites tailles ( $< 6$  nm), une diminution de la sélectivité en  $\text{C}_{5+}$  ( $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$ ) avec la taille des particules est également observée [3]. En ce qui concerne l'influence de la phase cristallographique, les travaux théoriques *via* des calculs DFT et expérimentaux ont montré que la phase *Co-hcp*, en particulier la facette (10-11), présente une activité et une sélectivité en  $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$  plus élevées que celles de la phase *Co-fcc* [4,5]. En plus de l'influence de la taille des particules et de la phase cristallographique du Co, de nombreux phénomènes complexes se produisant à la surface du catalyseur pendant la FTS affectent aussi les performances catalytiques. L'un d'entre eux est la migration ou la diffusion vers le support d'atomes d'hydrogène dissociés, adsorbés sur, ou générés par les nanoparticules métalliques. Ce phénomène, communément appelé *spillover d'hydrogène* (H-spillover), a été largement discuté dans la littérature pour les catalyseurs supportés sur oxydes [6,7] ainsi que sur carbonés [8]. En FTS, le processus de H-spillover n'a été invoqué que pour expliquer le rôle des métaux nobles (Pt,Ru) en tant que promoteurs dans les catalyseurs  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [9,10] ou  $\text{Co}/\text{C}$  [11,12]. Lors de la FTS sur les catalyseurs  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , il a été montré que le H-spillover améliore la sélectivité en  $\text{CH}_4$  et favorise et augmente le TOF en raison de l'effet de nettoyage de la surface métallique du catalyseur par l'hydrogène atomique généré [10]. De nombreux facteurs peuvent favoriser le processus de H-spillover à la surface du catalyseur. La capacité d'un support carboné à stocker de façon réversible de l'hydrogène atomique repose sur un certain nombre de facteurs tels que la surface accessible, la porosité, les défauts, les dopants, les fonctions de surface, le taux de recouvrement de la surface et le contact entre la

nanoparticule métallique et le support [13,14]. Une surface spécifique élevée et une fonctionnalisation de la surface du carbone (généralement par l'introduction de groupes oxygénés ou défauts de surface) sont généralement nécessaires pour accroître le processus de H-spillover.

En FTS, l'effet du H-spillover n'a jusqu'à présent été invoqué que pour expliquer le fonctionnement des métaux nobles en tant que promoteurs pour la réduction des nanoparticules de cobalt supportées. A cet effet, les travaux qui seront présentés dans ce chapitre constituent la toute première étude mettant en évidence l'implication directe du H-spillover FTS sur l'activité et la sélectivité de catalyseurs au cobalt supportés sur des supports carbonés sans ajout de promoteur. Pour cela, trois différents types de supports carbonés fonctionnalisés (CNT = nanotubes de carbone, FM = matériau fibreux et CNF = nanofibres de carbone) présentant différentes densités de groupes oxygénés et défauts de surface ont été utilisés pour préparer des catalyseurs 15%Co/C par la méthode d'imprégnation à sec (IWI). L'imprégnation a été réalisée avec le précurseur d'acétate de cobalt dissout dans une solution aqueuse. Les catalyseurs résultants sont notés 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT ; 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF ; et 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (A= acétate de cobalt ; W = eau ; WI = correspond également à l'eau pour le catalyseur sur CNT). Les catalyseurs présentant les meilleures performances catalytiques seront sélectionnés pour la suite de la thèse. A des fins de comparaison, un catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> = Siralox, support commercial couramment utilisé en FTS) a également été préparé par la méthode IWI.

Ce chapitre sera divisé en trois parties suivantes : i) la caractérisation des supports carbonés et des catalyseurs, ii) la mise en évidence du H-spillover sur les catalyseurs Co/C, et iii) l'évaluation des performances catalytiques en FTS. La première partie est essentiellement basée sur la détermination des propriétés physico-chimiques des supports et des catalyseurs utilisés par des techniques de caractérisation de surface. La seconde partie est dédiée à la mise en évidence du processus de H-spillover sur les catalyseurs Co/C *via* la TPD-MS (désorption en température programmée couplée à la spectrométrie de masse). Enfin, la troisième partie de ce chapitre concerne l'étude des performances catalytiques en FTS. Les effets de la taille moyenne des particules de Co, la phase cristallographique (Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>) et de H-spillover sur les performances catalytiques seront discutés.

## 3.2 Caractérisation des supports et catalyseurs

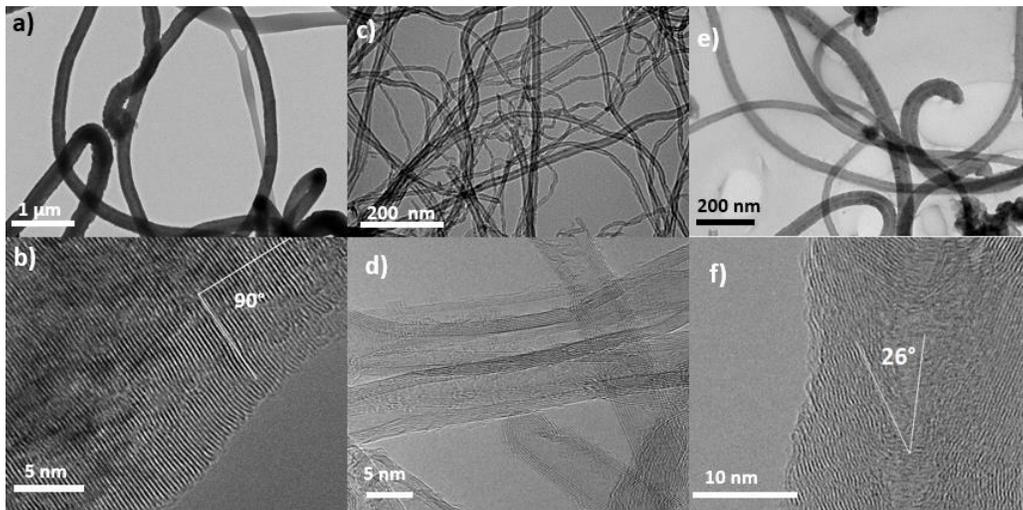
Les catalyseurs au cobalt supportés ont été préparés à partir de trois types de matériaux carbonés fonctionnalisés présentant différentes structures graphitiques qui sont CNT, FM et CNF.

La fonctionnalisation des supports a été réalisée par un traitement à l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) dans l'optique de créer des groupes oxygénés de surface. Ces groupes jouent le rôle de sites d'ancrage pour les particules de Co et peuvent également modifier l'acidité, la polarité, l'hydrophobicité et la réactivité du catalyseur [8,15]. Plusieurs techniques de caractérisation de surface ont été utilisées afin de conclure sur la composition chimique et les propriétés texturales et structurales des supports et des catalyseurs synthétisés.

### 3.2.1 Caractérisation des supports

#### 3.2.1.1 Analyses MET et HRTEM

La **Figure 3-1** montre les images TEM et HRTEM des supports carbonés fonctionnalisés à l'acide nitrique.



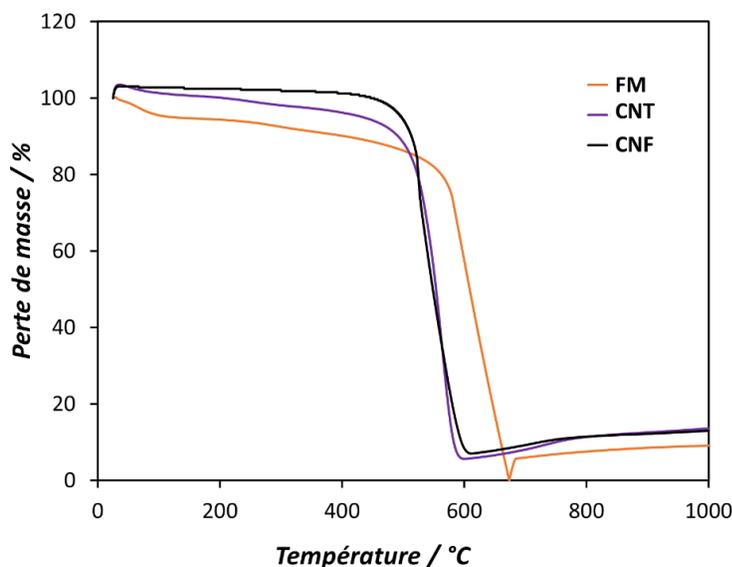
**Figure 3-1** : Images MET des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique. FM (a) MET basse résolution, (b) HRTEM ; CNT (c) MET basse résolution, (d) HRTEM ; et CNF (e) MET basse résolution, (f) HRTEM.

La distribution du diamètre externe du support FM est comprise entre 150 et 500 nm avec un diamètre moyen autour de 300 nm. Les CNT quant à eux sont composés de 5 à 10 couches de graphène [16] et montrent un diamètre moyen externe et interne de 15 et 7 nm, respectivement. Pour les CNF, les diamètres moyens externes et internes sont de 40 et 6 nm, respectivement. Il en ressort que ces matériaux présentent des différences sur l'agencement des plans de graphène [17]. Pour les CNT, les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance (**Figure 3-1d**). En revanche, dans les fibres, les plans de graphène sont

empilés selon un angle par rapport à l'axe de croissance. Il a été reporté par Contreras *et al.* [17] que les supports FM et CNF sont principalement composés d'arêtes avec des angles moyens différents par rapport à l'axe de croissance. Il a également été montré que la réactivité chimique des arêtes dépend fortement de la valeur de l'angle entre les plans graphènes [17,18]. Les angles élevés contribuent à une augmentation de la réactivité chimique. Ici, l'angle moyen est de  $90^\circ$  pour FM et  $26^\circ$  pour CNF, comme le montre les **Figure 3-1 b,f**.

### 3.2.1.2 Analyses par ATG/DSC

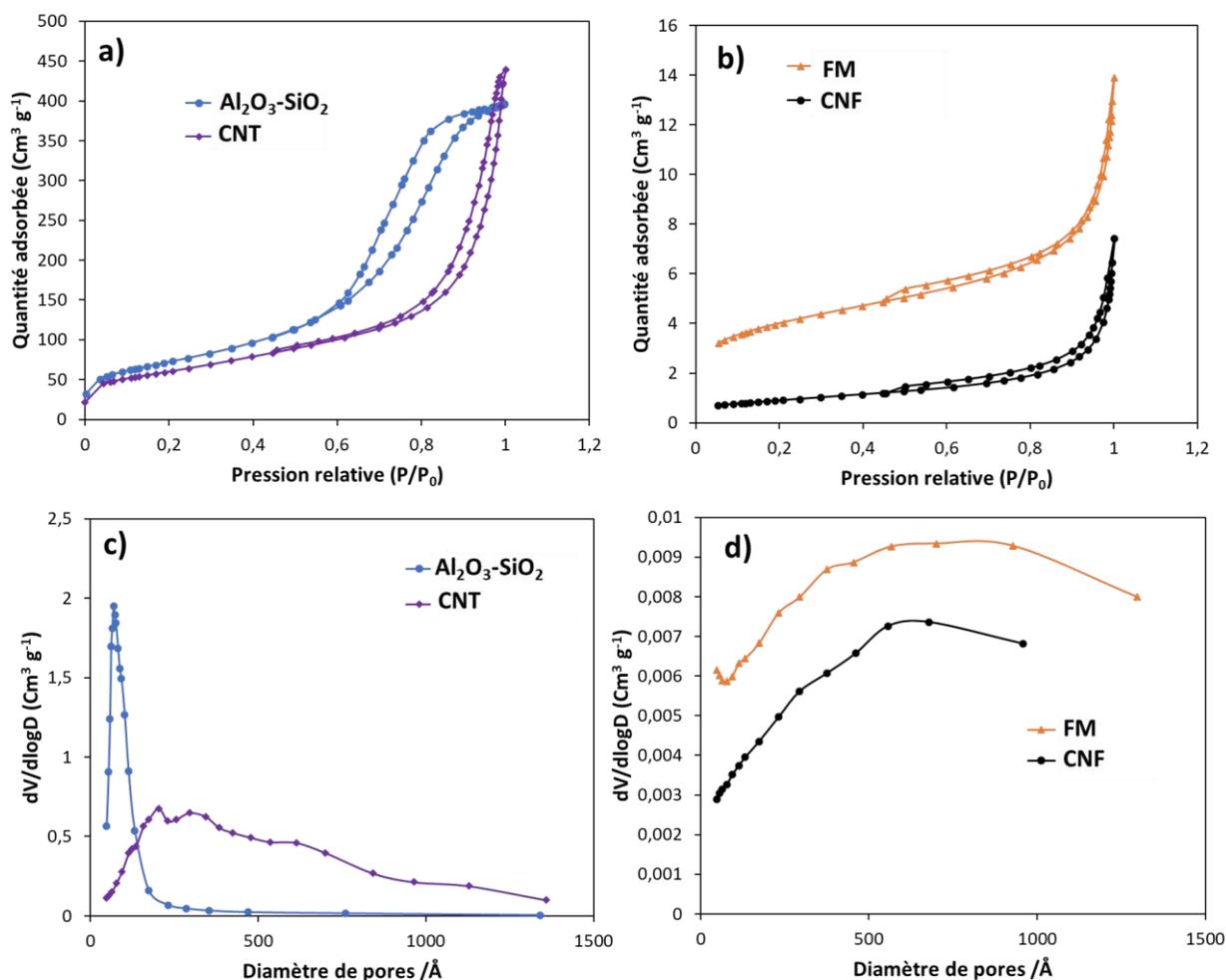
Les analyses ATG/DSC permettent de déterminer la température de décomposition de chaque support et la quantité de résidu de catalyseur présent après fonctionnalisation. **Figure 3-2** montre les courbes ATG sous flux d'air des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique. Le support FM présente une température de décomposition plus élevée sous flux d'air, par rapport aux deux autres supports. De plus, le support FM contient moins de catalyseur résiduel ayant été utilisé pour la synthèse des supports par rapport aux deux autres supports, après le traitement à l'acide nitrique (voir **Tableau 3-1**). Cela reflète la plus grande pureté de ce matériau, car il est connu que le catalyseur résiduel peut catalyser la décomposition du carbone à haute température [17]. La légère prise de masse observée avec les supports CNT et CNF, est dû à l'oxydation du catalyseur résiduel.



**Figure 3-2** : Courbes ATG sous flux d'air des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique.

### 3.2.1.3 Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub>

La surface spécifique, le volume poreux ainsi que la distribution de taille de pores des différents supports de catalyseurs ont été déterminés par la mesure d'isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à 77 K. La **Figure 3-3a,b** présente des isothermes de type IV pour tous les supports selon de la classification d'IUPAC [19]. Le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a une boucle d'hystérésis de type H1 indiquant la présence de mésopores relativement étroits (**Figure 3-3c**) [20]. Cependant, les boucles d'hystérésis des supports en carbone (CNT, FM et CNF) sont de type H3 [21] (**Figure 3-3a,b**). Contrairement au support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, les supports en carbone présente une distribution de taille de pores plus large (**Figure 3-3c,d**).



**Figure 3-3 :** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de la taille de pores des différents supports de catalyseurs.

Le volume moyen des pores et la surface spécifique des matériaux carbonés sont de l'ordre de 0,3 à 1,2 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> et de 71 à 220 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivement (**Tableau 3-1**). Ces valeurs correspondent à celles de matériaux mésoporeux [22]. La fonctionnalisation par HNO<sub>3</sub> augmente la surface spécifique et le volume des pores et permet d'éliminer le catalyseur résiduel après l'étape de synthèse par CVD [23,24]. Une autre différence majeure entre les deux supports CNT et CNF et le support FM réside en l'absence d'une cavité creuse dans ce dernier [25]. Le support de référence Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> développe une surface spécifique plus élevée (258 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) que les matériaux carbonés et présente également un volume de pore caractéristique d'un matériau mésoporeux [26].

**Tableau 3-1** : Composition chimique et propriétés texturales/structurales des supports fonctionnalisés

Support	Analyse XPS			Propriétés texturales			ATG	Résidu ATG	Raman
	C	O	O/C <sup>[a]</sup>	BET	V <sub>p</sub>	D			
	(at.%)	(at.%)		(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	(nm)	(°C)	(%)	
<b>FM</b>	81,8	18,2	0,22	173	0,4	8,9	680	0,0	1,48
<b>CNT</b>	87,9	12,1	0,13	220	1,2	22,2	562	5,6	1,54
<b>CNF</b>	91,8	8,1	0,08	71	0,3	17,1	520	3,8	1,31
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	258	0,6	7,7	-	-	-

[a] Rapport atomique oxygène/carbone. [b] Rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ayant été déterminé par déconvolution des bandes D et G des spectres Raman.

### 3.2.1.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique fournit des informations clés sur la nanostructure des matériaux carbonés [24,25]. Les spectres Raman déconvolués sont présentés sur la **Figure 3-4**.

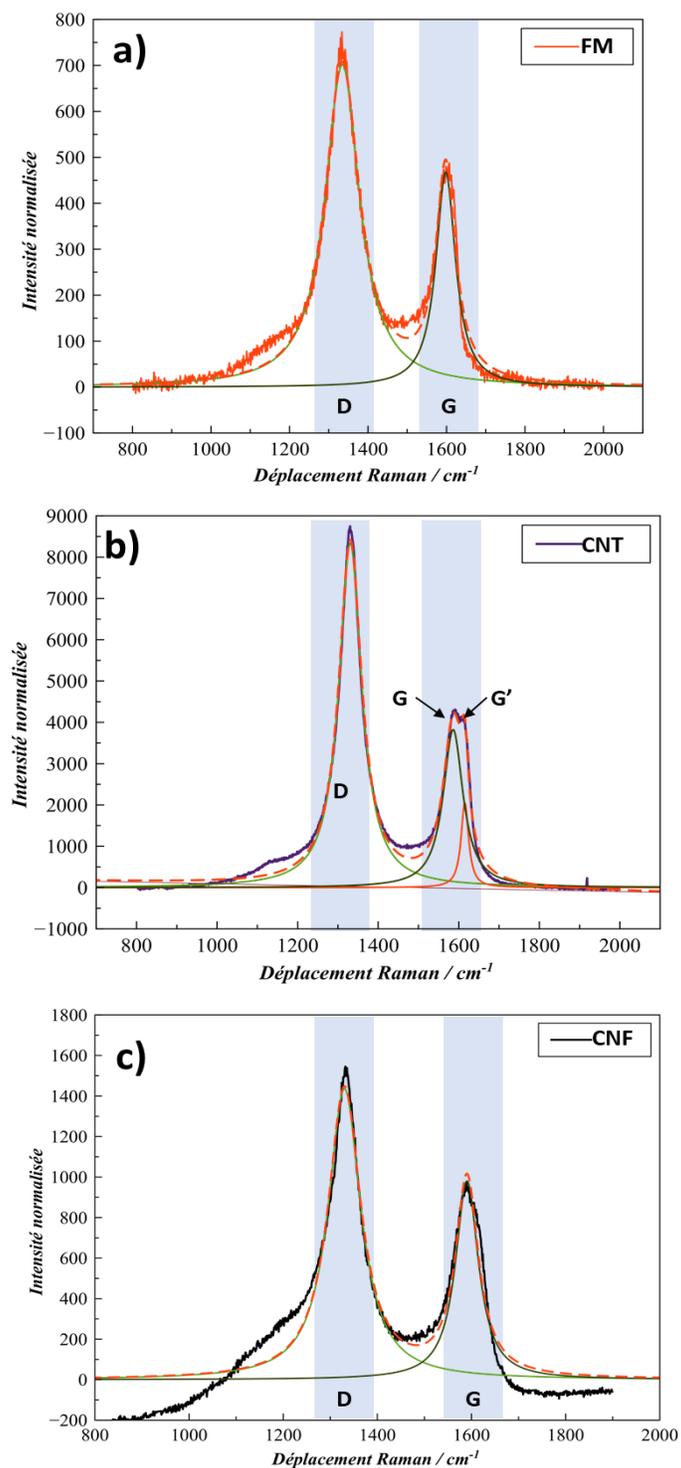


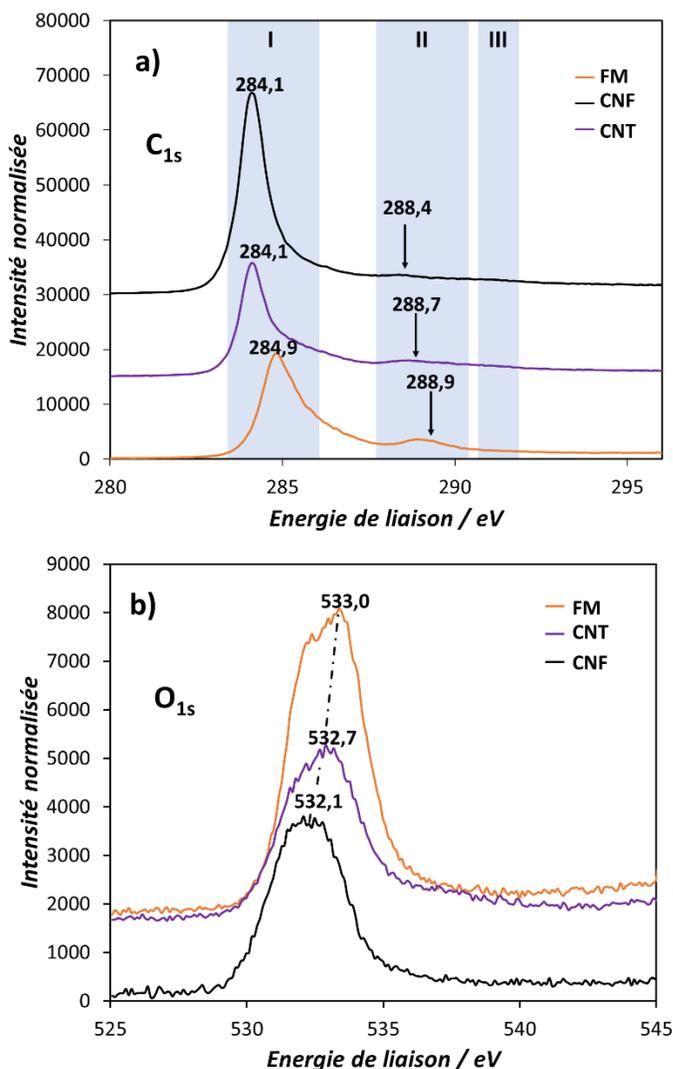
Figure 3-4 : Spectres Raman déconvolués des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique : a) FM ; b) CNT ; et c) CNF.

La bande D située autour de  $1360\text{ cm}^{-1}$  est liée aux défauts (carbone hybridé  $sp^3$ ) causés par les pentagones ou les heptagones de la nanostructure carbonée, tandis que la bande située autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$  est associée à des vibrations d'élongation des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  des plans graphitiques. La bande G' située aux alentours de  $1620\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de CNT est spécifique aux nanotubes. Cette bande dépend du diamètre des nanotubes et est généralement utilisée pour estimer le diamètre des nanotubes mono-paroi. Il convient de noter ici que les nanotubes choisis dans le cadre de cette étude sont multi-parois. Pour les trois supports étudiés, le rapport  $I_D/I_G$  diminue comme suit : CNT (1,54)  $\sim$  FM (1,48)  $>$  CNF (1,31) (**Tableau 3-1**). La valeur élevée du rapport  $I_D/I_G$  pour les CNT s'explique par le fait que le traitement à l'acide entraîne l'ouverture des extrémités ou l'endommagement des parois des tubes, ce qui conduit ainsi à l'augmentation des défauts structuraux sur les CNT. Le support FM quant à lui est principalement composé d'arêtes faisant un angle de  $90^\circ$  avec l'axe des fibres. Ces arêtes sont très réactives lors de l'étape de fonctionnalisation, entraînant ainsi une augmentation des défauts dans la nanostructure du support FM. En revanche, le désordre est moins prononcé pour le support CNF ( $I_D/I_G = 1,31$ ). Cela pourrait être lié à une réactivité plus faible des arêtes formant un angle de  $26^\circ$ , résultant ainsi à une faible densité des groupes oxygénés de surface pendant le traitement avec  $\text{HNO}_3$ . De plus, la température de fonctionnalisation des CNF ( $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) était inférieure à celle utilisée pour les supports CNT et FM ( $140\text{ }^\circ\text{C}$ ). Contreras-Navarrete *et al.* [27] ont montré que le pourcentage atomique d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température de fonctionnalisation avec  $\text{HNO}_3$ , ce qui est généralement associé à une augmentation du désordre structurel.

### 3.2.1.5 Spectroscopie XPS

La **Figure 3-5** ci-dessous présente les spectres XPS haute résolution des pics de cœur C  $1s$  et O  $1s$  des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique. Trois zones majeures ont été identifiées sur les spectres C  $1s$  des différents supports. La zone I ( $284,1\text{-}284,9\text{ eV}$ ) est associée au carbone graphitique ; la zone II ( $288,4\text{-}288,9\text{ eV}$ ) est associée au carbone des carbonyles ou des groupes quinones ; et la zone III ( $291\text{ eV}$ , pratiquement absent sur les spectres) est associée aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  (pic satellite) de la structure graphitique du carbone [28,29]. On observe globalement un déplacement des énergies de liaison associées au carbone graphitique et aux carbonyles. Ce déplacement est plus prononcé pour la zone associée au carbone graphitique et l'énergie de liaison augmente comme suit : CNF  $<$  CNT  $<$  FM. Plus particulièrement, un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison des zones I et II est observé pour le support FM qui présente la plus forte densité en groupes oxygénés de surface (**Tableau 3-1** et **Figure 3-5a**). On remarque aussi que l'intensité du pic lié au carbone graphitique baisse suivant l'ordre : CNF  $>$  CNT  $\sim$  FM. Ceci pourrait être attribué à la présence d'un nombre de défauts important induit par la présence des groupes oxygénés de surface. Ceci peut être expliqué par le fait que les défauts induits par des groupements oxygénés de surface, conduiraient

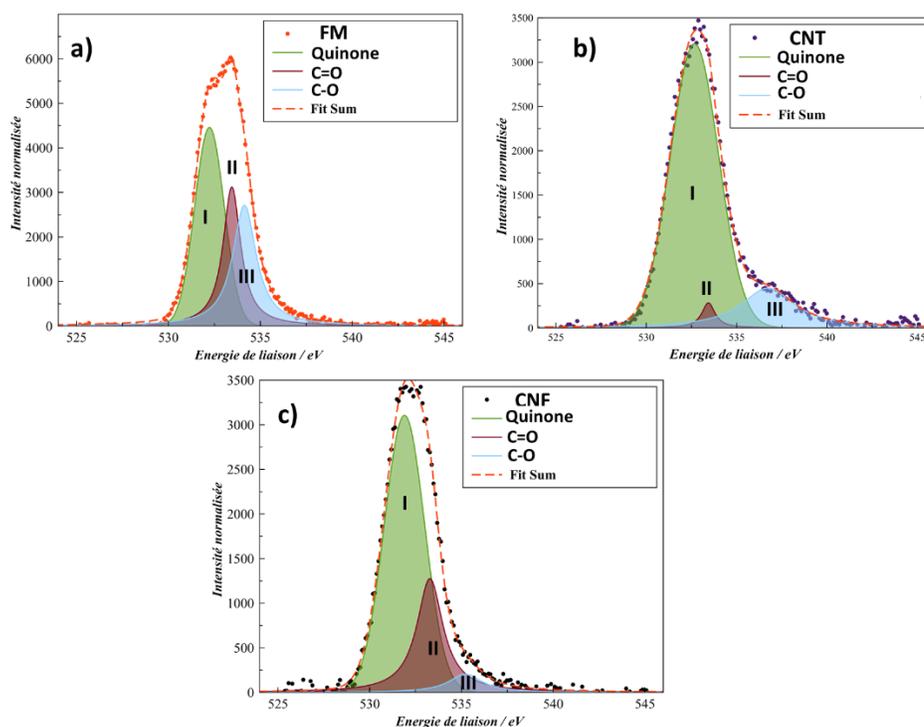
à réduire le transfert de charge des électrons  $\pi$  de la structure graphitique et ainsi à déplacer le pic vers les plus hautes énergies de liaison [30]. De même, ce déplacement a été aussi observé sur le spectre haute résolution des pics de cœur O 1s (532,1-533,0 eV) [31] des différents supports (**Figure 3-5b**) et ce décalage concerne principalement les oxygènes liés à des carbonyles/quinones.



**Figure 3-5** : Spectres XPS haute résolution des pics de cœur C 1s et O 1s des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique.

L'évolution du rapport O/C (**Tableau 3-1**) pour les supports fonctionnalisés suit l'ordre suivant : FM (0,22) > CNT (0,13) > CNF (0,08). La valeur la plus élevée du rapport O/C, obtenue avec le support FM, peut être

attribuée à la présence de bords réactifs lors de l'étape de fonctionnalisation. Le support CNT quant à lui présente un rapport O/C plus élevé que celui des CNF, ce qui pourrait être lié à la température de fonctionnalisation plus élevée utilisée pour fonctionnaliser les CNT. Pour une meilleure compréhension de la chimie de surface des supports après la fonctionnalisation à l'acide, les spectres XPS haute résolution des supports fonctionnalisés ont été déconvolués comme le montre la **Figure 3-6** et les résultats sont présentés dans le **Tableau 3-2**. On observe que les support FM et CNT présentent des pourcentages atomiques des oxygènes liés à des carbonyles/quinones plus élevés par rapport aux CNF. Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Li et *al.* [28] qui ont montré que la densité de groupes quinones ou carbonyles présent à la surface du carbone est proportionnelle à la teneur en oxygène.



**Figure 3-6 :** Déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics de cœur  $O_{1s}$  des supports traités à l'acide nitrique et identification des zones associés. a) FM ; b) CNT et c) CNF. Le pic I (531,8-532,2 eV) est associé aux atomes d'oxygène des groupes carbonyles ou quinones. Le pic II (533,3-533,4 eV) est associé aux atomes d'oxygène des esters, anhydrides carboxyliques ainsi que ceux des hydroxyles ou des éthers. Le pic III (534,1-536,7eV) est associé aux atomes d'oxygène ou ceux provenant de l'eau adsorbée.

**Tableau 3-2 :** Données obtenues par déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics de cœur O 1s des supports fonctionnalisés à l'acide nitrique.

Support	O 1s					
	Quinone		C=O		C-O	
	pic I (eV)	at. %	pic II (eV)	at. %	pic III (eV)	at. %
<b>FM</b>	532,2	41,0	533,4	25,3	534,1	33,7
<b>CNT</b>	532,6	41,2	533,4	11,6	536,7	47,1
<b>CNF</b>	531,8	39,7	533,3	26,4	535,2	33,8

Les propriétés texturales, la stabilité thermique, la composition de surface et la structure des supports obtenues après traitement à l'acide nitrique ont été évaluées respectivement par ATG/DSC, isothermes d'adsorption-désorption N<sub>2</sub>, XPS et Raman. Pour les trois matériaux carbonés fonctionnalisés on remarque que le support FM et CNT présentent une grande surface spécifique, un nombre de défauts et un rapport O/C plus élevés par rapport aux CNF. De plus une meilleure stabilité thermique a été observé pour le support FM. En comparaison avec les supports carbonés, le support de référence (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) présente la surface spécifique la plus élevée. Cette différence entre les supports impactera les propriétés physico-chimiques du catalyseur final telles que la taille des particules de Co, la phase cristallographique ainsi que la réductibilité du cobalt.

### 3.2.2 Caractérisations des catalyseurs

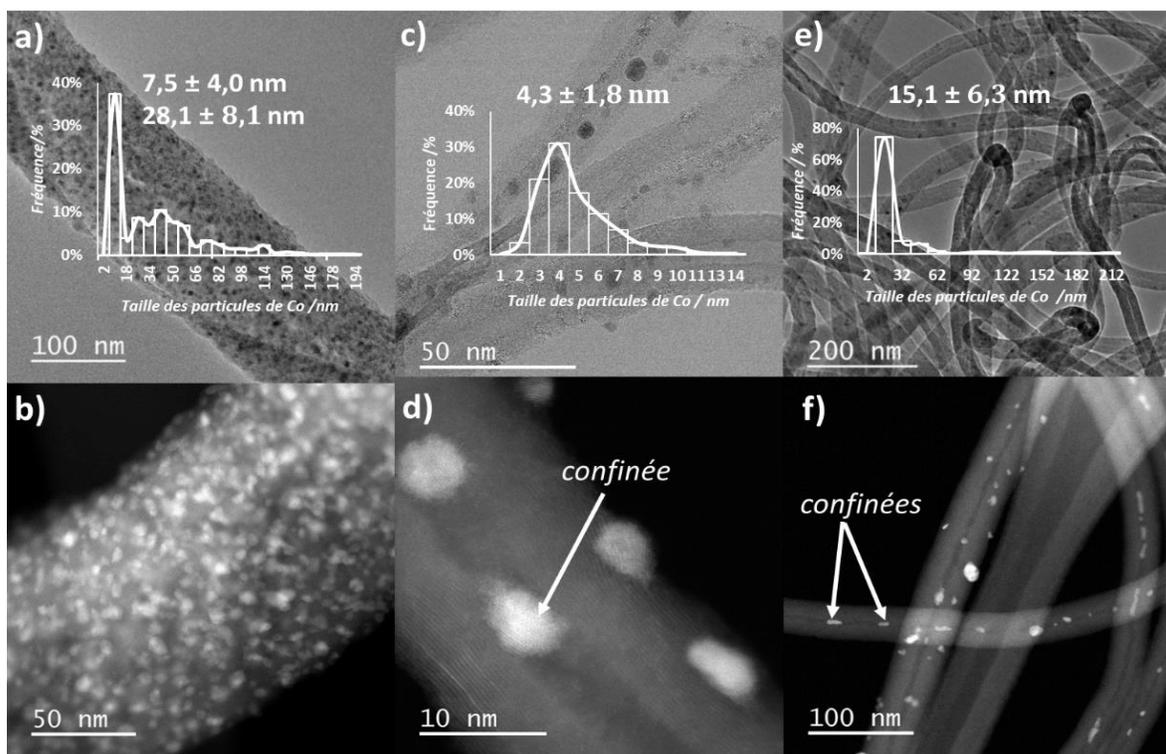
Les supports carbonés ont été utilisés pour préparer les catalyseurs au cobalt avec des teneurs de 15% massique (wt%) à partir de l'acétate de cobalt par la méthode d'imprégnation à sec. Un chargement similaire a été utilisé pour la préparation du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> à partir du nitrate de cobalt. L'analyse chimique obtenue par ICP des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF et 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a donné une teneur massique en cobalt de 14,9, 15, 14,5 et 14,8 %, respectivement (**Tableau 3-3**). Ces teneurs sont proches de la teneur théorique, ce qui démontre que la méthode d'imprégnation à sec est bien adaptée pour déposer des teneurs élevées en métal sur ces supports. Les caractérisations effectuées ici visaient à obtenir des informations sur les catalyseurs frais calcinés à 300 °C sous Ar et réduits à 350 °C sous 40%H<sub>2</sub>/Ar avant les tests catalytiques en FTS. Tout d'abord, nous nous sommes concentrés sur la taille des particules de Co, l'analyse de leur réductibilité et leur phase cristallographique (Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>) ainsi que sur leur composition de surface (Co<sup>0</sup>/Co<sup>n+</sup>). Ensuite, nous avons en particulier évalué le H-spillover sur les catalyseurs Co/C.

### 3.2.2.1 Taille des particules de Co

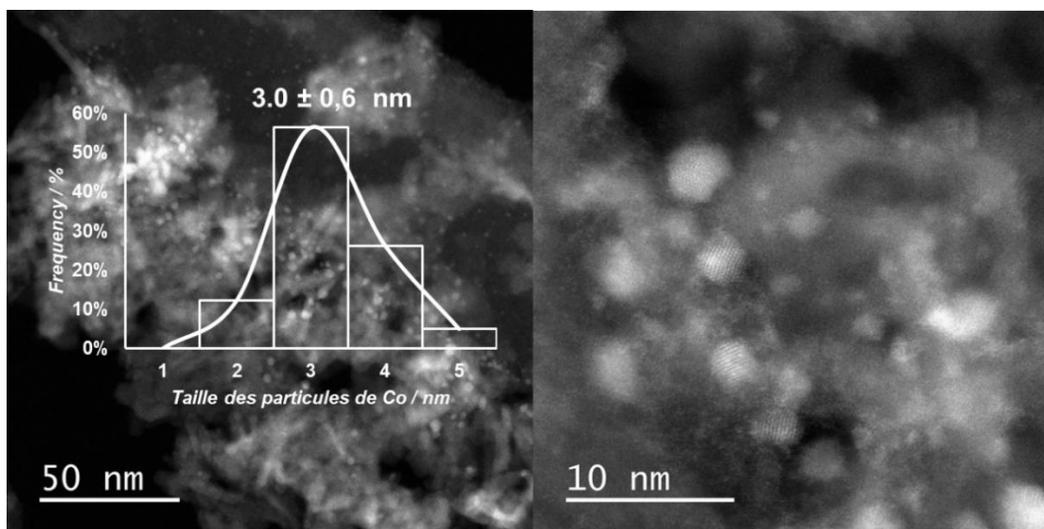
#### 3.2.2.1.1 Analyses MET et STEM-HAADF

La **Figure 3-7** montre les images obtenues par MET et STEM-HAADF des catalyseurs réduits supportés sur matériaux carbonés. La **Figure 3-8** présente les images STEM-HAADF du catalyseur de référence réduit supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . La taille moyenne des particules de Co est de 7,5 et 28,1 nm (distribution bimodale) pour 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}$  (**Figure 3-7a,b**), 4,3 nm pour 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{CNT}$  (**Figure 3-7c,d**) et 15,1 nm pour 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{CNF}$  (**Figure 3-7e,f**). La distribution bimodale observée pour le catalyseur 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}$  pourrait être due à la forte densité des groupements oxygénés de surface du support FM. Chen *et al.* [32] ont en effet montré que pour des catalyseurs à l'argent supporté sur carbone, l'augmentation de la densité des groupements oxygénés entraînait une distribution bimodale des particules d'argent avec des tailles allant de 4 à 6 nm et supérieures à 22 nm. La teneur élevée en cobalt pourrait également avoir contribué à cette distribution bimodale [25]. Au contraire, le catalyseur 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{CNT}$  a une distribution étroite de taille des particules centrée autour de 4,3 nm. Cela pourrait être expliqué par la surface spécifique élevée des CNT et la restriction spatiale des cavités des CNT qui limitent la croissance des particules de Co [33]. Ainsi, une quantité importante des particules de Co sont confinées dans les cavités intérieures des CNT (**Figure 3-7d**). Ceci a déjà été observé pour des catalyseurs Co/CNT utilisés en FTS [34].

Le catalyseur 15% $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{CNF}$  quant à lui contient des particules de Co relativement grandes, ce qui pourrait être dû à la fois à la faible densité de groupements oxygénés de surface et à la faible surface spécifique de ce support [35]. De plus, certaines particules de Co sont aussi confinées dans les cavités internes du support CNF (**Figure 3-7f**). Pour le catalyseur de référence, une distribution étroite de taille des particules centrée aux alentours de 3 nm a été observée (**Figure 3-8**). Cette valeur est inférieure à celles obtenues pour les matériaux carbonés. Ceci pourrait être attribué à la surface spécifique élevée du support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Il a été rapporté par Prieto *et al.* [36] qu'une surface spécifique élevée permettait d'augmenter considérablement la dispersion de la phase active. De plus, une forte interaction métal-support liée à une densité importante de groupe hydroxyles de surface pourrait aussi favoriser la formation des particules de petites tailles et ainsi augmenter la dispersion de la phase active [37].



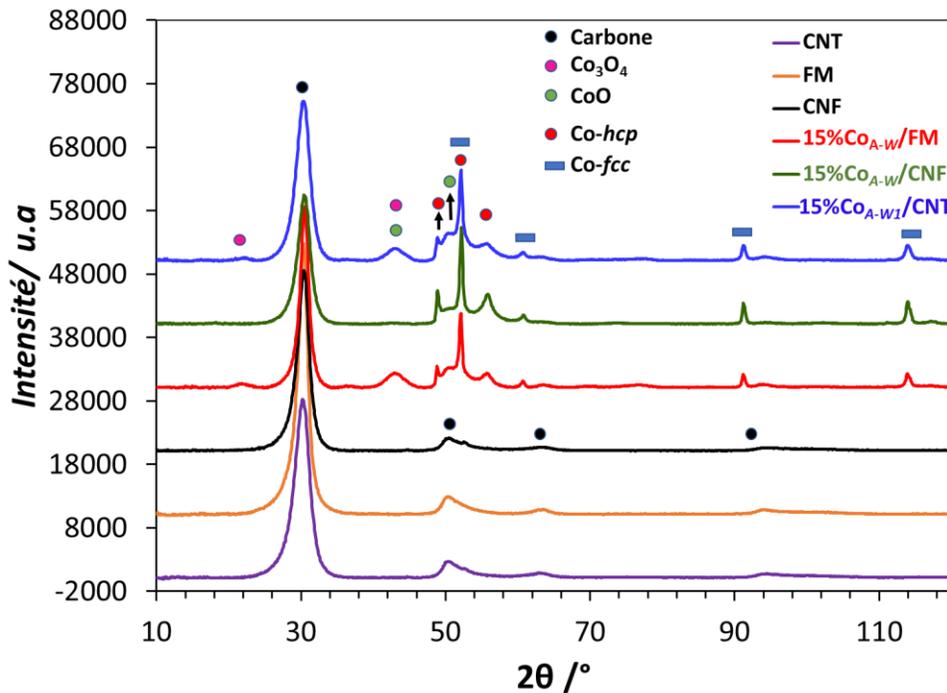
**Figure 3-7 :** Images MET et STEM-HAADF des catalyseurs frais. a) et b) 15%Co<sub>A-W</sub>/FM; c) et d) 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT; e) et f) 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF.



**Figure 3-8 :** Images STEM-HAADF du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.2.1.2 Diffraction des rayons X

La **Figure 3-9** montre les diffractogrammes des supports carbonés fonctionnalisés et des catalyseurs au cobalt supportés sur carbone après réduction à 350 °C pendant 2 heures et exposition à l'air. Les deux pics observés à 30 et 51° correspondent aux plans graphitiques de la structure carbonée [38]. En plus de ces derniers, on observe aussi la présence des pics correspondant aux phases cristallographiques  $\text{Co}_{hcp}$ ,  $\text{Co}_{fcc}$ ,  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Le calcul de la taille moyenne des cristallites de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pour le catalyseur 15% $\text{Co}_{A-W1}$ /CNT a été effectué à partir de l'équation de Scherrer et en utilisant le pic à  $2\theta = 42^\circ$  (pic correspondant à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). La relation  $d_{(\text{Co})} = 0,75 \times d_{(\text{Co}_3\text{O}_4)}$  [39] a été utilisé pour déterminer la taille des cristallites de Co. Cela a conduit à une taille de cristallites de Co de 5 nm, similaire à celle mesurée par MET (**Tableau 3-3**). L'absence des pics caractéristiques des phases  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et  $\text{CoO}$  situés à 23° et 42°, respectivement, observé pour le catalyseur 15% $\text{Co}_{A-W}$ /CNF pourrait être attribuée à la présence de plus grandes particules de Co qui sont plus résistantes à l'oxydation.



**Figure 3-9 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des supports carbonés fonctionnalisés et des catalyseurs supportés réduits après exposition à l'air.

La taille moyenne des cristallites de Co pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF a été estimée en utilisant le pic à  $2\theta = 52^\circ$  (pic correspondant aux phases Co-*hcp* et Co-*fcc*), selon les travaux de Diaz *et al.* [21]. Pour ces deux catalyseurs, une taille moyenne similaire des cristallites de Co de 27 nm a été obtenue. Cette valeur est supérieure à celle mesurée par (Tableau 3-3), en raison de la contribution importante des plus grandes particules de Co sur la valeur de la largeur du pic à mi-hauteur [40].

Le diagramme DRX du support et du catalyseur de référence réduit à 400 °C 40% H<sub>2</sub>/Ar pendant 2 h sous après exposition à l'air sont présentés sur la Figure 3-10. Le catalyseur de référence contient les phases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On remarque une superposition des pics des phases Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en raison de la similarité de leur paramètre de maille cristallographique ( $a = 8,09 \text{ \AA}$ ) [41]. La présence de la phase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> suggèrent la formation d'espèces aluminates de cobalt résultant de l'interaction entre le cobalt et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> lors de l'étape de préparation ou de calcination [26]. La taille moyenne des cristallites de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été déterminée à partir de l'équation de Scherrer et en utilisant le pic à  $2\theta = 36.5^\circ$  (pic correspondant à la phase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Puis la taille moyenne des cristallites de Co a été calculée en appliquant la relation  $d_{(\text{Co})} = 0,75 \times d_{(\text{Co}_3\text{O}_4)}$  [42]. Une taille moyenne des cristallites de Co de 4 nm a été obtenue pour le catalyseur de référence. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par MET (Tableau 3-3).

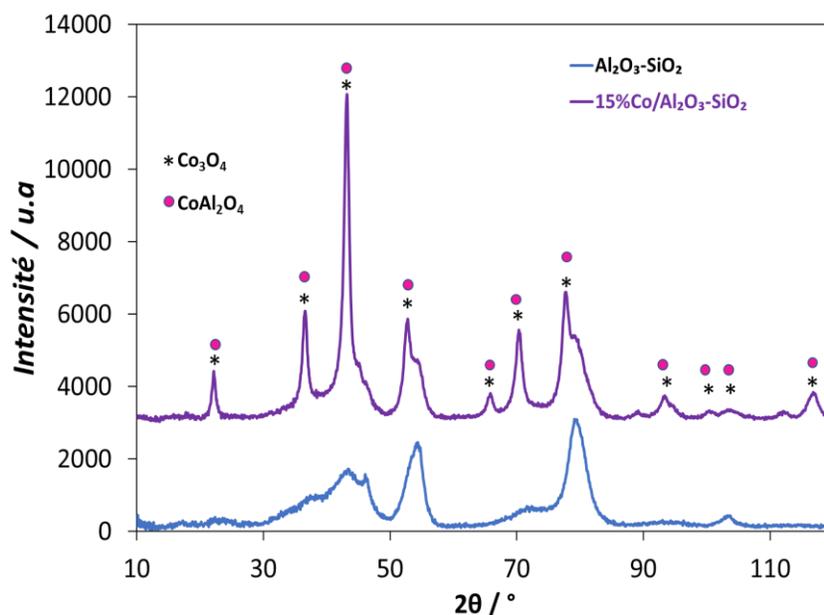


Figure 3-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X du support de référence ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) et du catalyseur de référence ( $15\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) réduit après exposition à l'air.

**Tableau 3-3 :** Composition de surface des espèces de Co (par XPS), degré de réduction du cobalt, rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ ,  $H_2$ -désorbé et taille moyenne des particules et cristallites des catalyseurs Co/C.

Catalyseur	Co <sup>[a]</sup> (%)	Analyse XPS				Degré de réduction		$Co_{hcp}/Co_{fcc}$ <sup>[d]</sup> -	$H_2$ - chemisorption H <sub>2</sub> -désorbé (350-650 °C) ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Taille des particules de Co		
		Co <sup>3+/(Co<sup>2+,3+</sup>)</sup>	Co/C	C (at%)	O (at%)	DRX <i>In-situ</i> <sup>[b]</sup> (%)	VSM <sup>[c]</sup> (%)			d <sub>H2</sub>	d <sub>MET</sub>	d <sub>DRX</sub>
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	14,9	0,50	0,02	83,9	14,4	75	78	2,04	348	3,3	7,5 - 28.1	27
<b>15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT</b>	15	0,50	0,03	88,9	8,3	88	81	2,14	309	4	4,3	5
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/CNF</b>	14,5	0,48	0,01	90,7	7,6	95	90	2,27	276	4,2	15,1	27
<b>15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	14,8	-	-	-	-	0	13	0	-	-	3.0	4

[a] Teneur en Co obtenus par ICP.[b] Degré de réduction déterminé par DRX *in-situ*. [c] Degré de réduction déterminé par mesure magnétique à 300 K (27 °C). [d] Rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  déterminé après affinement des diagrammes DRX *in-situ* par la méthode de Rietveld.

### 3.2.2.2 Réductibilité et phases cristallographiques

L'analyse de la réductibilité et des phases cristallographiques ( $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ ) qui sera décrite par la suite a été effectuée par la technique de réduction en température programmée (TPR), par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et par DRX *in-situ*. Pour le catalyseur de référence, l'analyse de la réductibilité et des phases cristallographiques a été déterminée par TPR et par DRX *in-situ*.

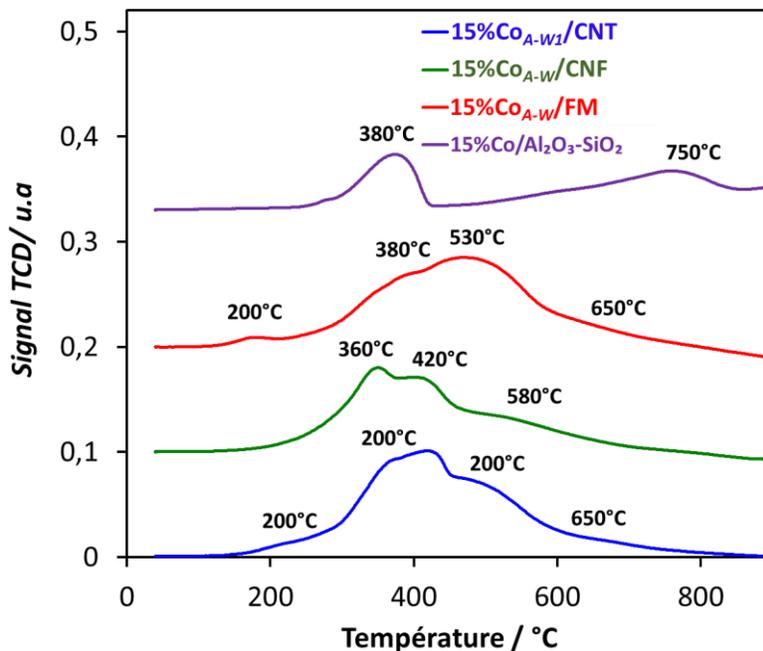
#### 3.2.2.2.1 Réduction en température programmée sous hydrogène

La **Figure 3-11** montre les profils TPR des catalyseurs préparés sur les supports carbonés calcinés sous atmosphère inerte et le catalyseur de référence calciné sous air. Pour les catalyseurs sur supports carbonés, le premier pic de faible intensité observé à 200-210 °C pourrait être attribué à la réduction du précurseur de Co incomplètement décomposé après calcination sous atmosphère inerte [43]. Trois autres pics sont observés. Le pic à 380 °C observé pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT est attribué à la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO [44]. Un déplacement de ce pic vers une température plus basse (360 °C) a été observé pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. L'étape de réduction de CoO en Co<sup>0</sup> se produit aux alentours de 530 °C pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/FM.

Pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF ce pic (réduction de CoO en Co<sup>0</sup>) est également déplacé vers une température plus basse de 420 °C. Cela indique la faible interaction des particules de Co avec le support CNF qui favorise la réduction du cobalt [45]. Un élargissement du profil TPR du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM comparé au catalyseur 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT a aussi été observé. Ce comportement est dû à la forte interaction des particules de Co avec le support FM et à l'effet du confinement dû aux cavités des CNT qui facilite la réduction des particules de Co [46,47]. A partir de ces résultats, le degré de réductibilité suit l'ordre suivant : 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF > 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT > 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Pour l'ensemble des catalyseurs Co/C, les pics observés aux alentours de 600 °C correspondent à la gazéification du support carboné conduisant à la formation de méthane[48,49]. On peut remarquer que la gazéification du carbone a eu lieu à 650 °C pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, et à 580 °C pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Ceci montre que les supports CNT et FM sont plus résistants à la gazéification que le support CNF. Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par ATG.

Le profil TPR du catalyseur de référence montre deux pics correspondant aux différentes étapes de réduction (**Figure 3-11**). Le premier pic localisé à 380 °C est dû à la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO et le second pic situé autour de 750 °C est attribué à la réduction de CoO en cobalt métallique [26,42]. La réduction de CoO en Co<sup>0</sup> sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> se fait très lentement et semble être complète seulement autour de

850 °C. Cela est dû : a) à la présence des petites particules d'oxyde de cobalt qui sont généralement difficiles à réduire et b) à la formation des espèces d'aluminate de cobalt qui sont également difficiles à réduire [42].

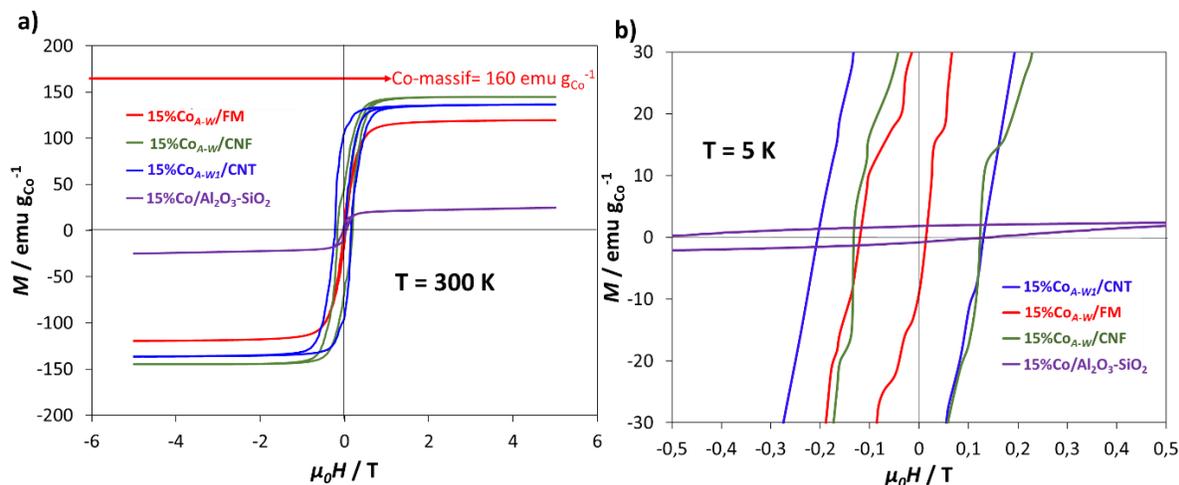


**Figure 3-11** : Profils TPR des catalyseurs sur matériaux carbonés et sur  $Al_2O_3-SiO_2$  (conditions : 100 mg de chaque échantillon, débit de  $5\%H_2/N_2 : 25mL\ min^{-1}$  avec une rampe de température de  $5\ ^\circ C\ min^{-1}$ ).

### 3.2.2.2.2 Magnétométrie à échantillon vibrant

Le degré de réduction des catalyseurs supportés sur matériaux carbonés réduits et non exposés à l'air a également été déterminé par des mesures magnétiques. L'aimantation des catalyseurs en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué a été enregistré à 300 K (27 °C) (**Figure 3-12a, Tableau 3-3**) [50]. L'aimantation à saturation des catalyseurs  $15\%Co_{A-W}/FM$ ,  $15\%Co_{A-WI}/CNT$ ,  $15\%Co_{A-W}/CNF$  et  $15\%Co/Al_2O_3-SiO_2$  était de 125, 135, 148, et 22  $emu\ g_{Co}^{-1}$ . Sur cette base et en utilisant l'aimantation à saturation du Co métallique massif ( $160\ emu\ g_{Co}^{-1}$ ), le degré de réduction a été évalué à 78% pour le catalyseur  $15\%Co_{A-W}/FM$ , 81% pour  $15\%Co_{A-WI}/CNT$ , 90% pour  $15\%Co_{A-W}/CNF$  et 13% pour  $15\%Co/Al_2O_3-SiO_2$ . Il en ressort que le catalyseur  $15\%Co_{A-W}/CNF$  présentant les particules les plus grandes, a la valeur d'aimantation et de degré de réduction les plus élevés. Bien que ces résultats soient influencés par la présence de catalyseur résiduel, ils corroborent bien avec les degrés de réduction des catalyseurs obtenus par TPR.

Afin de vérifier la présence d'oxyde de cobalt après réduction des catalyseurs sous  $H_2/Ar$ , l'aimantation par rapport à l'intensité du champ magnétique appliqué à basse température, après refroidissement de l'échantillon à 5 K (-268 °C) avec un champ magnétique de 5 T (**Figure 3-12b**), montre un échange « bias » pour tous les catalyseurs, confirmant ainsi l'existence d'une interface entre le cobalt métallique et le cobalt oxydé [50]. Cette interface est plus prononcée dans le cas du catalyseur 15%Co/ $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .



**Figure 3-12 :** Cycle d'hystérésis des catalyseurs Co/C réduits à 350 °C sous flux de  $H_2/Ar$  pendant 8 h et du catalyseur 15%Co/ $Al_2O_3$ - $SiO_2$  réduit à 400 °C sous flux de  $H_2/Ar$  pendant 12 h : a) aimantation des catalyseurs en fonction du champ magnétique obtenus à 300 K (27 °C) ; et b) Champ de « bias » des catalyseurs en fonction du champ magnétique obtenus à 5 K (-268 °C) mettant en évidence de la présence d'oxyde de cobalt.

### 3.2.2.2.3 Diffraction des rayons X en température sous hydrogène

La transition des phases du cobalt pendant la réduction a été mise en évidence par DRX *in-situ* sous  $H_2/Ar$  avec des catalyseurs Co/C calcinés sous Ar (**Figure 3-13**). A 30 °C, tous les catalyseurs montrent la présence des phases CoO et  $Co_3O_4$ . La présence de CoO pourrait être attribuée à l'auto-réduction du  $Co_3O_4$  assistée par le CO résultant de la décomposition des groupes fonctionnels du support [51]. Le  $Co_3O_4$  a été complètement réduit en CoO à 200 °C. Ensuite, la réduction de CoO a lieu progressivement de 200 °C à 600 °C pour former les phases Co-*hcp* et Co-*fcc*. Le pic du carbone observé à  $2\theta = 30^\circ$  disparaît entre 600 et 750°C en raison de l'hydrogazéification du carbone [48]. La **Figure 3-13 b, d, f** montre l'évolution quantitative des phases cristallines en fonction de la température. Le degré de réduction et le rapport

$Co_{hcp}/Co_{fcc}$  (Figure 3-14) ont été déterminés à 350 et 400 °C, ce qui correspond aux températures de réduction *in-situ* appliquées avant les tests FTS pour les catalyseurs sur supports carbonés et pour le catalyseur de référence, respectivement. Pour les catalyseurs Co/C, le degré de réduction est de 75%, 88% and 95% pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par les mesures magnétiques.

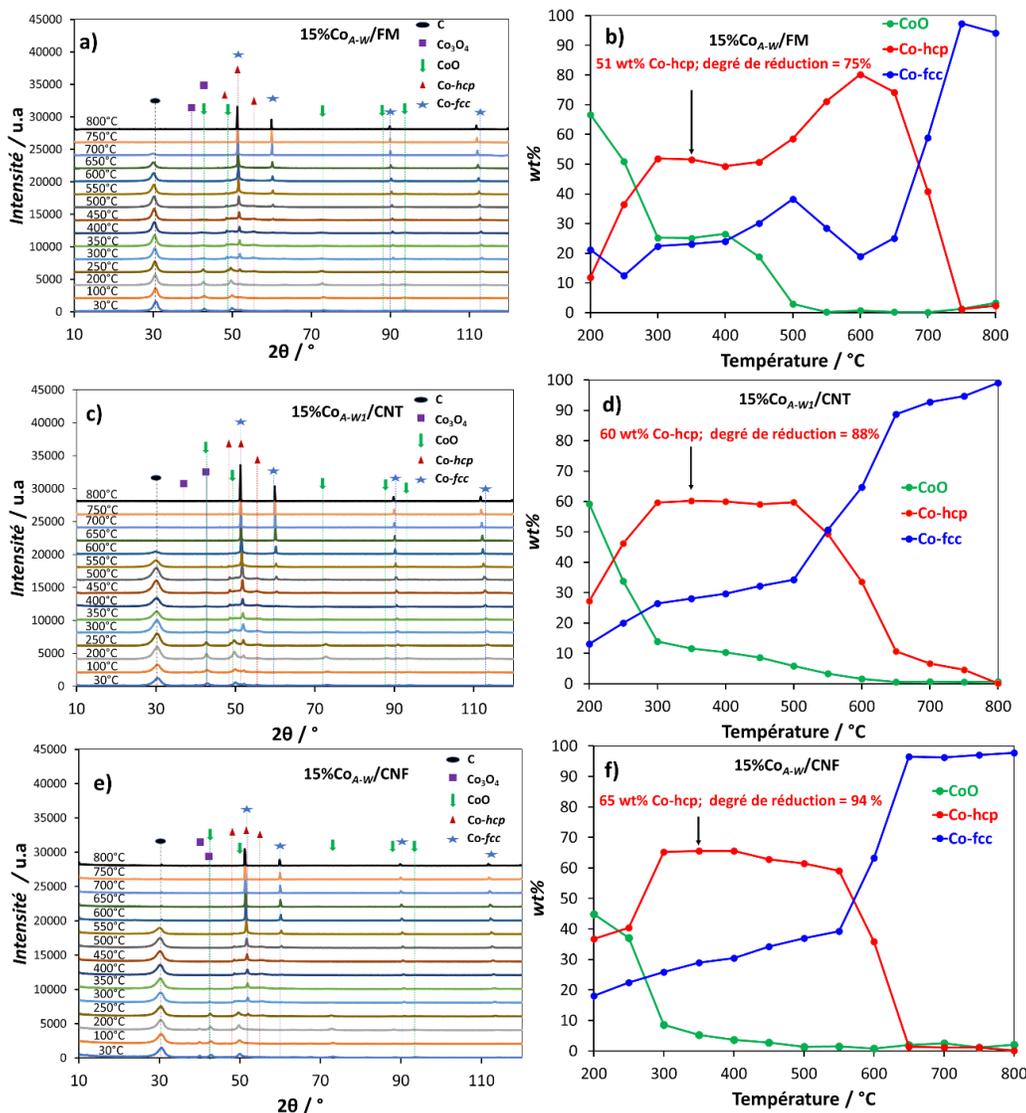
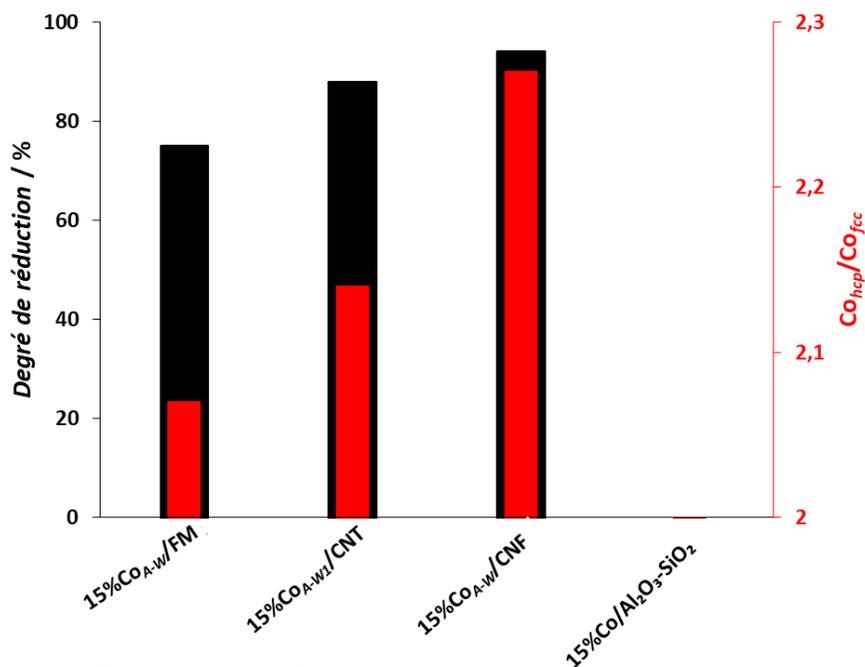


Figure 3-13 : Diagrammes DRX et évolution des espèces cristallines du cobalt pendant la réduction *in-situ* sous flux de 5% $H_2/N_2$  de 30 à 800 °C des catalyseurs Co/C avec une rampe de température de 5 °C  $min^{-1}$ : a) et b) pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM; c) et d) pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT; et e) et f) pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF.

Le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  est de 2,04 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 2,14 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 2,27 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Il en ressort donc que le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF présente le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  et le degré de réduction les plus élevés. Cela est expliqué par le fait que la réductibilité et la phase cristalline dépendent de deux paramètres : a) l'interaction métal-support [45] et b) la topologie de surface du support, qui contrôle l'exposition préférentielle de certaines facettes des particules de Co par rapport à d'autres [52].



**Figure 3-14 :** Degré de réduction et rapport massique  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  à 350 °C et à 400 °C des catalyseurs obtenus par affinement de Rietveld du diagramme DRX en température (DRX in-situ).

L'évolution des phases du cobalt pour le catalyseur de référence calciné est illustrée sur la **Figure 3-15a**, les diffractogrammes ont été obtenus sous un mélange de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> entre 30 et 800 °C. A 30 °C, l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et les phases d'oxydes mixtes Co<sup>2+</sup>Co<sup>3+</sup><sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub> de type spinelle sont présentes [26,53]. L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été complètement réduit en CoO à 300 °C (**Figure 3-15b**). L'oxyde de cobalt CoO quant à lui a été réduit autour de 700 °C et la formation de la phase métallique Co-*fcc* est observée à partir de 650 °C. Ces températures de réduction de CoO et de la formation du Co-*fcc* sont largement supérieures à celles observées dans le cas des catalyseurs 15%Co/C, en raison de la forte interaction entre

le cobalt et le support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [54]. Cette interaction est fortement atténuée dans le cas des catalyseurs 15%Co/C. De plus, le pourcentage massique de l'espèce  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  réfractaire oscille entre 70 et 90 wt% tout au long de la réduction *in-situ* (Figure 3-15b). Ceci explique pourquoi un degré de réduction quasiment nul a été observé pour le catalyseur de référence (Figure 3-14). Cependant, le pourcentage de réduction obtenu par VSM (13%) est différent de celui obtenu par DRX *in-situ* (0%). Cette différence peut être attribuée aux conditions de réductions utilisées pour ces deux analyses. En effet, pour les analyses VSM le catalyseur 15%Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  est réduit à 400 °C sous flux continu de 40% $\text{H}_2$ /Ar pendant 12 h, tandis que l'analyse DRX *in-situ* est réalisée sous flux statique de 5% $\text{H}_2$ / $\text{N}_2$  pendant la montée en température. On peut donc conclure que les conditions utilisées pour la réduction avant l'analyse VSM améliorent le degré de réduction du catalyseur de référence.

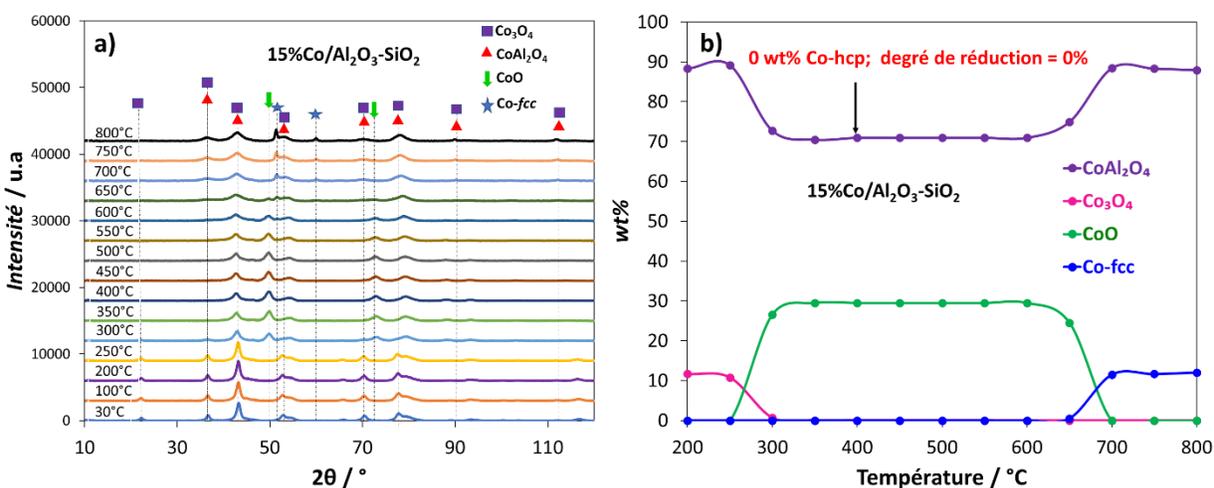
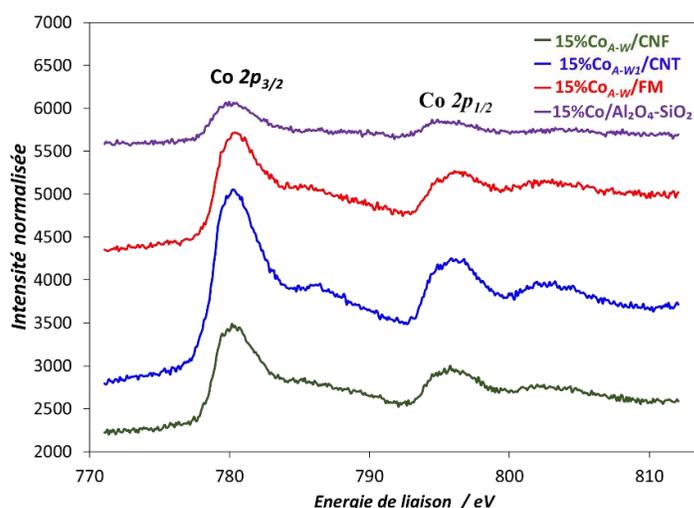


Figure 3-15 : Diagrammes DRX et évolution des espèces cristallines du cobalt pendant la réduction *in-situ* sous flux de 5% $\text{H}_2$ / $\text{N}_2$  de 30 à 800 °C du catalyseur de référence (15%Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) avec une rampe de température de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### 3.2.2.3 Détermination de la composition de surface ( $\text{Co}^0/\text{Co}^{n+}$ ) par XPS

Des analyses XPS ont été effectuées pour sonder un éventuel transfert de charge entre le support et le cobalt des catalyseurs 15%Co/C et 15%Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  calcinés à 300 °C et 400 °C, respectivement. La Figure 3-16 montre les spectres XPS haute résolution des catalyseurs Co/C calcinés sous Ar et du catalyseur

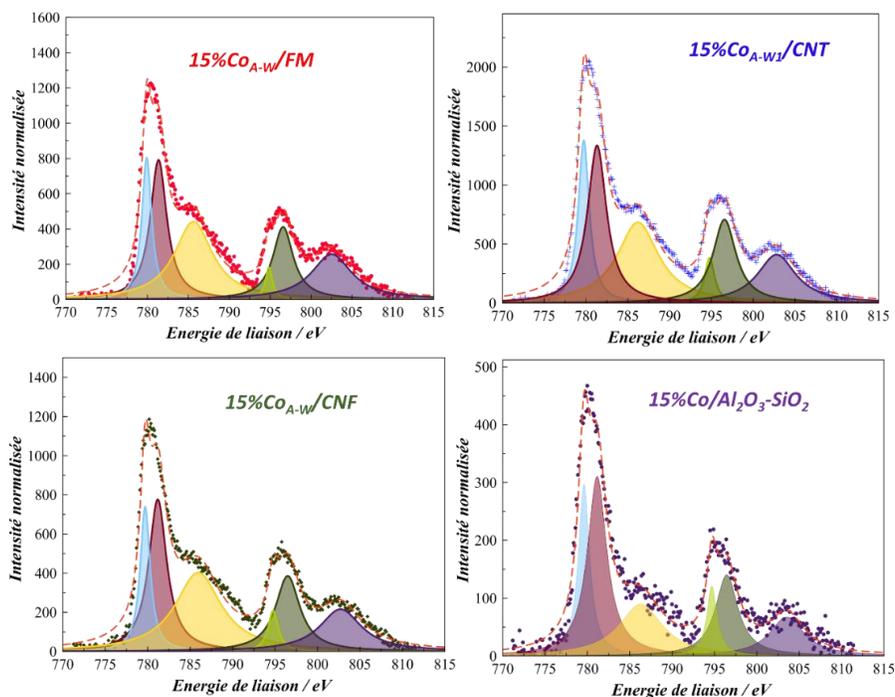
Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné sous air. Les résultats XPS présentés sur la **Figure 3-17** et les **Tableau 3-3** et **Tableau 3-4** ont été obtenus par déconvolution des spectres XPS des pics Co 2p, O 1s et C 1s. Les espèces de Co de surface sont de types oxydes de cobalt (Co<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup>) avec des pics de Co 2p<sub>3/2</sub> à environ 779,7-781,3 eV, et les pics situés à 794,7-796,5 eV sont attribués aux pics du couplage spin-orbitale de Co 2p<sub>1/2</sub> [55]. Ces énergies de liaison sont proches de celles reportées pour des catalyseurs Co/C [55] et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [26]. Elles sont attribuées au Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dont la valeur de la séparation énergétique spin-orbitale Co 2p est de 15,0 ± 0,1 eV [55].



**Figure 3-16** : Spectres XPS haute résolution des pics Co 2p des catalyseurs 15%Co/C et du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

**Tableau 3-4** : Energie de liaison des pics Co 2p des catalyseurs calcinés.

Catalyseur	Energie de liaison / eV			
	2p <sub>3/2</sub>		2p <sub>1/2</sub>	
	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>
15%Co <sub>A-W</sub> /FM	779,9	781,3	794,8	796,6
15%Co <sub>A-WI</sub> /CNT	779,7	781,3	794,7	796,5
15%Co <sub>A-W</sub> /CNF	779,7	781,1	794,7	796,5
15%Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	779,5	781,1	794,7	796,4

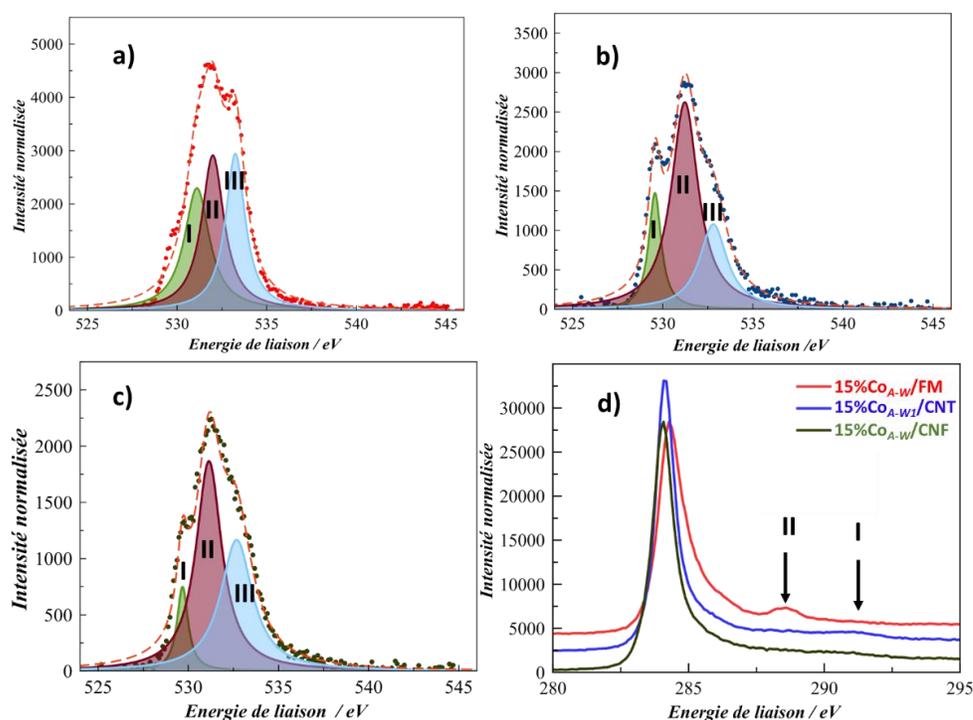


**Figure 3-17 :** Déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics Co 2p des catalyseurs 15%Co/C et du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La séparation d'énergie entre Co 2p<sub>1/2</sub> et Co 2p<sub>3/2</sub> était d'environ 15 eV pour tous les échantillons et sur la base de ces résultats, il apparaît qu'il n'y a pas de différence significative d'un catalyseur à l'autre en termes de transfert de charge. Un rapport Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO autour de 0,5 a été obtenu pour les catalyseurs Co/C (**Tableau 3-3**). Pour les catalyseurs Co/C, la concentration atomique de surface de Co, décrite par le rapport Co/C, suit l'ordre : 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (0,03) > 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (0,02) > 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF (0,01) en fonction de la taille des particules de Co. Pour le catalyseur de référence, cette concentration a été évaluée par rapport aux atomes Al de surface [26] et une valeur de Co/Al = 0,04 a été obtenue. Cette valeur est supérieure à celle obtenue sur les catalyseurs Co/C. Ceci pourrait être dû à l'effet combiné de la surface spécifique élevée du support Siralox et de la forte interaction du cobalt avec ce support, qui engendre une diminution de la taille des particules et donc améliore la dispersion de la phase métallique comparé aux supports carbonés. Ce résultat corrobore parfaitement avec ceux obtenus par MET et par DRX.

La teneur en oxygène est de 14,4 at% pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 8,3 at% pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 7,6 at% pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. On observe que la quantité d'oxygène de surface diminue lors du dépôt du métal sur le

support. Cette baisse est due à la perte importante de groupes oxygénés pendant la préparation et la calcination sous Ar du catalyseur [56]. La déconvolution des spectres haute résolution O 1s et C 1s montre la nature des groupes oxygènes présents à la surface des catalyseurs après calcination (**Figure 3-18**) et (**Tableau 3-5**). Ces résultats montrent que le catalyseur 15%CO<sub>A-W</sub>/FM, qui présente la teneur en oxygène de surface la plus élevée, a une densité de surface élevée en groupe carbonyle/quinone (pic I sur la **Figure 3-18a** et pic II sur la **Figure 3-18d** ligne rouge ; **Tableau 3-5**).



**Figure 3-18** : Déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics de cœur O 1s des catalyseurs et identification des zones associés. a) 15%CO<sub>A-W</sub>/FM, b) 15%CO<sub>A-WI</sub>/CNT et c) 15%CO<sub>A-W</sub>/CNF. Le pic I (529,9-531,5 eV) est associé aux atomes d'oxygène des groupes carbonyles ou quinones. Le pic II (531,2-532 eV) est associé aux atomes d'oxygène des esters, anhydrides carboxyliques ainsi que ceux des hydroxyles ou des éthers. Le pic III est associé aux atomes d'oxygène ou ceux provenant de l'eau adsorbée. d) Spectres haute résolution des pics de cœur C 1s des catalyseurs, le pic I (291,3 eV) est associé aux atomes de carbone des groupes carboxyliques ou d'esters et le pic II (288,5 eV) est associé aux atomes de carbone des groupes carbonyles ou quinones.

**Tableau 3-5 :** Données obtenues par déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics de cœur O 1s des catalyseurs [28].

Catalyseur	O 1s					
	Quinone		C=O		C-O	
	pic I (eV)	at. %	pic II (eV)	at. %	pic III (eV)	at. %
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	531,1	37,6	532,0	33,7	533,2	29,2
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/CNT</b>	529,5	17,4	531,2	36,0	532,6	46,4
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/CNF</b>	529,6	15,3	531,1	37,0	532,6	47,6

### 3.2.2.4 Occurrence du spillover d'hydrogène sur les différents catalyseurs à base de carbone

Le H-spillover se produit rarement sur des catalyseurs supportés sur oxydes peu réductibles. Il a été invoqué jusqu'à présent pour expliquer la réduction assistée du cobalt sur des catalyseurs Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de métaux nobles (Pt, Ru) [9,10]. Il est donc peu probable que le H-spillover ait lieu sur des catalyseurs supportés sur oxydes sans ajout de promoteur. Par conséquent la question sera traitée juste pour les catalyseurs Co/C.

#### 3.2.2.4.1 Désorption en température programmée couplé au spectrophotomètre de masse

Afin d'évaluer l'occurrence du H-spillover sur les différents catalyseurs, des analyses TPD-MS des supports (*Figure 3-19*) et des catalyseurs (*Figure 3-20*) ont été réalisées en suivant les concentrations de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Aucun pic lié à la désorption d'hydrogène n'a été observé pour les trois supports carbonés sans cobalt. La fonctionnalisation avec HNO<sub>3</sub> a conduit à la création de groupes carboxyliques, anhydrides, carbonyles, phénoliques et lactones à la surface des supports [15]. Ces groupes peuvent être analysés à partir du CO<sub>2</sub> et du CO libérés lors des expériences en TPD-MS. Il a été reporté dans la littérature que les acides carboxyliques de surface libèrent du CO<sub>2</sub> à basse température (100-400 °C) [57].

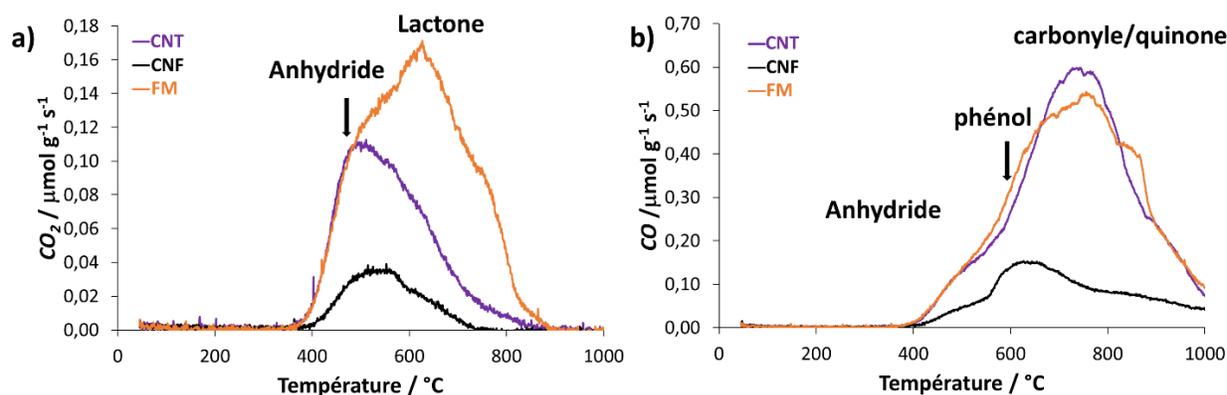


Figure 3-19 : Profils TPD-MS des supports carbonés enregistrés entre 50-1050 °C (vitesse de chauffe : 10 °C min<sup>-1</sup> ; atmosphère : hélium) : a) CO<sub>2</sub> et b) CO libérés lors de l'étape de désorption.

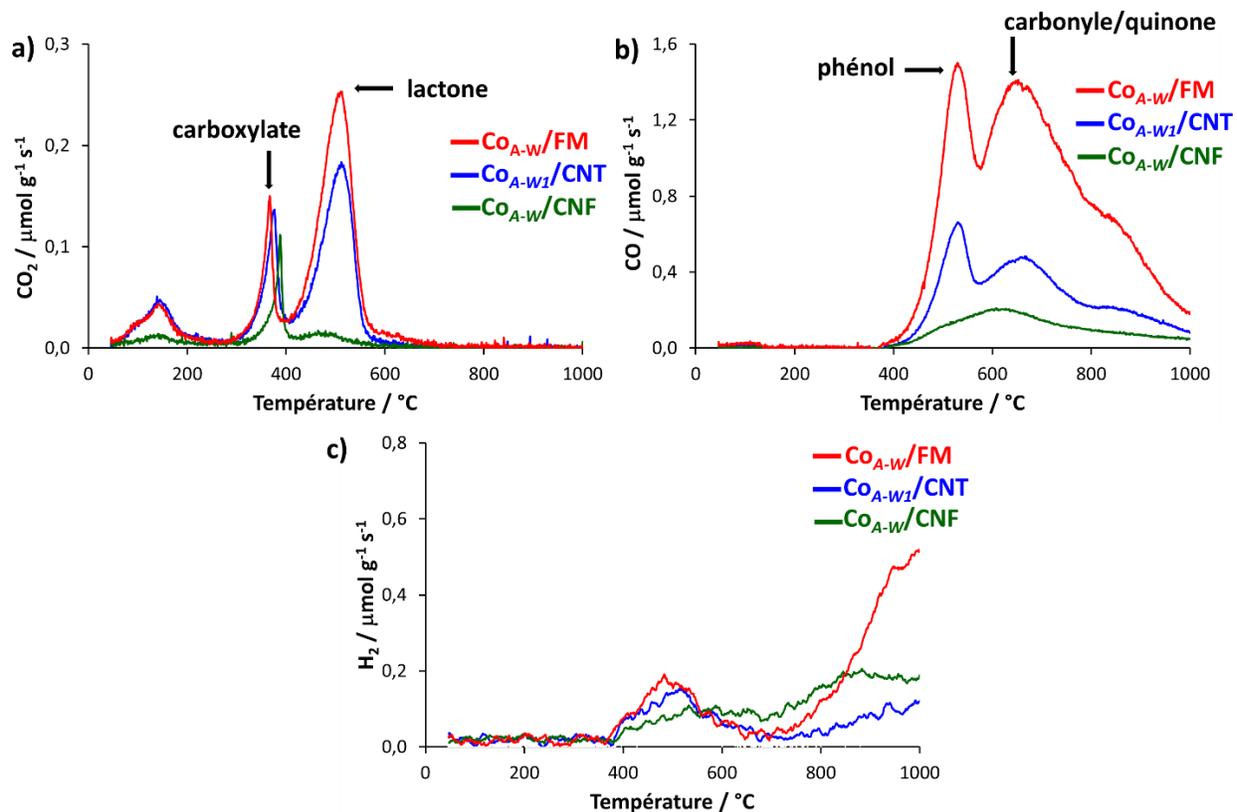


Figure 3-20 : Profils TPD-MS des catalyseurs Co/C enregistrés entre 50-1050 °C (vitesse de chauffe : 10 °C min<sup>-1</sup> ; atmosphère : hélium) : a) CO<sub>2</sub> et b) CO et c) H<sub>2</sub> libérés lors de l'étape de désorption.

Les anhydrides se décomposent en CO et en CO<sub>2</sub> aux températures intermédiaires (350-600 °C). Les lactones quant à elles libèrent du CO<sub>2</sub> à des températures plus élevées (550-800 °C). Les phénols libèrent du CO à des températures intermédiaires (500-750 °C) et les carbonyles/quinones se décomposent en libérant du CO à des températures élevées (650-950 °C) [58]. La nature des groupes oxygénés en fonction de la température de désorption des supports et des catalyseurs est présentée sur les **Figure 3-19** et **3-20**, et les quantités de CO et CO<sub>2</sub> libérés sont présentées dans le **Tableau 3-6**. Le pic relatif à la désorption des groupements carboxyliques normalement observé à 300 °C pour les supports est absent en raison de la réduction sous flux de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 350 °C. Comme attendu à partir des résultats XPS, la quantité totale des groupes oxygénés de surface suit l'ordre suivant : FM > CNT > CNF.

**Tableau 3-6 :** Concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> obtenues par déconvolution des profils TPD-MS des supports (50-1000 °C) et des catalyseurs calcinés (50-1000 °C).

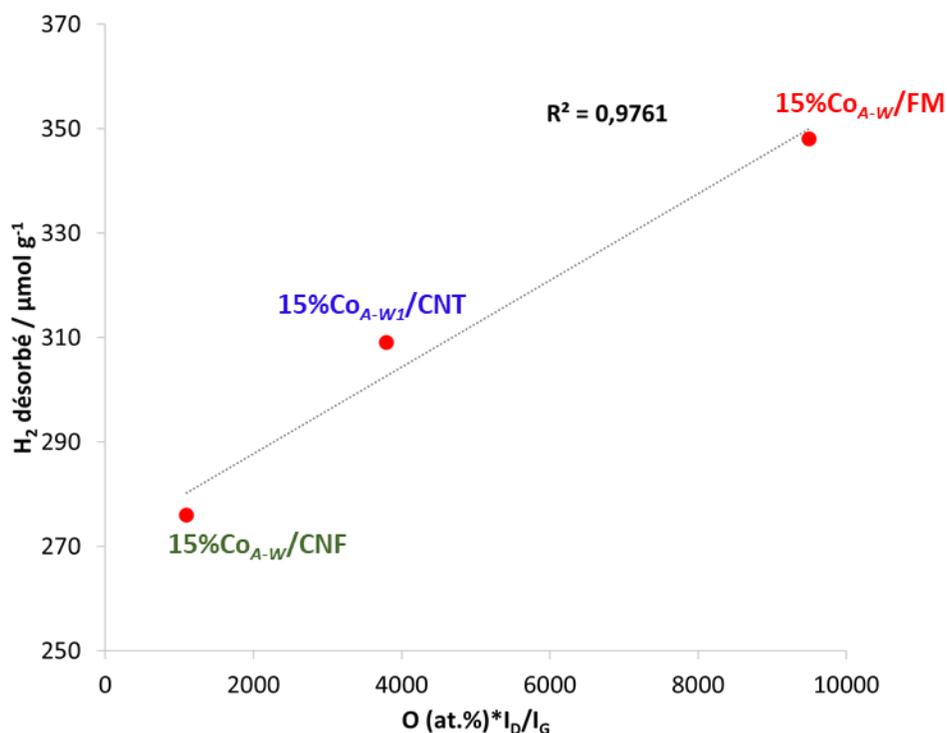
Echantillons	CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	CO/CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> <sup>[a]</sup> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	H <sub>2</sub> total <sup>[b]</sup> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
CNT	2149	299	7,2	0	0
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	2086	299	7,0	309	754
CNF	613	82	7,5	0	0
15%Co <sub>A-W</sub> /CNF	842	77	10,9	276	1133
FM	2185	555	3,9	0	0
15%Co <sub>A-W</sub> /FM	5871	379	15,5	348	1800

<sup>[a]</sup>H<sub>2</sub> et <sup>[b]</sup>H<sub>2</sub> total sont obtenus par intégration de la surface du pic entre 350-650 °C et 350-1000 °C, respectivement.

Pour tous les catalyseurs, les profils CO<sub>2</sub> et CO diffèrent significativement de ceux des supports (**Figure 3-20a**, **b** et **Tableau 3-6**). Pour le profil CO<sub>2</sub>, deux pics principaux sont présents à 370-390 °C et 510 °C. Le premier pic est attribué aux groupes carboxylates (-COOC<sub>o</sub>) qui se forment pendant la préparation du catalyseur[59]. Le second est attribué aux groupes lactones. Le profil CO indique la décomposition des groupes phénol (530 °C) et carbonyle/quinone (660 °C). La **Figure 3-20c** montre les profils de désorption de H<sub>2</sub> pour tous les catalyseurs entre 50 et 1000 °C, sur lesquels deux pics principaux sont observés. Le pic entre 350-650 °C est dû à la désorption de H<sub>2</sub> adsorbé sur les particules de Co. Cependant, si nous considérons ces valeurs pour le calcul de la taille moyenne des particules métalliques de Co, les valeurs

obtenues étaient de 3,3 ; 4 et 4,2 nm pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF, respectivement. Il est évident que les valeurs obtenues pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF sont trop faibles par rapport aux résultats obtenus précédemment par MET et DRX. Cela devrait être dû à ce que l'on appelle l'effet inverse de H-spillover, c'est-à-dire la migration des atomes H du support sur les particules métalliques où ils se recombinent en H<sub>2</sub> avant désorption. Un tel phénomène a déjà été observé pour des catalyseurs Ni/C [60]. Le second pic à partir de 700 °C, absent dans le cas des supports, est dû à la décomposition (sans l'aide du métal supporté) des fonctions C-H stables, qui ont été créés par H-spillover à partir des particules de Co [61]. D'après ces analyses, il est clair que le H-spillover est beaucoup plus prononcé sur le support FM que sur CNT et CNF. Ce résultat peut être rationalisé en considérant le fait que pour les catalyseurs supportés sur les supports carbonés, le H-spillover est amélioré sur les supports ayant une quantité élevée de groupes oxygénés et de défauts de surface [8,13,14,49,62]. Guerrero-Ruiz et *al.*[63] ont montré que les groupes carboxyliques et/ou lactoniques sont impliqués dans le H-spillover, tandis que les phényles et les carbonyles semblent être moins efficaces pour la migration du deutérium. Wang et *al.*[14] ont étudié l'amélioration du H-spillover sur les surfaces de carbonées modifiées par un plasma d'oxygène. Ils ont constaté que les groupes oxygénés, en particulier les groupes semiquinones, augmentaient considérablement la capacité de stockage réversible de l'hydrogène. Ils ont conclu que pour le H-spillover, les groupes oxygénés, en particulier les groupes semiquinones, sont des récepteurs idéaux [14]. En ce qui concerne les défauts, des études de diffusion inélastique de neutrons ont mis en évidence la présence de H-spillover atomique à partir des surfaces de Pt ou Pd vers des sites réactifs insaturés de supports carbonés, et notamment ceux situés aux bords irréguliers[64], avec la formation de liaisons C-H [65]. Ces sites peuvent être complètement saturés pendant le processus d'hydrogénation. Les analyses XPS et TPD-MS, précédemment réalisées, ont montré que FM est le support qui présente la plus grande quantité de groupes oxygénés de surface et un nombre d'arêtes élevé, il est ainsi tout à fait justifié que le H-spillover soit le plus prononcé sur ce support.

La **Figure 3-21** montre qu'il existe une très bonne corrélation entre la quantité de H<sub>2</sub> désorbé par les catalyseurs entre 350-650 °C et la concentration des groupes oxygénés de surface (obtenue par TPD-MS) et les défauts des supports (obtenus par Raman). Ce dernier résultat confirme que la chimie de surface des supports de carbone joue un rôle majeur dans la promotion du H-spillover.



**Figure 3-21** : Corrélation entre le H<sub>2</sub> désorbé à la surface des catalyseurs et la concentration des groupes oxygénés de surface (obtenue à partir de la TPD) et les défauts des supports (obtenus à partir du Raman).

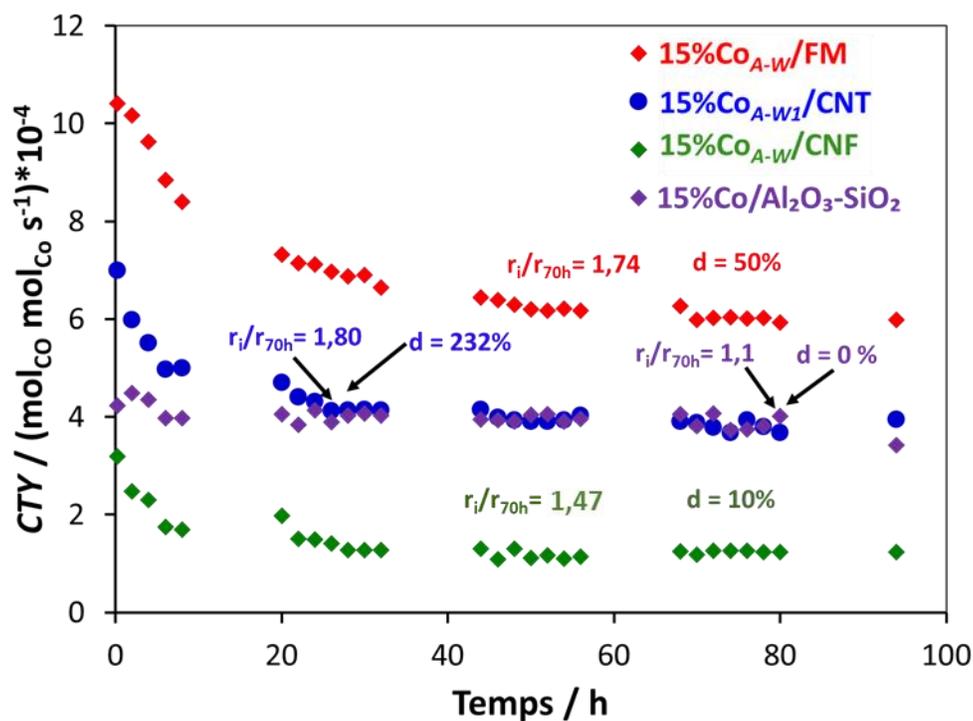
### 3.3 Performances catalytiques en FTS

#### 3.3.1 Mesure de l'activité catalytique

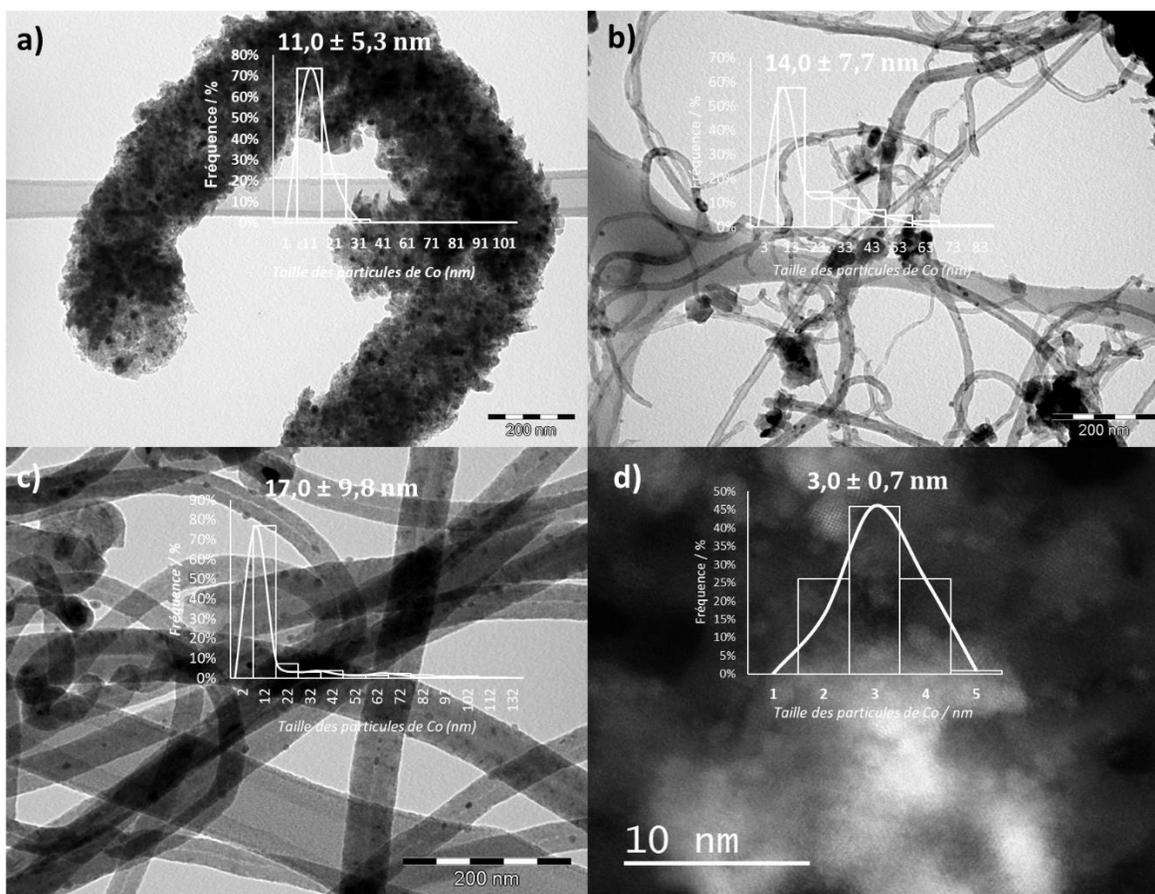
Tous les tests en FTS avec les catalyseurs Co/C ont été répétés deux fois et la reproductibilité des résultats a été confirmée. La **Figure 3-22** montre l'évolution de l'activité exprimé en cobalt-time-yield (CTY, mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) en fonction du temps pour tous les catalyseurs testés en FTS. La désactivation moyenne ( $r_i/r_{70h}$ , rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à t = 70h), ainsi que le paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$ ), calculés sur la base de la taille moyenne des particules de Co obtenue par TEM des catalyseurs frais et usés (**Figure 3-23**), sont également présentés sur cette même figure. Les performances catalytiques obtenues dans ce travail pour les catalyseurs Co/C sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par De Jong et al. [66] pour des catalyseurs Co/CNF préparés à partir de l'acétate de cobalt ( $4,7-8,6 \times 10^{-4}$  mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Une stabilisation des valeurs du CTY a été observée à  $6,2, 3,9$  et  $1,2 \times 10^{-4}$  mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 15%Co<sub>A-W1</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF, respectivement

(**Figure 3-22**). Le CTY élevé du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM pourrait être attribué à la petite taille moyenne des particules de Co (11 nm pour le catalyseur usé, **Tableau 3-7**), comme le suggèrent plusieurs études en FTS [3,67]. Le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT présente la désactivation moyenne la plus élevée, suivi de 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et de 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Cela pourrait être attribué à l'absence de bords de graphène à la surface des CNT, ce qui devrait pénaliser la stabilisation des particules de Co de ce catalyseur. On remarque aussi que, la désactivation est plus prononcée pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM que pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Les supports FM et CNF ont des bords de graphène qui stabilisent les particules de Co. Cela suggère que l'origine de la désactivation observée pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM est liée au frittage des plus petites particules (~ 7 nm), qui sont moins stables que les particules les plus grandes observées sur le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF (~ 15,1 nm).

Le catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> montre une activité initiale inférieure à celles des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (**Figure 3-22**). Ces résultats ne sont pas surprenants car les analyses par DRX *in-situ* et par TPR des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/FM ont montré l'existence des phases cristallographiques métalliques (Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>) et un degré de réduction très élevé après réduction sous 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> comparées au catalyseur de référence. De plus, l'affinement de Rietveld du diagramme DRX du catalyseur de référence obtenu à 400 °C a montré que la surface est majoritairement composée d'oxyde de cobalt (CoO) et d'aluminate de cobalt (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) qui est difficile à réduire [42]. En revanche, le catalyseur de référence a montré un meilleur CTY par rapport au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Ceci pourrait être dû à la bonne dispersion de la phase active sur le catalyseur de référence (d<sub>Co</sub> = 3 nm) comparée au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF (d<sub>Co</sub> = 15,1nm). Outre l'activité, le catalyseur de référence a montré une meilleure stabilité ( $r/r_{70h} = 1,1$ ) durant les 94 h de test par rapport à tous les catalyseurs Co/C (**Figure 3-22**). Une stabilité similaire a été observée pour un catalyseur 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> pendant 100h en FTS (T =212 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 5000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) par Jean-Marie et *al.* [26]. La stabilité des catalyseurs FT dépend majoritairement de la taille des particules, du type de support ainsi que de l'interaction métal-support [68]. La très bonne stabilité observée avec le catalyseur de référence ne saurait être attribuée aux particules de plus petites tailles (d<sub>Co</sub> = 3 nm) car ces particules se désactivent par frittage plus rapidement comparées à celles de tailles plus grandes [46]. Par conséquent, seule la forte interaction métal-support généralement observée avec les catalyseurs supportés sur oxydes pourrait être à l'origine de cette stabilité accrue par rapport aux supports carbonés.



**Figure 3-22 :** Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{Co}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 1155 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .  $r_i/r_{70h}$  : désactivation moyenne des catalyseurs ;  $r_i$  : activité initiale et  $r_{70h}$  : activité à  $t = 70\text{h}$  ;  $d$  = paramètre évaluant le frittage des particules de Co calculé à partir de la taille de particules de Co déterminée par MET avant et après test.



**Figure 3-23 :** Images MET et STEM-HAADF des catalyseurs usés. a) 15%Co<sub>A-W</sub>/FM; b) 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT; c) 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF; d) 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2 Sélectivité des produits

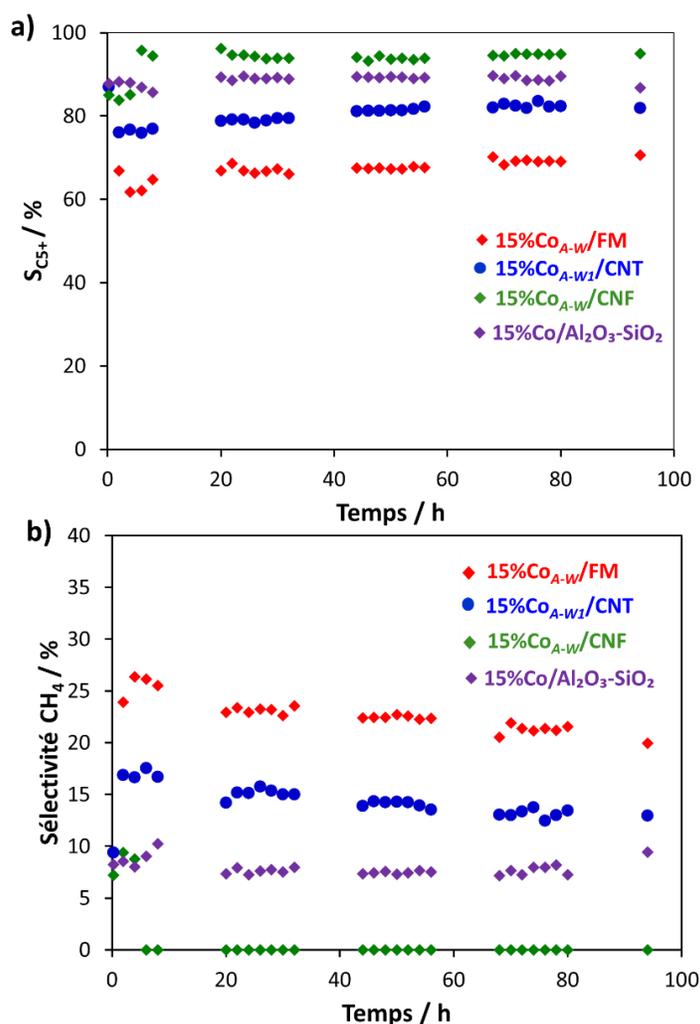
L'évolution de la sélectivité en C<sub>5</sub>+ et CH<sub>4</sub> et du rapport oléfines/paraffines en fonction du temps est présentée sur les **Figure 3-24a,b** et **3-25**, respectivement. Le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF, ayant la plus grande taille moyenne des particules de Co montre la S<sub>C<sub>5</sub>+</sub> la plus élevée, la sélectivité la plus faible en CH<sub>4</sub> et le rapport oléfines/ paraffines le plus élevé par rapport aux catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT. Il est bien connu en FTS que les grandes particules de Co favorisent la S<sub>C<sub>5</sub>+</sub> tandis que les plus petites particules de Co favorisent la sélectivité en CH<sub>4</sub> [69]. Ainsi, parmi les trois catalyseur Co/C, le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM ayant une taille moyenne de particules de Co la plus petite (11 nm, **Tableau 3-7**) a conduit à la sélectivité en CH<sub>4</sub> la plus élevée (**Figure 3-24b**).

**Tableau 3-7 : Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF et 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Conditions de réactions : T = 220 °C, P= 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 1155 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>**

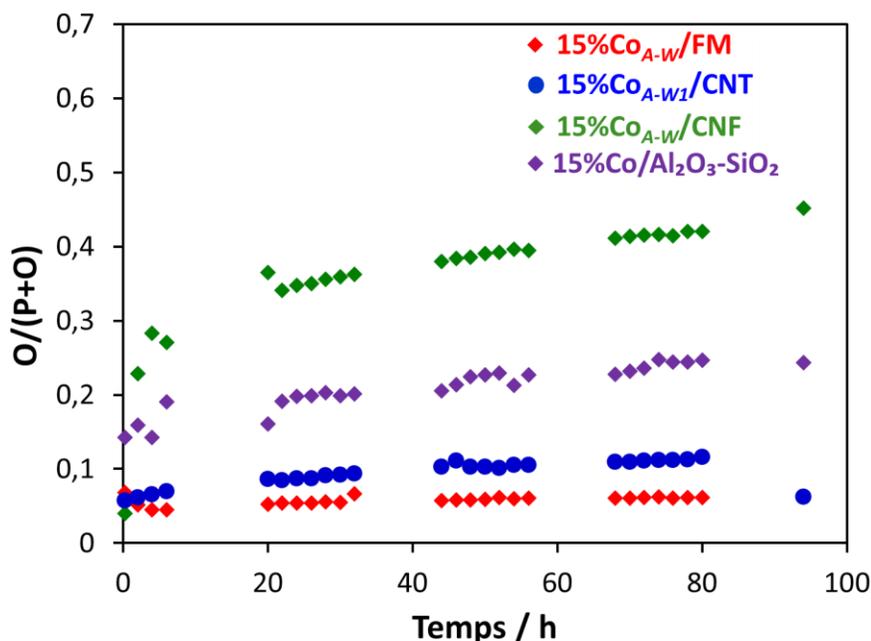
Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> [%]	CTY [mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] *10 <sup>-4</sup>	TOF <sup>[b]</sup> [s <sup>-1</sup> *10 <sup>-3</sup> ]	TEM <sup>[c]</sup> [nm]	Co <sub>hcp</sub> /Co <sub>fcc</sub> <sup>[d]</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>[e]</sup> [%]	S <sub>C5+</sub> <sup>[f]</sup> [%]	α <sup>[g]</sup>
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	54	6,2	6,9	11	1,7	22	68	0,81
<b>15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT</b>	38	3,9	5,6	14	2,7	14	82	0,75
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/CNF</b>	20	1,2	4,3	17	2,6	0	94	0,71
<b>15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	24	3,9	1,1	3	-	8	89	0,70

[a] conversion initiale du CO. [b] Turnover frequency calculé en régime permanent sur la base de la taille moyenne des particules de Co mesurée par TEM après test.[c] Taille des particules finale mesurée par TEM après test.[d] Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> = obtenu par affinement du diagramme DRX des catalyseurs usés.[e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenue en régime permanent.[f] S<sub>C5+</sub> obtenue en régime permanent. [g] α = probabilité de croissance de chaîne.

En outre, la sélectivité élevée en  $\text{CH}_4$  observée pour le catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  pourrait aussi être attribuée à la présence d'oxydes de cobalt non réduits (environ 25 %) catalysant la réaction de Water-Gas-Shift (WGS), augmentant sensiblement le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  à la surface de ce catalyseur. Il a aussi été observé que le catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W1}/\text{CNT}$  est légèrement plus sélectif en  $\text{C}_{5+}$  que le catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ . Cela pourrait être lié non seulement à la taille moyenne des particules de Co (14 nm) pour le catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W1}/\text{CNT}$  usé, mais aussi au confinement des particules de Co situées à l'intérieur des pores du support CNT, ce qui favorise la croissance d'hydrocarbures à chaînes plus longues [70].



**Figure 3-24 :** a)  $S_{\text{C}_{5+}}$  ; b) Sélectivité en  $\text{CH}_4$  en fonctions du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} = 1155 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .



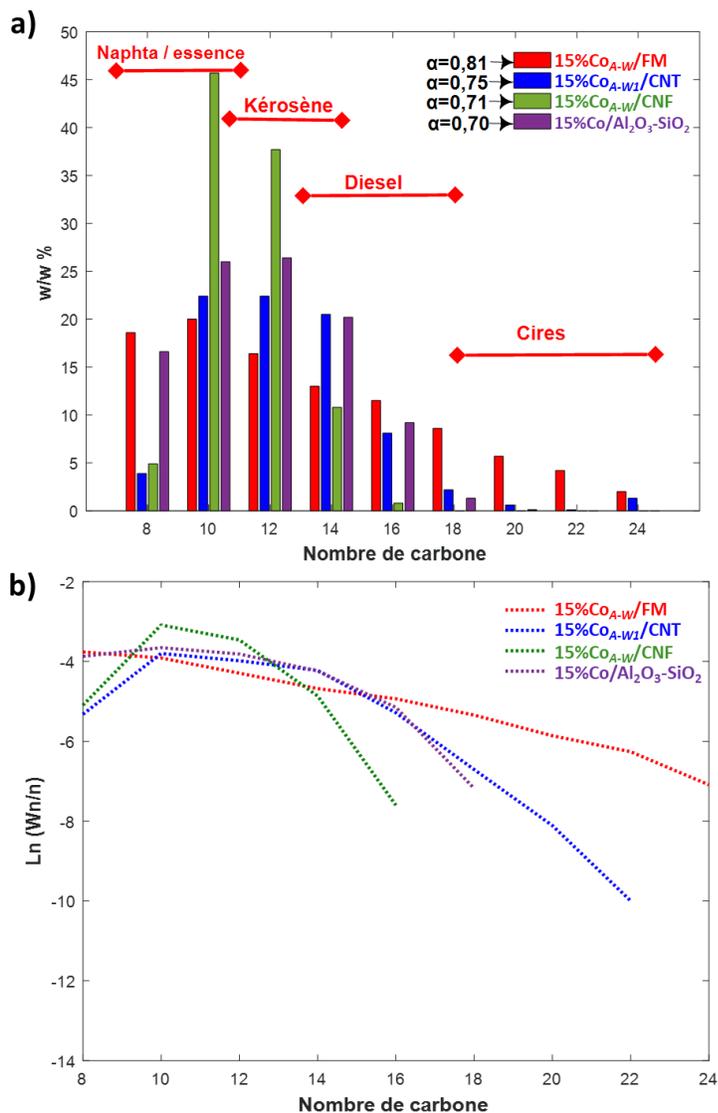
**Figure 3-25 :** Rapport oléfines/paraffines obtenu en FTS pour tous les catalyseurs testés. Conditions:  $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bars}$ ,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = 1155\text{ mL h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ .

La sélectivité en C5+ obtenue par le catalyseur de référence est inférieure à celle obtenue avec 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF, mais supérieure à celles obtenues avec 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT. Cet ordre est inverse pour la sélectivité en méthane. Cela pourrait être attribué à la distribution étroite de la taille des pores du support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> qui est connu pour contribuer à l'amélioration de la sélectivité en C5+ [71].

### 3.3.3 Distribution des hydrocarbures liquides

La distribution et la représentation d'Anderson-Schulz-Flory (ASF) des hydrocarbures liquides sont illustrés sur la **Figure 3-26a,b**. Pour tous les catalyseurs, il a été observé que le pourcentage en masse des hydrocarbures diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire (**Figure 3-26a**). Cette tendance a également été constatée par Díaz et *al.*[21] pour des catalyseurs Co/CNF. Le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF ayant la taille moyenne des particules de Co la plus élevée (15,1 nm) a conduit au pourcentage massique le plus élevé en naphtha/essence et en kérosène (**Figure 3-26a**). Ce dernier conduit également à une faible probabilité de croissance  $\alpha = 0,71$  (**Tableau 3-7 et Figure 3-26b**), indiquant une bonne sélectivité en hydrocarbures à faibles masses molaires. Les faibles valeurs de  $\alpha$  obtenues avec les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF et 15%Co<sub>A-WI</sub>/CNT par rapport au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM pourraient être liées aux effets de

confinement des support CNT et CNF qui limitent la croissance de la chaîne par les parois [72]. Un effet de confinement des pores de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  pourrait également expliquer la faible valeur de  $\alpha$  obtenu pour le catalyseur de référence.



**Figure 3-26 :** Distribution des hydrocarbures liquides : a) distribution des produits en C5+ (pourcentage massique, w/w % en fonction du nombre de carbone); et b) distribution d'Anderson-Schulz-Flory des produits selon la forme logarithmique obtenus par différents catalyseurs. La probabilité de croissance de chaînes  $\alpha$  est de : 0,81 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/FM; 0,75 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT; 0,71 pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF et 0,70 pour 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Les hydrocarbures liquides ont été analysés par GC-SIMDIST après les tests en FTS à  $t = 94$  h.

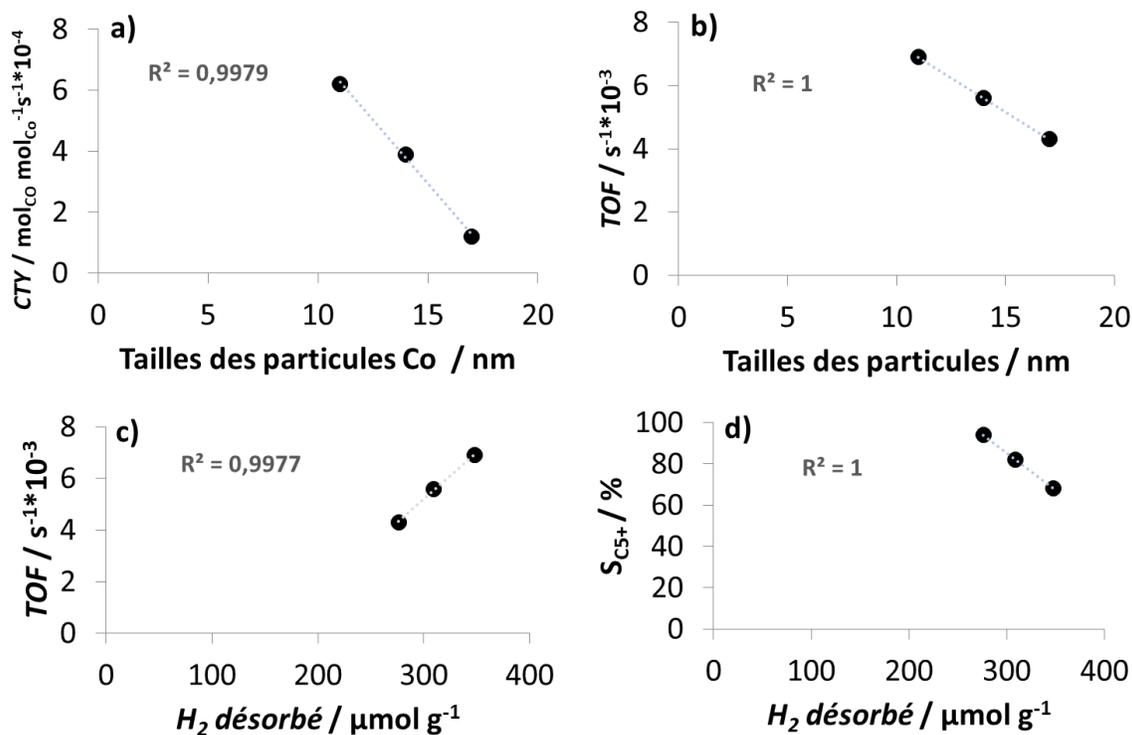
### 3.3.4 Influence des propriétés physico-chimiques des catalyseurs sur les performances catalytiques en FTS

Cette partie sera traitée uniquement pour les catalyseurs Co/C. Comme indiqué dans l'introduction, les performances des catalyseurs en FTS dépendent fortement de paramètres tels que la taille des particules de Co [67], la phase cristallographique [52] ainsi que la quantité de H<sub>2</sub> adsorbé à la surface du catalyseur [73]. Dans notre cas, il a été constaté que le CTY diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des particules de Co (**Figure 3-27a**). Une tendance similaire a également été observée par Bezemer et al. [3] pour des catalyseurs Co/CNF et par Xiong et al. [24] pour des catalyseurs Co/CNT et Co/C. En effet, les petites particules de Co et la disponibilité du cobalt de surface sont connues pour améliorer la dissociation du CO [3,74]. Dans notre travail, il a été observé que le turnover frequency (TOF) (**Figure 3-27a**, et **Tableau 3-7**) diminue avec l'augmentation de la taille moyenne des particules de Co (mesurée sur les catalyseurs usés) dans l'ordre suivant : 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF (17 nm) < 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (14 nm) < 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (11 nm). Selon la littérature, cette tendance n'est pas celle attendue. Den Breejen et al. [67] ont préparé des catalyseurs Co/CNF avec des tailles de particules allant de 2,6 à 16 nm pour la FTS. Ils ont montré que le TOF diminuait pour les particules de Co inférieures à 6 nm et restait inchangé pour les particules de Co supérieures à 6 nm. Plus récemment, la même tendance a également été observée par van Deelen et al. [75] pour un catalyseur Co/CNT. Il est à noter que dans ces études, le même support de carbone a été utilisé pour la préparation des catalyseurs supportés. Si l'effet de taille des particules de cobalt était le seul paramètre influençant l'activité dans notre cas, tous les catalyseurs devraient présenter des performances similaires.

Étant donné que l'évolution du TOF avec la taille moyenne des particules de Co obtenue dans ce travail n'était pas en accord avec la littérature, d'autres facteurs devaient être pris en compte. Ainsi, nous avons évalué l'effet de la phase cristalline de Co sur les performances catalytiques en synthèse FT en termes d'activité et de sélectivité. Les catalyseurs usés ont été caractérisés par DRX pour déterminer le rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>. Aucune corrélation claire n'a pu être établie entre la phase cristalline du Co et le CTY, le TOF ou la sélectivité envers CH<sub>4</sub> (**Figure 3-28a-c**). La **Figure 3-28b** montre néanmoins que globalement, la sélectivité en CH<sub>4</sub> diminue avec l'augmentation du rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>, ce qui est en accord avec la littérature [4,5,76]. Cependant, le CTY et le TOF semblent diminuer lorsque le rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> augmente (**Figure 3-28**). Ce comportement est contraire à ce qui a été rapporté dans la littérature [4,5,76].

Cela pourrait être dû à l'impact très prononcé d'autres paramètres tels que la taille moyenne des particules de Co et le H-spillover. De façon intéressante, les performances catalytiques observées peuvent être corrélées à la capacité d'adsorption d'hydrogène de nos catalyseurs. L'adsorption de H<sub>2</sub> dans la plage de

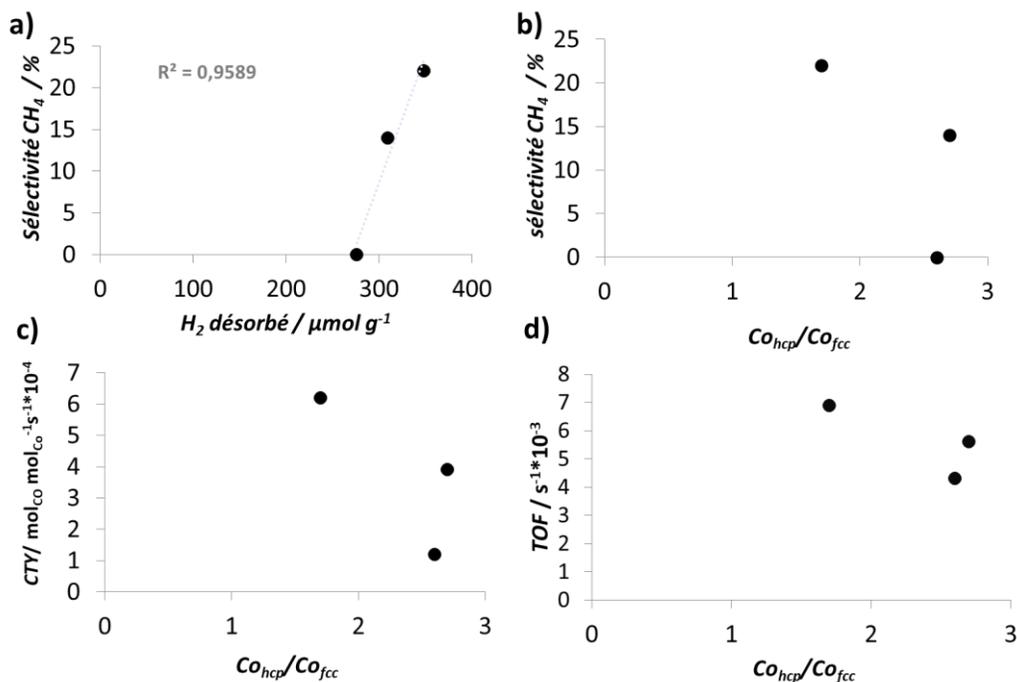
350-650 °C a été obtenue à partir de la H<sub>2</sub>-TPD-MS. Comme le montre la **Figure 3-27c**, le TOF augmente avec l'augmentation de l'adsorption de H<sub>2</sub>.



**Figure 3-27** : Influence de : a) la taille des particules (après test) sur le CTY moyen (régime permanent) ; b) la taille des particules (après test) sur le TOF moyen (régime permanent) ; c) H<sub>2</sub> désorbé obtenu par TPD-MS entre 350 et 650 °C sur le TOF moyen (régime permanent) ; et d) H<sub>2</sub> désorbé obtenu par TPD-MS entre 350 et 650 °C sur la sélectivité S<sub>C5+</sub>.

Ce résultat suggère fortement qu'une augmentation du H-spillover, comme celle observée pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, favorise la conversion du CO [49]. Une étude récente sur la cinétique de catalyseurs à base de cobalt pour la synthèse FT a montré que l'élimination du carbone adsorbé par hydrogénation afin de régénérer les sites actifs en combinaison avec la dissociation du CO semblent favoriser la vitesse de la réaction en synthèse FT [77]. La **Figure 3-27d** montre que la sélectivité en C5+ diminue avec l'augmentation de l'adsorption de H<sub>2</sub> dans l'ordre suivant : 15%Co<sub>A-W</sub>/FM < 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT < 15%Co<sub>A-W</sub>/CNF. Parallèlement, la tendance inverse a été observée pour la production de méthane (**Figure 3-28a**). Le catalyseur 15%Co/FM est plus sélectif en CH<sub>4</sub> (24 %) et moins sélectif en C5+ (67 %). De plus, le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM favorise l'hydrogénation des oléfines formées lors de la synthèse FT. Ces tendances sont

cohérentes avec l'hypothèse que le H-spillover contribue à une activité d'hydrogénation accrue. De nombreuses études conviennent que le H-spillover inversé, qui se produit à la surface du catalyseur en raison de la mobilité de l'hydrogène entre le métal et la matrice de support favorise les réactions d'hydrogénation [78,79]. Davari et *al.* [80] ont constaté que les groupements fonctionnels sur les catalyseurs Co/CNT amélioraient l'adsorption d'hydrogène à la surface du catalyseur et favorisaient ensuite les réactions de terminaison en paraffines au lieu de la croissance de chaînes. Ils ont également constaté que le rapport oléfines/paraffines dans le produit final était abaissé en augmentant la vitesse de réaction de terminaison en paraffines. Ces résultats pourraient trouver une explication si l'on considère que le H-spillover est favorisé sur des supports carbonés riches en groupes oxygénés.



**Figure 3-28 :** Influence de : a) H<sub>2</sub> désorbé obtenu par TPD-MS entre 350 et 650 °C sur la sélectivité CH<sub>4</sub> ; b) Rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> sur la sélectivité CH<sub>4</sub> ; c) Rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> sur le CTY moyen (régime permanent), et d) Rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> sur le TOF moyen (régime permanent).

### 3.4 Conclusions

Des catalyseurs au cobalt ont été préparés à l'aide de trois supports carbonés différents (CNT, CNF et FM) et évalués en synthèse FT. Les analyses BET, Raman et XPS ont révélées que le support FM développe une surface spécifique relativement élevée et une grande quantité de groupes oxygénés de surface ainsi que de défauts (bords). Ces caractéristiques favorisent la formation de petites particules de cobalt ( $d_{Co} = 7$  nm) ainsi que l'adsorption d'hydrogène *via* le mécanisme de H-spillover. Des études TPD-MS ont confirmé que le H-spillover augmente avec l'augmentation de la concentration des groupes oxygénés de surface et des défauts sur le support. En synthèse FT, l'évolution observée du TOF en fonction de la taille moyenne des particules de Co est contraire à la tendance communément rapportée dans la littérature. Cela suggère que l'impact d'autres facteurs tels que le H-spillover jouent un rôle décisif en FTS. Le meilleur CTY a été obtenu avec le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM qui a montré la plus forte adsorption de H<sub>2</sub>, résultant du H-spillover et d'une plus petite taille de particule de cobalt. Cependant, le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM a également montré les sélectivités en méthane et en alcanes les plus élevées ainsi que le rapport oléfines/paraffines le plus bas. Cela pourrait être dû à un effet combiné de la taille des particules de cobalt et du H-spillover inversé, qui promeut les réactions d'hydrogénation pour former des paraffines plutôt que la croissance de chaînes. Le TOF élevé et les produits hautement hydrogénés obtenus avec le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM sont cohérents avec le potentiel à favoriser le H-spillover des catalyseurs Co/C.

Il ressort de cette étude que les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT présentent des activités supérieures et des sélectivités en C<sub>5</sub>+ comparables à celle du catalyseur de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Par conséquent, les matériaux carbonés CNT et FM ont été retenus pour la suite de notre étude.

## Bibliographie

- [1] R.C. Reuel, C.H. Bartholomew, *J. Catal.* 85 (1984) 78–88.
- [2] A. Tavasoli, R.M.M.M. Abbaslou, M. Trepanier, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A Gen.* 345 (2008) 134–142.
- [3] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Van Dillen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–3964.
- [4] S. Lyu, L. Wang, J. Zhang, C. Liu, J. Sun, B. Peng, Y. Wang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J. Li, L. Nie, *ACS Catal.* 8 (2018) 7787–7798.
- [5] J.X. Liu, H.Y. Su, D.P. Sun, B.Y. Zhang, W.X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16284–16287.
- [6] J.T. Miller, B.L. Meyers, M.K. Barr, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 159 (1996) 41–49.
- [7] J. Im, H. Shin, H. Jang, H. Kim, M. Choi, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–8.
- [8] I.C. Gerber, P. Serp, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [9] D. Nabaho, J.W. (Hans. W. (Hans. Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* 275 (2016) 27–34.
- [10] D. Nabaho, J.W. Niemantsverdriet, M. Claeys, E. Van Steen, *Catal. Today* 261 (2016) 17–27.
- [11] T.N. Phaahlamohlaka, D.O. Kumi, M.W. Dlamini, R. Forbes, L.L. Jewell, D.G. Billing, N.J. Coville, *ACS Catal.* 7 (2017) 1568–1578.
- [12] T.N. Phaahlamohlaka, M.W. Dlamini, D.O. Kumi, R. Forbes, L.L. Jewell, N.J. Coville, *Appl. Catal. A, Gen.* 599 (2020) 117617.
- [13] D.S. Pyle, E.M.A. Gray, C.J. Webb, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 19098–19113.
- [14] Z. Wang, F.H. Yang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1601–1609.
- [15] P. Serp, in: J. Reedijk, K. Poepelmeier (Eds.), Elsevier, Oxford, 2013, pp. 323–369.
- [16] J.C. Espinosa, R.C. Contreras, S. Navalón, C. Rivera-Cárcamo, M. Álvaro, B.F. Machado, P. Serp, H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019 (2019) 1979–1987.
- [17] R.C. Contreras, B. Guicheret, B.F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M.A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Rutttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe, P. Serp, *J. Catal.* 372 (2019) 226–244.
- [18] J. Zhu, A. Holmen, D. Chen, *ChemCatChem* 5 (2013) 378–401.
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem* 87 (2015) 1051–69.

- [20] Z. Jiang, Y. Zhao, C. Huang, Y. Song, D. Li, *Fuel* 226 (2018) 213–220.
- [21] J.A. Díaz, M. Martínez-fernández, A. Romero, J. Luis, J.L. Valverde, J. Luis, J.L. Valverde, J. Luis, *Fuel* 111 (2013) 422–429.
- [22] P. Serp, J.L. Figueiredo, In *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, 2009.
- [23] A. Nakhaei, P. Mohammadreza, *Catal Lett* 143 (2013) 1328–1338.
- [24] H. Xiong, M.A.M.M. Motchelaho, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville, *J. Catal.* 278 (2011) 26–40.
- [25] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358.
- [26] A. Jean-Marie, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, F. Diehl, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 660–667.
- [27] J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, L. Domratcheva-Lvova, N. Flores-Ramírez, M.R. Cisneros-Magaña, L. García-González, L. Zamora-Peredo, M.L. Mondragón-Sánchez, *Superf. y Vacío* 28 (2015) 111–114.
- [28] Q. Li, A.D. Lueking, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 4273–4282.
- [29] F.G. Pacheco, A.A.C. Cotta, H.F. Gorgulho, A.P. Santos, W.A.A. Macedo, C.A. Furtado, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1015–1023.
- [30] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, H.K. Wilson, S.R. Diegelmann, D.H. Fairbrother, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 24–36.
- [31] J.H. Zhou, Z.J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.C. Dai, W.K. Yuan, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 785–796.
- [32] L. Chen, D. Ma, X. Li, X. Bao, *Catal. Letters* 111 (2006) 133–139.
- [33] T. Fu, J. Lv, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1342–1350.
- [34] A. Tavasoli, M. Tre, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 2757–2763.
- [35] O. Akbarzadeh, N.A.M. Zabidi, N.A. Hamizi, Y.A. Wahab, Z.M.A. Merican, W.A. Yehya, S. Akhter, M. Shalauddin, E. Rasouli, M.R. Johan, *Symmetry (Basel)*. 11 (2019) 50.
- [36] G. Prieto, M.I.S. De Mello, P. Concepcion, R. Murciano, S.B.C. Pergher, A. Martinez, *ACS Catal.* 5 (2015) 3323–3335.
- [37] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, *ChemCatChem* 12 (2020) 1–13.
- [38] O. Nashed, B. Partoon, B. Lal, K.M. Sabil, A.M. Shariff, *Energy* 174 (2019) 602–610.
- [39] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* 156 (1995) 85–95.
- [40] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, F. Villain, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9805–9811.
- [41] M. Taguchi, T. Nakane, K. Hashi, S. Ohki, T. Shimizu, Y. Sakka, A. Matsushita, H. Abe, T. Funazukuri, T. Naka, *Dalt. Trans.* 42 (2013) 7167–7176.

- [42] R. Munirathinam, D. Pham Minh, A. Nzihou, *Int. J. Hydrogen Energy* (2019).
- [43] S. Bai, C. Huang, J. Lv, Z. Li, *Catal. Commun.* 22 (2012) 24–27.
- [44] J. Lv, X. Ma, S. Bai, C. Huang, Z. Li, J. Gong, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 8365–8372.
- [45] A.Y. Khodakov, *Catal. Today* 144 (2009) 251–257.
- [46] S. Taghavi, A. Asghari, A. Tavasoli, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 198–208.
- [47] O. Akbarzadeh, N.A.M. Zabidi, Y.A. Wahab, N.A. Hamizi, Z.Z. Chowdhury, Z.M.A. Merican, M.A. Rahman, S. Akhter, E. Rasouli, M.R. Johan, *Symmetry (Basel)*. 10 (2018) 572.
- [48] M. Trépanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Appl. Catal. A Gen.* 374 (2010) 79–86.
- [49] M. Trépanier, A. Tavasoli, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 367–374.
- [50] P.A. Chernavskii, J.A. Dalmon, N.S. Perov, A.Y. Khodakov, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 64 (2009) 25–48.
- [51] H. Park, Y. Kim, H. Youn, H. Choi, Y. Kim, *ChemCatChem* 9 (2017) 4098–4104.
- [52] J.X. Liu, P. Wang, W. Xu, E.J.M.M. Hensen, *Engineering* 3 (2017) 467–476.
- [53] W. Chu, P.A. Chernavskii, L. Gengembre, G.A. Pankina, P. Fongarland, A.Y. Khodakov, *J. Catal.* 252 (2007) 215–230.
- [54] A. Tavasoli, S. Karimi, S. Taghavi, Z. Zolfaghari, H. Amirfirouzkouhi, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 605–613.
- [55] X. Li, M.U. Nisa, Y. Chen, Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 3459–3467.
- [56] S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A. V. Egorov, Z. Shen, S.S. Saviolov, V. V. Lunin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 2276–2285.
- [57] I. V. Krasnikova, I. V. Mishakov, A.A. Vedyagin, in: *Carbon-Based Nanofillers Their Rubber Nanocomposites Fundam. Appl.*, Elsevier, 2019, pp. 75–137.
- [58] F. Z-scheme, N. Yb, A.S. O, Y. Er, *J. Mater. Chem. A* (2013) 2–32.
- [59] B.F. Machado, M. Oubenali, M. Rosa Axet, T. Trang Nguyen, M. Tunckol, M. Girleanu, O. Ersen, I.C. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 309 (2014) 185–198.
- [60] M. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1024–1032.
- [61] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Appl. Catal. A Gen.* 150 (1997) 165–183.
- [62] C.-H. Chen, C.-C. Huang, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 549–559.
- [63] P. Badenes, L. Daza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 112 (1997) 241–250.
- [64] M. Carosso, A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, S. Morandi, M. Manzoli, J.G. Vtillo, M.J. Ruiz,

- C. Lamberti, E. Groppo, *Faraday Discuss.* 208 (2018) 227–242.
- [65] C.I. Contescu, C.M. Brown, Y. Liu, V. V. Bhat, N.C. Gallego, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 5886–5890.
- [66] J.P. den Breejen, J.R.A.A. Sietsma, H. Friedrich, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *J. Catal.* 270 (2010) 146–152.
- [67] J.P. Den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, V. Froseth, A. Holmen, K.P. De Jong, V. Frseth, A. Holmen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7197–7203.
- [68] S.A. Chernyak, D.N. Stolbov, A.S. Ivanov, S. V Klokov, T.B. Egorova, K.I. Maslakov, O.L. Eliseev, V. V Maximov, S. V Savilov, V. V Lunin, *Catal. Today* (2019) 1–10.
- [69] J. Chen, J. Li, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Hong, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 673–679.
- [70] C. Xing, G. Yang, D. Wang, C. Zeng, Y. Jin, R. Yang, Y. Suehiro, N. Tsubaki, *Catal. Today* 215 (2013) 24–28.
- [71] J. Zhu, J. Yang, A. Helland, Y. Zhu, Y. Yu, *Catal. Today* 215 (2013) 121–130.
- [72] V. Subramanian, K. Cheng, C. Lancelot, S. Heyte, S. Paul, S. Moldovan, O. Ersen, M. Marinova, V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, *ACS Catal.* 6 (2016) 1785–1792.
- [73] C. Hernández Mejía, T.W. van Deelen, K.P. de Jong, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–8.
- [74] J. Aluha, N. Abatzoglou, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2127–2137.
- [75] T.W. van Deelen, H. Su, N.A.J.M.J.M. Sommerdijk, K.P. De Jong, *Chem. Commun.* 54 (2018) 2530–2533.
- [76] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [77] R. Pestman, W. Chen, E. Hensen, *ACS Catal.* 9 (2019) 4189–4195.
- [78] F. Yang, B. Hu, W. Xia, B. Peng, J. Shen, M. Muhler, *J. Catal.* 365 (2018) 55–62.
- [79] G.F. Taylor, S.J. Thomson, G. Webb, *J. Catal.* 12 (1968) 191–197.
- [80] M. Davari, S. Karimi, A. Tavasoli, A. Karimi, *Appl. Catal. A Gen.* 485 (2014) 133–142.

**Chapitre 4 :**

**Effet du précurseur de cobalt et du solvant  
d'imprégnation sur la structure et les performances  
catalytiques de catalyseurs en synthèse Fischer-  
Tropsch**

Chapitre 4 : Effet du précurseur de cobalt et du solvant d'imprégnation sur la structure et les performances catalytiques de catalyseurs en synthèse Fischer-Tropsch

.....	165
4.1 Introduction .....	168
4.2 Caractérisation des CNT et catalyseurs.....	169
4.2.1 Caractérisation des CNT .....	169
4.2.1.1 Analyses MET et HRTEM.....	170
4.2.1.2 Isothermes d'adsorption/désorption des différents solvant d'imprégnation sur les CNT 170	
4.2.2 Caractérisation des catalyseurs.....	171
4.2.2.1 Taille des particules de Co .....	172
4.2.2.1.1 Analyse MET.....	172
4.2.2.1.2 Diffraction des rayons X.....	174
4.2.2.1.3 Confinement des particules de Co .....	175
4.2.2.2 Réductibilité et phases cristallographiques .....	177
4.2.2.2.1 Diffraction des rayons X en température sous hydrogène.....	177
4.2.2.2.2 Magnéto­métrie à échantillon vibrant.....	179
4.2.2.2.3 Réduction en température programmée sous hydrogène.....	180
4.2.2.2.4 Désorption en température programmée couplé à la spectrométrie de masse 182	
4.2.2.3 Détermination de la composition de surface (Co <sup>0</sup> /Co <sup>n+</sup> ) par XPS .....	185
4.2.2.4 Chimie de surface du carbone et H-spillover.....	186
4.2.2.4.1 Analyses ATG .....	187
4.2.2.4.2 Désorption en température programmée couplée au spectrophotomètre de masse (TPD-MS).....	188

4.2.2.4.2.1	Groupes libérant du CO <sub>2</sub> à la surface du catalyseur et leur influence sur la réductibilité du cobalt .....	191
4.2.2.4.2.2	Groupes libérant le CO à la surface du catalyseur et leur influence sur la phase de cobalt produite .....	194
4.2.2.4.2.3	Groupes quinone et leur influence sur le H-spillover .....	196
4.3	Performances catalytiques en FTS .....	201
4.4	Relation propriétés-performances catalytiques .....	206
4.5	Conclusions .....	210
Bibliographie .....		211

Ce chapitre a été repris de l'article publié donc la référence est la suivante : **Amel Cydric Ghogia**, Simon Cayez, Bruno Machado, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “ Beyond confinement effects in Fischer-Tropsch Co/CNT catalysts”, *J. Catal*, 397 (2021) 156-171, DOI : 10.1016/j.jcat.2021.03.027.

## 4.1 Introduction

Les principales caractéristiques identifiées qui influencent les performances des catalyseurs Co/C en FTS sont : i) la taille des particules de Co ; ii) la réductibilité du Co ; iii) la phase cristallographique du cobalt (*fcc* ou *hcp*) ; et le confinement des nanoparticules de Co (en particulier dans le cas des CNT) [1]. Dans le Chapitre 3, nous avons également signalé que le H-spillover des particules de cobalt vers le support de carbone peut également contribuer à l'amélioration de l'activité catalytique des catalyseurs Co/C [2]. Ces caractéristiques dépendent de : l'interaction métal-support (MSI), des propriétés texturales du support, de la chimie de surface, de la stabilité thermique et de la conductivité du support [3]. Les caractéristiques de la phase cobalt se fixent lors de la préparation du catalyseur et/ ou pendant la catalyse. Parmi les différentes méthodes pour la préparation des catalyseurs Co/C, l'imprégnation à sec (IWI) est la plus utilisée car : i) c'est une méthode relativement rapide et peu coûteuse, et ii) on obtient généralement des particules de petite taille avec une distribution étroite. Parmi les différents supports carbonés utilisés pour la FTS, les CNT oxydés ont été particulièrement étudiés car ils offrent la possibilité supplémentaire de confiner les nanoparticules de la phase active [1,3]. En outre, il a été démontré que les CNT oxydés présentent une activité catalytique dans la réaction d'hydrodésoxygénation du CO pour produire des hydrocarbures à longues chaînes similaires à ceux obtenus en FTS [4]. Un autre paramètre important à prendre en compte lors de la préparation du catalyseur est le choix du précurseur de cobalt et du solvant d'imprégnation. La décomposition du précurseur de cobalt est une étape cruciale dans la préparation d'un catalyseur Co/C, et une vitesse de décomposition lente favorise de petites tailles de particules de Co [1]. Les précurseurs à base d'acétate et de nitrate de cobalt sont les plus couramment utilisés. Cependant, les données disponibles dans la littérature sont insuffisantes pour expliquer l'effet des précurseurs du cobalt dans le cas des catalyseurs Co/C. Xiong et *al.*[5] ont préparé des catalyseurs  $Co_N/CNT$  et  $Co_A/CNT$  (15% w/w) en utilisant des précurseurs de nitrate de cobalt ( $Co_N$ ) et d'acétate de cobalt ( $Co_A$ ), respectivement, par la méthode IWI. En FTS, le catalyseur  $Co_N/CNT$  (diamètre moyen des particules de Co,  $d_{Co} = 3,9$  nm) était légèrement plus actif que le catalyseur  $Co_A/CNT$  ( $d_{Co} = 4,4$  nm). Cependant, dans une autre étude [6], des catalyseurs au cobalt supportés sur charbon actif ou sur diamant oxydé, préparés à partir d'acétate de cobalt, étaient plus actifs que ceux préparés à partir du nitrate de cobalt. Ces différentes tendances pourraient être liées à la nature des supports. Le solvant utilisé lors de la préparation du catalyseur permet non seulement de dissoudre le précurseur et de favoriser son contact avec le support, mais aussi de contrôler la structure finale du catalyseur. L'interaction entre le précurseur de cobalt et le support dépend de la tension superficielle du solvant, qui contrôle la mouillabilité du support [1]. De Jong et ses collègues ont comparé l'eau et l'éthanol

comme solvants pour l'imprégnation de CNT avec une solution de nitrate de cobalt [7]. Les résultats ont montré que les catalyseurs préparés dans l'éthanol ( $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ ) présentent une activité supérieure à ceux préparés à partir d'une solution aqueuse ( $\text{Co}_{N-W}/\text{CNT}$ ), parce que les particules de Co ont moins subi une augmentation de taille pendant les étapes de réduction et de catalyse, ce qui conduit à une surface métallique plus élevée pour  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ . Cependant, dans la plupart de ces études, toutes les caractéristiques influençant les performances du catalyseur n'ont pas été prises en compte pour la rationalisation de l'activité du catalyseur.

Dans ce chapitre, nous avons examiné l'influence du précurseur du cobalt (nitrate ou acétate) et du solvant d'imprégnation (eau ou éthanol) sur la structure des catalyseurs Co/CNT préparés par IWI. Nous avons également établi pour la première fois des corrélations structure/performances prenant compte de toutes les caractéristiques qui influencent les performances du catalyseur qui sont : le confinement des particules de Co, la taille des particules de Co, la réductibilité de la phase active, la structure cristallographique et le H-spillover. Pour cette étude, le support CNT fonctionnalisé par oxydation à l'acide nitrique. La méthode IWI a été utilisée pour déposer 15% Co (en masse) à partir du précurseur de nitrate de cobalt dans de l'eau ou de l'éthanol et les catalyseurs résultants sont notés 15% $\text{Co}_{N-W}/\text{CNT}$  et 15% $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ , respectivement. Pour le précurseur acétate de cobalt (même teneur en Co), le dépôt par la méthode IWI a été réalisé dans de l'eau et dans un mélange éthanol/eau (pour des raisons de solubilité), donnant lieu aux catalyseurs 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{CNT}$  et 15% $\text{Co}_{A-EW}/\text{CNT}$ , respectivement.

Ce chapitre est organisé comme suit : i) la caractérisation des CNT et des catalyseurs, ii) la mise en évidence du H-spillover sur les catalyseurs Co/C, iii) l'évaluation des performances catalytiques en FTS, et iv) les corrélations structure/performance.

## **4.2 Caractérisation des CNT et catalyseurs**

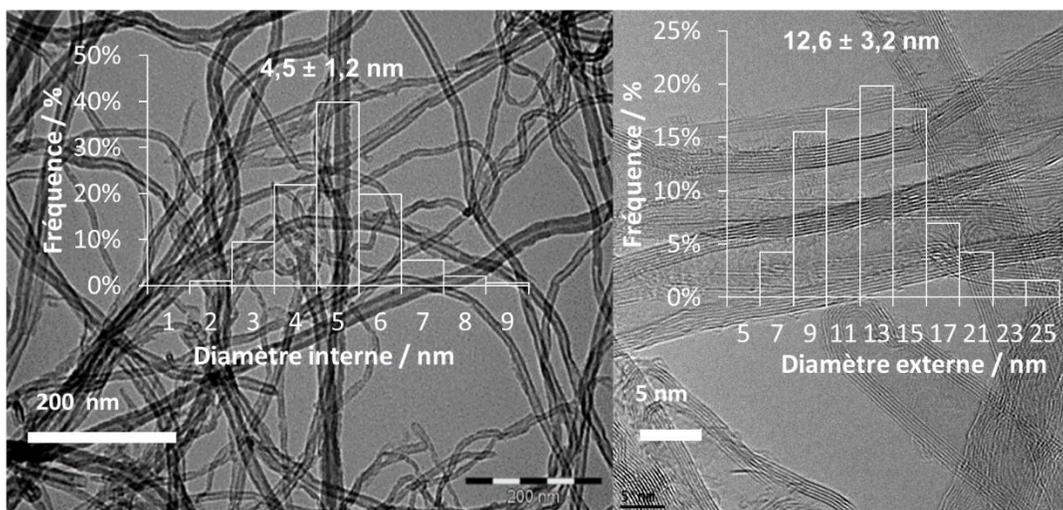
### **4.2.1 Caractérisation des CNT**

La composition chimique et les propriétés texturales/structurales des CNT sont présentées dans le tableau 3-1 du Chapitre 3. Puisque les effets de confinement résultant de l'encapsulation d'une partie importante des nanoparticules de Co dans les cavités internes des CNT se produisent pendant la préparation des catalyseurs, il serait donc important de connaître de la distribution du diamètre interne/externe des CNT. De

plus, la taille de particules de Co localisée à l'intérieur dépend du diamètre interne des CNT dû à la restriction spatiale des canaux [1].

#### 4.2.1.1 Analyses MET et HRTEM

La distribution du diamètre interne/externe des CNT est présentée sur la **Figure 4-1**. Le diamètre interne moyen est  $d_{int.} = 4,5$  nm et le diamètre externe moyen  $d_{ext.} = 12,6$  nm. Ce résultat est similaire à celui rapporté par Nguyen et *al.*[8]. Cette analyse montre bien que la plupart des particules de Co situées à l'intérieur des CNT sera plus petite par rapport à celle située à l'extérieur des CNT [8,9].



**Figure 4-1** : Images MET et HRTEM, et distribution des diamètres internes et externes des CNT.

#### 4.2.1.2 Isothermes d'adsorption/désorption des différents solvant d'imprégnation sur les CNT

L'affinité entre le solvant et le support durant l'étape de préparation du catalyseur est d'une importance capitale sur la dispersion des particules de Co. L'évaluation des interactions entre les différents solvants d'imprégnation (éthanol ou eau) et les CNT a été réalisée par DVS (dynamic vapor sorption) à 25 °C. Le protocole expérimental est présenté dans le Chapitre 2 (partie 2.3.5.6). L'isotherme d'adsorption/désorption de l'éthanol et de l'eau sur les CNT est présentée sur la **Figure 4-2**. Le caractère hydrophobe de la surface des CNT et la haute polarité des molécules d'eau induisent un déplacement de l'adsorption d'eau vers des pressions relatives plus élevées par rapport aux vapeurs d'éthanol. La présence d'une hystérésis sur les

isothermes d'adsorption de l'eau pourrait être corrélée au canal central des CNT. Aux pressions inférieures à 0,8, l'adsorption de l'éthanol sur les CNT est plus élevée que celle de l'eau. Ce résultat est tout à fait cohérent car la tension superficielle de l'éthanol à 20 °C est de 22,4 mN.m<sup>-1</sup>, alors que celle de l'eau est de 72,8 mN.m<sup>-1</sup>. Cette différence entre les tensions superficielles de ces deux solvants aura des conséquences sur la distribution de la taille des particules de Co ainsi que sur le confinement des particules.

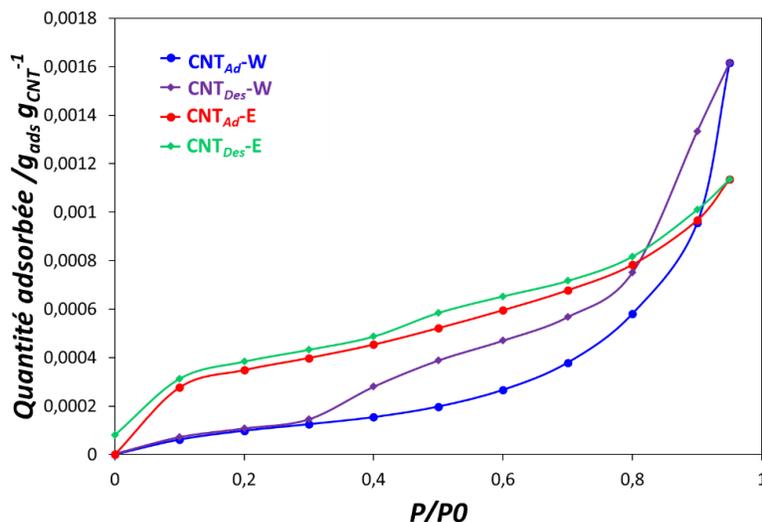


Figure 4-2 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'éthanol et de l'eau sur les CNT à 25 °C par DVS.

## 4.2.2 Caractérisation des catalyseurs

Des supports CNT oxydés ont été utilisés pour préparer les catalyseurs 15%Co/CNT. Les analyses ICP-OES des catalyseurs calcinés ont montré des teneurs (% en masse) en cobalt de 17,8 (15%Co<sub>N-W</sub>/CNT), 16,0 (15%Co<sub>N-E</sub>/CNT), 16,0 (15%Co<sub>A-W</sub>/CNT) et 17,5 (15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT). La caractérisation des catalyseurs a été effectuée pour obtenir des informations sur les catalyseurs calcinés et réduits (350 °C sous hydrogène dilué), avant la FTS. Nous nous sommes d'abord concentrés sur la taille des particules de cobalt, leur confinement éventuel, leur phase cristallographique (*hcp/fcc*), ainsi que leur degré de réduction et leur composition de surface (Co<sup>0</sup>/Co<sup>2+</sup>). Ensuite, nous avons évalué l'influence de la chimie de surface des CNT et du H-spillover sur les caractéristiques de ces catalyseurs. Enfin, les performances catalytiques ont été

corrélées aux propriétés du catalyseur (taille des particules de Co, réductibilité, phase, confinement et H-spillover).

#### 4.2.2.1 Taille des particules de Co

##### 4.2.2.1.1 Analyse MET

La taille moyenne des particules de cobalt des catalyseurs réduits puis exposés à l'air a été estimée par MET (**Figure 4-3, Tableau 4-1**). Les analyses MET montrent des particules de cobalt relativement petites de 3 à 6 nm, avec des particules plus petites obtenues avec le précurseur acétate pour un solvant donné, et dans l'éthanol pour un précurseur donné. La taille moyenne des particules de cobalt obtenue par les analyses MET suit l'ordre suivant : 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT (6,2 nm) > 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (5,6 nm) > 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (4,6 nm) > 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT (3,2 nm).

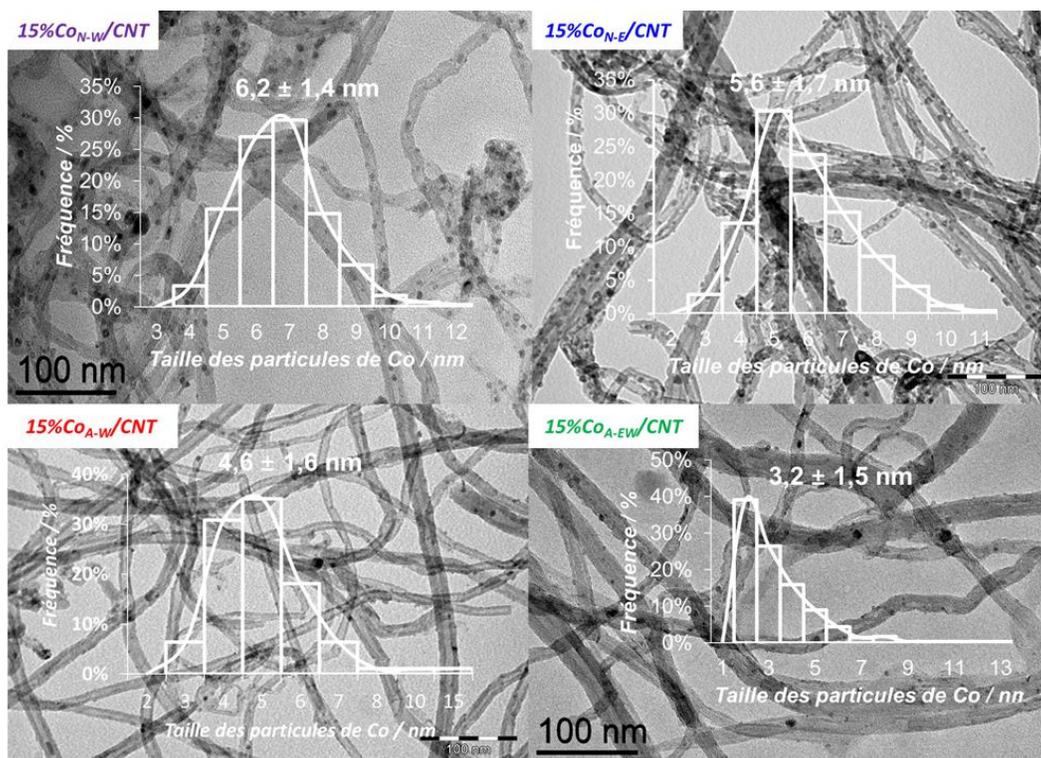


Figure 4-3 : Images MET et distribution de la taille des particules des catalyseurs 15%Co/CNT.

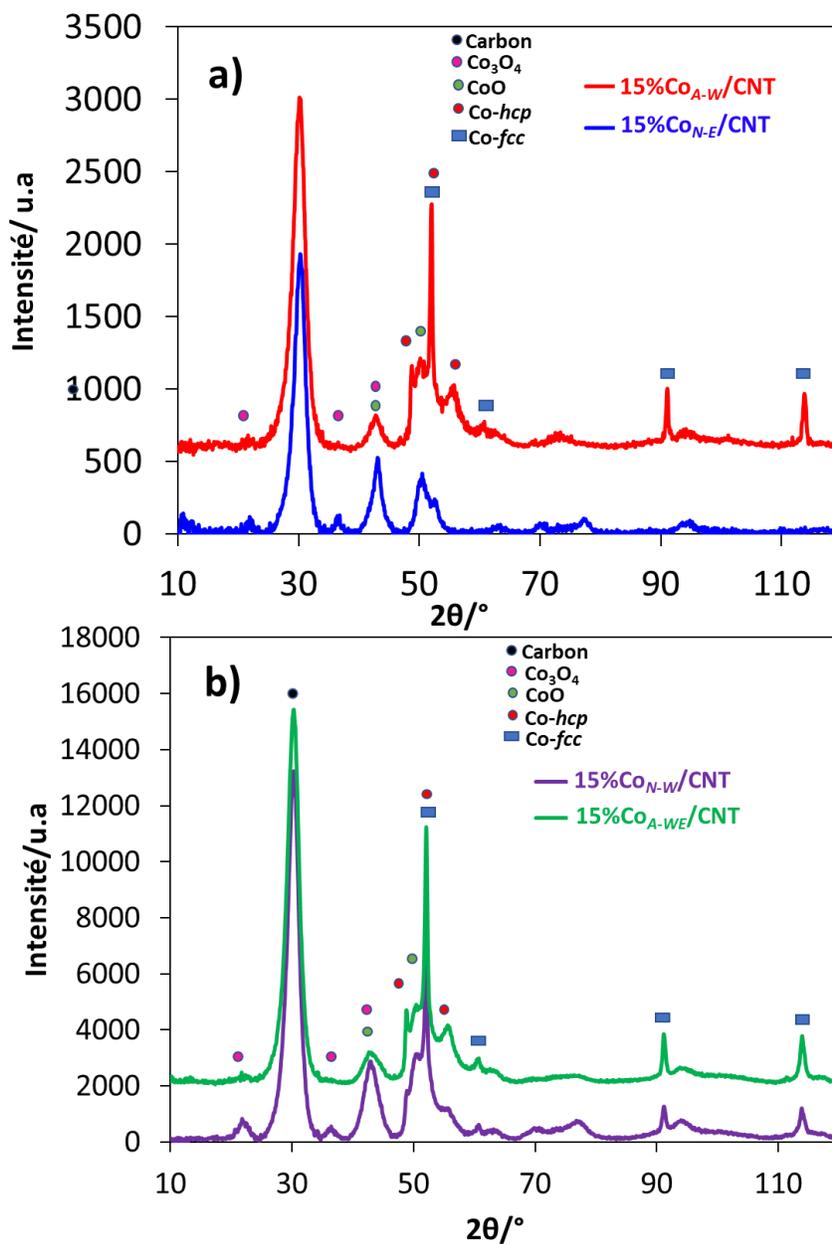
**Tableau 4-1** : Caractérisation des catalyseurs 15%Co/CNT

Catalyseur	<sup>a)</sup> Co (%)	$d_{MET}$ (nm)	$d_{DRX}$ (nm)	$Co_{hcp}/Co_{fcc}$	Degré de réduction		Confinement du Co (%)	<sup>b)</sup> TOF ( $10^{-3} s^{-1}$ )	<sup>c)</sup> TOF <sub>corr</sub> ( $10^{-3} s^{-1}$ )
					DRX in-situ (%)	VSM (%)			
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	17,8	6,2	7,3	8,3	67	76	57	3,8	6,0
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	16	5,6	5,8	5,1	49	37	74	7,2	14,8
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	16	4,6	4,1	1,9	88	85	27	4,7	5,4
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	17,5	3,2	3,3	0,7	83	81	16	1,1	1,3

<sup>a)</sup> Analyses ICP-AES. <sup>b)</sup> TOF initial. <sup>c)</sup> TOF corrigé sur la base du degré de réduction.

#### 4.2.2.1.2 Diffraction des rayons X

La **Figure 4-4** montre les diagrammes DRX des catalyseurs 15%Co/CNT après une réduction à 350 °C pendant 2 h sous 40% H<sub>2</sub>/Ar et exposition à l'air.

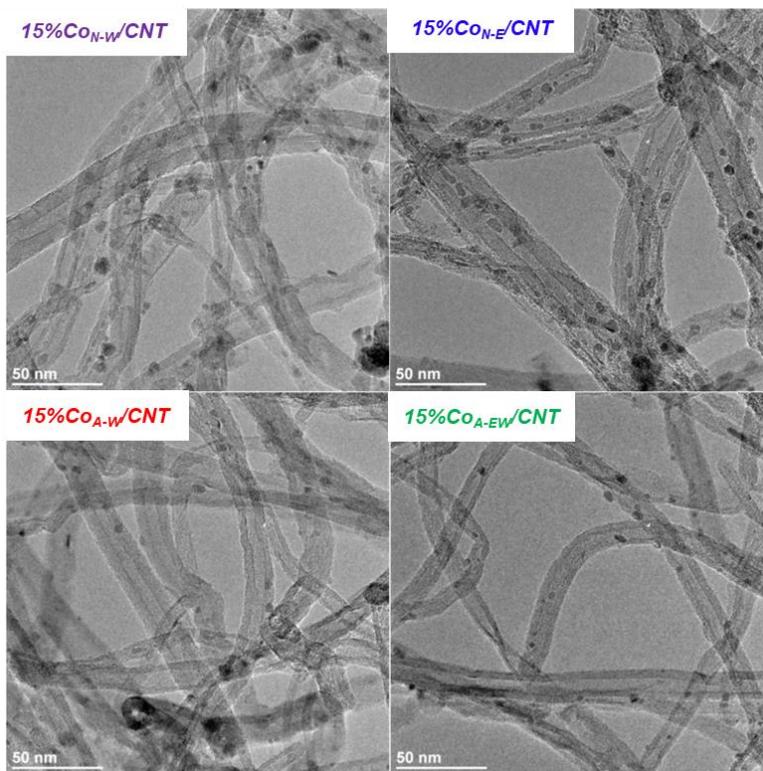


**Figure 4-4 :** DRX des catalyseurs 15%Co/CNT réduits après exposition à l'air.

Les deux pics observés sur le diagramme DRX à 30 et 51° correspondent aux plans (002) et (100) des CNT. Les pics correspondant aux phases  $\text{Co}_{hcp}$ ,  $\text{Co}_{fcc}$ ,  $\text{CoO}$  et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont présents sur les diagrammes des quatre catalyseurs. Le calcul de la taille moyenne des cristallites à partir de l'équation de Scherrer et en utilisant les pics à 42° ou 36°, qui correspondent à la phase  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a été effectué en utilisant la relation  $d(\text{Co}^0) = 0,75 \times d(\text{Co}_3\text{O}_4)$  [10]. La taille moyenne des cristallites mesurée par DRX est en très bon accord avec celle déterminée par MET (*Tableau 4-1*).

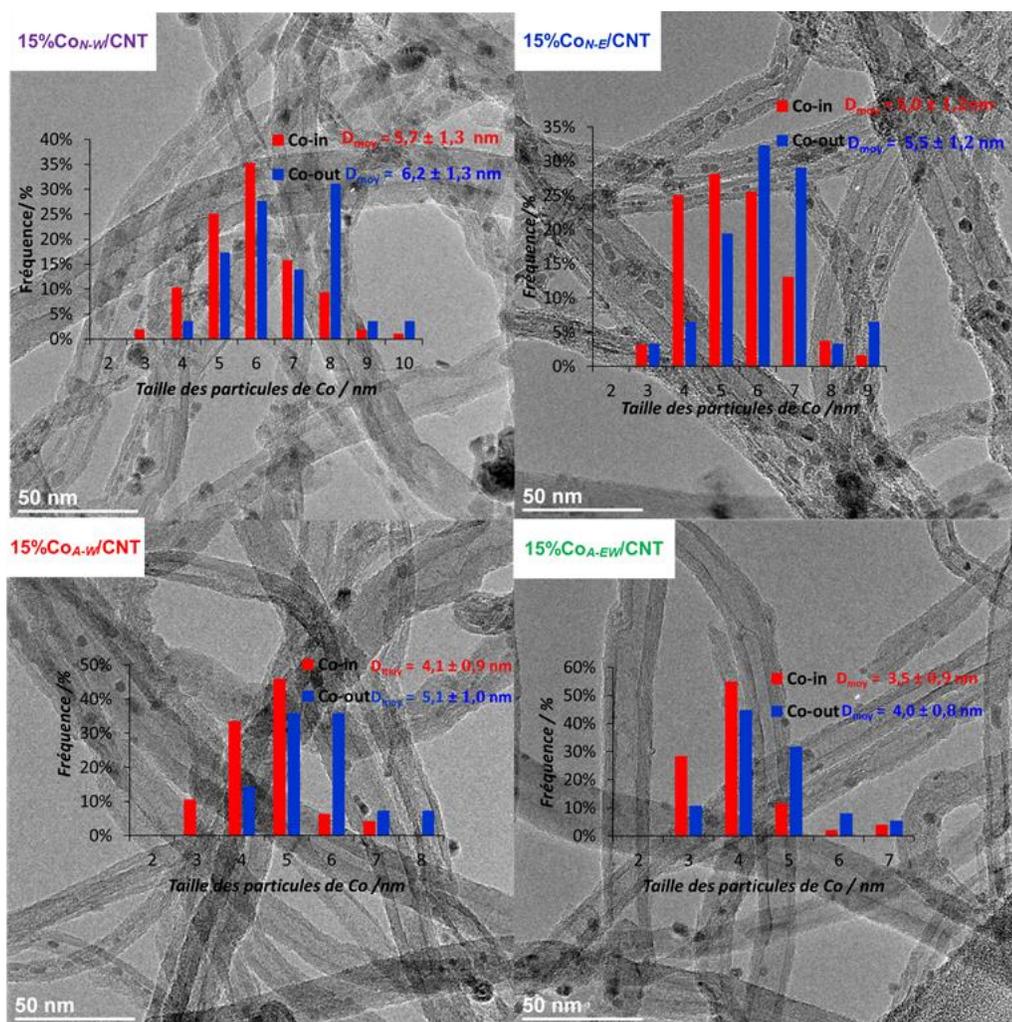
#### 4.2.2.1.3 Confinement des particules de Co

Les observations des images HRTEM montrent qu'un nombre important de particules de Co sont confinées dans les cavités internes des CNT (*Figure 4-5*, *Tableau 4-1*), en particulier dans le cas des catalyseurs ex-nitrate.



*Figure 4-5* : Images HRTEM des catalyseurs 15%Co/CNT.

Quel que soit le catalyseur, la taille moyenne des particules de Co est plus petite pour les particules confinées que pour les particules déposées sur la surface externe des CNT (**Figure 4-6**). Le taux de confinement (%), calculé selon une relation simple [8], suit l'ordre suivant : 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (74 %) > 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT (57 %) > 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (27 %) > 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT (16 %). Dans la littérature, un taux de confinement en cobalt de 10 à 30 % a été signalé pour les catalyseurs Co/CNT fortement chargés (10 à 15 % w/w) préparés à partir de nitrate de cobalt sur des supports CNT oxydés à l'acide nitrique [11].



**Figure 4-6** : Images HRTEM et distribution des tailles des particules de Co confinées/non confinées des catalyseurs 15%Co/CNT.

Pour le précurseur acétate, une petite partie des particules serait encapsulée dans des catalyseurs  $\text{Co}_A/\text{CNT}$  [12], mais la quantité n'a pas été déterminée. Le taux de confinement inférieur et la dispersion élevée obtenus pour les catalyseurs ex-acétate pourraient être liés à la capacité des ions acétate à déprotoner les groupes -OH de surface provenant des groupes phénoliques ou carboxyliques dans le cas des CNT [13,14]. Ces protons combinent avec les ions d'acétate pour former de l'acide acétique et ainsi favoriser le greffage et la dispersion du cobalt sur les groupes de surface nouvellement créés à la surface externe des CNT. La taille plus petite des particules de Co (tant pour les catalyseurs ex-nitrate que pour les catalyseurs ex-acétate), et le taux de confinement plus élevé (catalyseurs ex-nitrate) obtenu dans l'éthanol peuvent être rationalisés par la tension superficielle du solvant. En effet, un taux de confinement plus élevé [8,15] et une meilleure dispersion du cobalt (contrôlée pendant l'étape de séchage) pour les catalyseurs au cobalt supportés sur les supports CNT ont été reportés pour des solvants présentant une faible tension superficielle [7]. Ainsi, l'utilisation de l'éthanol, un solvant à faible tension superficielle, permet un meilleur mouillage de la surface des CNT, ce qui se traduit par un taux de confinement et une dispersion plus élevés du cobalt.

#### 4.2.2.2 Réductibilité et phases cristallographiques

La réductibilité des quatre catalyseurs a été analysée par TPR, VSM et par DRX *in-situ* en température sous hydrogène et le degré de réduction a été évalué (VSM et DRX *in-situ*). En plus du degré de réduction, la variation de la proportion de phases du cobalt en fonction de la température sous  $\text{H}_2$  a été déterminée. Le suivi des gaz émis durant la réduction des catalyseurs a été réalisée par TPD-MS.

##### 4.2.2.2.1 Diffraction des rayons X en température sous hydrogène

L'évolution des phases cristallographiques du Co (par DRX *in-situ*) pendant la réduction des catalyseurs calcinés est présentée dans la **Figure 4-7**. A 30 °C, tous les catalyseurs montrent la présence des phases CoO et  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . La présence de la phase CoO à faibles proportions pourrait être attribuée à l'auto-réduction du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  assistée par le CO issu de la décomposition des groupes fonctionnels du support CNT pendant l'étape de calcination [16]. Le  $\text{Co}_3\text{O}_4$  est entièrement réduit en CoO à 300-450 °C. Ensuite, la réduction du CoO a lieu progressivement de 300 à 550 °C pour former le Co-*hcp* et le Co-*fcc*. Le pic de carbone à  $2\theta = 30^\circ$  diminue de manière significative à 700-800 °C en raison de l'hydrogazéification du carbone catalysé par le cobalt [17]. Ce phénomène est plus prononcé pour les catalyseurs 15% $\text{Co}_A\text{-w}/\text{CNT}$  et en particulier 15% $\text{Co}_A\text{-EW}/\text{CNT}$ , qui présentent la dispersion la plus élevée des particules de cobalt. La **Figure 4-7** montre également l'évolution quantitative des phases cristallines en fonction de la température.

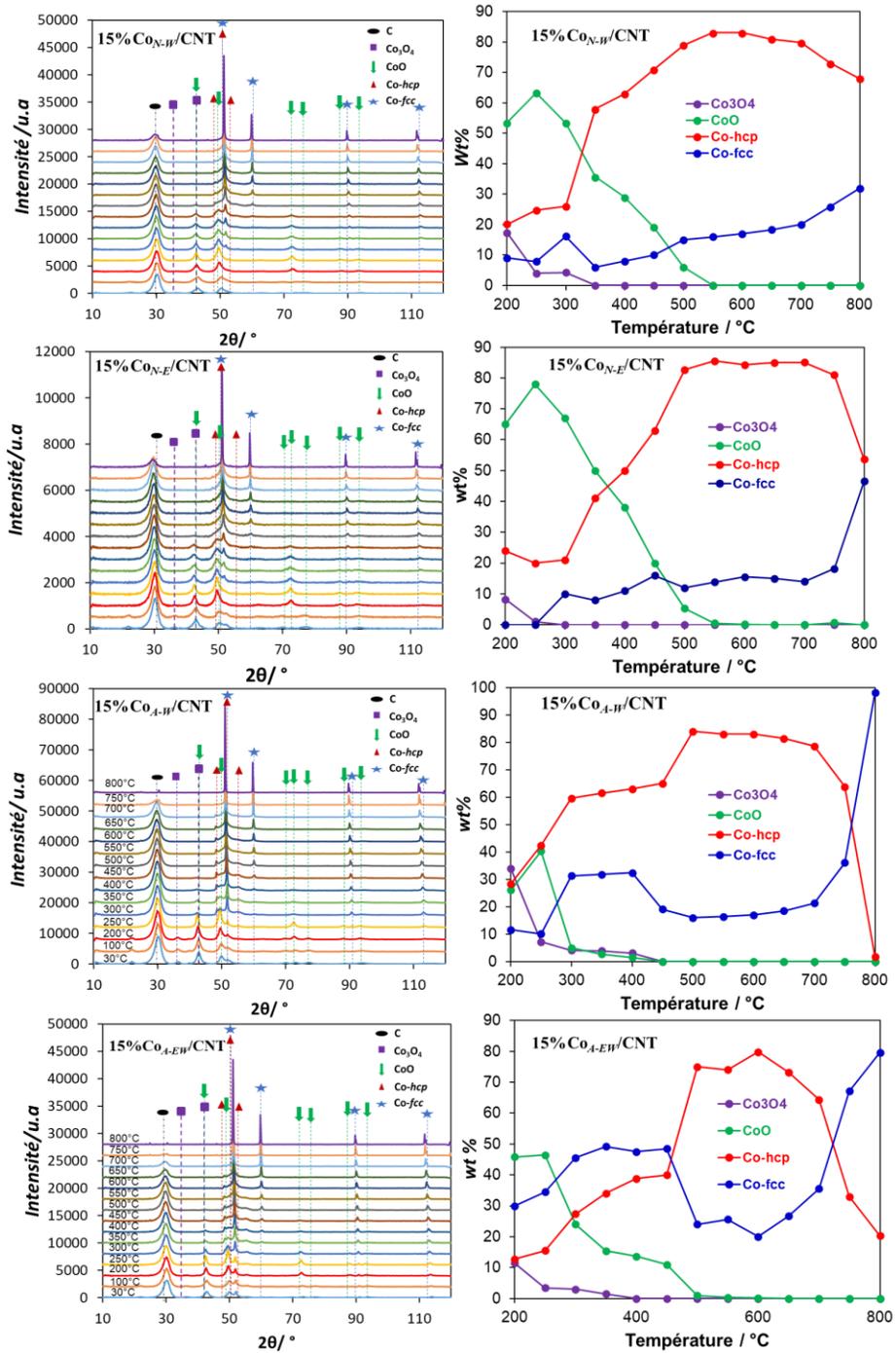
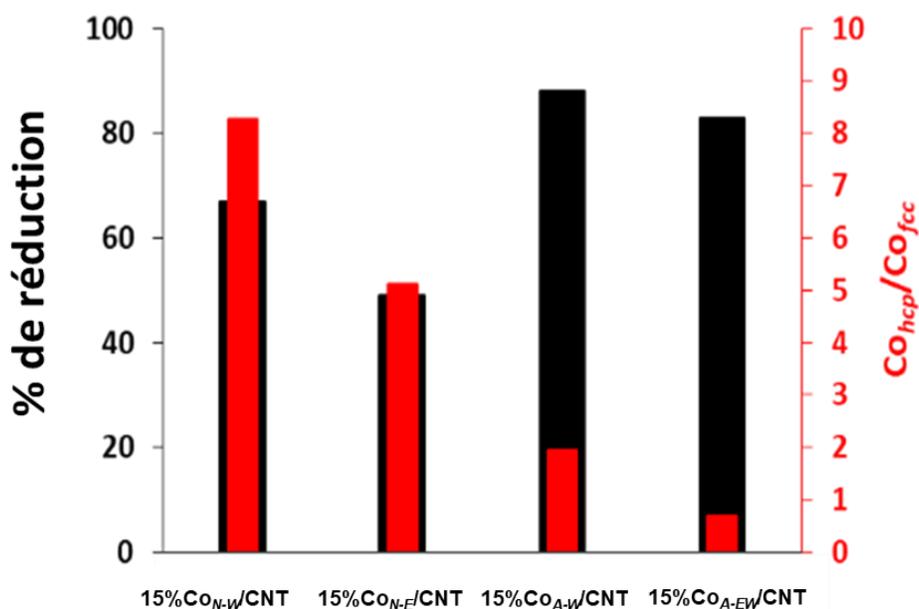


Figure 4-7 : Diagrammes DRX et évolution des phases cristallines du cobalt pendant la réduction in-situ sous flux de 5% $H_2/N_2$  de 30 à 800 °C des catalyseurs 15%Co/CNT avec une rampe de température de 5 °C  $min^{-1}$ .

Le degré de réduction et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  (**Figure 4-8**) ont été déterminés à 350 °C, ce qui correspond à la température de réduction *in-situ* avant les essais en FTS. Le degré de réduction suit l'ordre : 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (88 %) > 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT (83 %) > 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT (67 %) > 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (49 %) ; et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  suit l'ordre : 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT (8,3) > 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (5,1) > 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (1,9) > 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT (0,7). Les grandes différences observées pour le degré de réduction et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  entre les différents catalyseurs peuvent être rationalisées par les différences concernant la chimie de surface des CNT des différents échantillons. Ce point sera examiné plus loin afin d'apporter des explications plus détaillées.



**Figure 4-8** : Degré de réduction et rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  à 350 °C des catalyseurs 15%Co/CNT. Les résultats ont été obtenus par affinement de Rietveld du diagramme DRX en température (DRX *in-situ*).

#### 4.2.2.2 Magnétométrie à échantillon vibrant

Le degré de réduction des catalyseurs réduits a également été déterminé par des mesures magnétiques effectuées sans exposition des échantillons à l'air. La magnétisation de l'échantillon en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué a été enregistrée à 300 K (27 °C) (**Figure 4-9**, **Tableau 4-1**). Les

magnétisations à saturation ( $M_S$ ) des catalyseurs 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT, 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT sont respectivement de 121, 60, 135,5 et 129,7 emu g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>. Sur la base de ces valeurs, et en utilisant la magnétisation à saturation du Co massif ( $M_S = 160$  emu g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>), le degré de réduction évalué est de 76% pour 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT, 37% pour 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, 85% pour 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 81% pour 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT. Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la DRX *in-situ* (Tableau 4-1).

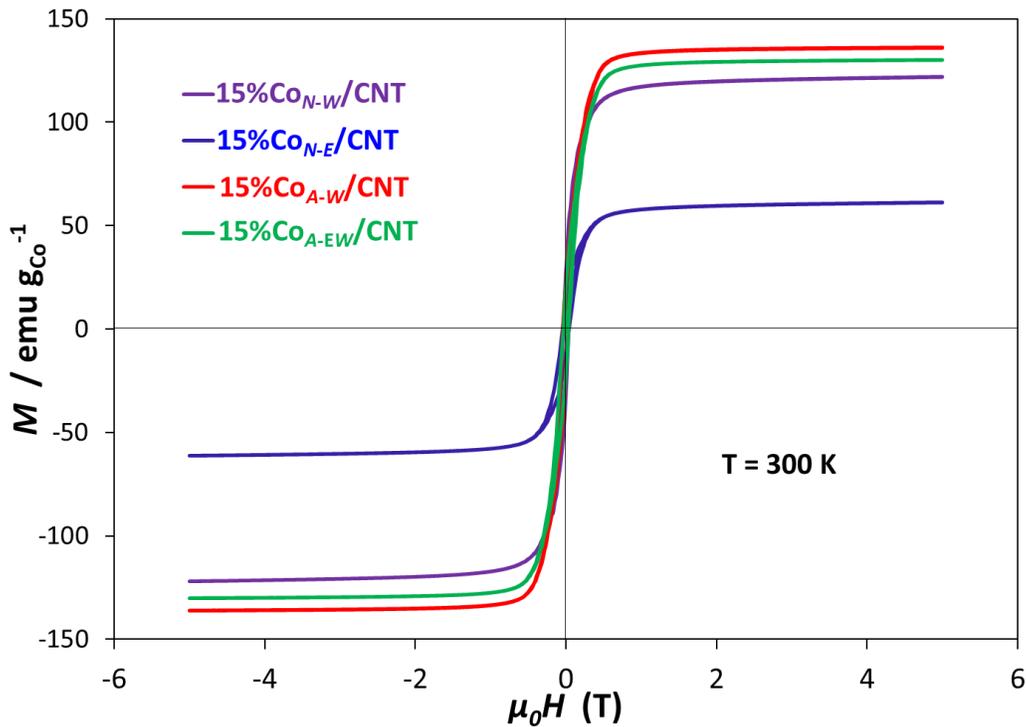
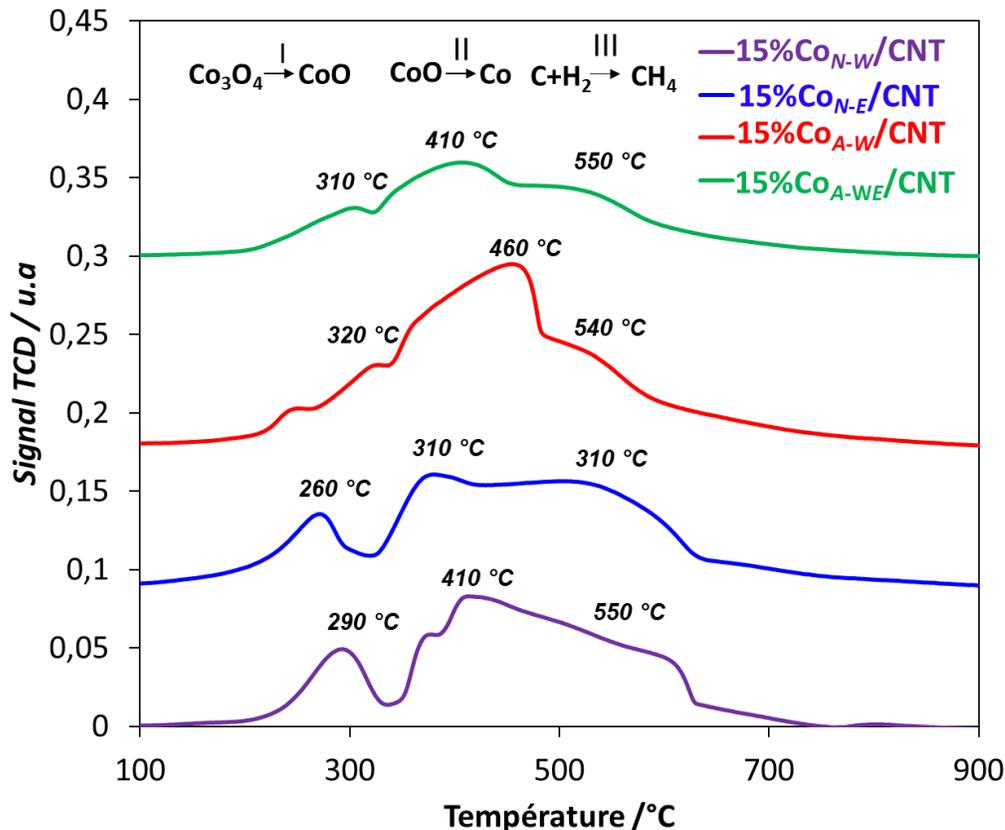


Figure 4-9 : Cycle d'hystérésis des catalyseurs réduits sous flux de 40%H<sub>2</sub>/Ar pendant 8h : aimantation des catalyseurs Co/CNT en fonction du champ magnétique obtenus à 300 K (27 °C).

#### 4.2.2.2.3 Réduction en température programmée sous hydrogène

La réductibilité des catalyseurs Co/CNT a été étudiée par réduction en température programmée. La Figure 4-10 montre les profils TPR des catalyseurs calcinés.



**Figure 4-10** : Profils TPR des catalyseurs 15%Co/CNT (conditions : 100 mg de chaque échantillon, débit de 5% $H_2/N_2$  : 25mL  $min^{-1}$  avec une rampe de température de 5 °C  $min^{-1}$ ).

Les profils montrent trois larges pics à 250-320 °C (I), 370-460 °C (II) et 550 °C (III). Les deux premiers pics (I et II) correspondent au schéma typique de réduction en deux étapes, qui consiste à réduire le  $Co_3O_4$  en  $CoO$ , puis le  $CoO$  en cobalt métallique. Le dernier pic (III) est attribué à la gazéification catalytique du support [5]. La décomposition des groupes oxygénés de surface des CNT accompagnée d'un dégagement de  $CO$  ou de  $CO_2$  et d'une réduction supplémentaire par  $H_2$  des oxydes de carbone en méthane sur les particules de  $Co$  est également possible dans cette plage de température [18]. Une réduction complète de  $Co_3O_4$  consomme une molécule d'hydrogène pour le premier processus de réduction ( $Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O$ ), et trois molécules d'hydrogène pour le second ( $3CoO + 3H_2 \rightarrow 3Co + 3H_2O$ ). On s'attend donc à ce que les pics de réduction de  $Co_3O_4$  en  $CoO$  et de  $CoO$  en  $Co$  aient un rapport de 1:3.

En accord avec les expériences en DRX *in-situ*, la position du pic (I) est déplacée vers des températures plus basses pour les deux catalyseurs ex-nitrate (260-290 °C). Des températures similaires ont été rapportées dans la littérature (220-280 °C) pour ce premier pic de réduction ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ ) pour des catalyseurs  $\text{Co/C}$  préparés à partir de nitrate de cobalt [19,20]. La température de réduction plus basse observée pour le premier pic avec les catalyseurs ex-nitrate pourrait s'expliquer par un effet de confinement [11,21]. Compte tenu de la largeur des pics II et III, il semble hasardeux de commenter les différences observées. Cependant, ni la DRX *in-situ* ni les expériences de TPR ne montrent une réduction complète plus facile des catalyseurs ex-nitrate par rapport aux catalyseurs ex-acétate qui aurait pu être attribuée à un effet de confinement [21]. Néanmoins, l'absence d'effets de confinement sur la température de réduction des catalyseurs  $\text{Co/CNT}$  a déjà été signalée [22]. Ce sont en fait les plus petites particules de cobalt présentes sur les catalyseurs  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{CNT}$  et  $15\% \text{Co}_{A-EW}/\text{CNT}$  qui sont d'abord complètement réduites (**Figure 4-7**). Ainsi, outre les effets de confinement, la taille des particules de  $\text{Co}$  et la MSI devraient également être prises en compte pour rationaliser la réduction plus facile (degré de réduction) des catalyseurs à base d'acétate de cobalt.

#### 4.2.2.2.4 Désorption en température programmée couplé à la spectrométrie de masse

Pour les tests FTS, les catalyseurs sont réduits à 350 °C pendant 8 h sous atmosphère  $40\% \text{H}_2/\text{Ar}$ . Nous avons suivi cette réduction par des analyses TPD/MS à cette même température (350 °C,  $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ ) mais pendant 6 h pour sonder la nature des gaz émis (**Figure 4-11**). Le protocole des analyses TPD-MS est représenté sur la **Figure 4-12**. L'analyse de ces spectres est très instructive sur la chimie de surface complexe qui a lieu pendant la réduction du catalyseur. Tout d'abord, la quantité d'eau dégagée est significativement plus élevée pour les catalyseurs ex-acétate, conformément au degré de réduction plus élevé déterminé par les expériences par DRX *in-situ* et VSM. L'évolution de l'eau se fait en trois étapes : à 100-150 °C, à 220-270 °C et à 300-350 °C. Le premier pic qui correspond à la désorption de l'eau physisorbée est logiquement plus intense pour le catalyseur  $15\% \text{Co}_{N-W}/\text{CNT}$ , qui est préparé dans l'eau et qui présente la plus forte concentration de groupes libérant du  $\text{CO} + \text{CO}_2$  (**Tableaux 4-2**). Le deuxième pic à 220-270 °C devrait être principalement associé à la réduction du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ . Nous avons remarqué que dans cette plage de température, l'évolution du  $\text{CO}_2$  se produit également par la décomposition catalytique des groupes carboxyliques du support, qui peut également produire de l'eau [23]. Enfin, le dernier pic, qui est le plus intense, est associé à la réduction du  $\text{CoO}$  en  $\text{Co}^0$ . Dans cette plage de température, on observe également l'évolution du  $\text{CO}_2/\text{CO}$ , qui devrait en principe provenir de la décomposition catalytique des anhydrides carboxyliques [24], avec la formation concomitante de méthane. La formation de méthane dans cette plage

de température devrait être associée à l'activité de méthanisation du CO de la phase cobalt, qui produit également de l'eau [25,26].

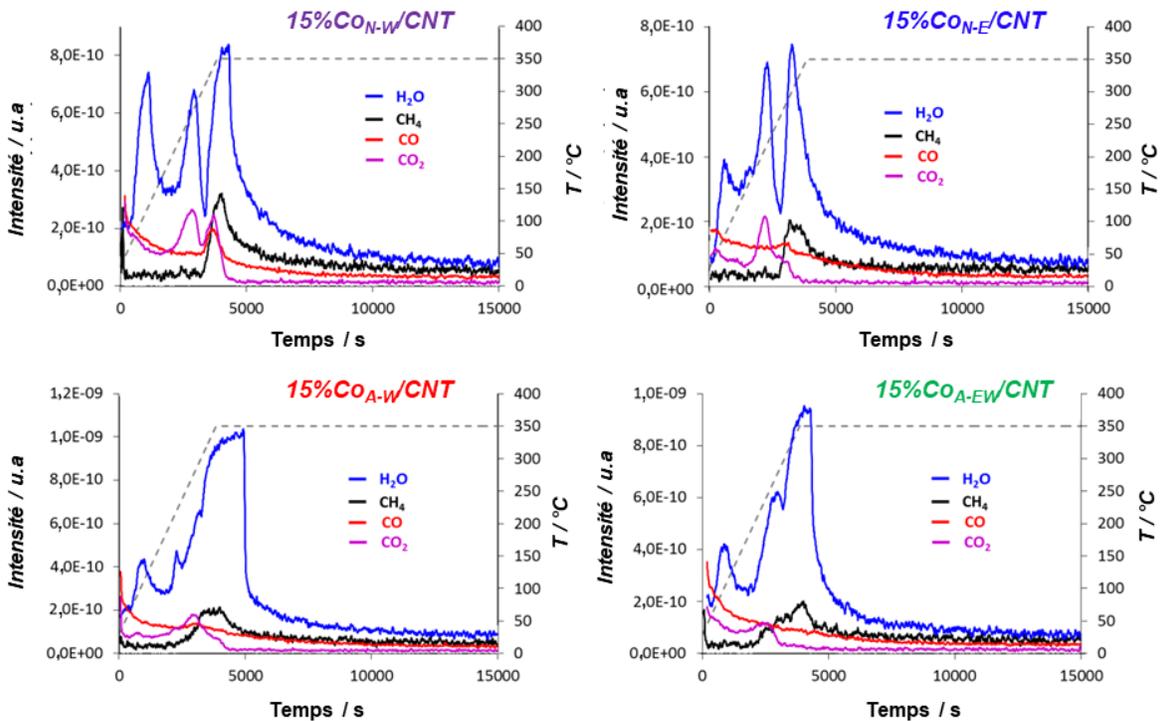


Figure 4-11 : Spectres TPD-MS de H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO et CO<sub>2</sub> obtenus durant l'étape de réduction des catalyseurs 15%Co/CNT.

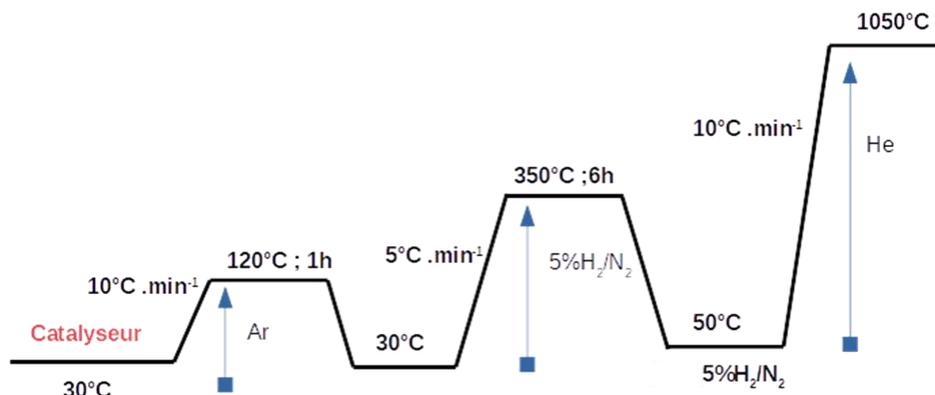


Figure 4-12 : Protocole expérimental mis en œuvre pour les analyses TPD-MS.

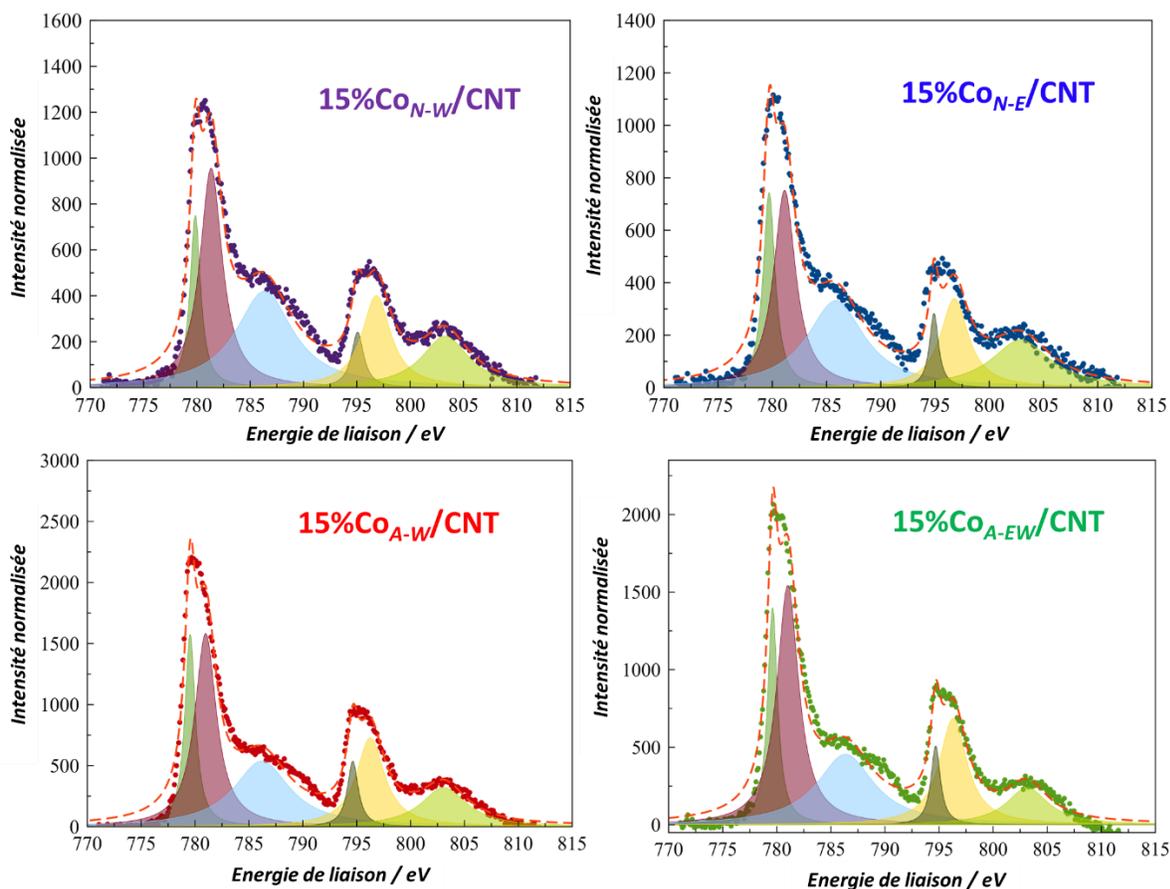
**Tableaux 4-2** : Résultats de la déconvolution des spectres CO<sub>2</sub> et CO issus des analyses TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT à l'aides des fonctions Lorentziennes.

	CO <sub>2</sub>									
	pic n°1		pic n°2		pic n°3		pic n°4		pic n°5	
Catalyseurs	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	165	49	425	279	440	139	495	119	533	167
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	165	54	376	229	435	177	481	163	514	201
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	163	16	390	29	435	105	481	56	514	210
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	157	29	416	192	437	113	447	33	490	132
	Acides carboxyliques forts		Acides carboxyliques faibles		Interface Co(OOC-)		Anhydrides carboxyliques		Lactones	

	CO									
	pic n°1		pic n°2		pic n°3		pic n°4		pic n°5	
Catalyseurs	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	464	179	542	1469	650	2370	817	842	940	394
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	447	143	530	1366	641	1308	785	1193	943	317
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	-	-	512	588	653	1807	823	659	949	372
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	-	-	516	179	647	1334	816	598	945	226
	Anhydrides carboxyliques		Phénols		Carbonyles/Quinones		Carbonyles/Quinones		Chromène/Pyrone	

### 4.2.2.3 Détermination de la composition de surface ( $\text{Co}^0/\text{Co}^{n+}$ ) par XPS

Des analyses XPS ont été effectuées pour sonder la MSI. La *Figure 4-13* montre les spectres de Co 2p normalisés sur le pic de C 1s pour les quatre catalyseurs calcinés. Le rapport atomique Co/C (*Tableau 4-3*) est plus élevé pour les catalyseurs ex-acétate, qui ne contiennent pas de nanoparticules confinées et ont la taille moyenne des particules la plus petite.



*Figure 4-13* : Déconvolution des spectres XPS haute résolution des pics Co 2p des catalyseurs 15%Co/CNT.

On peut observer des pics distincts (**Tableau 4-3**) provenant de  $2p_{3/2}$  à 779,5-781,1 eV et de  $2p_{1/2}$  à 794,7-796,8 eV, caractéristiques des espèces de  $Co^{2+}$  et de  $Co^{3+}$ .

**Tableau 4-3** : Rapport Co/C atomique, rapport  $Co^{3+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$ , énergie de liaison Co 2p des catalyseurs

Catalyseur	Co/C	$Co^{3+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$	Energie de liaison du Co (eV)			
			$2p_{3/2}$		$2p_{1/2}$	
			$Co^{3+}$	$Co^{2+}$	$Co^{3+}$	$Co^{2+}$
<b>15%Co<sub>N-W</sub>/CNT</b>	0,03	0,43	779,8	781,3	795,0	796,8
<b>15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	0,02	0,49	779,7	781,1	795,0	796,9
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/CNT</b>	0,03	0,49	779,5	781,0	794,7	796,2
<b>15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT</b>	0,04	0,47	779,6	781,0	794,7	796,3

Les spectres de Co 2p ont été déconvolués en plusieurs composantes. Les composantes des spectres de Co  $2p_{3/2}$  à 779,5-779,8, et 781,0-781,3 eV peuvent être attribuées, respectivement, aux espèces CoO et  $Co_3O_4$ . Le rapport  $Co^{3+}/(Co^{2+}+Co^{3+})$  ne change pas de manière significative entre les différents échantillons (~ 0,5), et les données obtenues par XPS sont cohérentes avec celles obtenues par DRX sur ces mêmes échantillons calcinés (non indiqués), pour lesquels ce rapport était également d'environ 0,5. Pour les catalyseurs ex-nitrate, les pics  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  sont déplacés vers des énergies de liaison plus élevées, respectivement 779,7/779,8 et 795,0 eV), par rapport aux catalyseurs ex-acétate (779,5/779,6 et 794,7 eV). Les variations révèlent que la force de l'interaction entre les espèces de Co oxydées et les CNT varie selon la série de catalyseurs. Les catalyseurs ex-nitrate, même s'ils présentent une taille moyenne de particules plus importante, présentent une interaction plus forte avec le support, ce qui peut expliquer le degré de réduction plus faible de ces catalyseurs.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la raison de ces différentes interactions, conduisant à des différences dans la réductibilité du cobalt, et d'expliquer les différents rapports  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  observés, la chimie de surface du support a également été examinée.

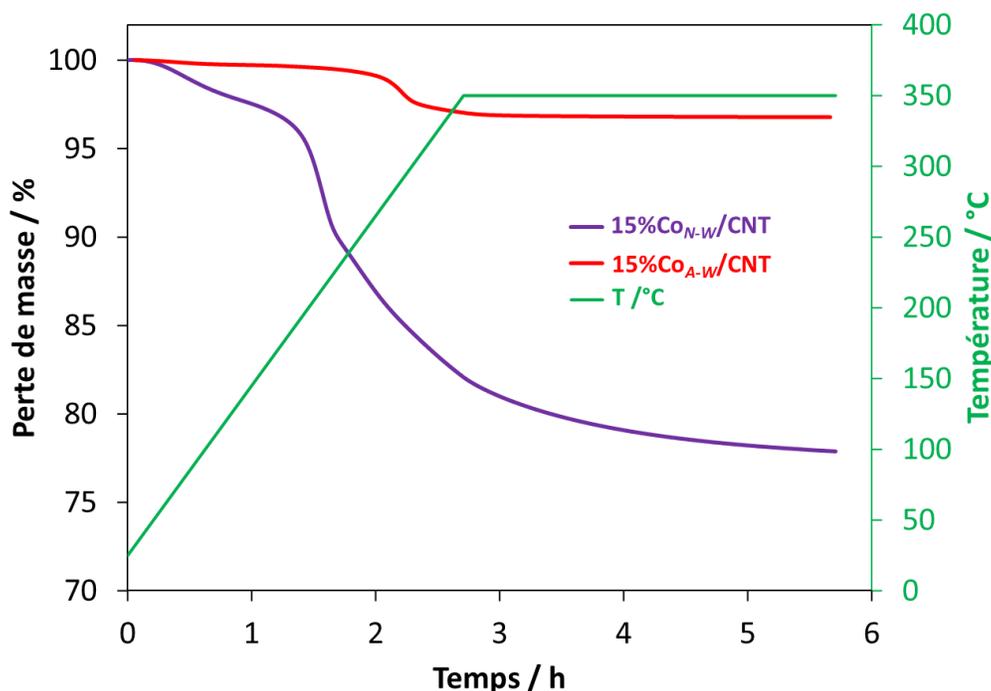
#### 4.2.2.4 Chimie de surface du carbone et H-spillover

La chimie de surface des supports en carbone peut influencer les caractéristiques finales du catalyseur supporté de plusieurs façons [27,28]. En effet, la dispersion des métaux [29,30], la MSI [31,32], l'emplacement des métaux [8,33] et le H-spillover [2,34] ont été signalés comme étant influencés par la chimie de surface des supports carbonés. Il est généralement admis que, la surface du carbone étant plutôt

inerte, il est nécessaire de la fonctionnaliser afin de disperser et de stabiliser la phase métallique [35]. Néanmoins, des questions se posent sur la stabilité des groupes de surface fonctionnels pendant la préparation du catalyseur et en particulier pendant les phases de calcination et de réduction généralement effectuées à haute température. La chimie qui peut avoir lieu pendant ces phases clés de la préparation du catalyseur est complexe et souvent insuffisamment discutée.

#### 4.2.2.4.1 Analyses ATG

La décomposition thermique de l'acétate de cobalt sous atmosphère inerte a été étudiée par analyse thermogravimétrique, DRX *in-situ* et FTIR [36]. Les produits volatils formés lors de la décomposition étaient la vapeur d'eau, l'acide acétique, l'éthénone (cétène), l'acétone et le CO<sub>2</sub>. Dans le cas de la décomposition du nitrate de cobalt sous atmosphère inerte, la vapeur d'eau et divers oxydes d'azote (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) étaient les produits volatils [37]. Nous avons effectué des analyses ATG sous N<sub>2</sub> sur les catalyseurs séchés 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT (**Figure 4-14**).



**Figure 4-14** : Analyses ATG sous flux de N<sub>2</sub> des catalyseurs séchés 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT.

Le programme de température est le même que celui suivi pour la calcination des catalyseurs ( $N_2$ , 20 °C à 350 °C à 2 °C  $min^{-1}$  suivi d'une isotherme à 350 °C pendant 3 h). Le changement de masse a commencé à une température plus basse pour le catalyseur 15% $Co_{N-W}/CNT$  et s'est terminé plus rapidement pour le catalyseur 15% $Co_{A-W}/CNT$ . La perte en masse n'est que de 3,3 % pour le 15% $Co_{A-W}/CNT$  et de 22,1 % pour le 15% $Co_{N-W}/CNT$ . La faible perte de masse observée pour le catalyseur 15% $Co_{A-W}/CNT$  pourrait s'expliquer par l'élimination d'acide acétique (formé par la déprotonation des groupes -OH de surface par les ions acétate) lors des étapes d'imprégnation et/ou de séchage. Une autre explication pourrait être une réaction entre les produits de décomposition et la surface du carbone conduisant à sa fonctionnalisation. L'importante perte de masse observée pour le catalyseur 15% $Co_{N-W}/CNT$  (résultant principalement de l'oxyde d'azote) peut avoir une influence prononcée sur la chimie de surface des CNT. En effet, il est connu que l'oxydation (catalysée) du carbone par les  $NO_x$  peut contribuer à la formation de groupes fonctionnels d'oxygène et même à la gazéification du carbone [38–40].

#### **4.2.2.4.2 Désorption en température programmée couplée au spectrophotomètre de masse (TPD-MS)**

L'analyse TPD-MS est une méthode courante pour la caractérisation des groupes de surface contenant de l'oxygène des matériaux carbonés, qui se décomposent en libérant du CO et/ou du  $CO_2$  et dans certains cas de  $H_2O$  à différentes températures (*Tableau 4-4*) [24,28]. Les profils TPD-MS ( $CO_2$ , CO et  $H_2$ ) des quatre catalyseurs réduits sont présentées sur la *Figure 4-15*.

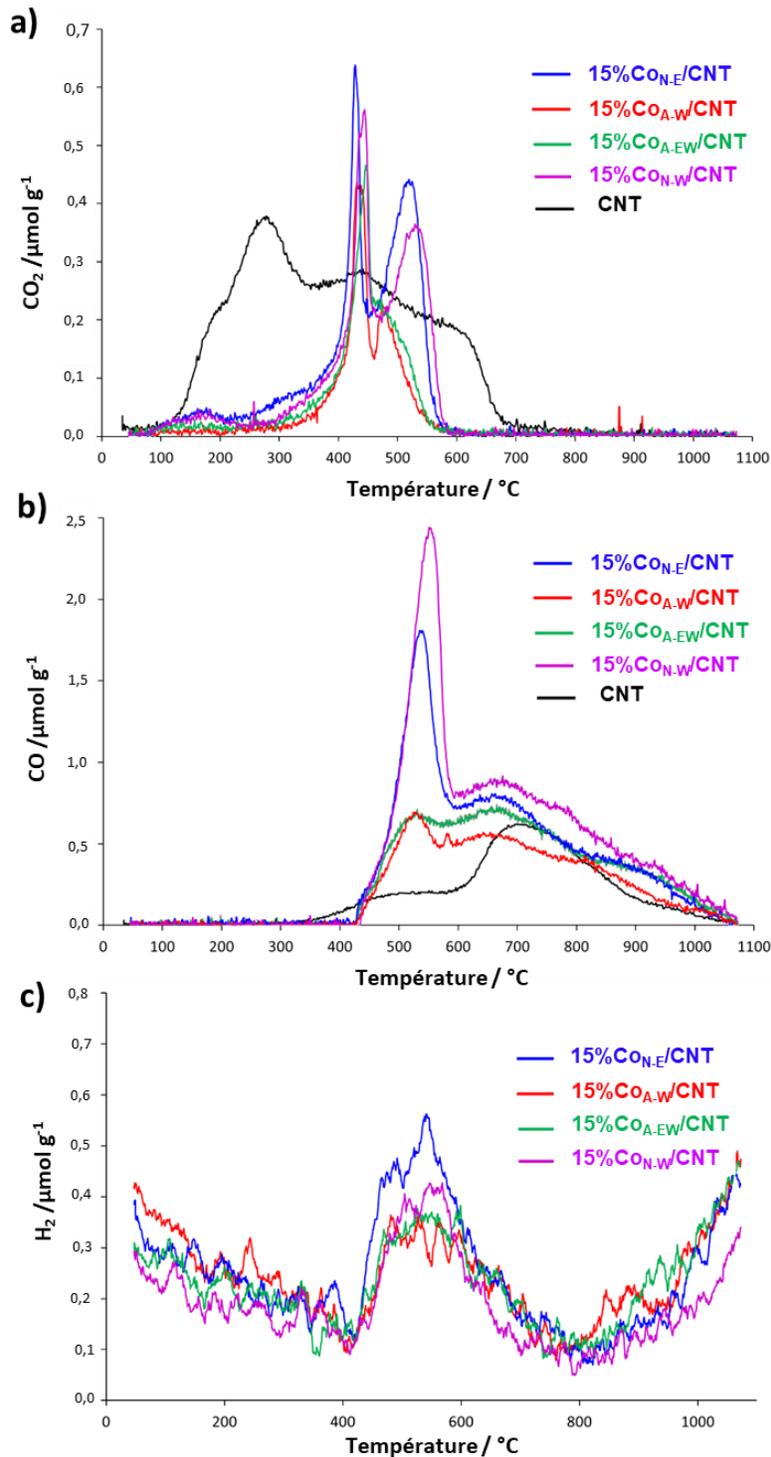


Figure 4-15 : Spectres TPD-MS des catalyseurs réduits et du support CNT : a) évolution du  $\text{CO}_2$  ; b) évolution du  $\text{CO}$  ; et c) évolution de  $\text{H}_2$ .

**Tableau 4-4 :** Températures de décomposition des différents groupes fonctionnels sur la surface du carbone.

Groupes	Température de décomposition / °C	Gaz de pyrolyse
Acide carboxylique (acides forts)	~200-300	CO <sub>2</sub>
Acide carboxylique (acides faibles)	~300-400	CO <sub>2</sub>
Anhydride carboxylique	~400-550	CO <sub>2</sub> + CO
Lactones	600-750	CO <sub>2</sub>
Phénols	580-710	CO
Carbonyles + quinones	700-950	CO

Les analyses ont été effectuées après la réduction *in-situ* des catalyseurs calcinés dans les mêmes conditions que celles utilisées lors des tests en FTS (20 °C à 350 °C à 5°C min<sup>-1</sup> sous mélange 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> suivi d'une isotherme de 6 h à 350 °C, **Figure 4-II**) pour sonder la chimie de surface. Tout d'abord, il est intéressant de noter que les groupes nitro se décomposent à environ 280 °C, entraînant la libération de NO<sub>2</sub> [41] ; ainsi, ces groupes ne sont pas présents à la surface du catalyseur. En examinant les spectres de CO<sub>2</sub> et de CO, il est clair que la chimie de surface du catalyseur change radicalement pendant la préparation du catalyseur. Le support CNT contient des groupes de surface carboxyliques (CO<sub>2</sub> à 217/291 °C), anhydride carboxylique (CO<sub>2</sub> à 437 °C et CO), lactone (CO<sub>2</sub> à 576 °C), phénol (CO à 717 °C) et carbonyle/quinone (CO à 882 °C) (voir les **Tableaux 4-5** pour les résultats de la déconvolution des spectres CO<sub>2</sub> et CO des analyses TPD des CNT en utilisant une fonction gaussienne multiple). Comme prévu, compte tenu de leur température de décomposition, les groupes carboxyliques (**Figure 4-15a**) disparaissent presque complètement lors de la réduction du catalyseur à 350 °C et une interface Co(OOC-) est créée pour les quatre catalyseurs, associée à un pic étroit et intense caractéristique d'une décomposition catalytique entre 427 et 448 °C, selon le catalyseur. Un tel phénomène a déjà été signalé pour les catalyseurs Ru/CNT [42] et Pd/CNT [43] préparés à partir des supports CNT oxydés.

**Tableaux 4-5** : Résultats de la déconvolution des profils du CO<sub>2</sub> et CO des analyses TPD-MS des CNT en utilisant une fonction Gaussienne multiple.

	CO <sub>2</sub>							
	pic n°1		pic n° 2		pic n° 3		pic n°4	
	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )
CNT	217	238	291	473	437	446	576	317
	Acides carboxyliques forts		Acides carboxyliques faible		Anhydrides carboxyliques		Lactones	

	CO						Total	
	pic n°1		pic n° 2		pic n° 3		(μmol g <sup>-1</sup> )	
	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	(°C)	(μmol g <sup>-1</sup> )	CO	CO <sub>2</sub>
CNT	491	413	717	1394	882	361	2191	1557
	Anhydrides carboxyliques		Phénols		Carbonyles/Quinones			

Il est également évident, d'après la **Figure 4-15** que de nouvelles fonctionnalités ont été créées sur les catalyseurs nitrates associés à une évolution significative du CO<sub>2</sub> à 515-530 °C et du CO à 530-555 °C. L'apparition de ces nouveaux groupes de surface pendant la préparation du catalyseur et leur influence sur les propriétés du catalyseur sont examinées ci-dessous.

#### 4.2.2.4.2.1 Groupes libérant du CO<sub>2</sub> à la surface du catalyseur et leur influence sur la réductibilité du cobalt

Les groupes de surface libérant du CO<sub>2</sub> (**Figure 4-15a**, **Figure 4-16**, et **Tableaux 4-2** pour les résultats de la déconvolution des spectres TPD du CO<sub>2</sub> et des catalyseurs 15%Co/CNT) sont de trois types principaux : i) les groupes carboxyliques résiduels se décomposant à ~160 (pic n° 1) et ~380-420 °C (pic n° 2) ; ii) les groupes d'interface Co(OOC-) (pic n° 3) se décomposant à ~440 °C ; et iii) les groupes se décomposant à ~450-490 (pic n° 4) et ~490-530 °C (pic n° 5). Ce troisième type de groupes est particulièrement présent pour les catalyseurs 15%Co/CNT ex-nitrate. Ils pourraient être créés par oxydation avec des oxydes d'azote. Le pic correspondant est très intense et étroit ce qui indique que ces groupes se décomposent très probablement de manière catalytique. La plage de température indique que ce serait des groupes anhydrides carboxyliques ou lactones.

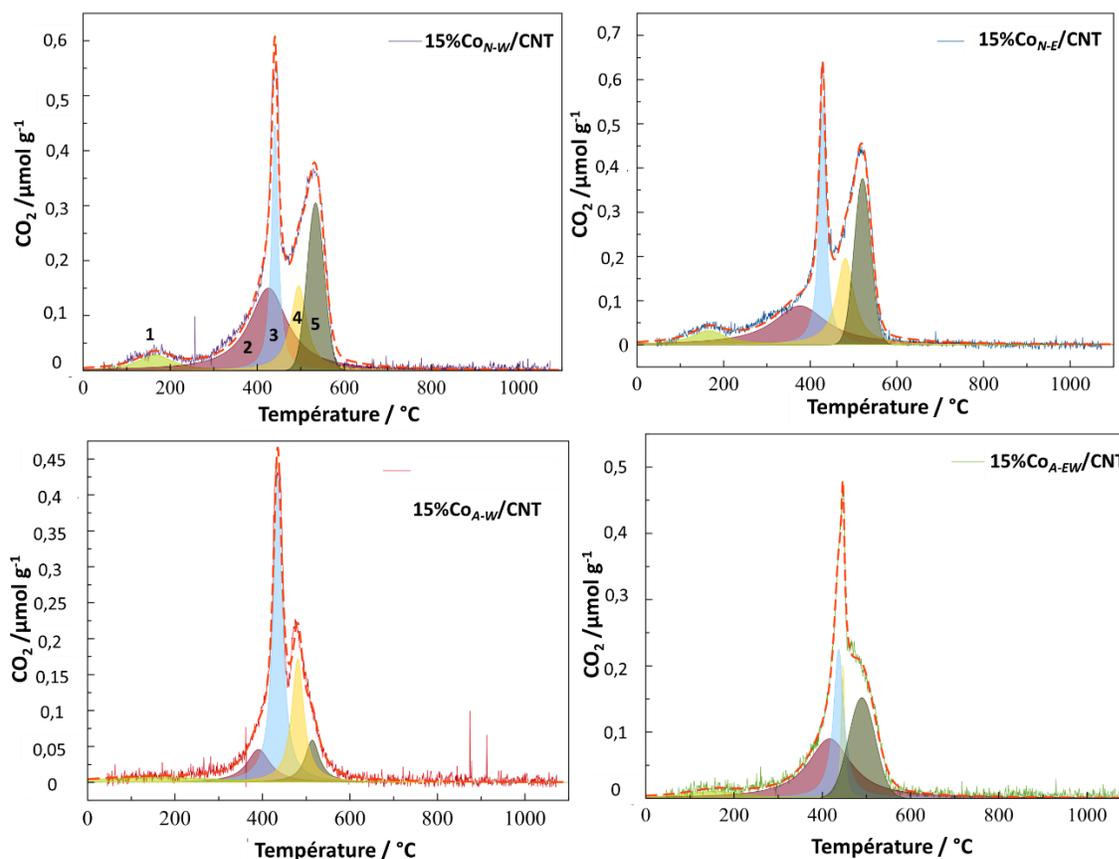
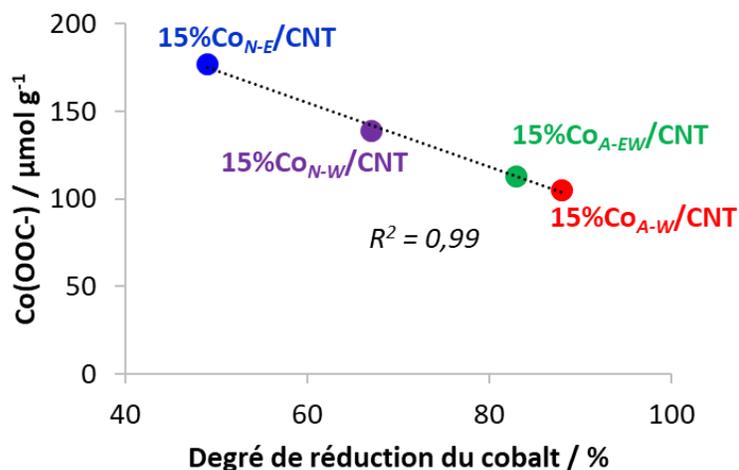


Figure 4-16 : Déconvolution des spectres  $\text{CO}_2$  issus des analyses TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT réduits à l'aides des fonctions Lorentziennes.

Il est connu que la décomposition de l'anhydride carboxylique produit également du CO (*Tableaux 4-2*). Effectivement, l'analyse TPD-MS (*Figure 4-15*) montre que le CO est produit à des températures similaires (450-460 °C). Outre les acides carboxyliques, des études ont signalé la formation d'anhydrides carboxyliques et de lactones lors de l'oxydation du carbone par l'acide nitrique gazeux (un mélange complexe de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et de divers oxydes d'azote) [44,45]. Comme dans notre cas, la formation/décomposition de ces groupes peut être assistée par le cobalt, il est difficile de faire une attribution rigoureuse. Néanmoins, compte tenu de leur température de décomposition, nous proposons que le pic n°4

correspond aux anhydrides carboxyliques, éventuellement coordonnés au cobalt, et que le pic n°5 correspond aux groupes lactones.

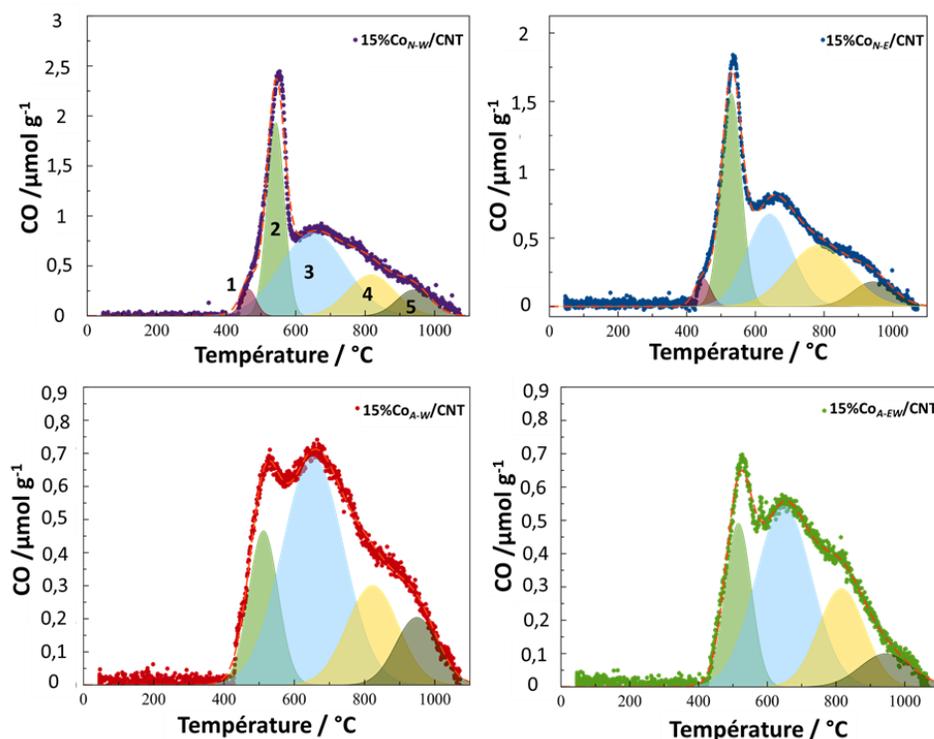
Le pic n°3 associé à l'interface cobalt-support (espèce  $\text{Co}(\text{OOC}-)$ ) peut être lié au renforcement de la MSI, et par conséquent à la réductibilité du cobalt. Pour des catalyseurs supportés sur CNT, il a été signalé que la présence de ligands acétate de surface latéraux sur les particules métalliques contribue de manière significative à renforcer la MSI [42]. Il ressort clairement de la **Figure 4-15a** et du **Tableaux 4-2** que l'interface cobalt-carboxylato de surface est plus développée pour les catalyseurs ex-nitrate que pour les catalyseurs ex-acétate, même si ces derniers présentent une taille de particules de Co plus petite. Il est donc raisonnable de proposer que les particules de Co des catalyseurs ex-nitrate interagissent plus fortement et soient plus difficiles à réduire que celles des catalyseurs ex-acétate. En fait, une très bonne corrélation a été trouvée entre la concentration des espèces de  $\text{Co}(\text{OOC}-)$  (**Tableaux 4-2**) et le degré de réduction des catalyseurs (**Figure 4-17**). La décomposition du nitrate de cobalt au cours de l'étape d'imprégnation/calcinage contribue à l'oxydation des CNT et renforce la MSI, limitant ainsi la réduction supplémentaire du cobalt. Ainsi, les réactions chimiques qui ont lieu (ou non) entre le précurseur métallique et le support en carbone pendant la préparation du catalyseur peuvent affecter la MSI.



**Figure 4-17** : Corrélation entre le degré de réduction du cobalt et la quantité de  $\text{CO}_2$  dégagée de l'interface  $\text{Co}(\text{OOC}-)$ .

#### 4.2.2.4.2.2 Groupes libérant le CO à la surface du catalyseur et leur influence sur la phase de cobalt produite

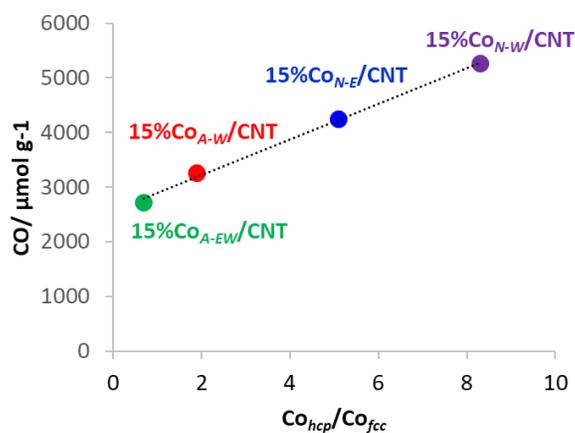
Les groupes libérant du CO à la surface du catalyseur (*Figure 4-15b*, et *Figure 4-18* et *Tableaux 4-2*) sont de cinq types : i) les anhydrides carboxyliques, qui sont les moins abondants et se décomposent à ~510-540 °C (pic n° 1) ; ii) les groupes phénols qui se décomposent à ~525-550 °C (pic n° 2), iii) les groupes éthers qui se décomposent à ~650-680 °C (pic n° 3) [46], iv) les groupes carbonyles/quinones qui se décomposent à ~800-820 °C (pic n° 4), et v) une faible quantité de groupes se décomposant à ~930-950 °C (pic n° 5) qui pourraient correspondre aux chromènes ou aux pyrones [47–49].



*Figure 4-18* : Déconvolution des spectres CO issus des analyses TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT réduits à l'aide des fonctions Lorentziennes.

La décomposition du nitrate de cobalt pendant la préparation du catalyseur induit la formation de grandes quantités de groupes phénoliques, commençant à libérer du CO à environ 450 °C. Ces groupes peuvent être

formés directement ou par réduction catalytique (soit sur des particules de cobalt, soit par l'intermédiaire du *H*-spillover) de groupes carboxyliques/anhydrides transitoires (**Figure 4-11**) [50]. La formation de groupes phénols a été signalée pendant les étapes d'imprégnation/séchage de sels de nitrate sur charbon actif [51]. La libération de CO est intéressante même pendant l'étape de réduction du catalyseur à 350 °C (**Figure 4-11**). En effet, tout d'abord, on sait que la présence de CO pendant la réduction des catalyseurs au cobalt en FTS peut favoriser la formation du  $Co_{hcp}$ , grâce à la formation et la décomposition transitoire du carbure de cobalt  $Co_2C$  [52–54]. Deuxièmement, les expériences de DRX *in-situ* (5 °C min<sup>-1</sup> de 30 à 800 °C avec un plateau de 22 min à chaque température, **Figure 4-7**) ont montré que les quatre catalyseurs réduits à 350 °C présentent des rapports  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  très différents. Même si la transformation du  $Co_2C$  en  $Co_{hcp}$  est généralement effectuée de manière séquentielle, il a été signalé que la phase métallique  $Co_{hcp}$  peut être produite sous atmosphère  $H_2+CO$  dans le cas des catalyseurs Co/CNF [55]. Il est donc raisonnable de proposer que la présence simultanée de CO et de  $H_2$  dans la phase gazeuse pendant l'étape de réduction devrait contribuer à une augmentation du rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ . Ainsi, le rapport élevé  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  mesuré pour les catalyseurs ex-nitrate pourrait être associé à une quantité plus élevée de groupes libérant du CO dans ces matériaux. La **Figure 4-19** montre l'excellente corrélation qui existe entre la quantité de groupes libérant du CO à la surface du catalyseur et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ . Ce dernier résultat offre de réelles perspectives pour contrôler le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  dans les catalyseurs Co/C en contrôlant l'atmosphère gazeuse lors de la réduction *in-situ*.



**Figure 4-19** : Corrélation entre : le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  et la quantité de CO dégagée du support de catalyseur.

#### 4.2.2.4.2.3 Groupes quinone et leur influence sur le H-spillover

Le H-spillover est un moyen potentiel d'améliorer le stockage de l'hydrogène dans les CNT, et une telle amélioration a été régulièrement signalée pour les matériaux à base de cobalt [56–58]. Afin d'évaluer le H-spillover, les analyses H<sub>2</sub>-TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT réduits (**Figure 4-15c**) sont très instructives. Aucun pic lié à la désorption de H<sub>2</sub> n'a été observé pour le support CNT. Les profils de désorption de H<sub>2</sub> de tous les catalyseurs montrent deux grands pics principaux. Le premier pic entre 400 et 700 °C est dû à la désorption de H<sub>2</sub> des particules de Co [2]. Cependant, si l'on considère les quantités de H<sub>2</sub> libérées (**Tableau 4-6**) pour calculer la taille des particules métalliques (15%Co<sub>N-W</sub>/CNT = 2,0 nm ; 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT = 1,3 nm ; 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT = 2,2 nm ; et 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT = 2,3 nm), il est évident qu'elles sont trop élevées. En particulier, le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, qui présente une grande taille moyenne de particules et le plus faible degré de réduction, montre la quantité de H<sub>2</sub> désorbé la plus élevée. Par conséquent, ce pic devrait également intégrer l'hydrogène désorbé par le biais du H-spillover inverse [59], qui est la migration des atomes H du support vers les particules de cobalt, où ils se recombinent en H<sub>2</sub> qui se désorbe pendant les analyses H<sub>2</sub>-TPD-MS [2]. Compte tenu du fait que les tailles moyennes des particules de cobalt déterminées par MET et DRX sont en bon accord (**Tableau 4-1**), nous avons utilisé les valeurs MET et le degré de réduction du cobalt (à partir de la DRX *in-situ*) pour estimer la quantité théorique de H<sub>2</sub> qui devrait être désorbée de ces particules de cobalt sans H-spillover inverse (**Tableau 4-6**). Ensuite, nous avons utilisé ces dernières valeurs pour estimer l'évolution de H<sub>2</sub> liée au H-spillover inverse. Il est également intéressant de noter que la désorption de H<sub>2</sub> a été observée à 350 °C lors des analyses H<sub>2</sub>-TPD-MS effectuées pendant l'étape de réduction du catalyseur (**Figure 4-20**). Ce pic de désorption est particulièrement intense pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Dans ce cas, la désorption de H<sub>2</sub> devrait être principalement associée à un H-spillover inverse, puisque le pic est de très faible intensité ou même absent pour les autres catalyseurs. Le deuxième pic des analyses H<sub>2</sub>-TPD-MS des catalyseurs (absent dans le cas des CNT, **Figure 4-15**) qui commence à environ 800 °C est associé à la décomposition (sans l'aide du métal supporté) des fonctionnalités C-H stables, qui ont été créées par le H-spillover des particules métalliques [60]. D'après les valeurs indiquées dans le **Tableau 4-6**, le H-spillover est le plus prononcé sur le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Ce résultat peut être rationalisé en considérant le fait que, sur les catalyseurs à base des supports carbonés, le H-spillover est plus important sur les supports présentant une quantité élevée de groupes oxygénés de surface [3], et en particulier de groupes quinones [61]. Ceci est le cas pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT qui présente une quantité plus élevée de groupes quinones que pour les trois autres catalyseurs (**Tableau 4-7**).

**Tableau 4-6** : Résultats de la déconvolution des spectres  $H_2$ -TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT réduits.

Catalyseurs	Pic $H_2$ (400-700°C)	$H_2$ de Co	$H_2$ spillover inverse ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Spillover total	$H_2$ total
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	700	343	357	1149	1493
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	970	475	495	1575	2050
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	590	322	268	1455	1777
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	620	546	74	1019	1565

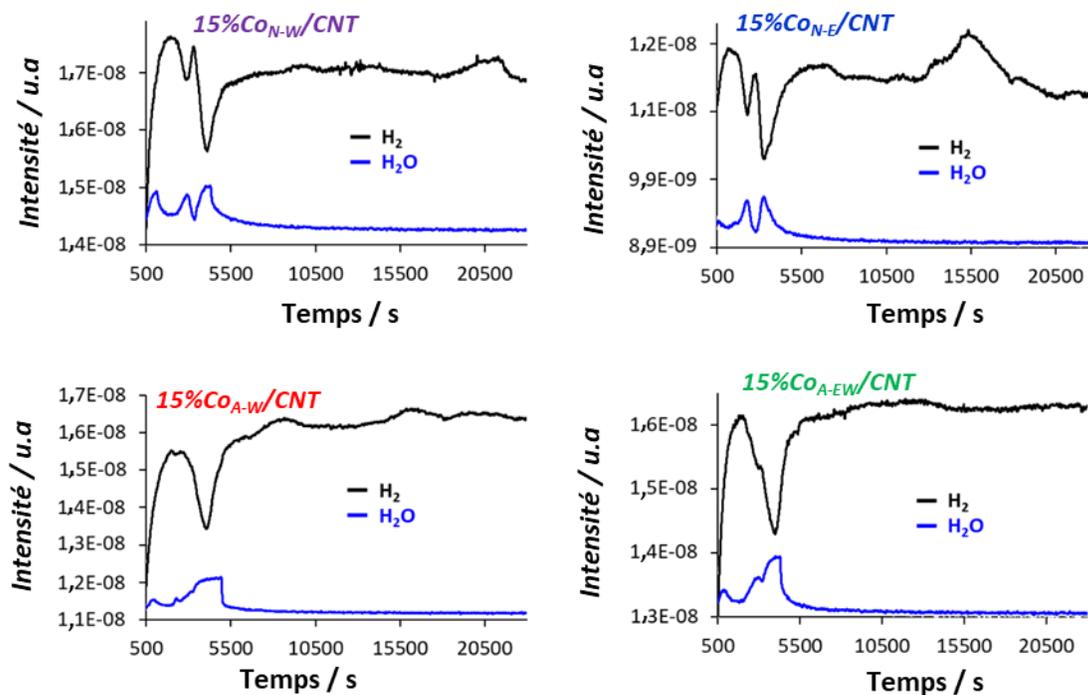


Figure 4-20 : Profils  $H_2$  et  $H_2O$  des analyses  $H_2$ -TPD-MS des catalyseurs 15%Co/CNT calcinés durant l'étape de réduction.

Comme les groupes quinones ne peuvent pas être distingués des autres groupes carbonyles par TPD, nous nous sommes appuyés sur les analyses XPS effectuées sur les catalyseurs calcinés pour déterminer leur concentration. Les spectres XPS  $O 1s$  déconvolués des catalyseurs sont présentés sur la **Figure 4-21** et le **Tableau 4-7** montre les résultats de ces déconvolutions (la quantification de chaque type d'espèce de surface a été faite sur la base de la largeur à mi-hauteur des pics) [62]. La région  $O 1s$  des quatre catalyseurs contient trois composants, correspondant aux groupes de surface des quinones ( $\sim 529,8$  eV), aux groupes de surface contenant  $C=O$  ( $\sim 531,3$  eV) et aux groupes de surface  $C-O$  ( $\sim 532,9$  eV) [63,64]. La **Figure 4-22** montre la corrélation entre la quantité de groupes de quinones présent sur les CNT et la quantité totale de  $H_2$  désorbée par H-spillover. Il est évident qu'une concentration plus élevée de groupes de quinones favorise le H-spillover. Même si le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT présente le H-spillover le plus élevé, il convient de mentionner que ces espèces ne sont pas suffisamment réactives pour contribuer à améliorer le degré de réduction de ce catalyseur, qui dépend aussi de la MSI.

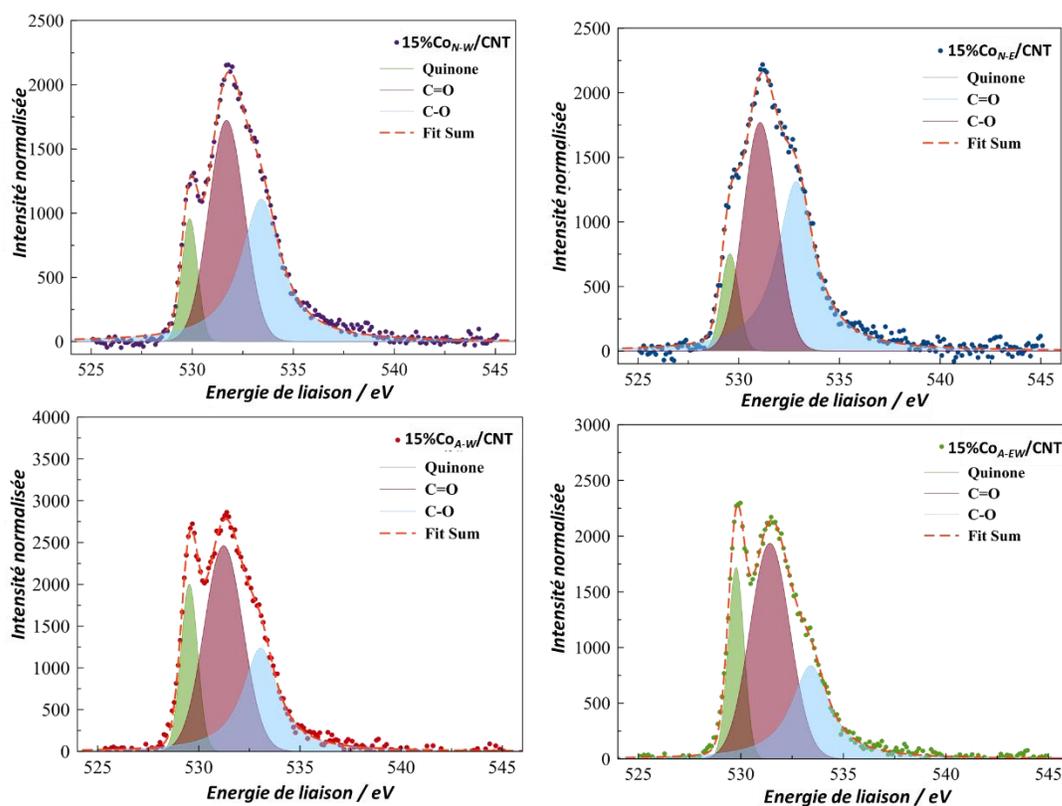
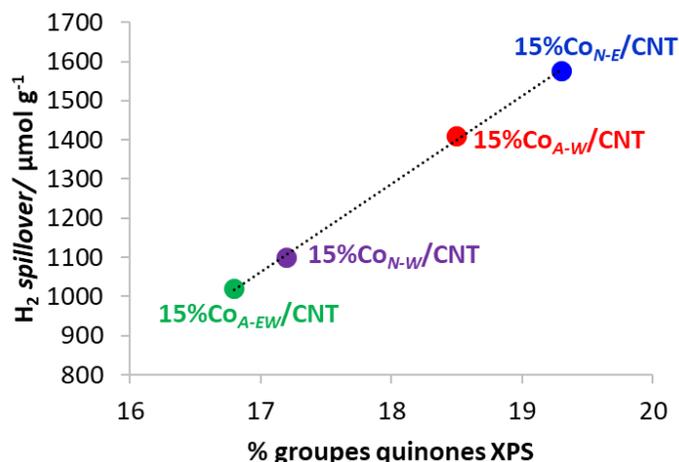


Figure 4-21 : Analyse XPS : Déconvolution du spectre O 1s des catalyseurs 15%Co/CNT calcinés.

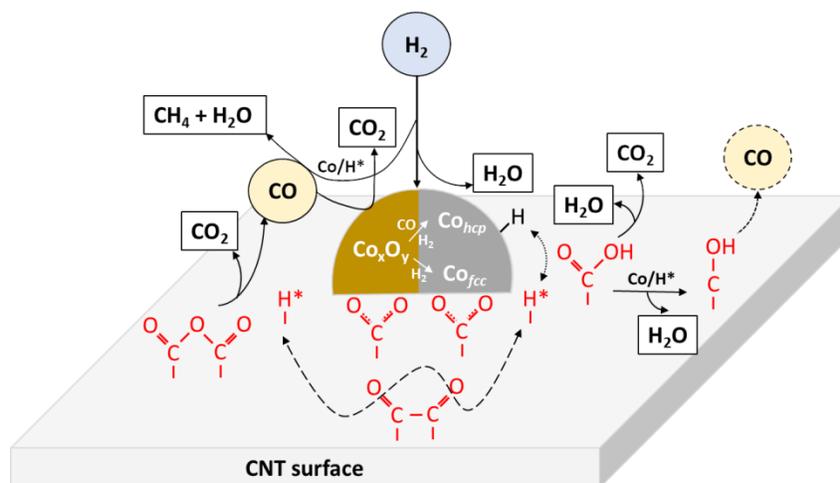
Tableau 4-7 : Analyse XPS : Résultats de la déconvolution du spectre O 1s des catalyseurs 15%Co/CNT calcinés.

Catalyseurs	Groupes					
	Quinone		C=O		C-O	
	pic I (eV)	%	pic II (eV)	%	pic III (eV)	%
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	529,9	17,2	531,6	38,4	533,1	44,4
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	529,7	19,3	531,1	37,7	532,7	42,8
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	529,6	18,5	531,2	42,3	532,7	39,2
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	529,9	16,8	531,4	42,1	533,0	40,9



**Figure 4-22** : Corrélation entre le pourcentage de groupes quinone du support de catalyseur et la quantité de H<sub>2</sub>-spillover totale.

Les conclusions les plus pertinentes de notre analyse sur le rôle de la chimie de surface du carbone et de la diffusion de l'hydrogène sur les caractéristiques finales des catalyseurs 15%Co/CNT réduits sont reprises dans le *Schéma 1*. L'oxydation de surface des CNT par l'acide nitrique a créé divers groupes fonctionnels. Les groupes carboxyliques contribuent à la stabilisation des particules de cobalt, et une forte interface cobalt-carboxylato contribue à la diminution du degré de réduction du cobalt. Ces groupes peuvent se décomposer en CO<sub>2</sub> ou être réduits en groupes phénols (soit par le cobalt, soit par les espèces H\* dérivant du spillover). Les anhydrides carboxyliques se décomposent à une température relativement basse pour produire du CO et du CO<sub>2</sub>. Le CO dégagé, qui pourrait également provenir de la décomposition des groupes phénols, est consommé avec H<sub>2</sub> soit pour réduire les oxydes du cobalt en Co<sub>hcp</sub>, soit pour produire du méthane par méthanisation (soit par le cobalt, soit par les espèces H\* dérivant du H-spillover). Les groupes quinones constituent des navettes efficaces pour le H-spillover à la surface des CNT. Tous ces phénomènes sont particulièrement présents dans le cas des catalyseurs préparés avec le précurseur Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pour lesquels l'oxydation de surface se produit pendant l'étape de calcination en raison de l'évolution de l'oxyde d'azote.



**Schéma 1 :** Evénements clés survenant pendant la réduction des catalyseurs 15%Co/CNT qui ont préalablement été calcinés.

### 4.3 Performances catalytiques en FTS

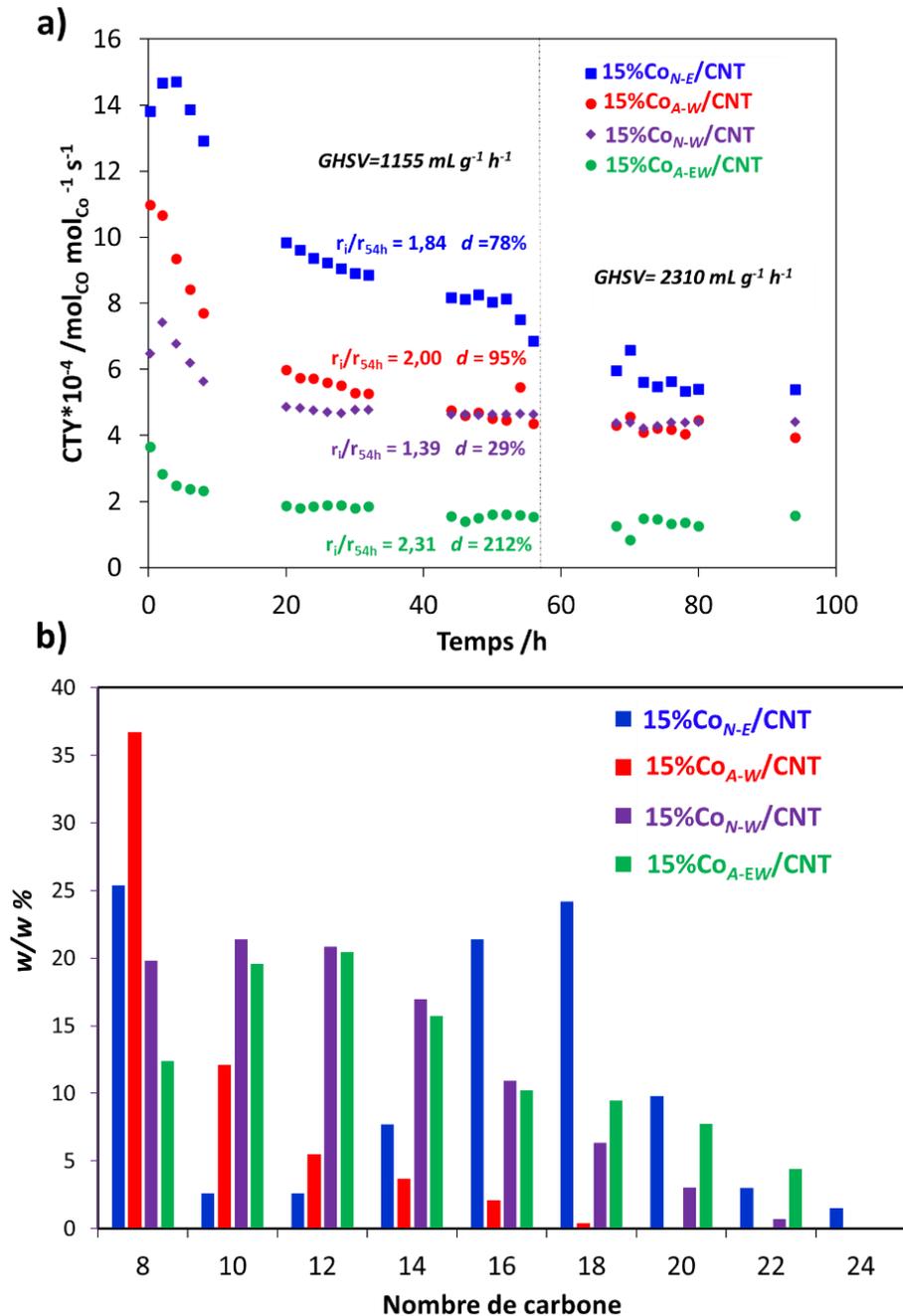
La **Figure 4-23a** montre l'évolution de l'activité ( $CTY, mol_{CO}.mol_{Co}^{-1}.s^{-1}$ ) en fonction du temps pour les quatre catalyseurs pendant l'essai à 20 bar, 220 °C,  $H_2/CO = 2 v/v$ ,  $GHSV \sim 1100-2300 mL g^{-1} h^{-1}$ . Les catalyseurs ont préalablement été réduits *in-situ* sous 40% $H_2/Ar$  à 350 °C avec une rampe de 5 °C  $min^{-1}$  pendant 8 h. Le paramètre de désactivation moyen ( $r_i/r_{54h}$  : rapport de la vitesse initiale par rapport à la vitesse à l'état d'équilibre après 54 h de fonctionnement), ainsi que le paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$  : calculé sur la base de la taille moyenne des particules obtenue par MET des catalyseurs frais et usés) sont également présentés sur cette figure. Les performances catalytiques obtenues dans ce travail sont inférieures par rapport à celles rapportées par de Jong et *al.* pour des catalyseurs 9% Co/CNT dans des microréacteurs dans des conditions similaires [7,65]. Cela peut être expliqué par l'utilisation d'un réacteur FT à microcanaux qui permet d'intensifier le procédé [66]. Les résultats des tests catalytiques ont révélé des différences significatives des performances (activité, sélectivité et stabilité) des catalyseurs (**Figure 4-23** et **Figure 4-24** et **Tableau 4-8**). Pour les catalyseurs ex-nitrate, des activités plus élevées ont été obtenues pour le catalyseur préparé dans l'éthanol, comme observées dans les travaux de Jong et *al.* [7]. Dans le cas des catalyseurs ex-acétate, le catalyseur préparé dans l'eau a montré des performances nettement

supérieures à celui préparé dans le mélange éthanol/eau. Dans l'ensemble, l'ordre des activités est le suivant :  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT} > 15\% \text{Co}_{A-W}/\text{CNT} \approx 15\% \text{Co}_{N-W}/\text{CNT} > 15\% \text{Co}_{A-EW}/\text{CNT}$ .

La sélectivité en C5+ est similaire pour tous les catalyseurs testés (80-82%), ce qui pourrait être liée à la taille moyenne similaire des particules de cobalt mesurées après la catalyse (8-10 nm, **Figure 4-25** et **Tableau 4-8**). Cependant, la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  est plus élevée avec les catalyseurs ex-nitrate (0,85-0,88), comparée à celle des catalyseurs ex-acétate (0,61-0,74) (**Figure 4-23b** et **Figure 4-24**).

Concernant la stabilité, le paramètre de désactivation moyen et le paramètre de frittage moyen suivent l'ordre suivant :  $15\% \text{Co}_{A-EW}/\text{CNT} > 15\% \text{Co}_{A-W}/\text{CNT} > 15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT} > 15\% \text{Co}_{N-W}/\text{CNT}$ . Ces résultats montrent que le catalyseur préparé à partir du nitrate de cobalt dans l'eau est le plus stable, tandis que celui préparé à partir de l'acétate de cobalt dans le mélange éthanol/eau est le moins stable.

Afin d'expliquer ces différentes performances, nous allons chercher à corréler la structure du catalyseur, avec les performances catalytiques obtenues en FTS, à l'aide des résultats de caractérisation des catalyseurs.



**Figure 4-23 :** Performances catalytiques en FTS des catalyseurs  $15\% \text{Co}/\text{CNT}$  : a) évolution du CTY en fonction du temps et b) distribution des produits liquides (pourcentage massique, w/w % en fonction du nombre de carbone). Conditions FTS: 20 bar,  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2 \text{ v/v}$ ,  $\text{GHSV} \sim 1100\text{-}2300 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Réduction in-situ à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

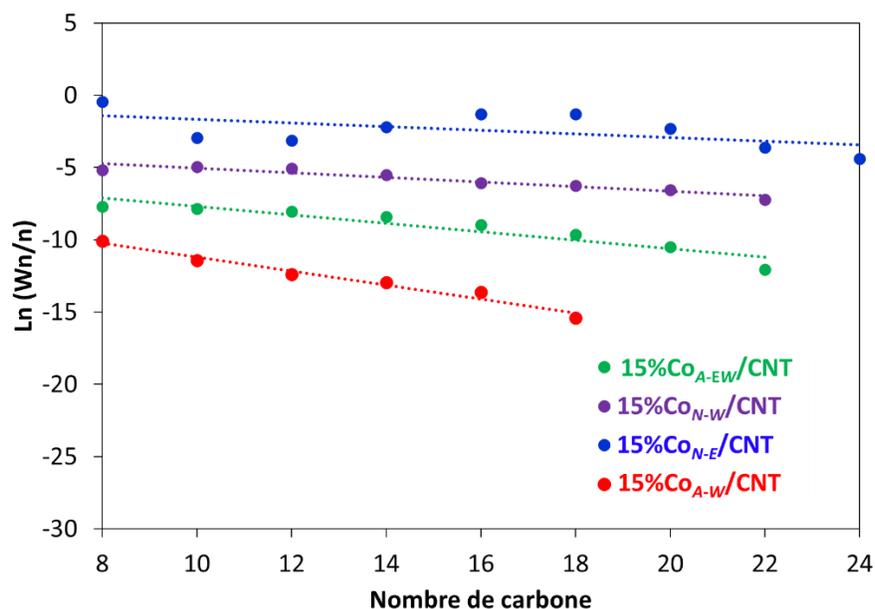


Figure 4-24 : Distribution d'Anderson–Schulz–Flory des produits selon la forme logarithmique obtenus par différents catalyseurs.

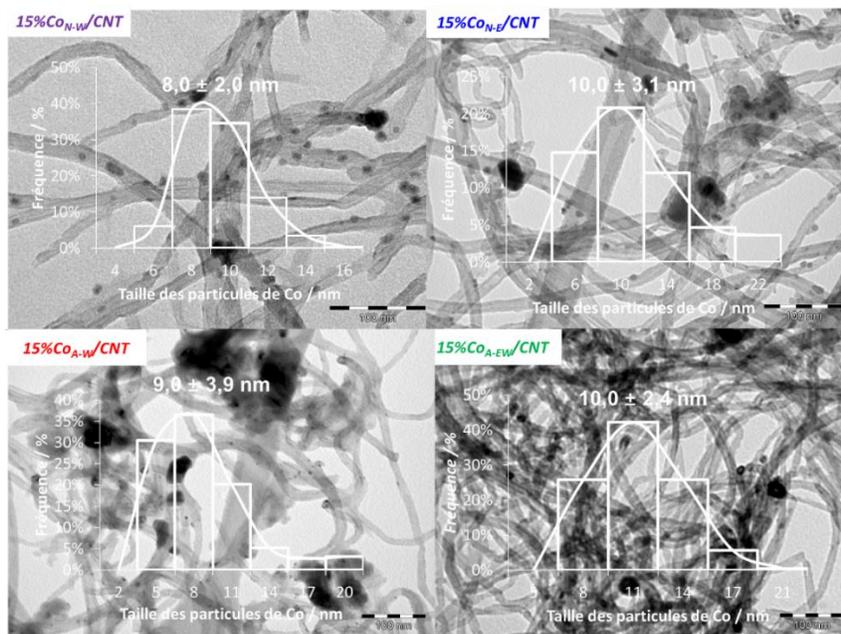


Figure 4-25 : Images MET et distribution de la taille des particules des catalyseurs 15%Co/CNT après 94 h de fonctionnement en FTS.

**Tableau 4-8** : Performances catalytiques en FTS des catalyseurs 15%Co/CNT.

Catalyseurs	CO <sup>a)</sup> (%)	CTY <sub>i</sub> <sup>b)</sup>	CTY <sub>f</sub> <sup>c)</sup>	TOF <sup>d)</sup> (10 <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	MET <sup>e)</sup> (nm)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>C<sub>5</sub>+}</sub> (%)	O/P	α	r <sub>i</sub> /r <sub>54h</sub>	d (%)
15%Co <sub>N-W</sub> /CNT	48	6,4	4,5	3,4	8	13	6,5	81	0,11	0,85	1,4	29
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	87	13,8	6,9	6,5	10	14	5,3	80	0,05	0,88	1,8	78
15%Co <sub>A-W</sub> /CNT	64	10,9	4,5	3,8	9	13	4,8	82	0,07	0,61	2,0	95
15%Co <sub>A-EW</sub> /CNT	23	3,6	1,46	1,3	10	13	7,3	80	0,38	0,74	2,3	212

Conversion initiale du CO. <sup>b)</sup> CTY initial (en 10<sup>-4</sup> mol<sub>CO</sub>.mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). <sup>c)</sup> CTY final (en 10<sup>-4</sup> mol<sub>CO</sub>.mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). <sup>d)</sup> TOF final . <sup>e)</sup> Taille MET des particules des catalyseurs usés.  
Condition en FTS : 20 bar, 220 °C, H<sub>2</sub>/CO = 2 v/v, GHSV ~ 1100-2300 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Réduction in situ à 350 °C.

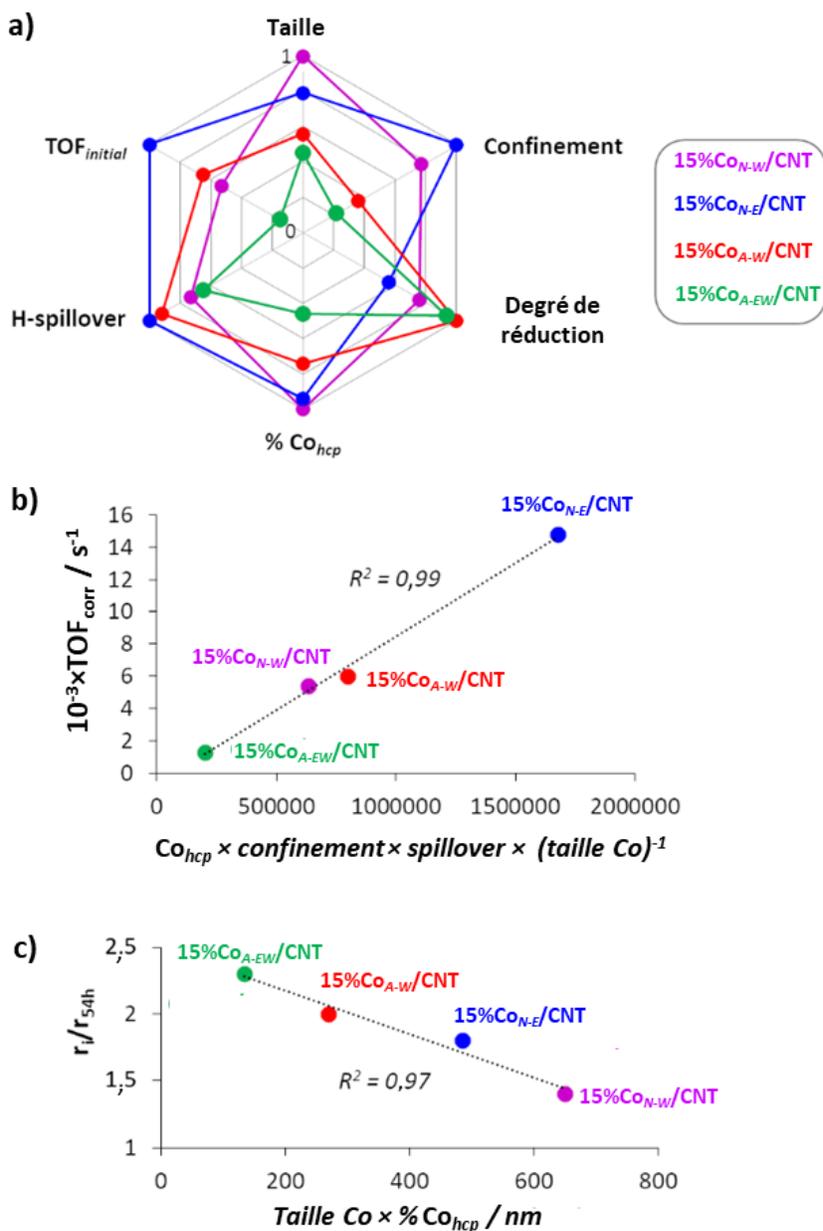
## 4.4 Relation propriétés-performances catalytiques

Les descripteurs classiques des performances des catalyseurs à base de cobalt en FTS comprennent la taille des particules de cobalt [67], la phase cristallographique (*hcp* vs *fcc*) [68], la MSI, et la réductibilité [69,70] et le confinement du cobalt [11,71]. Nous avons montré que ces caractéristiques des catalyseurs 15%Co/CNT sont intimement liées à la chimie de surface du support, et souvent inter-corrélées. Dans le cas des catalyseurs Co/CNT, les effets de confinement sont souvent présentés comme un facteur déterminant pour l'activité du catalyseur. Ainsi, un TOF élevé devrait être obtenu avec un catalyseur 15%Co/CNT ayant un taux de confinement élevé, une proportion de  $Co_{hcp}$  élevée, un degré de réduction élevé, un *H*-spillover élevé et une taille des particules de Co > 6-8 nm [67,72]. Nous avons essayé de corrélérer les différentes caractéristiques des catalyseurs (**Tableau 4-1**) avec leurs performances catalytiques. Comme la plupart des caractéristiques du catalyseur sont ont été mesurées pour les catalyseurs frais, les valeurs de TOF initial corrigées du degré de réduction du cobalt (**Tableau 4-1**) ont été utilisées. La **Figure 4-26a** présente les propriétés des catalyseurs étudiés, sur une échelle relative de 0 à 1. Il est évident qu'aucun des catalyseurs préparés ne remplit tous les critères recherchés. Cependant, deux catalyseurs ont des profils très différents. Le premier est le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, qui, même s'il présente le degré de réduction le plus faible, est très bien positionné pour tous les autres critères, et le TOF obtenu avec ce catalyseur est le plus élevé ( $14,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Le second est le catalyseur 15%Co<sub>A-EW</sub>/CNT, qui présente un degré de réduction élevé, mais est mal positionné pour tous les autres critères, et conduit à la valeur de TOF la plus faible ( $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Comme déjà reporté [1], aucune corrélation entre ce TOF et un paramètre individuel n'a pu être établie. La meilleure corrélation (**Figure 4-26b**) a été obtenue en combinant le pourcentage de  $Co_{hcp}$ , le taux de confinement, la quantité de *H*-spillover et, de façon surprenante, l'inverse de la taille moyenne initiale des particules de cobalt. Il n'est pas surprenant d'intégrer dans une telle corrélation le pourcentage de  $Co_{hcp}$ , le taux de confinement et le *H*-spillover, puisqu'il a été démontré que ces caractéristiques ont un impact positif sur l'activité catalytique. Le fait que le TOF devrait augmenter lorsque la taille moyenne des particules de Co diminue est surprenant en FTS et va à l'encontre de ce qui a été démontré dans la littérature pour des particules de Co (non confinées) [67,72]. De ce fait, il faudrait prendre en compte un autre élément lié aux particules de Co des catalyseurs Co/C. Nous supposons que, dans le cadre de ce travail, les particules les plus actives étant celles qui sont confinées, l'évolution du TOF avec leur taille (dans la gamme 3-7 nm) ne suit pas la règle établie dans la littérature.

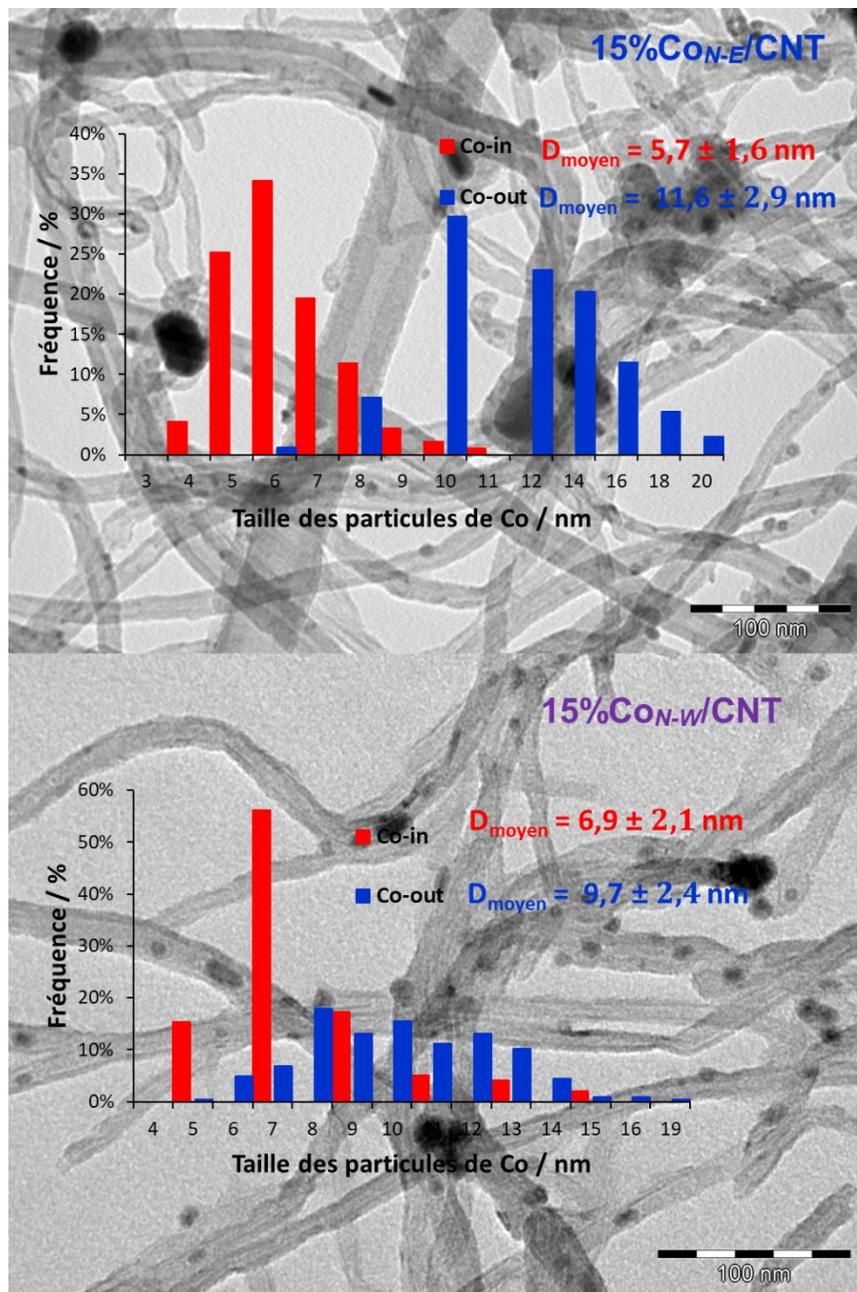
La raison proposée de la baisse du TOF lorsque la taille des particules de Co non confinées diminue (inférieures en diamètre à 6-8 nm) est la forte adsorption du CO sur les sites de bord (arrêtes, sommets) de ces particules, ainsi qu'une activité intrinsèque plus faible sur les facettes [72]. Il serait bien sûr très spéculatif de suggérer que cette explication est également valable dans le cas des particules de Co confinées. En effet, bien que l'adsorption du CO soit plus forte sur les particules  $Co_{hcp}$  que sur celles de  $Co_{fcc}$  [73], les particules de  $Co_{hcp}$  sont plus actives. En outre, dans la littérature des tendances différentes ont été signalées pour le TOF en fonction de la taille des particules de  $Co_{fcc}$  et  $Co_{hcp}$  [74]. Par contre, à notre connaissance, aucune corrélation claire entre le TOF et la taille des particules n'a été signalée jusqu'à présent dans la littérature pour des particules de  $Co_{hcp}$ . En ce qui concerne les particules confinées, il convient de noter que le confinement peut conduire à décaler les états de la bande  $d$  («  $d$ -band center ») vers le bas, et par conséquent à une énergie d'adsorption plus faible d'adsorbats comme le CO [75]. Il semble raisonnable de proposer qu'une modification du paysage énergétique dans un environnement confiné et le fait de disposer de  $Co_{hcp}$  sont à l'origine de la corrélation trouvée. Ce sont les effets combinés d'une taille initiale plus petite des particules de cobalt et d'un  $H$ -spillover plus important qui peuvent expliquer le TOF initial plus élevé (corrige du degré de réduction du cobalt) mesuré pour le catalyseur 15% $Co_{A-w}/CNT$  par rapport à celui de 15% $Co_{N-w}/CNT$  (**Figure 4-26a**).

En FTS, la désactivation du catalyseur peut être due à plusieurs facteurs comme le frittage de la phase métallique (coalescence et maturation d'Ostwald), l'oxydation du cobalt et le dépôt de carbone (cokage), qui ont un impact négatif sur l'activité [76,77], ou la réduction du CO et la restructuration de la surface des particules de Co, qui ont un impact positif [78]. Dans le cas de catalyseurs Co/CNT, la réoxydation du cobalt, les interactions cobalt-support, l'accumulation de cire et le frittage thermique ont été identifiés comme les paramètres principaux de désactivation des catalyseurs [18,79,80]. Dans notre étude, la stabilité du catalyseur est exprimée par le paramètre de désactivation moyen ( $r_i/r_{54h}$ ). Nous avons essayé de corréler les différentes caractéristiques des catalyseurs présentées dans le **Tableau 4-1** soit indépendamment soit en combinaison avec le paramètre de désactivation moyen. La meilleure corrélation (**Figure 4-26c**) a été obtenue en combinant la taille initiale des particules de cobalt et le pourcentage de  $Co_{hcp}$  des catalyseurs. Cette bonne corrélation pourrait être provisoirement rationalisée par le fait que le frittage [81] et l'oxydation du cobalt [82] devraient être favorisés pour des petites particules de cobalt [83]. De plus, la grande stabilité de la phase  $Co_{hcp}$  dans des conditions de frittage a été signalée [53,54,84,85], et certaines études ont souligné que cette phase est plus stable dans des conditions de frittage que la phase  $Co_{fcc}$  [86,87]. Enfin, pour les catalyseurs ex-nitrate contenant une quantité significative de particules confinées, nous avons remarqué un

effet de matrice de la cavité des CNT, puisque le frittage était plus prononcé pour les particules de Co ancrées sur la surface externe des CNT (*Figure 4-27*).



**Figure 4-26 :** a) Principales caractéristiques et performances des catalyseurs sur une échelle relative de 0 à 1 ; b) corrélation propriétés-performances catalytiques (activité) ; et c) corrélation propriétés-stabilité catalytique.



**Figure 4-27 :** Images MET et distribution de la taille des particules des catalyseurs usés 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et 15%Co<sub>N-W</sub>/CNT.

## 4.5 Conclusions

Des catalyseurs à base de particules de Co (3-7 nm, 15% en masse) supportées sur un support CNT oxydé ont été préparés par la méthode IWI, en utilisant deux solvants différents (eau ou éthanol) et deux précurseurs différents (nitrate ou acétate de cobalt). L'utilisation de l'éthanol, qui présente une tension superficielle plus faible que l'eau, permet d'atteindre un taux de confinement élevé des particules de Co. Le taux de confinement des catalyseurs ex-acétate est inférieur à celui des catalyseurs ex-nitrate, ce qui pourrait être lié à la capacité des ions acétate à interagir avec la surface externe des CNT oxydés par déprotonation des groupes -OH de surface ce qui favoriserait un dépôt des particules sur la surface externe des CNT. Une caractérisation rigoureuse des catalyseurs à différentes étapes de leur préparation montre que la chimie de surface, qui opère entre le précurseur de cobalt et la surface du support, affecte de nombreuses caractéristiques du catalyseur final, telles que : l'interaction métal-support, le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  et le H-spillover. En particulier, les groupes oxygénés du support, qui sont présents sur le support initial ou créés lors de la préparation du catalyseur, contribuent fortement aux caractéristiques du catalyseur. Les groupes (acides carboxyliques, interface  $Co(OOC-)$ , anhydrides carboxyliques et lactones) libérant du  $CO_2$  contribuent à stabiliser les particules de Co et à abaisser leur réductibilité, tandis que les groupes libérant du CO contribuent à augmenter le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  et l'ampleur de la réaction de H-spillover (groupes quinones). Les catalyseurs préparés présentent des caractéristiques très différentes incluant leur degré de réduction du Co, le taux de confinement, la structure cristallographique, la taille moyenne des particules de cobalt, et le H-spillover. Ils présentent également des activités et des stabilités différentes en FTS. La  $S_{C5+}$  est similaire pour tous les catalyseurs, ce qui peut être justifiée par la taille moyenne des particules de Co qui est assez similaire pour tous les catalyseurs usés. Les différences en termes d'activité initiale et de stabilité ont été rationalisées en prenant en compte les différentes propriétés des catalyseurs. Il est important de noter que pour la première fois, nos résultats de corrélation ont permis de démontrer que le TOF initial augmentait lorsque la taille moyenne des particules confinées de Co diminuait. Ceci a été provisoirement expliqué par l'effet de confinement des particules de  $Co_{hcp}$ .

Ces résultats montrent que la conception d'un catalyseur performant en FTS reste une tâche difficile, qui nécessite l'optimisation simultanée de plusieurs paramètres, chacun d'eux ayant un impact important sur les propriétés catalytiques du catalyseur final.

## Bibliographie

- [1] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D.P. Minh, *Appl. Catal. A Gen.* (2020) 117906.
- [2] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, *ChemCatChem* 12 (2020) 1–13.
- [3] I.C. Gerber, P. Serp, *Chem. Rev.* 120 (2020) 1250–1349.
- [4] A. Sims, M. Jeffers, S. Talapatra, K. Mondal, S. Pokhrel, L. Liang, X. Zhang, A.L. Elias, B.G. Sumpter, V. Meunier, M. Terrones, *Carbon N. Y.* 121 (2017) 274–284.
- [5] H. Xiong, M.A.M.M. Motchelaho, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville, *J. Catal.* 278 (2011) 26–40.
- [6] T.O. Honsho, T. Kitano, T. Miyake, T. Suzuki, *Fuel* 94 (2012) 170–177.
- [7] T.O. Eschemann, W.S. Lamme, R.L. Manchester, T.E. Parmentier, A. Cognigni, M. Rønning, K.P. De Jong, *J. Catal.* 328 (2015) 130–138.
- [8] T.T. Nguyen, P. Serp, *ChemCatChem* 5 (2013) 3595–3603.
- [9] A. Tavasoli, M. Tre, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *J. Chem. Eng. Data.* 55 (2010) 2757–2763.
- [10] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* 156 (1995) 85–95.
- [11] O. Akbarzadeh, N.A.M. Zabidi, Y.A. Wahab, N.A. Hamizi, Z.Z. Chowdhury, Z.M.A. Merican, M.A. Rahman, S. Akhter, E. Rasouli, M.R. Johan, *Symmetry (Basel)*. 10 (2018) 572.
- [12] K. Narasimharao, B.M. Abu-Zied, S.Y. Alfaifi, *Int. J. Hydrogen Energy* (2020).
- [13] X. Liu, X. Lu, R. Wang, H. Zhou, S. Xu, *Geochim. Cosmochim. Acta* 72 (2008) 5896–5907.
- [14] M.A. Ahmad, B. Prelot, J. Zajac, *Thermochim. Acta* 694 (2020) 178800.
- [15] J.-P. Tessonnier, O. Ersen, G. Weinberg, C. Pham-Huu, D.S. Su, R. Schlögl, *ACS Nano* 3 (2009) 2081–2089.
- [16] H. Park, Y. Kim, H. Youn, H. Choi, Y. Kim, *ChemCatChem* 9 (2017) 4098–4104.
- [17] M. Trépanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Appl. Catal. A Gen.* 374 (2010) 79–86.
- [18] S. Chernyak, A. Burtsev, S. Maksimov, S. Kupreenko, K. Maslakov, S. Savilov, *Appl. Catal. A Gen.* 603 (2020) 117741.
- [19] T.N. Phaahlamohlaka, D.O. Kumi, M.W. Dlamini, R. Forbes, L.L. Jewell, D.G. Billing, N.J. Coville,

- ACS Catal. 7 (2017) 1568–1578.
- [20] O. Akbarzadeh, N.A.M. Zabidi, Z.M.A. Merican, S. Sagadevan, A. Kordijazi, S. Das, A.A. Babadi, M.A. Rahman, N.A. Hamizi, Y.A. Wahab, M.R. Johan, *Symmetry* (Basel). 11 (2019) 1–19.
- [21] W. Chen, Z. Fan, X. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9414–9419.
- [22] Y. Zhu, Y. Ye, S. Zhang, M.E. Leong, F. Tao, *Langmuir* 28 (2012) 8275–8280.
- [23] C. Rivera-Cárcamo, C. Scarfiello, A.B. García, Y. Tison, H. Martinez, W. Baaziz, O. Ersen, C. Le Berre, P. Serp, *Adv. Mater. Interfaces* (2020) 2001777.
- [24] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110–4115.
- [25] J. Castillo, L.E. Arteaga-Pérez, A. Karelavic, R. Jiménez, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6415–6427.
- [26] T. Wang, Y. Ding, J. Xiong, L. Yan, H. Zhu, Y. Lu, L. Lin, *Catal. Letters* 107 (2006) 47–52.
- [27] P. Serp, in: *Nanostructured Carbon Mater. Catal.*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 1–45.
- [28] F. Z-scheme, N. Yb, A.S. O, Y. Er, *J. Mater. Chem. A* (2013) 2–32.
- [29] G. Peng, F. Gramm, C. Ludwig, F. Vogel, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3658–3666.
- [30] E.S. Han, A. goleman, daniel; boyatzis, Richard; Mckee, *React. Kinet. Catal. Lett* 53 (2019) 1689–1699.
- [31] M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C.S.M. nez De Lecea, H. Yamashita, M. Anpo, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 3–13.
- [32] B. Zhang, D.S. Su, *ChemCatChem* 7 (2015) 3639–3645.
- [33] P. Serp, E. Castillejos, *ChemCatChem* 2 (2010) 41–47.
- [34] P. Dibandjo, C. Zlotea, R. Gadiou, C. Matei Ghimbeu, F. Cuevas, M. Latroche, E. Leroy, C. Vix-Guterl, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 952–965.
- [35] P. Serp, in: J. Reedijk, K. Poeppelmeier (Eds.), *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, Oxford, 2013, pp. 323–369.
- [36] T. Wanjun, C. Donghua, *Chem. Pap.* 61 (2007) 329–332.
- [37] C. Ehrhardt, M. Gjika, W. Brockner, *Thermochim. Acta* 432 (2005) 36–40.
- [38] I. Aarna, E.M. Suuberg, *Fuel* 76 (1997) 475–491.
- [39] B.R. Stanmore, V. Tschamber, J.F. Brillhac, *Fuel* 87 (2008) 131–146.

- [40] C. Chen, J. Zhang, F. Peng, D. Su, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3218–3222.
- [41] I.I. Salame, T.J. Badosz, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252–258.
- [42] B.F. Machado, M. Oubenali, M. Rosa Axet, T. Trang Nguyen, M. Tunckol, M. Girleanu, O. Ersen, I.C. Gerber, P. Serp, *J. Catal.* 309 (2014) 185–198.
- [43] C. Rivera-Cárcamo, I.C. Gerber, I. del Rosal, B. Guicheret, R. Castro Contreras, L. Vanoye, A. Favre-Réguillon, B.F. Machado, J. Audevard, C. de Bellefon, R. Philippe, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* (2020).
- [44] W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 919–922.
- [45] Z. Xu, C. Duong-Viet, H. Ba, B. Li, T. Truong-Huu, L. Nguyen-Dinh, C. Pham-Huu, *Catalysts* 8 (2018) 145.
- [46] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Recent Patents Chem. Eng.* 1 (2012) 27–40.
- [47] M.F.R. Pereira, S.F. Soares, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 811–821.
- [48] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 143–151.
- [49] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 983–998.
- [50] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16869–16878.
- [51] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 3963–3976.
- [52] O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 64 (2009) 49–62.
- [53] G. Kwak, D.-E. Kim, Y.T. Kim, H.-G. Park, S.C. Kang, K.-S. Ha, K.-W. Jun, Y.-J. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4594–4600.
- [54] E. Patanou, N.E. Tsakoumis, R. Myrstad, E.A. Blekkan, *Appl. Catal. A Gen.* 549 (2018) 280–288.
- [55] V.A. De La Peña O'Shea, P.R. De la Piscina, N. Homs, G. Aromí, J.L.G.G. Fierro, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5637–5643.
- [56] C.-H. Chen, C.-C. Huang, *Microporous Mesoporous Mater.* 109 (2008) 549–559.
- [57] S. ullah Rather, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 11553–11559.
- [58] M. Aghababaei, A.A. Ghoreyshi, K. Esfandiari, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (2020) 23112–23121.
- [59] A.J. Lachawiec, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13933–13939.

- [60] R. Bhowmick, S. Rajasekaran, D. Friebel, C. Beasley, L. Jiao, H. Ogasawara, H. Dai, B. Clemens, A. Nilsson, L. Jiao, H. Dai, S. Rajasekaran, D. Friebel, H. Ogasawara, A. Nilsson, C. Beasley, L. Jiao, H. Ogasawara, H. Dai, B. Clemens, A. Nilsson, L. Jiao, H. Dai, S. Rajasekaran, D. Friebel, H. Ogasawara, A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 5580–5586.
- [61] Z. Wang, F.H. Yang, R.T. Yang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1601–1609.
- [62] R.C. Contreras, B. Guicheret, B.F. Machado, C. Rivera-Cárcamo, M.A. Curiel Alvarez, B. Valdez Salas, M. Rutttert, T. Placke, A. Favre Réguillon, L. Vanoye, C. de Bellefon, R. Philippe, P. Serp, *J. Catal.* 372 (2019) 226–244.
- [63] X. Fan, C. Yu, J. Yang, Z. Ling, J. Qiu, *Carbon N. Y.* 70 (2014) 130–141.
- [64] N. Díez, A. Tiwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz, *RSC Adv.* 5 (2015) 81831–81837.
- [65] T.W. van Deelen, H. Yoshida, R. Oord, J. Zečević, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, *Appl. Catal. A Gen.* 593 (2020).
- [66] G. Chabot, R. Guilet, P. Cognet, C. Gourdon, *Chem. Eng. Sci.* 127 (2015) 72–83.
- [67] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. Van Dillen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–3964.
- [68] A.N. Pour, M. Housaindokht, *Prog. React. Kinet. Mech.* 44 (2019) 316–323.
- [69] Y. Yang, L. Jia, B. Hou, D. Li, J. Wang, Y. Sun, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 268–277.
- [70] H. Xiong, M.A.M.M. Motchelaho, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville, *Catal. Today* 214 (2013) 50–60.
- [71] W. Xie, Y. Zhang, K. Liew, J. Li, *Sci. China Chem.* 55 (2012) 1811–1818.
- [72] J.P. Den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7197–7203.
- [73] J.X. Liu, H.Y. Su, D.P. Sun, B.Y. Zhang, W.X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16284–16287.
- [74] I.T. Ghampson, C. Newman, L. Kong, E. Pier, K.D. Hurley, R.A. Pollock, B.R. Walsh, B. Goundie, J. Wright, M.C. Wheeler, R.W. Meulenberg, W.J. Desisto, B.G. Frederick, R.N. Austin, *Appl. Catal. A Gen.* 388 (2010) 57–67.
- [75] J. Xiao, X. Pan, S. Guo, P. Ren, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 477–482.
- [76] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobîc, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, *Catal. Today* 154 (2010) 271–282.
- [77] E. Rytter, A. Holmen, *Catalysts* 5 (2015) 478–499.

- [78] M. Khorashadizadeh, H. Atashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 19252–19261.
- [79] A. Nakhaei, P. Elham, H. Mostafa, *J. Iran. Chem. Soc.* 13 (2015) 139–147.
- [80] M. Trépanier, A. Tavasoli, S. Anahid, A. K. Dalai, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 30 (2011) 37–47.
- [81] J. Park, Y. Lee, P.R. Karandikar, K. Jun, K. Ha, H. Park, *Appl. Catal. A, Gen.* 411–412 (2012) 15–23.
- [82] M. Wolf, H. Kotzé, N. Fischer, M. Claeys, *Faraday Discuss.* 197 (2017) 243–268.
- [83] N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* 154 (2010) 162–182.
- [84] J.M. González-Carballo, S. Sadasivan, P. Landon, R.P. Tooze, *Mater. Charact.* 118 (2016) 519–526.
- [85] S. Lyu, B. Peng, T. Kuang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J. Li, L. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 2266–2272.
- [86] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [87] J. Harmel, L. Peres, M. Estrader, A. Berliet, S. Maury, A. Fécant, B. Chaudret, P. Serp, K. Soulantica, *Angew. Chem.* 57 (2018) 10579–10583.

**Chapitre 5 :**

**Synthèse de nano-objets de cobalt supportés par voie colloïdale et évaluation des performances catalytiques en synthèse Fischer-Tropsch**

Chapitre 5 :	Synthèse de nano-objets de cobalt supportés par voie colloïdale et évaluation des performances catalytiques en synthèse Fischer-Tropsch .....	216
5.1	Introduction .....	219
5.2	Influence de la structure cristallographique et de la forme du cobalt en catalyse Fischer-Tropsch .....	220
5.3	Synthèse de nano-objets par voie colloïdale .....	230
5.3.1	Généralités .....	230
5.3.2	Contrôle de la taille et de la forme des nano-objets .....	234
5.3.2.1	Influence de la température .....	234
5.3.2.2	Influence du ligand .....	235
5.3.2.3	La stratégie « <i>seeded growth</i> » .....	238
5.4	Conclusion .....	240
5.5	Synthèse, caractérisation et applications de nano-objets de cobalt supportés pour la catalyse Fischer-Tropsch .....	240
5.5.1	Croissance de nano-objets de Co libres en solution .....	241
5.5.2	Croissance par <i>seeded growth</i> des nano-objets de cobalt <i>hcp</i> sur des germes de cobalt pré-imprégnés sur des supports carbonés .....	243
5.5.2.1	Croissance des nano-objets <i>in-situ</i> sur un catalyseur 8%Co <sub>A-W</sub> /CNT ou 8%Co <sub>A-W</sub> /FM	244
5.5.2.2	Croissance de nanofils <i>in-situ</i> sur les catalyseurs 15%Co/C .....	250
5.5.2.2.1	Synthèse et caractérisation du catalyseur 15%Co <sub>A-W</sub> /FM réduit à 200 °C	251
5.5.2.3	Croissance de nanofils de Co par « <i>seeded growth</i> » sur le catalyseur 15%Co <sub>A-W</sub> /FM	252
5.5.2.4	Croissance de nano-objets de Co par « <i>seeded growth</i> » sur le catalyseur 15%Co <sub>N-E</sub> /CNT .....	260
5.5.3	Conclusions .....	266

5.5.4	Evaluation des performances catalytiques pour la réaction Fischer-Tropsch en réacteur à lit fixe.....	267
5.5.4.1	Caractéristiques des catalyseurs sélectionnés pour les tests FTS .....	267
5.5.4.2	Évaluation de la surface spécifique métallique SSA .....	269
5.5.4.3	Évaluation des performances catalytiques des catalyseurs du groupe 1 .....	272
5.5.4.4	Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs du groupe 2.....	281
5.6	Conclusions .....	285

## 5.1 Introduction

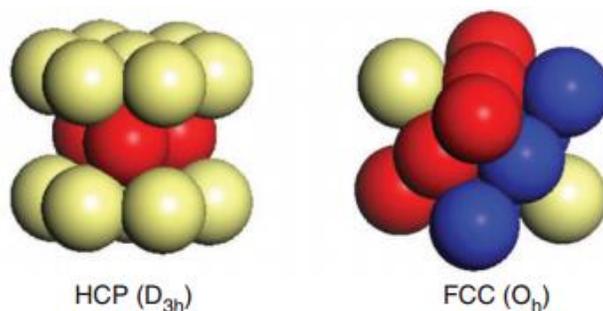
L'influence du support, du précurseur ainsi que du solvant d'imprégnation sur les propriétés physicochimiques (taille, H-spillover, structure cristallographique, réductibilité etc...) des catalyseurs a été étudiée dans les chapitres 3 et 4. Ceci nous a permis de sélectionner, à partir des performances catalytiques en FTS, les meilleurs catalyseurs Co/C. Plusieurs études rapportées dans la littérature ont montré que les phases Co-*hcp* et Co-*fcc* sont actives en FTS et que les réactivités sont différentes au contact avec le syngas (H<sub>2</sub>/CO) [1–3]. Récemment, des études théoriques et expérimentales ont montré en FTS que la structure Co-*hcp* était plus active et plus sélective en C<sub>5+</sub> comparée à la structure Co-*fcc* [4,5]. Un contrôle de la phase cristallographique du cobalt métallique (Co-*hcp* ou Co-*fcc*) du catalyseur permettrait donc de contrôler l'activité et la sélectivité en FTS [4]. Dans les travaux exposés dans les chapitres antérieurs, la préparation des catalyseurs Co/C a été réalisée par la méthode d'imprégnation à sec et les études de DRX *in situ* en température sous hydrogène sur des catalyseurs Co/C ont montré qu'à 350 °C (température de réduction *in situ* avant test catalytique), la structure Co-*hcp* et Co-*fcc* coexistent dès le début de la catalyse en FTS. L'inconvénient de la méthode d'imprégnation à sec (IWI) réside sur le fait qu'il est difficile de contrôler la structure cristallographique du cobalt pendant la préparation du catalyseur. Cependant, ceci est possible durant l'étape de post-traitement. Karaca et *al.*[1] ont montré qu'après préparation des catalyseurs CoPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par IWI, la carburation du cobalt avec du monoxyde de carbone suivie de l'hydrogénation conduit sélectivement à la phase Co-*hcp* métallique. Pour s'affranchir de l'étape de post-traitement, la synthèse des catalyseurs par voie colloïdale apparaît comme une solution permettant de synthétiser directement des nano-objets de Co de structure *hcp*. Les méthodes polyol [6–8] et organométallique [9] font partie des voies colloïdales permettant la synthèse des nanoparticules de Co-*hcp* de forme anisotrope. Il est donc possible de contrôler à la fois la structure cristallographique et la forme ce qui correspond à un contrôle du type de facettes exposées. Dans notre étude, nous allons nous intéresser uniquement à la méthode organométallique.

Harmel et *al.* [9] ont synthétisé par la voie organométallique, des nanofils de cobalt de structures *hcp* supportés sur un catalyseur conventionnel 8%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (7%Co-*hcp*-8%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) pour la FTS. Dans ce cas, les nanoparticules de Co présentes sur le catalyseur conventionnel ont joué le rôle de germes pour la croissance de nanofils Co-*hcp*. En FTS (220 °C, 20 bar et H<sub>2</sub>/CO = 2), ce catalyseur a montré une meilleure stabilité et une S<sub>C<sub>5+</sub></sub> comparable au catalyseur de référence 8%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Jusqu'à lors aucune étude n'existe sur la croissance des nanofils de cobalt de formes anisotropes et de structures *hcp* supportés sur carbone pour la FTS. Toutefois il faut noter que ces nanofils sont stabilisés par des ligands organiques utilisés lors de la synthèse [10]. Ces ligands, difficiles à éliminer après la synthèse sans modifier la morphologie, peuvent réduire l'accessibilité de la phase active aux molécules réactives et ainsi inhiber l'activité catalytique [10]. Nous présenterons dans un premier temps l'étude bibliographique portant sur l'influence de la structure cristallographique du cobalt et de la forme en catalyse Fischer-Tropsch. Ensuite, nous présenterons quelques études portant sur la synthèse contrôlée des nanofils *Co-hcp* par la voie organométallique. Enfin nous présenterons les travaux réalisés dans le cadre de cette étude. La croissance des nanofils *Co-hcp* a été réalisée sur des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (*A*= acétate de cobalt, *W* = eau, solvant d'imprégnation) et 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (*N*= nitrate de cobalt, *E* = éthanol, solvant d'imprégnation) obtenues par imprégnation à sec et présentant les meilleures performances catalytiques en FTS (Chapitre 3 et 4). Les catalyseurs *Co-hcp*/Co/C seront comparés aux catalyseurs Co/C afin d'évaluer l'apport de la phase et la forme du *Co-hcp* sur les performances du catalyseur en FTS. Nous concluons par la suite en proposant des stratégies d'amélioration des catalyseurs *Co-hcp*/Co/C.

## **5.2 Influence de la structure cristallographique et de la forme du cobalt en catalyse Fischer-Tropsch**

Le Co peut exister sous deux structures cristallographiques principales, à savoir, la phase hexagonale compacte (*hcp*) et la phase cubique à face centrée (*fcc*) avec une séquence d'empilement atomique et une symétrie différente (**Figure 5-1**) [5]. Lorsque les conditions de l'environnement (température, pression) et la taille des particules varient, la phase cristallographique de certains métaux de transition peut évoluer [11].



**Figure 5-1** : Représentation du mode d'empilement des phases cristallines hcp et fcc [11].

De nombreux auteurs tels que Bidaux *et al.* [12], Cardellini *et al.* [13], Frey *et al.* [14], et Lizárraga *et al.* [15], ont montré que le taux de transition de la phase Co-hcp en phase Co-fcc augmente avec la température jusqu'à environ 420 °C. De plus, la transition de Co-hcp à Co-fcc pourrait aussi s'opérer avec la diminution de la taille des particules [11]. Kitakami *et al.* [16] ont montré que lorsque la taille des particules de Co est supérieure à 40 nm, la phase Co-hcp est prédominante, avec l'inclusion d'une très petite quantité de la phase fcc. Il ajoute à cela que la phase pure Co-fcc peut être trouvée lorsque la taille des particules est inférieure à 20 nm.

En FTS, plusieurs études expérimentales ont montré que la phase Co-hcp est plus active [1,4,17,18] et plus sélective [4,18] comparée à la phase Co-fcc. Des études expérimentales sur l'influence des phases cristallographiques du cobalt (Co-hcp et Co-fcc) supportés sur SiO<sub>2</sub> sur l'activité et la sélectivité en FTS ont été conduites par Gnanamani *et al.* [4]. Le catalyseur 20%Co/SiO<sub>2</sub> a été préparé par imprégnation successive en utilisant l'imprégnation par voie humide. Les différentes phases Co-hcp et Co-fcc du catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> ont été obtenues par des différents traitements. En FTS (T = 200 °C, P = 19 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 3000 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), le catalyseur Co-hcp (20 nm) a montré une conversion (**Figure 5-2**) et une S<sub>C<sub>5</sub>+</sub> (**Figure 5-3**) élevées comparées au catalyseur Co-fcc (27 nm). Ils ont également obtenu une faible sélectivité en CH<sub>4</sub> et en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> pour le catalyseur Co-hcp. Cependant, les sélectivités n'ont pas été comparées à iso-conversion et aucune explication n'a été apportée pour la S<sub>C<sub>5</sub>+</sub> élevée observée pour le catalyseur Co-hcp (20 nm).

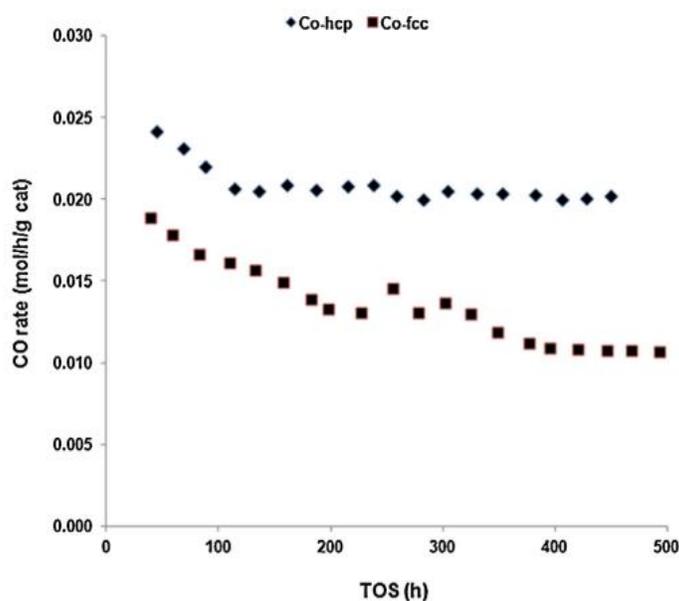


Figure 5-2 : Influence des phases cristallographiques métalliques Co-hcp et Co-fcc du catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> sur la conversion du CO en FTS ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 19\text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2\text{ GHSV} = 3000\text{ mL g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ) [4].

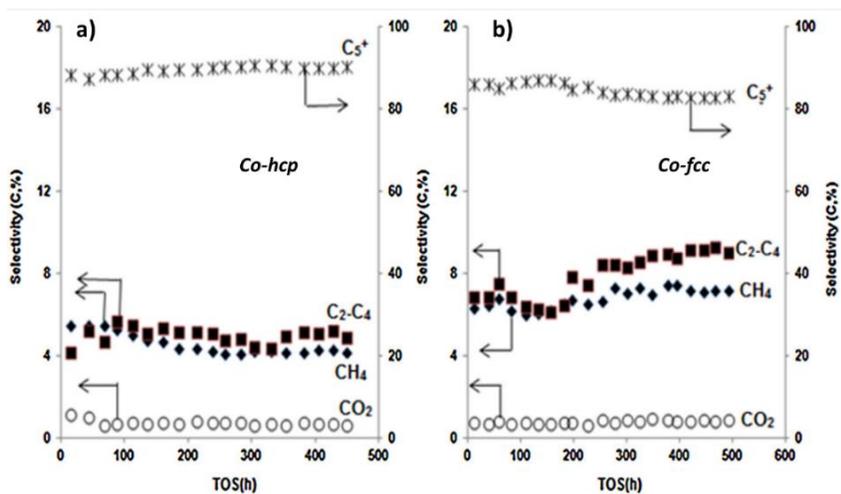
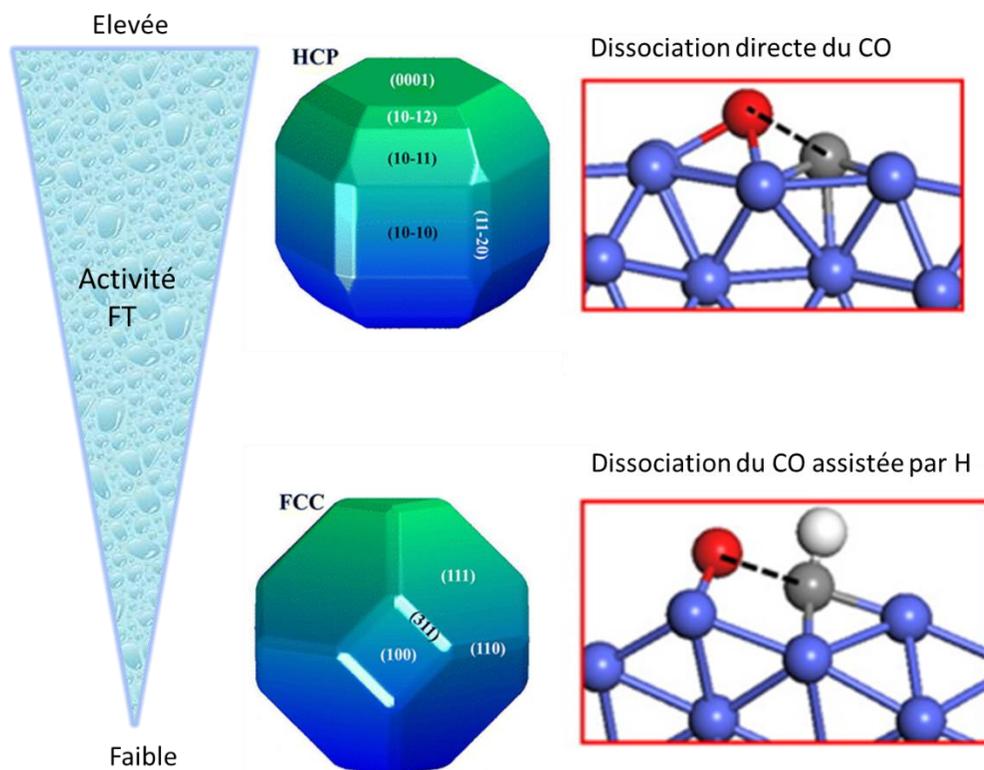


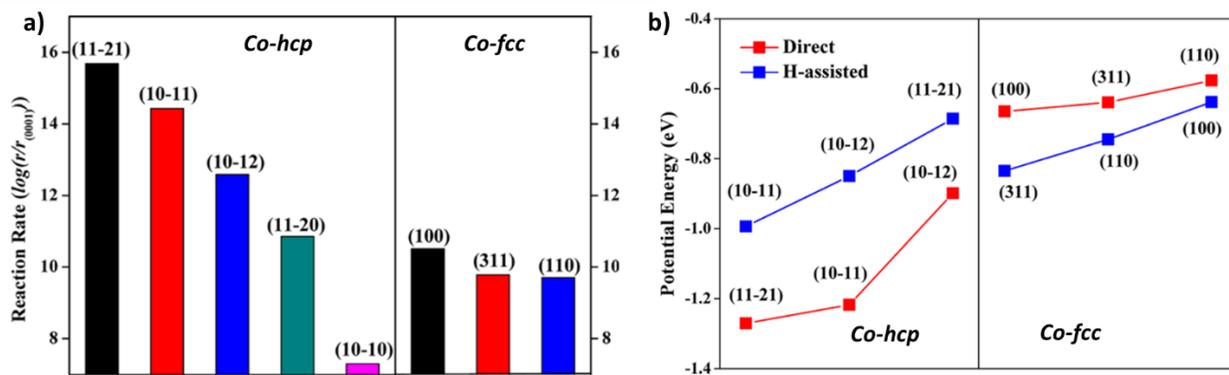
Figure 5-3 : Influence des phases cristallographiques métalliques du catalyseur Co/SiO<sub>2</sub> sur la sélectivité en FTS ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 19\text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2\text{ GHSV} = 3000\text{ mL g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ) : a) Co-hcp et b) Co-fcc [4].

Cette même tendance a été observée dans les études menées par Enache et *al.* [18]. Dans les travaux de Ducreux et *al.* [17], il a été montré que les traitements de carburation/décarburation sous CO et H<sub>2</sub> permettent la formation de catalyseurs contenant du Co-*hcp*. En FTS (T = 230 °C, P = 3 bar, H<sub>2</sub>/CO = 9, GHSV = 11904 mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), le catalyseur contenant du Co-*hcp* a montré un taux de conversion du CO 50% plus élevé que le catalyseur contenant principalement du Co-*fcc*. Pour la sélectivité, aucune différence significative n'a été observée entre les différents catalyseurs (empilements Co-*hcp* et Co-*fcc*). Les différentes études mentionnées ci-dessus montrent clairement que la phase Co-*hcp* permet d'améliorer les performances catalytiques en FTS. En revanche, aucune explication sur le mécanisme responsable de l'activité élevée pour l'empilement Co-*hcp* n'a été évoquée. Pour répondre à cette question, plusieurs études théoriques ont été menées dans l'objectif d'apporter des explications sur l'activité [5,11] et la sélectivité [19] de la phase Co-*hcp*. Des études récentes ont montré à partir des calculs théoriques que la phase Co-*hcp* est plus active que la phase Co-*fcc* (**Figure 5-4**) [5,11] en FTS. Liu et *al.* [5] ont conduit une étude DFT sur l'influence de la phase cristallographique des catalyseurs au cobalt sur l'activation du CO. Les calculs ont été faits à partir des modèles de structure Co-*hcp* exposant six types de facettes différentes, et Co-*fcc* exposant quatre types de facettes différentes (**Figure 5-4**). La morphologie distincte entre les modèles des phases Co-*hcp* et Co-*fcc*, provient de leurs différents groupes ponctuels de symétrie. L'adsorption de CO à faible taux de recouvrement sur toutes les facettes exposées du Co-*hcp* et du Co-*fcc* a été investiguée sur la base des modèles micro-cinétiques. Les vitesses de dissociation du CO sur les différentes facettes exposées sont présentées en **Figure 5-5a**. Ils montrent que la majorité des facettes exposées du Co-*hcp* conduit à une vitesse de dissociation de CO supérieure à celle des facettes du Co-*fcc*. Ce résultat a été expliqué par le fait que ces quatre facettes du Co-*hcp* ont une faible barrière d'énergie pour la dissociation de CO. De plus, le Co-*hcp* a un certain nombre de facettes distinctes disponibles, présentant des vitesses de réaction significativement plus élevées que la facette la plus active de Co-*fcc* (100). En FTS, le CO peut également se dissocier par une voie assistée par l'hydrogène (**Figure 5-5b**) [5].



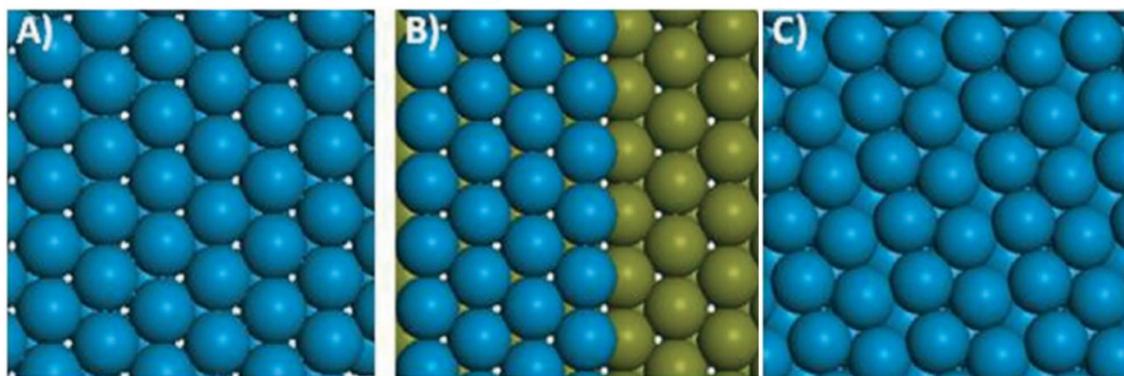
**Figure 5-4** : Morphologie à l'équilibre du cobalt de structure *Co-hcp* et *Co-fcc* basé sur la construction Wulff par calcul DFT et influence des phases *Co-hcp* et *Co-fcc* sur l'activation du CO [5].

Les auteurs ont constaté que le mécanisme d'activation du CO est différent sur les deux phases, à savoir que la voie directe est favorisée pour le *Co-hcp* (faible énergie d'activation) et la voie assistée pour le *Co-fcc* (énergie d'activation élevée). Cela pourrait expliquer l'activité accrue du *Co-hcp* par rapport au *Co-fcc* obtenue expérimentalement. Cette étude DFT permet de rationaliser l'activité catalytique en fonction de la structure cristallographique du cobalt. Toutefois dans cette étude, aucune information n'a été fournie en ce qui concerne la sélectivité. Su et *al.*[19] ont étudié la sensibilité de la structure *Co-hcp* sur la croissance de chaîne et la sélectivité par des calculs DFT. Ils ont calculé l'adsorption du CO sur différentes facettes du *Co-hcp* à savoir : Co (0001), facette de Co échelonnée, et Co (10-11) (**Figure 5-6**). Ces facettes figurent parmi celles qui ont montré une activité élevée d'après la DFT [5,19,20].



**Figure 5-5 :** a) Vitesse de dissociation de CO sur Co-hcp et Co-fcc et normalisées par rapport à Co-hcp (0001) ; b) Energie potentielle calculée (en eV) pour l'activation du CO par la voie directe et assistée sur le Co-hcp et Co-fcc [5].

Ils ont constaté qu'à des faibles taux de recouvrement en CO, la croissance de chaîne a tendance à se dérouler *via* un mécanisme d'insertion du CO sur la facette Co(0001) et sur la facette de Co échelonnée avec la formation de CH<sub>4</sub> comme produit majoritaire. Cependant, ils ont aussi trouvé qu'un mécanisme carbure est préférable sur le Co (10-11), accompagné d'une sélectivité plus élevée en hydrocarbures C<sub>2</sub> qu'en CH<sub>4</sub> [19]. Par contre, quand le taux de recouvrement du CO devient élevé, le mécanisme d'insertion du CO devient favorable, et l'activité et la sélectivité en hydrocarbures C<sub>2</sub> augmentent sur la facette Co(0001). L'impact des phases cristallographiques Co-hcp et Co-fcc ainsi que des facettes exposées sur le mécanisme de dissociation de CO a été décrit dans le paragraphe précédent. Cette étape de dissociation du CO, favorise la réaction de propagation de chaînes au détriment de la réaction de terminaison et par conséquent conditionne fortement l'activité du catalyseur ainsi que la sélectivité envers les produits C<sub>5+</sub> [21].



**Figure 5-6** : Structure schématique (vue de dessus) de différentes facettes du Co : A) Co (0001) ; B) facette de Co échelonnée ; et C) Co (10-11) [19].

De plus, pour chaque structure cristallographique donnée, les différentes facettes ont une réactivité différente. Par conséquent, la réactivité globale de chaque nanoparticule est le résultat de l'activité de toutes ses facettes exposées. Comme la fraction de chaque type de facettes au sein d'une nanoparticule dépend de la forme de la nanoparticule, la morphologie devient un paramètre important à contrôler.

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à l'impact de la forme des particules de cobalt pour la FTS [22,23]. Sun et *al.* [22] ont comparé des nanofils et des nanofeuillets de CoFe de structure cubique centrée *cc*, exposant les mêmes types de facettes mais en différentes proportions, préparés par la méthode hydrothermale (**Figure 5-7**). Les auteurs ont montré que la conversion du CO (**Figure 5-8**) sur des nanofils de CoFe était 3,42 fois plus élevée que sur des nanofeuillets. La  $S_{C_5+}$  ainsi que le TOF sont supérieurs avec les nanofils qu'avec les nanofeuillets. Ils expliquent cette réactivité par l'exposition en plus grande proportion des facettes du type (110) qui pourrait faciliter l'adsorption dissociative du CO. La synthèse des nanocristaux exposant des facettes de haute énergie, qui possèdent une densité élevée de sites de surface réactifs et une structure de surface ouverte, peut conduire à des propriétés catalytiques exceptionnelles [22].

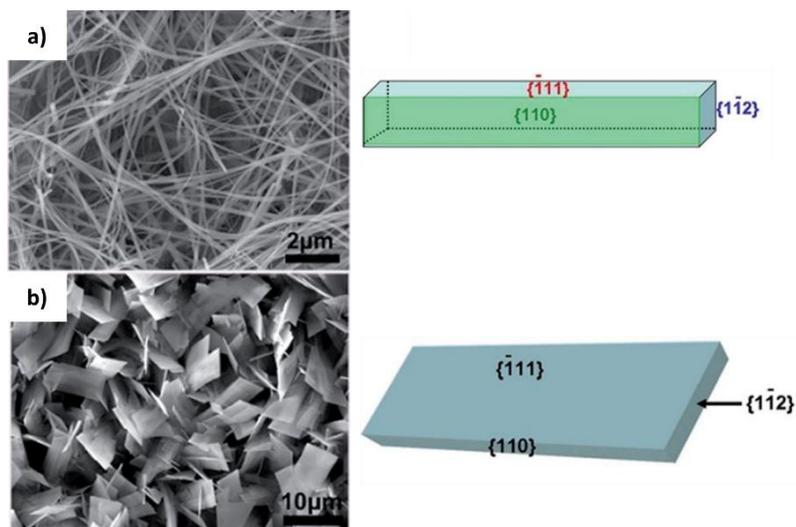


Figure 5-7 : Image MEB de nanocristaux de CoFe : a) nanofils et b) nanofeuillets [22].

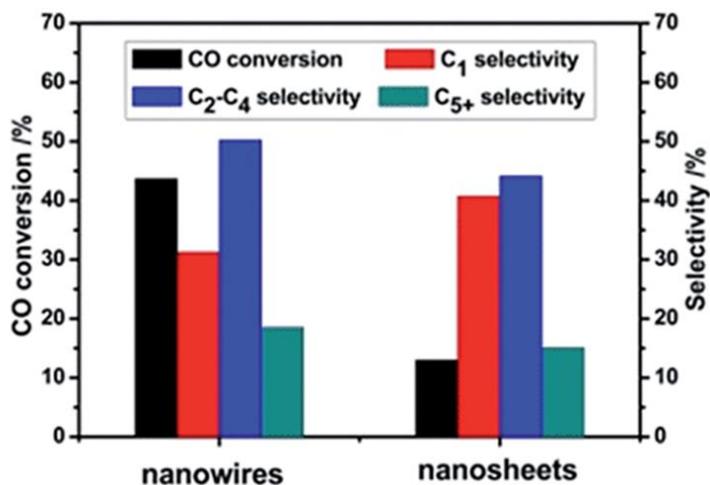
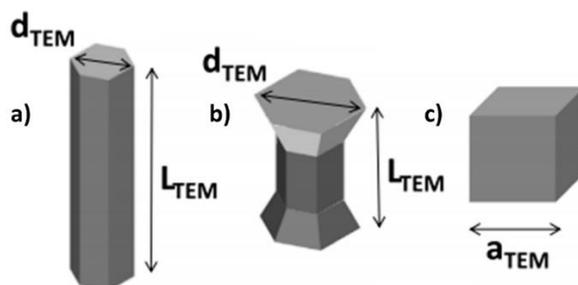


Figure 5-8 : Performances catalytiques de nanocristaux de CoFe [22].

Le Co-*hcp* en raison de sa forte anisotropie magnétocristalline est bien adapté pour des applications nécessitant des matériaux magnétiques « durs ». Pour les nanobâtonnets de Co-*hcp* avec un axe de croissance (0002) [7], l'anisotropie de forme s'ajoute à l'anisotropie magnétocristalline, avec comme

résultat une augmentation de l'anisotropie magnétique par rapport à de nanoparticules  $Co_{hcp}$  sphériques [24]. De ce fait, plusieurs groupes de recherche ont consacré des efforts pour synthétiser des nanoparticules de  $Co_{hcp}$  de forme allongée [8,25,26]. En ce qui concerne la catalyse, quelques travaux récents présentent les résultats obtenus pour différentes formes de particules colloïdales de Co. Liu et *al.* [27] ont utilisé en catalyse des nano-objets de cobalt d'un diamètre de 10 nm et d'une longueur allant jusqu'à 1000 nm. Ils ont obtenu des nanofils de cobalt allongé suivant l'orientation [002] et exposant une majorité de facettes exposée (10-10). Ces nano-objets de  $Co_{hcp}$  de forme anisotrope ont des activités et des sélectivités beaucoup plus élevées pour l'hydrogénation du citral en alcool citrique et l'hydrogénolyse du glycérol en propanediol par rapport aux nanoparticules de métaux classiques. L'activité intrinsèque de nano-objets métalliques de morphologies différentes à savoir : des nanobâtonnets  $Co_{hcp}$ , des diabolos, et des nanocubes (**Figure 5-9**) a été évaluée dans la réaction de déshydrogénation des alcools [28].

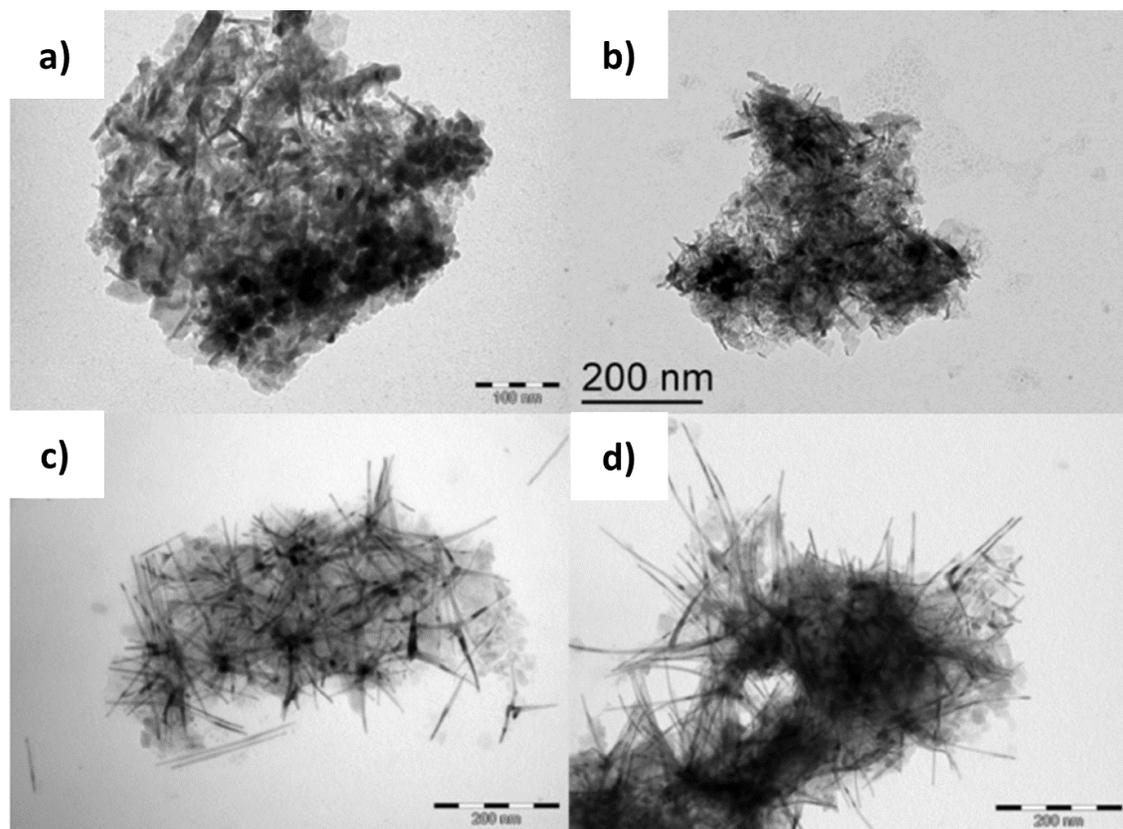


**Figure 5-9** : Nano-objets de morphologies différentes : a) nanobâtonnets  $Co_{hcp}$  ; b) diabolos ; nanocubes.

Des analyses DRX ont montré que les nanobâtonnets cristallisent uniquement dans la phase  $Co_{hcp}$ , les diabolos dans un mélange de phases  $Co_{hcp}$  et  $Co_{fcc}$ , tandis que les nanocubes cristallisent dans un mélange de phase complexe  $Co_{hcp}$ ,  $Co_{fcc}$  et  $\epsilon-Co$ . Les nanobâtonnets  $Co_{hcp}$  ont montré une conversion (85%), sélectivité (95%) et recyclabilité plus élevée que pour les diabolos et nanocubes. L'excellente stabilité des nanobâtonnets  $Co_{hcp}$  est due à la forte liaison de ligands carboxylates sur les facettes (11-20), qui contribuent à préserver leur structure cristalline. Pour la même réaction et dans une autre étude, le même groupe de recherche a obtenu des meilleurs résultats catalytiques pour les nanobâtonnets exposants principalement des facettes (11-20) par rapport à des nanosphères [29].

La stratégie de synthèse par voie organométallique est une voie efficace pour contrôler la forme et la structure cristallographique *hcp* des nano-objets de cobalt [9,30]. Notre groupe au LPCNO a montré que la taille et la forme des nano-objets sont contrôlées en changeant la concentration du précurseur [31], la quantité [30] et le type de ligand [25], et la température de la réaction [32].

La stratégie de synthèse par imprégnation par la voie humide suivi d'un traitement thermique ne permet pas un contrôle simultané de la structure cristallographique *hcp* et de la forme du cobalt. Récemment, la stratégie de synthèse par la voie organométallique a été utilisée pour la première fois par Harmel et al. [9] pour la synthèse de nanofils de cobalt de structure *hcp* et de forme anisotrope, supportés sur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> pour la FTS. Il a été montré que la décomposition du précurseur de cobalt [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)] en présence : a) des ligands acide laurique (LA) et hexadécylamine (HDA) et b) d'un catalyseur Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sous pression de H<sub>2</sub> (3 bar) permet d'obtenir des nanofils de cobalt supportés de structure cristallographique *hcp* et de forme contrôlée (**Figure 5-10**). Il a été aussi montré que la variation du rapport entre le précurseur de cobalt et les espèces stabilisantes HDA et LA permet de modifier la forme des objets obtenus sur le support. Un rapport Co/HDA/LA = 1/2/3 a permis d'obtenir des nanofils longs et fins sans nucléation homogène du cobalt en solution par rapport aux nanofils obtenus avec le rapport 1/2/2,5. En FTS, ces catalyseurs modèles ont montré une meilleure stabilité comparée au catalyseur conventionnel de référence 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> contenant uniquement des nanoparticules isotropes de cobalt *fcc* et *hcp* [9]. De plus, la croissance des nanofils Co-*hcp* supportés sur des catalyseurs à base d'oxyde a permis d'obtenir une meilleure stabilité en FTS et le rapport Co/HDA/LA = 1/2/3 a été signalé comme le rapport optimal permettant l'obtention des nanofils avec une surface élevée, laquelle est primordiale pour la catalyse. Le défi de notre étude est d'adapter cette méthodologie de synthèse par voie organométallique pour réaliser la croissance de tels objets sur des catalyseurs supportés sur carbone afin d'accroître l'activité, la S<sub>C5+</sub>, voire la stabilité des catalyseurs en FTS. Nous allons par la suite présenter la méthode de synthèse par voie organométallique ainsi que les différents paramètres qui influencent la taille et la forme des nanofils.



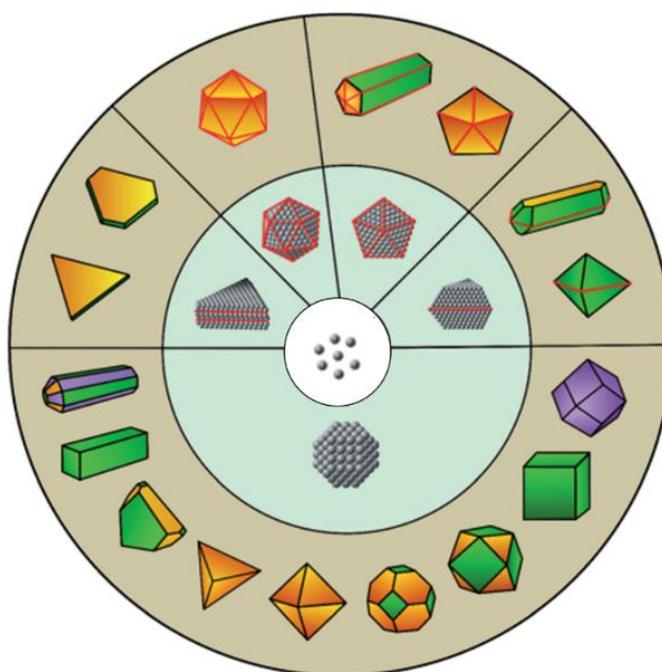
**Figure 5-10** : Nano-objets Co-hcp obtenus par décomposition de  $[Co\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)]$  sur un catalyseur à 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> à différents rapports Co/HDA/LA : a) Co/HDA/LA = 1/1.7/1.2; b) Co/HDA/LA = 1/2/2 ; c) Co/HDA/LA = 1/2/2.5 ; and d) Co/HDA/LA = 1/2/3 [9].

## 5.3 Synthèse de nano-objets par voie colloïdale

### 5.3.1 Généralités

La synthèse de nano-objets par voie colloïdale s'est développée de manière intensive en raison des nombreuses applications technologiques et de l'intérêt pour la recherche fondamentale [33].

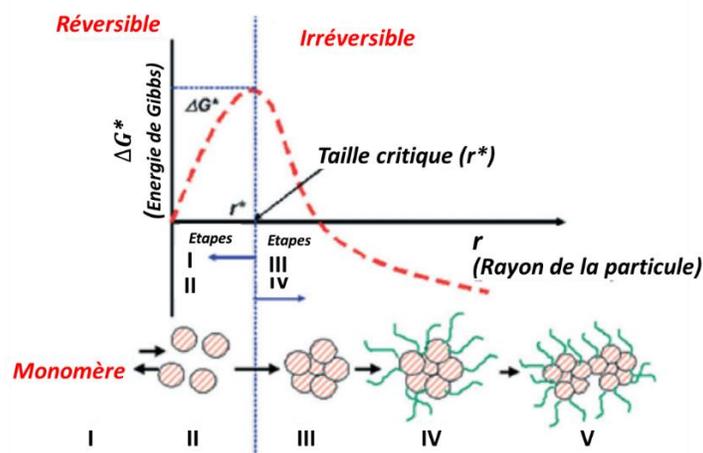
Cette voie de synthèse permet de contrôler de façon efficace la taille, la forme, la cristallinité et la structure cristallographique des particules métalliques [33,34], comme illustré sur la **Figure 5-11** . Grâce à la possibilité de contrôler finement leurs caractéristiques structurales, ces nano-objets présentent des propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques intéressantes pour des applications dans le domaine de la médecine, de la microélectronique, de la biotechnologie et de la catalyse [33].



**Figure 5-11** : Illustration montrant l'évolution des atomes métalliques (au centre) à cinq types principaux de nanoparticules (anneau du milieu) puis aux nanocristaux de formes diversifiées exposant différentes facettes (anneau extérieur) [35,36].

Lors de la synthèse, les nanoparticules sont fréquemment soumises à l'action de différentes forces qui ont tendance à les agréger ou à les disperser [37]. Parmi ces forces, on peut citer les interactions attractives/répulsives entre nanoparticules, la gravité et l'agitation thermique, qui déterminent la stabilité des nanoparticules [33,37]. Pour éviter l'agrégation et *in fine* la coalescence des nanoparticules vers l'état massif, thermodynamiquement plus stable, des agents stabilisants (ou ligands) doivent être introduites dans

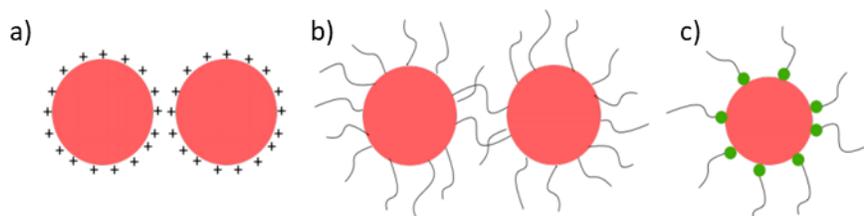
la solution [37]. La **Figure 5-12** ci-dessous illustre les événements qui ont lieu lors du processus de formation des nanoparticules par la méthode colloïdale, suivant la théorie de LaMer [38].



**Figure 5-12 :** Diagramme schématisé du processus de nucléation et de croissance des nanoparticules en cinq étapes et la variation de l'énergie libre de Gibbs ( $G$ ) du système pendant le processus. Si ( $r^* < r$ ), un processus réversible se produit ; pour ( $r > r^*$ ) le processus devient irréversible [38].

Selon la théorie de LaMer, la formation des nanoparticules, est faite en deux étapes : la nucléation et la croissance. Pour avoir une taille de nanoparticules homogène, il est important de séparer la nucléation et la croissance dans le temps ou dans l'espace [33,39]. La nucléation correspond au passage de la phase liquide à la phase solide. Pendant cette étape, les premières entités solides, les nucléi, sont formées. La croissance correspond à l'addition d'atomes supplémentaires sur les nucléi pour les faire croître. Le premier événement (stade I) consiste à la formation des atomes métalliques (monomères actifs) issus de la réduction/décomposition du précurseur métallique (sels métalliques, organométalliques ou complexes de coordination) [36,40]. Ces atomes vont interagir (stade II) pour former des nucléi (processus réversible). Lorsque les nucléi atteignent une taille critique (stade III), le processus devient irréversible et ils servent comme germes pour la croissance. La croissance peut se produire par addition de monomères actifs sur les germes ou encore par coalescence entre germes, selon un arrangement géométrique afin de minimiser l'énergie de surface. Durant cette étape, la taille et la forme de la nanoparticule finale peuvent être contrôlées

en utilisant un stabilisant (stade IV) [41]. Par exemple, l'adsorption ou la désorption préférentielle du stabilisant à la surface des germes pendant la croissance peut favoriser l'addition d'atomes sur certaines facettes du germe pour donner lieu à des nanocristaux de forme anisotrope [41]. L'étape V consiste en l'interaction entre nanocristaux formés au stade IV pour former des nano-objets de taille plus grande. Durant cette étape, les nanocristaux ont tendance à former des agglomérats (assemblages désordonnés) conduisant ainsi à des nano-objets de forme et de structure mal définies. La stabilisation par ajout de ligands durant la synthèse permet de s'affranchir de cela. A cet effet, les stratégies de stabilisation électrostatique, stérique et électrostérique (**Figure 5-13**) sont utilisées pour éviter la déstabilisation des nanoparticules lors de la synthèse.



**Figure 5-13** : Représentation schématique de : a) la stabilisation électrostatique, b) la stabilisation stérique et c) la stabilisation électrostérique [40].

Pour des nanoparticules stabilisées par voie électrostatique, les ligands apportent des charges électriques qui génèrent une barrière électrostatique autour des nanoparticules [40]. Ainsi, l'agrégation des nanoparticules est empêchée si la répulsion électrostatique est suffisamment élevée [33]. Contrairement à la stabilisation électrostatique, la stabilisation stérique est réalisée par adsorption des ligands (polymères ou tensioactifs) à la surface des nanoparticules pour fournir une couche protectrice [33].

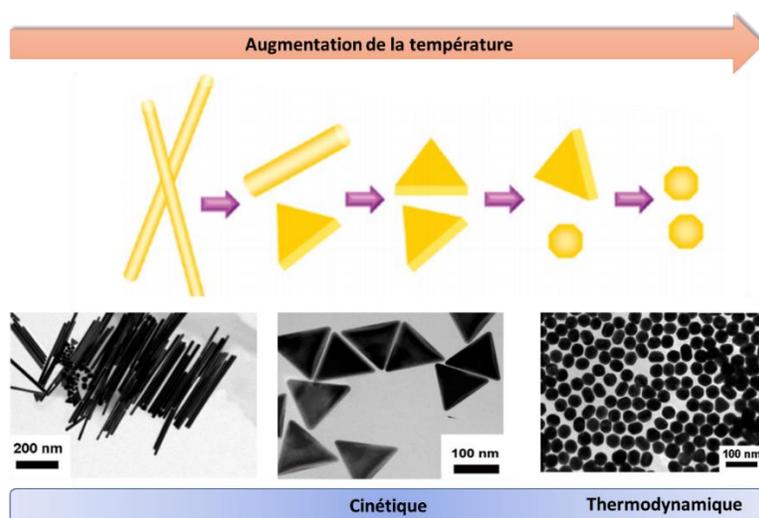
La stratégie de stabilisation électrostérique combine les avantages de la stabilisation électrostatique et stérique. Des ligands amphiphiles comme les acides carboxyliques et les amines sont souvent utilisés [37]. Ce dernier mode de stabilisation a été adopté dans cette étude. Sur la base de cette analyse, il est clair que le contrôle de la taille, de la forme et de la structure cristallographique des nano-objets durant la synthèse par la voie colloïdale est une tâche ardue. Toutefois, certains paramètres tels que la température, la nature

du ligand et la concentration du précurseur peuvent être modulés afin de synthétiser les nano-objets de forme et de structure contrôlées [30,42,43].

## 5.3.2 Contrôle de la taille et de la forme des nano-objets

### 5.3.2.1 Influence de la température

La température est l'un des paramètres qui permet de contrôler la taille et la forme des nano-objets au cours de la synthèse par la voie colloïdale. En effet, la régulation de la température permet de favoriser les produits cinétiques (basse température) ou thermodynamiques (haute température) [42]. Une diminution de la température favorise la croissance par rapport à la nucléation ; par conséquent on aura moins de nucléi disponible pour la croissance, donc des tailles plus grandes pour les nanoparticules sont attendues [37]. En revanche, l'augmentation de la température au cours de la synthèse accélère la nucléation au détriment de la croissance. Ainsi, les particules formées seront plus nombreuses mais de tailles plus petites. L'effet de la température sur la taille et la forme de nano-objets d'or synthétisés par voie colloïdale a été mis en évidence par Chen et al. [44]. La **Figure 5-14** ci-dessous montre l'évolution de la forme des nanostructures d'or à différentes températures.



**Figure 5-14** : Illustration schématique de l'évolution de la forme de nano-objets avec l'augmentation de la température de réaction [44,45].

On observe qu'une augmentation de la température de réaction conduit à la formation de nano-objets sphériques, de plus petites tailles, qui sont les produits d'une réaction sous contrôle thermodynamique. A l'inverse, des températures plus basses favorisent la formation des nano-objets de forme triangulaire (produit cinétique). Ceci s'explique par le fait qu'à basse température la diffusion superficielle des atomes est limitée, ainsi le modèle de croissance anisotrope est conservé [43].

### 5.3.2.2 Influence du ligand

Le choix des ligands est d'une importance capitale pour la synthèse et la stabilisation des nanoparticules. La nature des ligands ainsi que leur proportion conditionnent la taille, la forme, et peut conférer de nouvelles propriétés à la particule finale [46]. Les ligands peuvent se lier sélectivement à différents types de facettes d'une nanoparticule pour modifier leurs énergies de surface ce qui conditionne la proportion de chaque type de facette sur la nanoparticule finale, donc sa forme [42]. Ainsi, les facettes de la nanoparticule exposées seront celles qui garantissent une énergie libre de surface basse pour la nanoparticule. La **Figure 5-15** compare les voies d'évolution de la forme des nanoparticules en présence de deux types de ligands. On observe que l'utilisation de deux différents ligands permet la formation de nanoparticules de formes différentes.

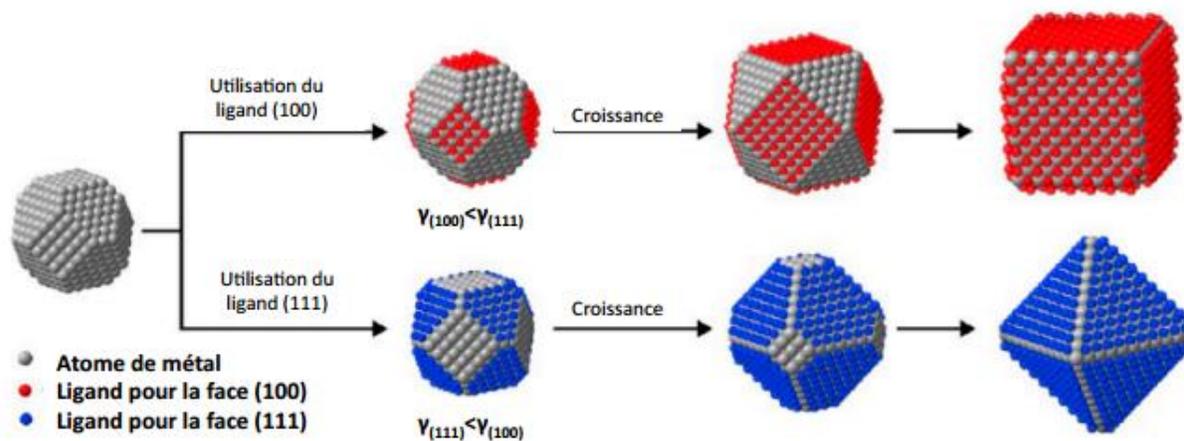
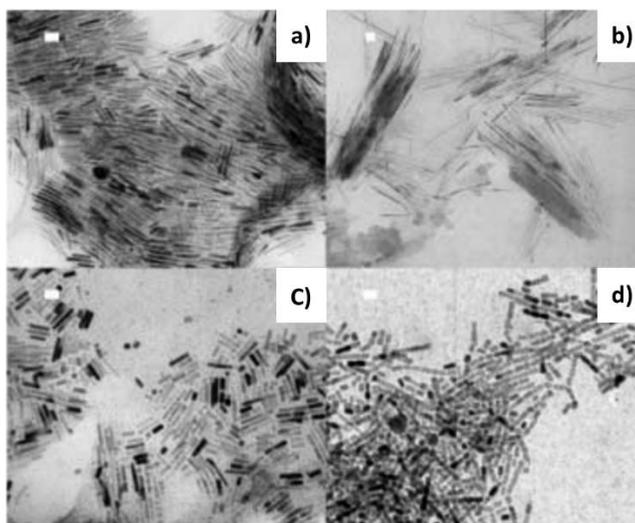


Figure 5-15 : Influence du ligand sur la croissance sélective des nanoparticules [42,47].

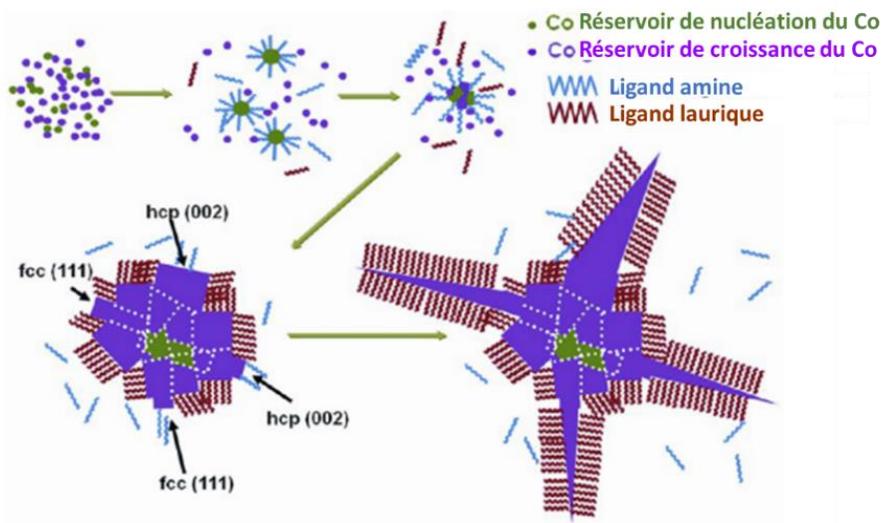
Il faut noter que des toutes petites modifications de la nature des ligands peuvent avoir un impact sur les caractéristiques des nanoparticules. Par exemple, Dumestre et *al.* [25] ont étudié l'influence d'une petite modification de la nature des ligands (la longueur de chaîne alkyle de l'amine) sur la forme des nanobâtonnets de cobalt, obtenus par voie organométallique. La synthèse a été effectuée par décomposition du précurseur de cobalt  $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{12})]$  dans l'anisole sous 3 bar de  $\text{H}_2$  à 150 °C en présence de l'acide oléique et des ligands amines tels que : dodécylamine, l'octadécylamine, l'hexadécylamine, et l'octylamine. Il a été observé que, l'utilisation de l'octadécylamine (**Figure 5-16c**) donne des nanobâtonnets de taille homogène comparé à ceux obtenus avec la dodécylamine (**Figure 5-16a**). L'hexadécylamine produit des nanobâtonnets de Co-hcp plus longs et plus fins (**Figure 5-16b**), tandis que l'octylamine donne des nanobâtonnets de Co-hcp plus petits et plus larges (**Figure 5-16d**). Il a également été remarqué dans cette étude que la longueur des nanobâtonnets de Co-hcp augmente avec la longueur de chaîne alkyle de l'amine et commence à décroître pour un nombre de carbone au-delà de  $\text{C}_{16}$ . La tendance inverse a été observée pour le diamètre des nanobâtonnets de Co-hcp qui diminue avec la longueur de chaîne alkyle de l'amine et augmente au-delà de  $\text{C}_{16}$  [25]. La nature de l'amine permet de contrôler la longueur des nano-objets de cobalt. Cet effet n'est pas simple à expliquer par une stabilisation préférentielle des différentes facettes par les différents ligands.



**Figure 5-16** : Variation de la forme de nanobâtonnets de cobalt en fonction de la longueur de chaîne alkyle de l'amine. Images MET de nanobâtonnets de Co-hcp obtenus avec de l'acide oléique et a) de la dodécylamine, b) de l'hexadécylamine, c) de l'octadécylamine, et d) de l'octylamine [25].

En effet, le rôle des ligands va au-delà de la simple stabilisation des différentes facettes des nanocristaux. En réagissant avec les précurseurs, les ligands peuvent former des espèces de stabilités différentes qui vont participer à des degrés différents aux étapes de nucléation (espèces les moins stables) et de croissance (espèces les plus stables). Ainsi, les ligands peuvent jouer le rôle de modulateur de la cinétique de la réaction qui produit les monomères actifs par décomposition ou réduction du précurseur. Pour les nano-objets de cobalt, il a été montré par notre équipe que le complexe  $[\text{Co}(\text{LA})_2]$  reste stable en présence de  $\text{H}_2$  au moins pendant 14 h, tandis que la réduction complète du Co (II) se produit en présence du ligand aminé [48]. La décomposition du complexe  $[\text{Co}(\text{LA})_2]$  est assistée par l'amine qui favorise la formation de complexes aminés, facilement réductibles. La réduction de ces complexes produit des monomères actifs qui déclenchent la nucléation. La fixation réversible des amines libérées pendant la réduction sur la surface des nucléi permet leur coalescence en particules polycristallines affichant des domaines majoritairement *fcc* qui correspondent aux cœurs des multipodes [32] (**Figure 5-17**).

Ces noyaux correspondent aux germes sur lesquels l'étape de croissance est faite par la consommation du « réservoir » de croissance. Ce dernier correspond à des complexes riches en LA plus stables qui nécessitent la présence des germes pour se décomposer. Leur décomposition libère de l'acide laurique qui se coordonne de préférence sur des facettes autres que les facettes *Co-fcc* (111) et/ou *Co-hcp* (0001) des germes, en laissant ces dernières libres pour l'addition d'atomes de Co venant du réservoir de croissance. Ainsi, la croissance se poursuit le long de l'axe *c* de la structure *hcp* (direction [0001]) de la nanoparticule en croissance (**Figure 5-17**). Il faut noter que le diamètre des branches anisotropes des multipodes n'est pas homogène tout le long. Il est plus important à la base en contact avec le germe, et moins important aux extrémités. En plus, toutes les branches n'ont pas exactement les mêmes dimensions. De ce fait une identification des facettes exposées n'a pas été possible. Néanmoins, les facettes exposées des branches n'étant pas parallèles à l'axe de croissance elles ne correspondent pas à des facettes de bas indice. Elles sont donc des facettes de haute énergie, moins stables, donc probablement plus actives en catalyse. Il serait donc intéressant de reproduire ce type d'objets sur des supports pour les tester en catalyse.



**Figure 5-17 :** Mécanisme de nucléation/croissance proposé pour la croissance anisotrope à partir d'un germe polycristallin de Co [32].

### 5.3.2.3 La stratégie « *seeded growth* »

Comme mentionné auparavant, la séparation des étapes de nucléation et de croissance dans le temps mais aussi dans l'espace, est importante pour avoir des nanoparticules de taille homogène. La stratégie la plus efficace pour séparer ces deux étapes est appelée « *seeded growth* » [49] et dans ce cas la synthèse se fait en deux étapes. La première étape consiste en la synthèse de nanoparticules de taille homogène par une méthode adaptée. Ces nanoparticules sont par la suite isolées et utilisées comme germes (« *seeds* ») pour la deuxième étape de croissance qui a lieu de manière indépendante. Pendant cette deuxième étape, les conditions de la réaction sont plus douces (température de réaction et/ou concentration des réactifs réduites), de façon à empêcher la nucléation des nouveaux nucléi dans la phase liquide tout en permettant la croissance sur les germes déjà préparés durant la première étape. Ceci est possible puisque, l'énergie d'activation pour l'addition des monomères actifs sur une particule déjà formée est significativement plus basse que pour la nucléation homogène des nouveaux nucléi en solution. On peut dire que cette deuxième étape commence directement par la croissance, qui est une nucléation hétérogène, puisque la nucléation homogène est déjà complétée lors de la première étape de la réaction.

En pratique, une fois les germes préparés durant la première réaction, ils sont ajoutés dans un milieu de croissance qui contient un précurseur moléculaire, pour faciliter l'addition des atomes supplémentaires sur les germes pendant la deuxième étape de la réaction. Il est aussi important de noter que les germes peuvent être faits d'un matériau différent du matériau de la croissance. La morphologie des nanoparticules finales dépend de la structure cristallographique du matériau mais aussi des conditions de synthèse qui contrôlent la croissance. Dans le cas de la synthèse « *seeded growth* », la forme et la structure cristalline des germes conditionnent la forme des nanoparticules finales. La croissance à partir des germes préformés peut être épitaxiale ou pas, suivant l'accord paramétrique entre les structures cristallines.

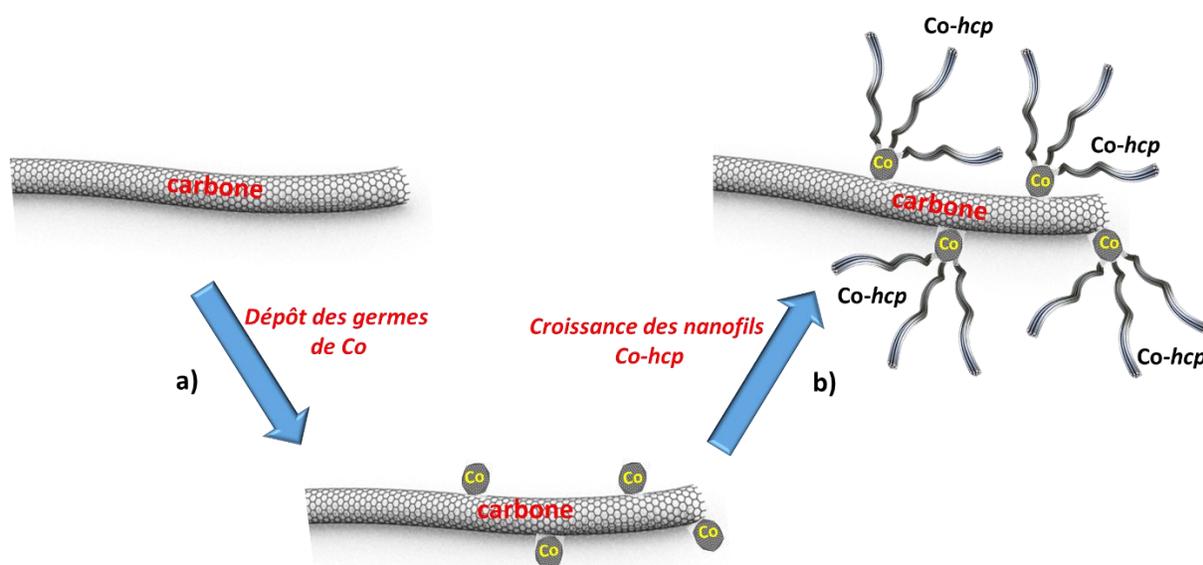
Pour faire croître des nano-objets de *Co-hcp* de forme anisotrope sur un support, nous nous sommes basés sur cette stratégie de « *seeded growth* ». Dans notre cas, le rôle des germes est assuré par des nanoparticules de Co déjà déposées sur un support carboné. La croissance des objets anisotropes est faite en introduisant le support sur lequel il y a les germes, dans une solution qui contient le précurseur  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$ , et les ligands HDA et LA. Il faut rappeler que quand il n'y a pas le support contenant de germes, le rapport Co/HDA/LA détermine la forme des nano-objets de Co préparés en solution [32,48]. Pour la croissance directe des nano-objets anisotropes sur les germes du support, les mêmes rapports sont applicables. Néanmoins, comme mentionné auparavant, les conditions de la réaction de la surcroissance de Co sur les germes doivent être plus douces par rapport aux conditions de la formation des nano-objets libres en solution, pour éviter une nucléation de nano-objets libres en solution pendant cette étape. Une concentration de 50 mM en Co de la solution donne lieu à des nano-objets libres [10]. Une façon d'adoucir est par réduction de la concentration de la solution en Co. Dans le cadre de la thèse de J. Harmel [10], des nanofils de *Co-hcp* ont été produits à partir de germes de Co présents sur  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Il a été montré plus précisément que le rapport  $\text{Co}/\text{HDA}/\text{LA} = 1/2/3$  avec une concentration de 15 mM en Co permet d'obtenir des nanofils longs et fins sur les germes du support et d'éviter la nucléation de nano-objets libres en solution.

## 5.4 Conclusion

Cette partie nous a permis de présenter l'influence des phases cristallographiques du cobalt (*Co-hcp* ou *Co-fcc*) sur les performances des catalyseurs à base de Co en FTS. La phase *Co-hcp* du fait de ses facettes exposées facilite la dissociation du CO et améliore l'activité catalytique et la  $S_{C_5+}$  comparée à la structure *Co-fcc*, où la dissociation du CO est assistée en présence de l'hydrogène. Outre l'influence de la phase cristallographique, les études rapportées dans la littérature ont montré que les nano-objets de forme anisotrope exposent des facettes spécifiques qui possèdent une densité élevée de sites de surface réactifs [22]. Notons ici que cette densité de sites dépend de la forme des nano-objets. La synthèse des nano-objets par voie colloïdale développée au LPCNO a montré qu'il est possible de contrôler à la fois la taille et la forme des nano-objets anisotropes supportés en ajustant, la température, le rapport cobalt/HDA/LA ou encore la concentration du précurseur de cobalt. Cette stratégie a été adaptée dans le cadre de cette étude pour la synthèse des nano-objets *Co-hcp* de forme anisotrope supportés sur carbone pour la FTS.

## 5.5 Synthèse, caractérisation et applications de nano-objets de cobalt supportés pour la catalyse Fischer-Tropsch

Dans un premier temps, les nano-objets de Co libres en solution ont été synthétisés selon un protocole établi au LPCNO, afin de se faire une idée sur la taille et la forme des nano-objets. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé la croissance *in-situ* des nano-objets *Co-hcp* sur des germes supportés sur carbone en faisant varier la teneur en cobalt ainsi que la concentration en précurseur de cobalt. Ceci nous a permis de faire croître des nano-objets anisotropes (branches) de dimensions variées sur des germes. Le protocole de croissance est décrit sur le *Schéma 1*. Les nano-objets synthétisés ont été caractérisés par MET, MEB, DRX et VSM après élimination d'une partie des ligands par lavages successifs au toluène, au THF et au pentane. Le pentane est utilisé pour faciliter l'évaporation du toluène et du THF résiduel.



**Schéma 1** : protocole de croissance des nanofils sur les germes de Co : a) dépôt des germes par IWI ; b) croissance des nanofils Co-hcp par voie organométallique.

### 5.5.1 Croissance de nano-objets de Co libres en solution

Cette étude a débuté par la synthèse des nano-objets Co libres en solution (non supportés) [32]. Cette stratégie rapportée par Liakakos et *al.*[32] a ensuite été reprise par Harmel [10] dans le cadre de sa thèse pour la synthèse des nanofils de Co-hcp supportés. Des multipodes de Co sont obtenus dans notre étude par décomposition du précurseur de cobalt  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$  en présence de ligands HDA et LA dans un rapport Co/HDA/LA = 1/2/2 sous  $\text{H}_2$  à 130 °C pendant 48 h. Une concentration en Co de 15 mM a été utilisée pour la synthèse des multipodes de Co. Les conditions de synthèse sont résumées sur le **Schéma 2** et la **Figure 5-18** illustre les multipodes formés. Après 48 h de réaction, la solution vire du violet au noir, ensuite le précipité noir est lavé cinq fois avec du toluène puis avec une solution de HDA/THF aux ultrasons. Ce type d'objets avaient été étudiés auparavant [32] par HRTEM qui avait montré qu'ils sont composés de branches de structure hcp et d'un cœur de structure majoritairement fcc [32]. Il est important de noter que l'axe long des branches hcp coïncide avec l'axe *c* de la structure hcp. Cet axe est perpendiculaire aux plans (0002).

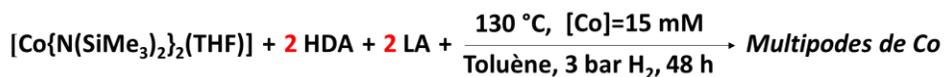


Schéma 2 : Synthèse des multipodes de Co libres en solution.

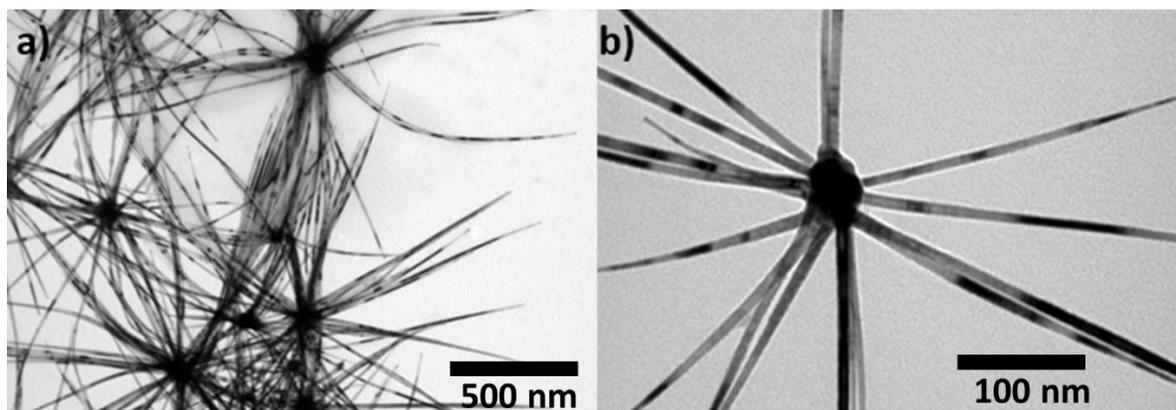
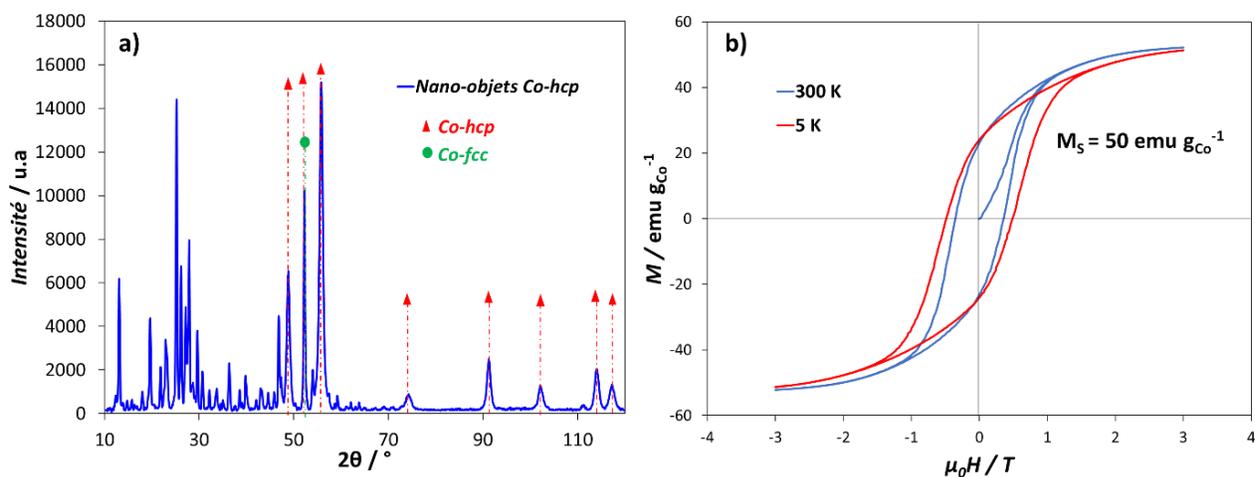


Figure 5-18 : Images MET des multipodes de Co isolés après lavage.

La structure cristallographique des multipodes de Co a été étudiée par diffraction des rayons X. Le diffractogramme de l'échantillon (Figure 5-19a) montre les pics du cobalt correspondants à la structure *hcp* et *fcc*. Le diffractogramme présente également un ensemble de pics non identifiables qui pourraient être attribués aux ligands résiduels. En effet, les ligands qui assurent le contrôle de la croissance et de la stabilité de la morphologie des nano-objets [32,50] ne sont pas complètement éliminés par lavage, et même certains traitements post-synthèse (traitement sous H<sub>2</sub>, plasma H<sub>2</sub>) ne permettent l'élimination totale de ces ligands [10]. Les mesures magnétiques par VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) des nano-objets ont été réalisées à 300 K et à 5 K (Figure 5-19b). Les mesures à 5 K avec un champ magnétique de 5 T n'ont pas montré d'échange « bias » confirmant ainsi l'absence d'oxydation. L'aimantation à saturation mesurée à 300 K est de 50 emu g<sup>-1</sup>Co. Cette valeur est largement inférieure à celle du cobalt massif qui est 160 emu g<sup>-1</sup>Co. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de ligands (50 % en masse déterminée par VSM). Ces résultats sont en accord avec la DRX.



**Figure 5-19 :** Caractérisation des multipodes de Co: a) diffractogramme ( $K\alpha$  Co) et b) Cycle d'hystérésis : aimantation des multipodes en fonction du champ magnétique obtenus i) à 300K (ligne bleu); et ii) à 5K (ligne rouge).

Ces nano-objets de cobalt du fait de leur forme et leur structure majoritairement *hcp* présente des propriétés intéressantes en FTS, mais la présence des ligands adsorbés sur la surface métallique pourrait inhiber l'activité catalytique.

### 5.5.2 Croissance par *seeded growth* des nano-objets de cobalt *hcp* sur des germes de cobalt pré-imprégnés sur des supports carbonés

La croissance des nanofils *Co-hcp* sur des substrats métalliques a été initié par Liakakos et *al.*[30]. Dans leur étude, ils ont montré que la croissance de nanofils de cobalt de structure *hcp* était possible sur des surfaces métalliques cristallographiquement orientées de différents métaux. Dans ce cas, le rôle des germes est joué par le support métallique cristallographiquement orienté sur lequel une croissance épitaxiale directe détermine l'orientation de la croissance suivant l'axe *c* de la structure *hcp*, alors que la composition de la solution détermine la forme des nano-objets. Quand la surface des substrats correspond à des plans du type (111), pour les métaux adoptant une structure *fcc* (Pt, Au, Cu, *Co-fcc*), et (0001) pour les métaux de structure *hcp* (*Co-hcp*, Ru) et *Co-fcc* (111) la croissance des nanofils est perpendiculaire à la surface des substrats.

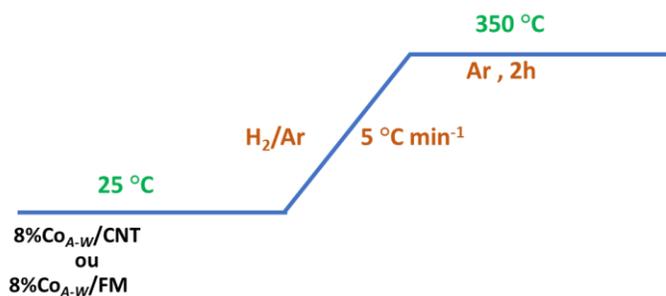
Toutes ces facettes ont la même symétrie et favorisent la surcroissance épitaxiale du Co suivant la direction (0001). En ce qui concerne la morphologie, c'est la composition de la solution de croissance qui la détermine. Ce principe est aussi valable aussi pour les facettes des nanoparticules (*fcc* ou *hcp*) quand elles sont utilisées comme germes. Puisqu'un plan Co-*fcc* (111) est identique à une plan Co-*hcp* (0001) en termes de symétrie et de distances interatomiques, un dépôt de Co sur des nanoparticules de Co (*fcc* ou *hcp*), à partir d'une solution qui induit la formation d'objets anisotropes, entraîne la croissance sur ces plans des nanofils Co-*hcp* [30]. Basée sur ce principe, J. Harmel [10] a réalisé la croissance de nanofils par « *seeded growth* » sur des germes pré-imprégnés de cobalt supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Avant la croissance des nanofils, le catalyseur contenant des nanoparticules de Co (15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) avait été calcinée sous air et réduit sous H<sub>2</sub>. J. Harmel a montré que la croissance de nanofils de Co-*hcp* était possible à partir de germes de Co(0) (mélange de Co *fcc* et *hcp*), mais aussi à partir de germes de CoO. En revanche les germes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'ont pas permis la surcroissance de nanofils de Co-*hcp*. Toutes les études précédentes donc montrent clairement que la synthèse des nano-objets par « *seeded growth* » dépend fortement de la structure cristallographique des germes de cobalt déposés sur la surface du support.

Dans notre cas, cette étude a été réalisée avec des germes de cobalt supportés sur carbone. Cependant, l'interaction métal-support (MSI) est plus prononcée sur les oxydes que sur les matériaux carbonés [51]. En plus, de la différence de MSI entre les supports oxydes et carbonés, la carboréduction [51] du cobalt qui est un phénomène propre au carbone se produisant lors de calcination des catalyseurs au cobalt supportés sur carbone sous atmosphère inerte (Ar ou N<sub>2</sub>), pourrait encore complexifier la prédiction des phases cristallographiques après l'étape de réduction. Pour cette étude, les germes de cobalt ont été imprégnés sur deux supports de carbone à savoir : les CNT et le FM. Pour cela, plusieurs conditions de réduction des catalyseurs Co/C sous H<sub>2</sub> ont été réalisées afin de déterminer les conditions de réduction optimales qui favorisent la formation majoritaire des phases Co métallique et le CoO. Ensuite, la teneur et la concentration en cobalt a été variée afin de modifier la forme des nano-objets Co-*hcp*.

### 5.5.2.1 Croissance des nano-objets *in-situ* sur un catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT ou 8%Co<sub>A-W</sub>/FM

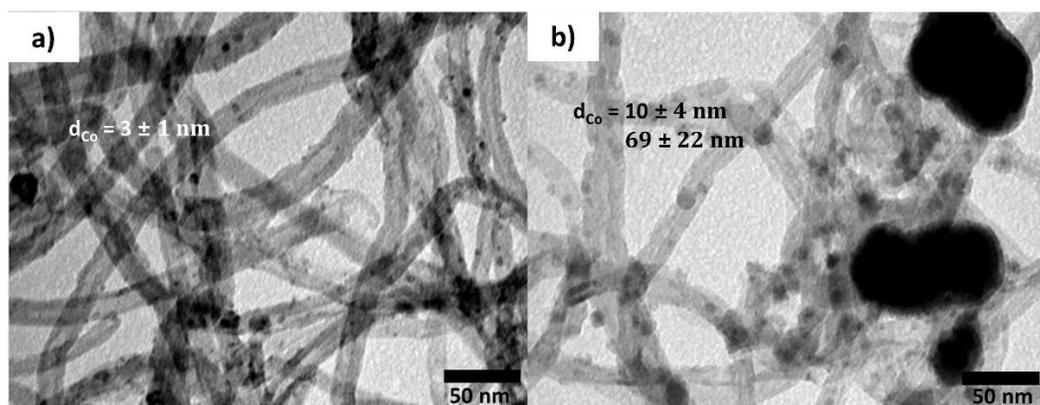
Dans un premier temps, les catalyseurs 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 8%Co<sub>A-W</sub>/FM (A = acétate de cobalt, W = eau, solvant d'imprégnation) qui contiennent les germes de cobalt ont été préparés par imprégnation à sec avec une teneur de 8 % en masse de cobalt à partir du précurseur Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> dissout dans l'eau. Ensuite, ces catalyseurs ont été calcinés à 300 °C sous argon pendant 2 h. Avant la surcroissance des nanofils, ces

catalyseurs ont été réduits à 350 °C dans un mélange de H<sub>2</sub>/Ar pendant 2 h comme illustré sur la (**Figure 5-20**).

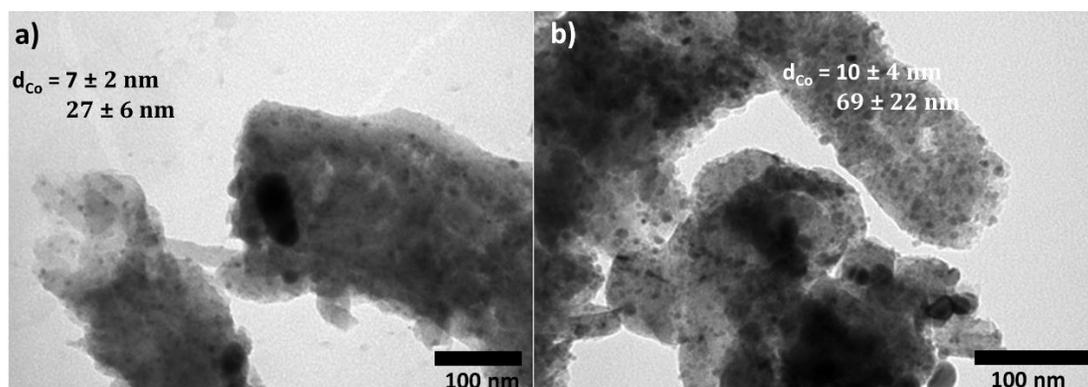


**Figure 5-20** : Protocole de réduction du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/FM.

L'analyse des images MET du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT (**Figure 5-21a**) après réduction a montré que ce catalyseur présente une taille de particules centrée autour de 3 nm. Pour le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/FM, une distribution de taille bimodale des particules aux pics de 7 et 27 nm a été obtenue (**Figure 5-22a**).



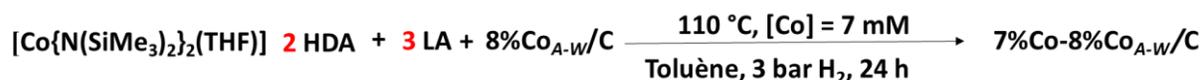
**Figure 5-21** : Images MET : a) du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT après réduction à 350 °C sous flux de H<sub>2</sub>/Ar pendant 2 h et b) du catalyseur 7%Co-8%Co<sub>A-W</sub>/CNT après croissance.



**Figure 5-22 :** Images MET : a) du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/FM après réduction à 350 °C sous flux de H<sub>2</sub>/Ar pendant 2 h et b) du catalyseur et 7%Co-8%Co<sub>A-W</sub>/FM après croissance.

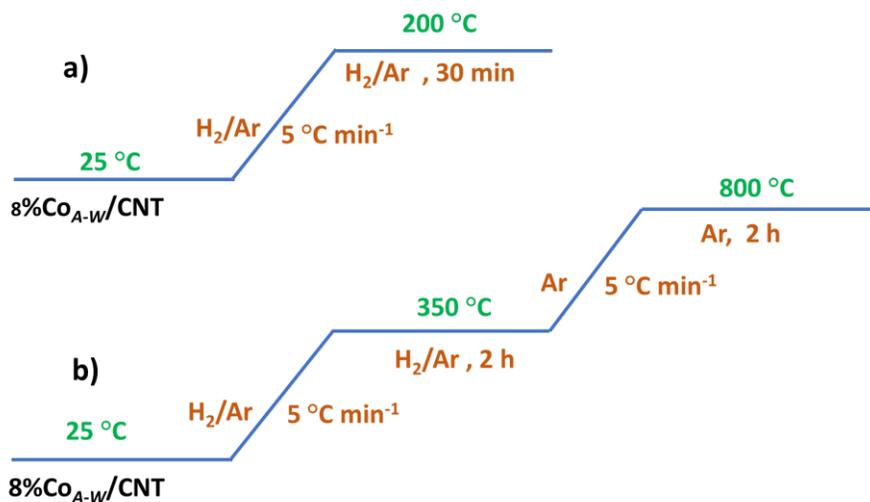
Pour déterminer la composition des phases présentes à la surface du catalyseur, les diagrammes DRX des catalyseurs 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 8%Co<sub>A-W</sub>/FM après réduction 350 °C ont été affinés par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel Maud. A 350 °C, le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT présente un degré de réduction autour de 88% et est principalement composé des phases suivantes : CoO (11 %), Co-*hcp* (60 %), Co-*fcc* (28 %). Pour le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/FM, le degré de réduction est de 75% et les phases à la surface du catalyseur sont composées de : CoO (25 %), Co-*hcp* (51 %), Co-*fcc* (23%) en masse. Dans les deux cas, on peut constater que la phase Co-*hcp* est dominante à 350 °C. Ces résultats ne sont pas surprenants car il a été rapporté dans la littérature que la transition de Co-*hcp* à Co-*fcc* s'opère au-delà de 430 °C [15].

Pour la surcroissance du Co sur les catalyseurs 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 8%Co<sub>A-W</sub>/FM, nous avons utilisé les conditions optimales de synthèse qui ont été définies par J. Harmel [10] dans sa thèse pour l'ajout de 7% (en masse) de Co sur le catalyseur 8%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> avec une concentration de Co de 7mM. Le protocole de synthèse est globalement décrit dans le Chapitre 2. La surcroissance de Co sur les germes de cobalt pré-imprégnés a été réalisée avec une concentration en Co de 7 mM et un rapport Co/HDA/LA = 1/2/3 à 110 °C sous 3 bar de H<sub>2</sub> pendant 24 h (**Schéma 3**).



**Schéma 3 :** Synthèse par ajout de 7% (en masse) de Co aux catalyseurs 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 8%Co<sub>A-W</sub>/FM.

Les images MET des catalyseurs 7%Co-8%Co<sub>A-W</sub>/CNT (**Figure 5-21b**) et 7%Co-8%Co<sub>A-W</sub>/FM (**Figure 5-22b**) ne montrent pas une croissance de nano-objets de Co de forme allongée mais plutôt une croissance isotrope qui entraîne une augmentation de la taille des particules dans les deux cas. Il est intéressant de noter qu'à 350 °C la phase prédominante des germes de cobalt est le Co-*hcp* pour les catalyseurs 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT et 8%Co<sub>A-W</sub>/FM. Il est surprenant que la présence majoritaire de la phase *hcp* sur les germes ne favorise pas la croissance de nanofils *hcp*. Néanmoins, en observant la **Figure 5-4** qui présente la distribution des facettes sur chaque type de nanoparticules *hcp* et *fcc* nous constatons qu'un nanocristal *hcp* expose seulement deux facettes (0001) de symétrie appropriée, à partir desquelles la croissance épitaxiale de nanofils peut débiter, alors qu'un nanocristal *fcc* possède huit facettes (111) appropriés pour la croissance épitaxiale des nanofils. Statistiquement donc, la croissance des branches en grand nombre est favorisée sur les germes *fcc*. Les analyses DRX en température sous hydrogène ont montré pour le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT que les phases CoO et Co-*fcc* sont respectivement majoritaires à 200 °C et 800 °C (chapitre 3, partie 3.2.2.2.3). Ainsi, le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT après calcination a été réduit à 200 °C pendant 30 min pour favoriser la formation de la phase CoO (**Figure 5-23a**). Pour la formation de la phase Co-*fcc*, la réduction a été effectuée à deux paliers de températures (**Figure 5-23b**).



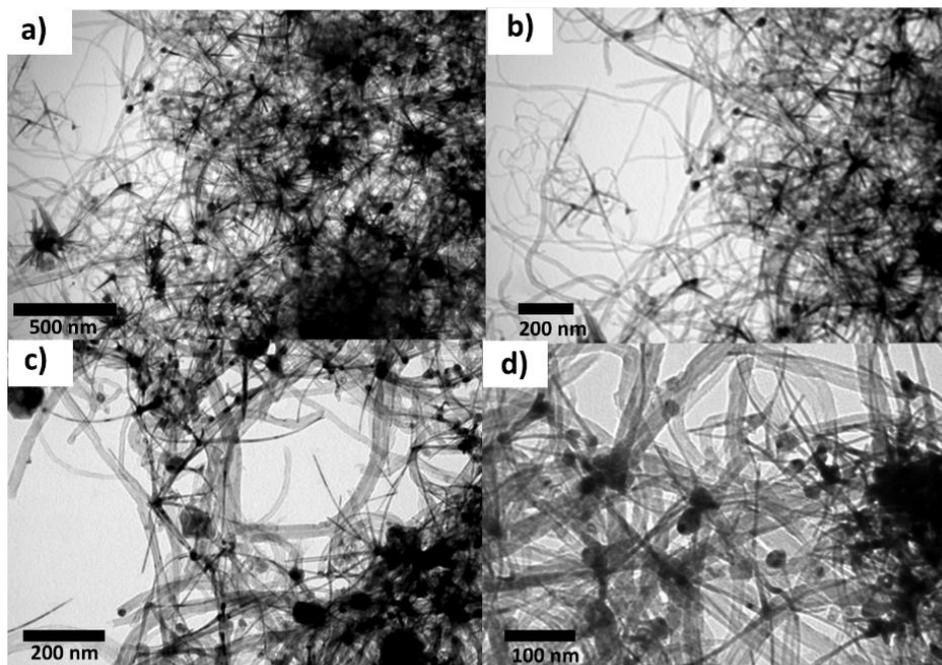
**Figure 5-23** : Protocole de réduction du catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT : a) 200 °C (H<sub>2</sub>/Ar) et b) 350 °C (H<sub>2</sub>/Ar) puis à 800 °C (Ar).

Le premier palier de température à 350 °C a permis l'obtention de 88% de degré de réduction du catalyseur. Toutefois, il est à noter qu'à 350 °C, le Co-*hcp* et Co-*fcc* coexistent et la Co-*hcp* est la phase majoritaire comme nous l'avons précédemment mentionné. Vu que la phase Co-*fcc* est seulement majoritaire à haute température, nous avons effectué un deuxième palier à 800 °C. Afin de réduire le frittage des particules à haute température, la réduction a été réalisée sous atmosphère inerte d'argon (carboréduction). Il a été démontré que les particules de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supportés sur N-CS (sphère de carbone dopé à l'azote) pouvaient être auto-réduites par carboréduction en Co<sup>0</sup> lors d'un traitement sous Ar et ainsi conduire à une taille plus petite des particules de Co ( $d_{Co} = 11$  nm) par rapport au catalyseur réduit sous H<sub>2</sub> ( $d_{Co} > 50$  nm) [51]. Suivant le même protocole que décrit sur le **Schéma 3**, la croissance de 7% de cobalt a été réalisée sur le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT réduit à 200 °C, et sur celui réduit à deux paliers de température (350 °C et 800 °C). Le protocole de la surcroissance de Co-*hcp* sur le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT est résumé sur le **Schéma 4**.



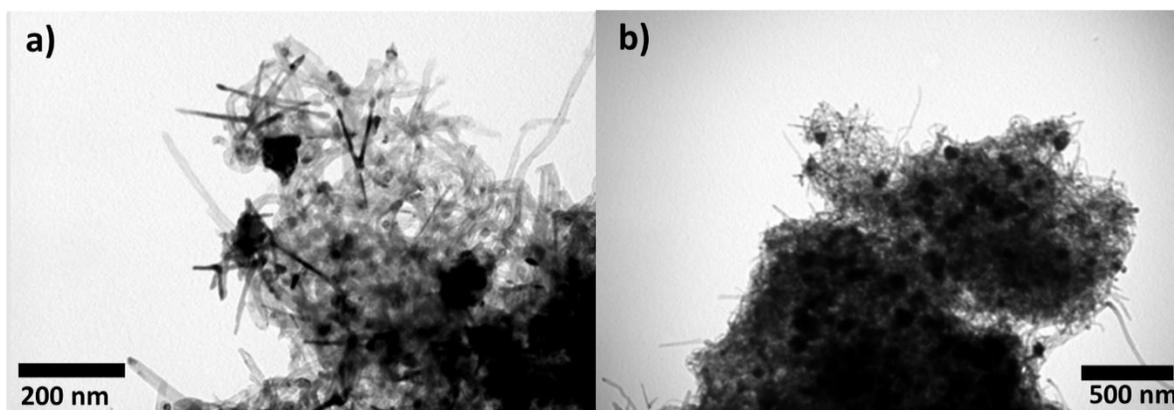
**Schéma 4 :** Surcroissance de 7% de Co sur le catalyseur 8%Co<sub>A-W</sub>/CNT réduit à 200 °C et 350 °C puis à 800 °C.

Les images MET (**Figure 5-24 a,b**) montrent bien la croissance de nanofils sur un cœur grossièrement sphérique sur le catalyseur réduit à 200 °C (contenant majoritairement la phase CoO) en accord avec ceux rapportés par Harmel dans sa thèse [10] et celui réduit à 350 °C puis à 800 °C (contenant majoritairement la phase Co-*fcc*) (**Figure 5-24 c,d**). On remarque également que la taille des particules de cœur est plus grande (26 nm) pour l'échantillon 7%Co-*hcp*-8%Co<sub>A-W</sub>/CNT obtenu à partir du catalyseur réduit à 350 °C puis à 800 °C comparé à celui réduit à 200 °C (19 nm). Cela pourrait être dû au frittage des particules lors de la carboréduction à 800 °C (l'image MET avant la surcroissance des nanofils est présentée sur la **Figure 5-20a**). Afin de modifier la forme des nanofils, nous avons augmenté la concentration en Co de 7 à 15 mM et la synthèse a été réalisée sur l'échantillon réduit à 350 °C puis à 800 °C. Comparés aux nanofils synthétisés avec une concentration de 7 mM (**Figure 5-24c,d**), ceux synthétisés avec la concentration en Co de 15 mM contiennent plus de particules isotropes que de branches anisotropes Co-*hcp* (**Figure 5-25**). En fait l'augmentation de la concentration en cobalt permet de favoriser la nucléation au détriment de la croissance [10].



**Figure 5-24 :** Images MET de la croissance des nanofils *Co-hcp* in-situ sur le catalyseur 8%Co<sub>A-w</sub>/CNT : a) et b) 200 °C ; c) et d) 350 °C puis à 800 °C. Co/HDA/LA = 1/2/3, [Co] = 7 mM.

Vu que les interactions métal-support varient très peu d'un support à l'autre, et que la composition des phases des germes qui conditionne la croissance des nanofils sont très proches, il est tout à fait logique de s'attendre à une croissance des nanofils sur de catalyseurs supportés sur un autre type de support carboné tel que les FM. C'est pour cette raison que la surcroissance des nanofils n'a pas été réalisée sur le catalyseur 8%Co<sub>A-w</sub>/FM. La croissance sur le catalyseur 8%Co<sub>A-w</sub>/CNT nous a permis de déterminer les conditions pour la croissance de nanofils *Co-hcp* sur des germes de Co supportés sur carbone tout en contrôlant leur taille et leur forme. Nous avons vu que la réduction du catalyseur à 200 °C, et à 350 °C puis à 800 °C a permis la croissance. Cependant, la réduction à 350 °C puis à 800 °C pourrait induire un frittage [52] et ainsi contribuer à augmenter la taille des germes de cobalt. La réduction à 200 °C qui minimise le frittage des germes sera appliquée dans la suite de cette étude pour la réduction des particules de cobalt déposées sur carbone qui serviront de germes. La concentration en Co sera variée de 15 à 7 mM afin de modifier le rapport d'aspect des nanofils de Co.



**Figure 5-25 :** Images MET de la croissance de nano-objets *Co-hcp* in-situ sur les catalyseurs 8% $\text{Co}_{A-w}/\text{CNT}$  réduit à 350 °C puis à 800 °C.  $\text{Co}/\text{HDA}/\text{LA} = 1/2/3$ ,  $[\text{Co}] = 15 \text{ mM}$ .

Cette partie nous a servi d'étude préliminaire pour la croissance de nanofils sur les catalyseurs avec un chargement de 8% de Co en masse. L'objectif principal de cette étude était de réaliser la croissance des nanofils plutôt sur des catalyseurs chargés à 15% de Co en masse. Auparavant, nous avons vu que la croissance des nanofils ne dépendait pas du chargement mais plutôt de la composition des phases des germes déposés. Suivant cette logique, les conditions qui ont favorisé la croissance des nanofils sur les catalyseurs à 8% en Co seront appliquées pour ceux chargés à 15% en Co. Pour la suite, la croissance des nanofils *Co-hcp* a été réalisée sur les catalyseurs 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  et 15%  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ .

### 5.5.2.2 Croissance de nanofils *in-situ* sur les catalyseurs 15%Co/C

Avant la surcroissance, les catalyseurs 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  et 15% $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  ont été réduits à 200 °C. Par la suite, leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par DRX, MET, MEB et VSM. Une étude préliminaire a été réalisée pour déposer 70% en masse de Co sous forme de nanofils sur le catalyseur uniquement sur le catalyseur 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  avec une concentration en Co de 7mM et à une température de 110 °C. Par la suite, la surcroissance a été réalisée avec une concentration de Co de 15mM pour déposer 70% en masse de Co supplémentaire sous forme de nanofils de *Co-hcp*. Les catalyseurs résultants sont notés 70%*Co-hcp*-15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  et 70%*Co-hcp*-15% $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ . Pour modifier la forme des nano-objets afin d'obtenir des nanofils plus fins et plus longs présentant une surface plus élevée, la concentration du Co en solution pour la croissance a été baissée de 15 à 7 mM, et la teneur massique en *Co-hcp* déposée a été

diminuée de 70 à 30%. Ces catalyseurs sont notés 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM et 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-e</sub>/CNT. Tous ces catalyseurs ont été caractérisés par DRX, MET, VSM et MEB.

#### 5.5.2.2.1 Synthèse et caractérisation du catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM réduit à 200 °C

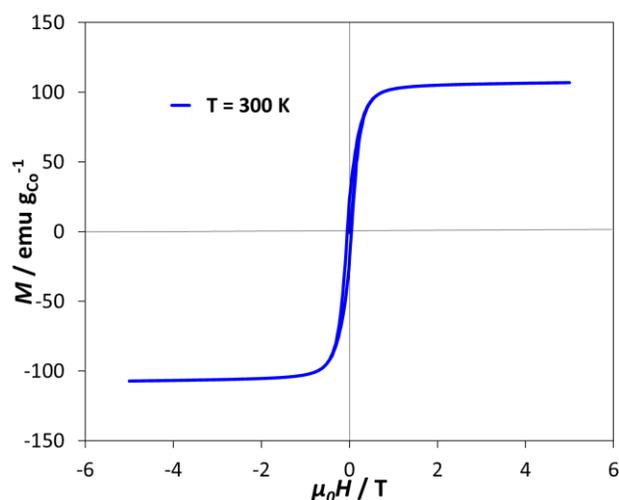
Le catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM qui sera utilisé pour la croissance des nanofils a été préparé par imprégnation à sec (Chapitre 2) suivi d'une calcination à 300 °C sous Ar pendant 2 h puis réduit à 200 °C sous H<sub>2</sub>/Ar pendant 30 min avant d'être stocké en BAG à l'abri de l'air. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur ont été déterminées par DRX, MET et VSM (*Tableau 5-1*).

**Tableau 5-1** : Propriétés physico-chimiques des germes de cobalt après la réduction du catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM à 200 °C sous H<sub>2</sub>/Ar pendant 30 min.

Catalyseur	<sup>a</sup> [Co] %	<sup>b</sup> d <sub>Co</sub> nm	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	CoO %	Co- <i>fcc</i> %	Co- <i>hcp</i> %	<sup>c</sup> DRX %	<sup>d</sup> VSM %
15%Co <sub>A-w</sub> /FM	15	5 et 27	-	30	32	37	69	63

<sup>a</sup>Teneur en Co obtenue par ICP. <sup>b</sup>Taille MET de Co. <sup>c</sup>Degré de réduction déterminé par affinement de Rietveld. <sup>d</sup>Degré de réduction déterminé par VSM.

Il contient 15% en masse de Co et la taille des particules de Co ont une distribution bimodale aux pics de 5 et 27 nm en raison de la forte densité des groupements oxygénés de surface du support FM [53] (Chapitre 3, partie 3.2.2.1). Les phases cristallographiques formées ont été déterminées par affinement de Rietveld du diagramme DRX après réduction à 200 °C. Les phases existantes sont composées de 30, 32 et 37 % (en masse) de CoO, Co-*fcc* et Co-*hcp*, respectivement. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la surcroissance des nanofils de Co-*hcp* n'est possible que sur les germes de CoO et Co-*fcc*. La somme des pourcentages massiques des phases CoO et Co-*fcc* est de 62% contre 37% pour le Co-*hcp*. Ceci indique qu'on a une quantité importante de germes disponibles en surface du catalyseur pour la croissance secondaire du Co. Le degré de réduction déterminé par affinement du diagramme DRX (69%) et par VSM (63%, *Figure 5-26*) sont assez proches. Le faible degré de réduction est dû à la présence de CoO non réduit car la réduction a été réalisée à basse température (200 °C).



**Figure 5-26 :** Cycle d'hystérésis : aimantation du 15%Co<sub>A-W</sub>/FM en fonction du champ magnétique obtenus à 300 K. L'analyse a été effectuée après la réduction à 200 °C sous 40%H<sub>2</sub>/Ar pendant 30 min.

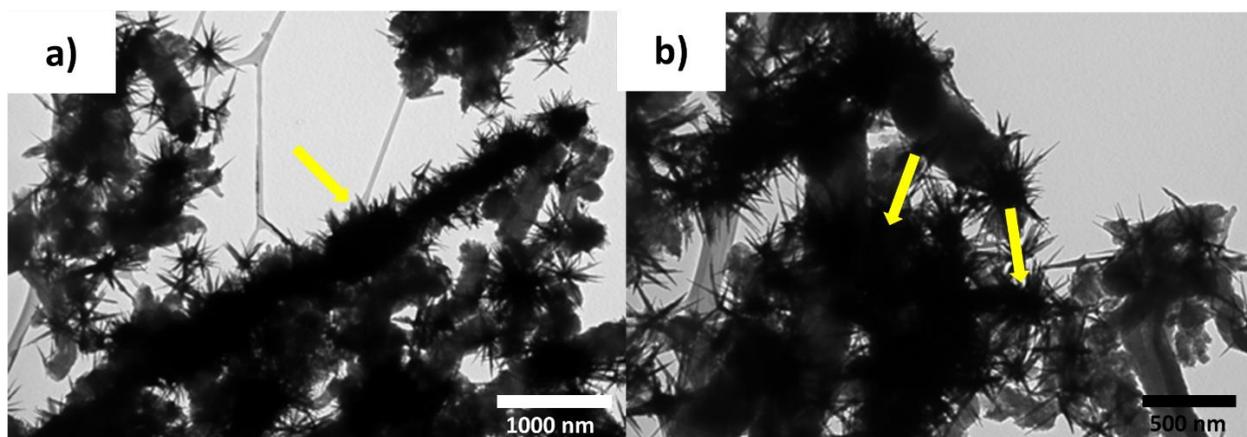
### 5.5.2.3 Croissance de nanofils de Co par « *seeded growth* » sur le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM

La croissance de 70% de Co a été réalisée sur le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM à partir d'un rapport Co/HDA/LA = 1/2/3 et une concentration en Co de 7 mM à 110 °C (*Schéma 5*).



**Schéma 5 :** Surcroissance à 110°C pendant 48 h de 70% de Co sur le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM réduit à 200 °C.

Après 48 h de réaction, le précipité noir a été analysé par MET. Les images de la **Figure 5-27** montrent la croissance des nanofils de Co-hcp. On observe aussi des amas de cobalt sur la surface du catalyseur en proportion plus importante que les nanofils.



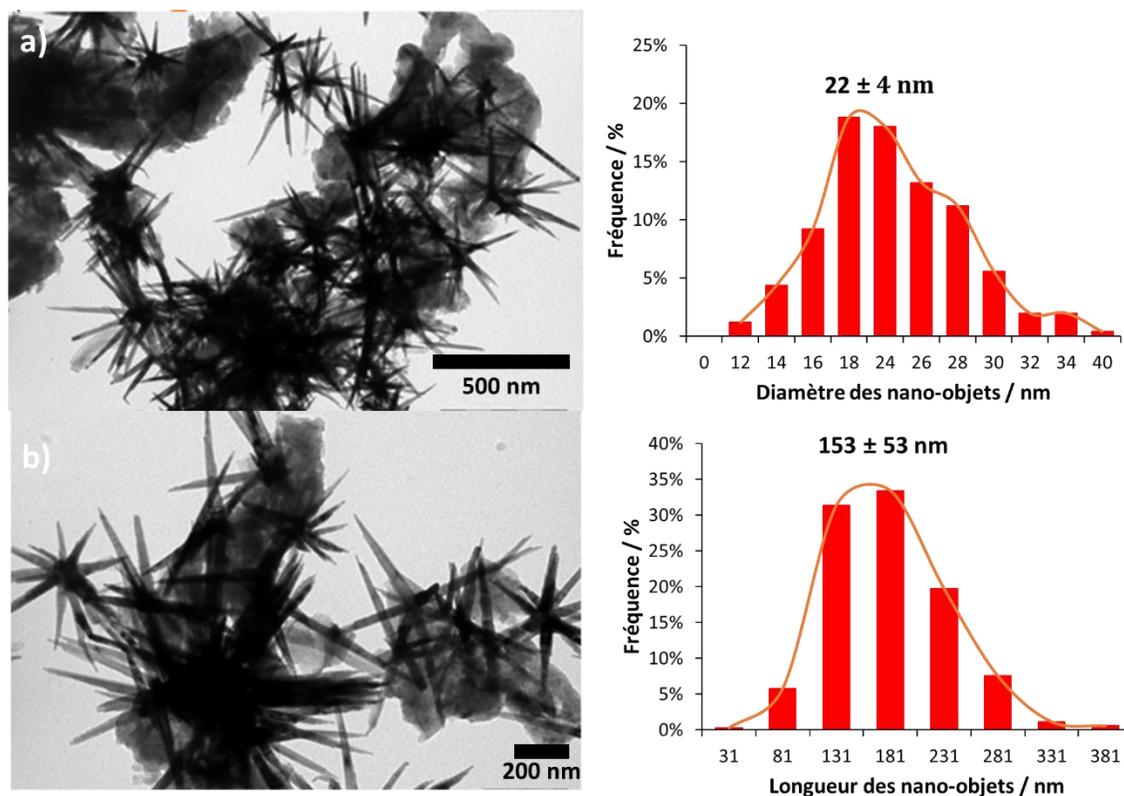
**Figure 5-27** : Images MET du catalyseur 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM synthétisé à 110 °C avec un temps de réaction de 48 h.

Les conditions de réactions suivantes : Co/HDA/LA = 1/2/3, [Co] = 7 mM, T = 110 °C avec un temps de 24 h ont été rapportées comme optimales pour la synthèse des nanofils Co-hcp sur le catalyseur 8%Co/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [9], où les amas de cobalt n'existaient pas. Dans notre cas (**Figure 5-27**), le temps de réaction a été allongé de 48 h, soit deux fois plus long. Ceci pourrait engendrer la coalescence des nano-objets en amas de Co. Pour diminuer le temps de réaction sans pour autant diminuer la teneur finale en Co, la température pour la surcroissance des nanofils qui seront présentés dans la suite de cette étude a été augmentée de 110 °C à 130 °C et la concentration en Co de 7 à 15 mM. Donc, une autre synthèse a été réalisée dans les conditions suivantes : Co/HDA/LA = 1/2/3, [Co] = 15 mM, T = 130 °C (**Schéma 6**).



**Schéma 6** : Surcroissance à 130°C pendant 24 h de 70% de Co sur le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM réduit à 200 °C.

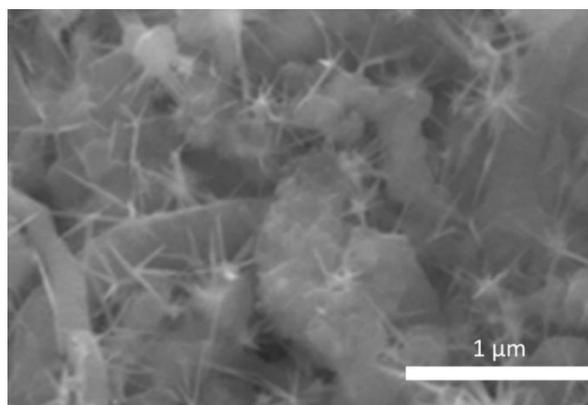
Après 24 h de réaction, le précipité est lavé cinq fois avec 15 mL de toluène (Chapitre 2, partie 2.2.5.3.1) afin d'éliminer les ligands qui ont été utilisés pour la synthèse. Les images MET (*Figure 5-28a,b*) montrent également la croissance de nanofils à la surface du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM.



**Figure 5-28 :** Images MET (à gauche) et la distribution des tailles (à droite) du catalyseur 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM synthétisé à 130 °C avec un temps de réaction de 24 h.

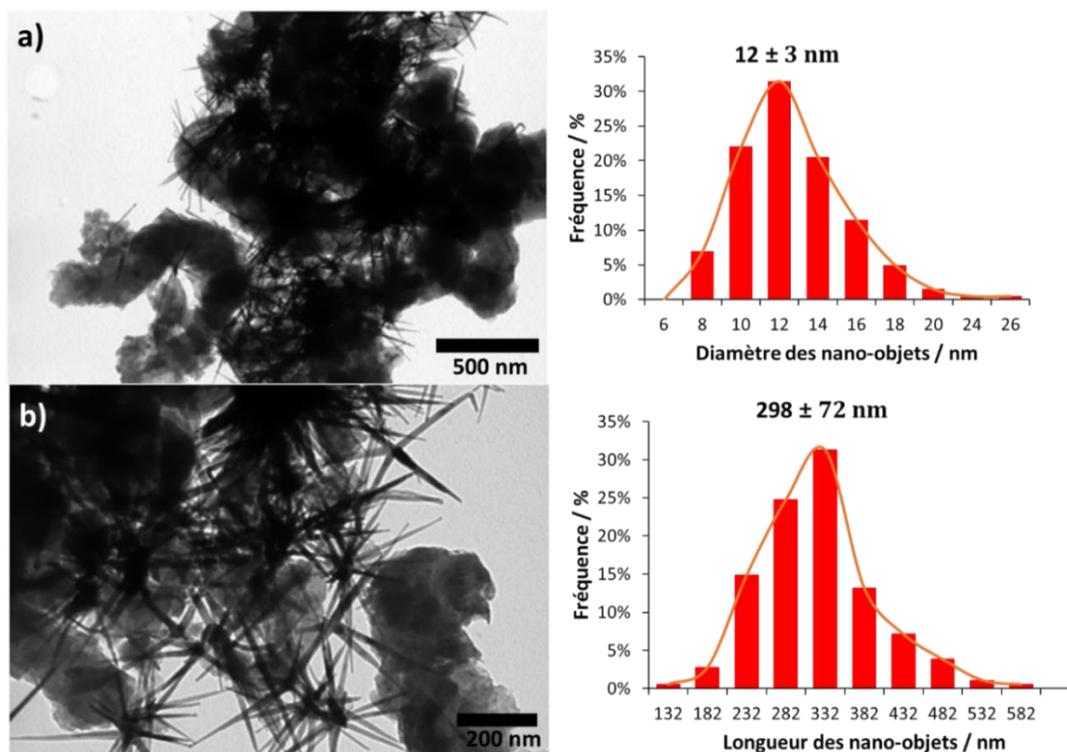
La taille des nanofils a été déterminée en mesurant le diamètre et la longueur de 300 nanofils à partir des images MET. Les nanofils obtenus par voie colloïdale présentent un diamètre moyen de 22 nm et une longueur moyenne de 153 nm. La teneur en cobalt obtenue par analyse ICP est de 61%. Cette valeur reste inférieure à la teneur théorique qui est de 85%. Cette différence est dû à la croissance homogène d'une partie du cobalt en solution qui s'élimine pendant le lavage du catalyseur. Une bonne répartition des multipodes est observée à la surface du catalyseur (*Figure 5-29*). Ceci prouve bien que cette stratégie de synthèse par

voie colloïdale permet une surcroissance du Co anisotrope sur les germes du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Ce catalyseur, synthétisé à 130 °C pendant 24 h, a été retenu pour la suite de la thèse.



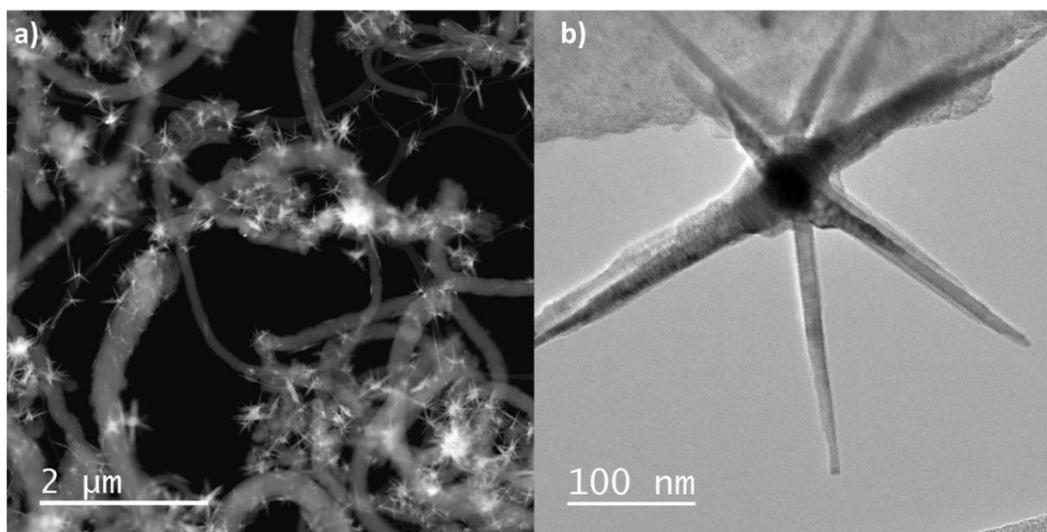
**Figure 5-29 :** Image MEB du catalyseur 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM synthétisé à 130 °C avec un temps de réaction de 24 h.

Pour modifier le rapport d'aspect des nanofils de Co (diamètre et longueur), nous avons diminué la concentration en Co de 15 à 7 mM. La diminution de la concentration permettra d'éviter une nucléation supplémentaire des nouveaux nano-objets libres en solution et la croissance sera favorisée. Ceci devrait éviter une perte de Co nucléation homogène et formation de nanoparticules libres en solution, qui en général s'enlèvent pendant le lavage final du catalyseur. Le catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM a donc été synthétisé à partir d'une solution ayant la concentration en cobalt de 7 mM, en gardant inchangés le rapport Co/HDA/LA, la température de réaction à 130 °C et le temps de réaction de 24 h. Les images MET (**Figure 5-30a, b**) montrent bien la croissance des nanofils Co-hcp à la surface du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Les tailles des nanofils ont comme auparavant été déterminées en mesurant le diamètre et la longueur de 300 branches de nanofils à partir des images MET. Les nanofils de Co présentent un diamètre moyen de 12 nm et une longueur moyenne autour de 298 nm.



**Figure 5-30** : Images MET (à gauche) et distribution des tailles (à droite) du catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM synthétisé à 130 °C pendant 24 h.

Les images présentées sur la **Figure 5-31** montrent la présence des multipodes à la surface du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Par ailleurs, il est difficile de dire si la croissance des nanofils s'effectue uniquement sur les germes supportés sur le support carboné, car les nanofils peuvent aussi se former à partir des nano-objets directement développés pendant la surcroissance. La teneur totale en cobalt pour le catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM obtenus après surcroissance de 30%Co a été déterminée par ICP à 39%. Cette valeur est inférieure à la valeur théorique qui est de 45%. Dans ce cas aussi, cette différence pourrait s'expliquer par le fait que durant la synthèse nous ne pouvons pas éviter une croissance homogène du cobalt en solution. Comme cette partie du cobalt n'est pas fixée sur le support, elle est éliminée pendant les différents étapes de lavage.



**Figure 5-31** : Images : a) STEM-HAADF et b) MET du catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM synthétisé à 130 °C pendant 24 h.

On remarque que les catalyseurs 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM et 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM présentent des différences au niveau des tailles des multipodes supportés. Les branches des nanofils sur le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM sont plus fines (diamètre moyen de 12 nm) et plus longues (longueur moyenne de 298 nm) comparées aux branches observées sur le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM qui sont plus larges (diamètre moyen de 22 nm) et plus courtes (longueur moyenne de 153 nm). Cette modification de l'aspect de forme peut être reliée d'une part à la concentration en Co et d'autre part à la teneur en Co. En effet, la diminution de la concentration en Co va favoriser la croissance par rapport à la nucléation. De plus, il a été rapporté que l'augmentation de la teneur en cobalt induit une augmentation de la taille des nano-objets supportés [51]. Dans ces conditions, il est tout à fait normal que les nanofils de Co-*hcp* synthétisés à partir d'une concentration en Co de 7 mM soient plus fins et longs par rapport à ceux obtenus à partir d'une concentration en Co de 15 mM en solution.

Pour évaluer l'évolution des phases cristallographiques et le degré de réduction après surcroissance de 30 et 70% de Co sur les germes de Co pré-imprégnés, les différents échantillons ont été caractérisés par DRX et par VSM. Après l'affinement de Rietveld des diagrammes DRX des échantillons (**Figure 5-32a**), on

observe que les phases CoO et Co-*fcc* diminuent progressivement après la croissance de 30%Co et 70%Co à la surface des germes (**Tableau 5-2**).

**Tableau 5-2** : Propriétés physico-chimiques des germes de cobalt et des nano-objets de cobalt obtenus après synthèse par la méthode organométallique.

Catalyseur	CoO %	Co- <i>fcc</i> %	Co- <i>hcp</i> %	<sup>a</sup> Co <sub>hcp</sub> /Co <sub>fcc</sub>	<sup>b</sup> DRX %	<sup>c</sup> VSM %
15%Co <sub>A-w</sub> /FM	30	32	37	1,15	69	63
30%Co- <i>hcp</i> -15%Co <sub>A-w</sub> /FM	11	28	61	2,20	89	73
70%Co- <i>hcp</i> -15%Co <sub>A-w</sub> /FM	12	12	75	6,25	87	94

<sup>a</sup>Rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> déterminé par affinement de Rietveld. <sup>b</sup>Degré de réduction déterminé par affinement de Rietveld. <sup>c</sup>Degré de réduction déterminé par VSM. Le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM a été synthétisé à 130 °C pendant 24 h avec une concentration en Co en solution de 7 mM, alors que le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM a été synthétisé à 130 °C pendant 24 h avec une concentration en Co en solution de 15 mM.

Notons ici que les phases CoO et Co-*fcc* constituent les germes à partir du quels la surcroissance a lieu. Il est donc tout à fait normal que leur pourcentage massique diminue après la croissance des nanofils de Co-*hcp*. Cependant on s'attendait à une diminution de la quantité de CoO sur le catalyseur synthétisé à partir de 70%Co rapport à celui synthétisé avec 30%Co. Cette différence pourrait être dû à une légère oxydation du catalyseur au moment de l'analyse par DRX. C'est la raison pour laquelle le degré de réduction a été évalué par VSM (**Figure 5-32b**). Globalement, on observe une augmentation progressive du degré de réduction et du rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> lorsque la teneur en nanofils augmente (**Tableau 5-2**, **Figure 5-33**). Ce résultat est évident car l'augmentation de la teneur en nanofils de Co conduit d'une part à une augmentation de la quantité de métal pur et donc du degré de réduction, et d'autre part de l'augmentation de la phase Co-*hcp*. En fait, le pourcentage de la phase Co-*hcp* est proportionnel à la quantité de branches présentent à la surface du support.

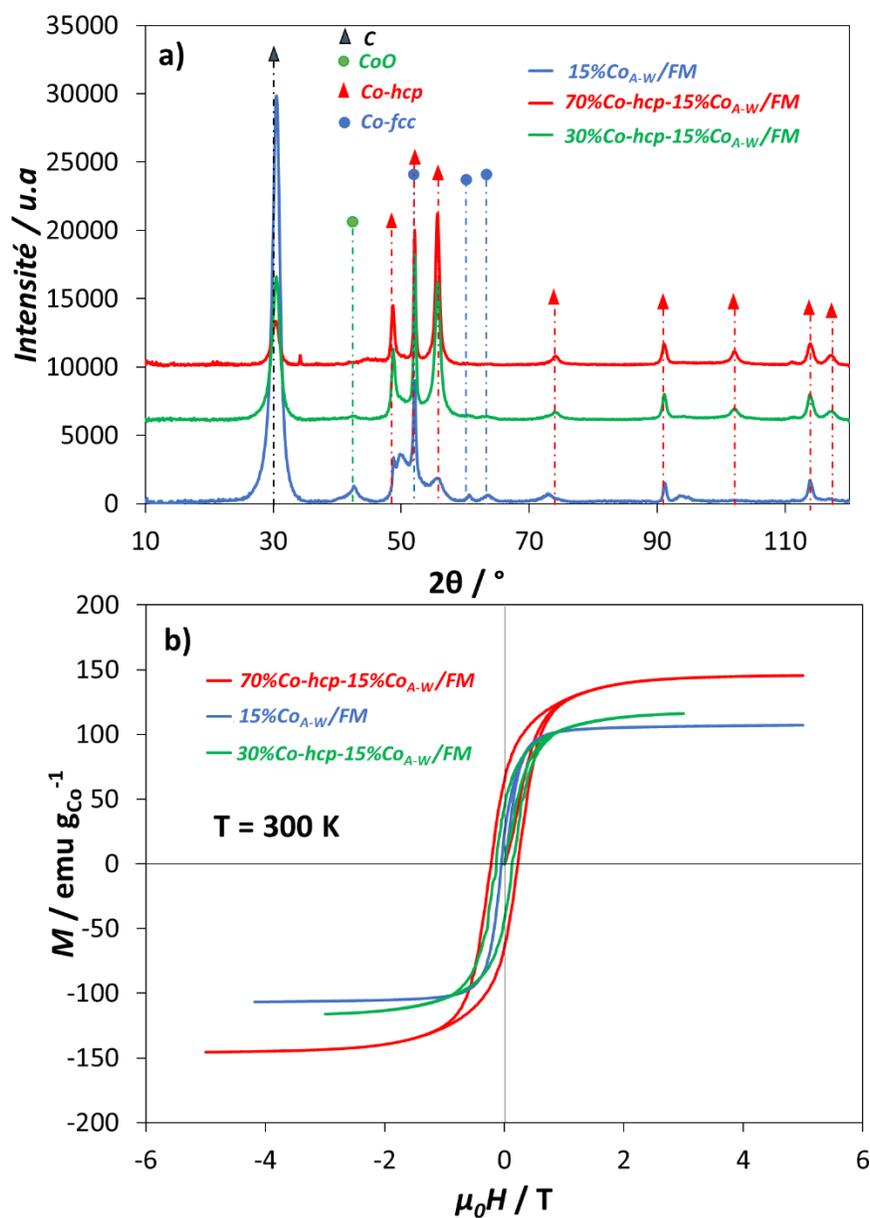
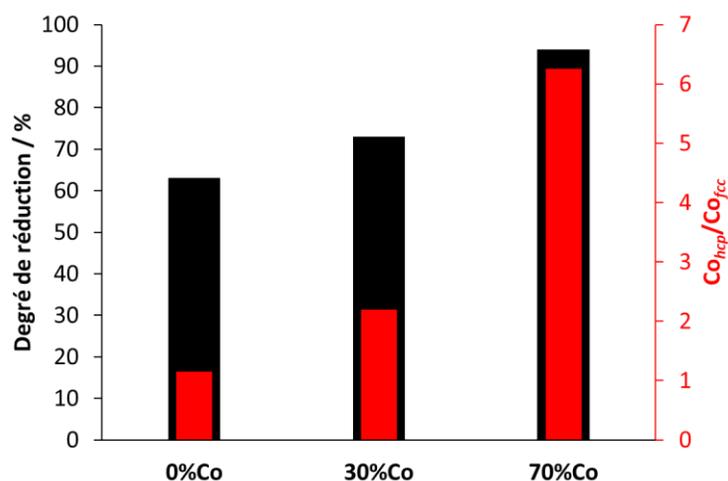


Figure 5-32 : a) Diagrammes DRX et b) mesures de l'aimantation à 300K des différents échantillons. L'échantillon des germes pré-imprégnés a été réduit à 200 °C.



**Figure 5-33 :** Influence de la teneur des nano-objets de Co sur le degré de réduction et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$ .

Dans la méthode de synthèse par « *seeded growth* » la taille des germes conditionne la morphologie des branches des nanofils de Co. J. Harmel [10] a rapporté dans ses travaux de thèse que les petites particules de CoO de 5 nm offrent une bonne dispersion de germes, ce qui permet d'améliorer la répartition des branches de cobalt et de maximiser la surface de cobalt exposée pour la catalyse. Le catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM faisant office de germes de cobalt pour la synthèse des catalyseurs 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-w</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-115%Co<sub>A-w</sub>/FM, présente une distribution bimodale de la taille des particules (5 et 27 nm). Afin d'étudier l'impact de la taille des germes sur la forme des nanofils, le même protocole de synthèse a été appliqué pour la surcroissance de 30%Co et 70%Co à la surface du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ayant une distribution monomodale de la taille des particules autour de 4 nm.

#### 5.5.2.4 Croissance de nano-objets de Co par « *seeded growth* » sur le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT

Le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT contenant les germes de Co a également été préparé par imprégnation à sec (Chapitre 2) avec une teneur théorique en Co de 15%. Ensuite le catalyseur a été calciné à 350 °C sous Ar pendant 3 h puis réduit à 200 °C sous H<sub>2</sub>/Ar pendant 30 min. Après l'étape de réduction, l'échantillon a été stocké en BAG à l'abri de l'air. L'analyse ICP donne une teneur en Co de 16%. On constate que la teneur en Co déterminée par ICP (16%, **Tableau 5-3**) est légèrement supérieure à celle théorique (15%). Cette

différence pourrait s'expliquer par le cobalt résiduel qui a été utilisé comme catalyseur pour la synthèse des nanotubes de carbone (CNT). La taille des particules du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT a été déterminée par MET. Le catalyseur présente une taille moyenne des particules centrée autour de 4 nm, qui est plus petite par rapport à celles du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (5 et 27 nm). Cela pourrait s'expliquer : i) par la surface spécifique élevée des CNT (220 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>); et ii) par le confinement d'une quantité importante des particules dans la cavité interne des CNT qui limite leur croissance [54].

**Tableau 5-3** : Propriétés physico-chimiques du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT après réduction à 200 °C sous H<sub>2</sub>/Ar pendant 30 min.

Catalyseur	<sup>a</sup> [Co] %	<sup>b</sup> d <sub>Co</sub> nm	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	CoO %	Co- <i>fcc</i> %	Co- <i>hcp</i> %	<sup>c</sup> DRX %	<sup>d</sup> VSM %
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	16	4	8	65	0	24	24	18

<sup>a</sup>Teneur en Co obtenue par ICP. <sup>b</sup>Taille moyenne des particules de Co par MET. <sup>c</sup>Degré de réduction déterminé par affinement de Rietveld. <sup>d</sup>Degré de réduction déterminé par VSM.

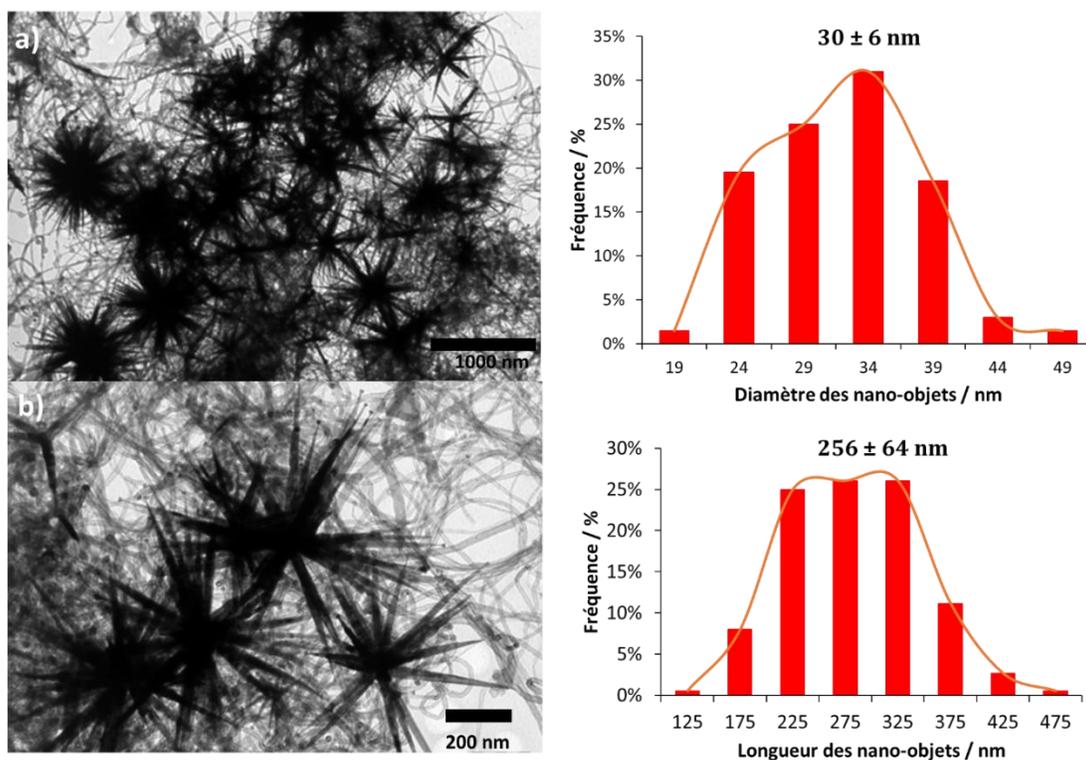
L'analyse par DRX du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT réduit à 200 °C sous H<sub>2</sub>/Ar montre que les phases en présence sont les suivantes : Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (8%), CoO (65%), Co-*fcc* (0%) et Co-*hcp* (24%). On remarque que les germes de structure CoO sont majoritaires, ils serviront de germes pour la surcroissance des nanofils. Les valeurs du degré de réduction déterminées par DRX (24%) et par VSM (18%) sont assez proches (**Tableau 5-3**). Ce faible degré de réduction pourrait s'expliquer par la forte interaction métal-support dans le cas du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT [51], ainsi que la température modérée de réduction à 200 °C.

La synthèse du catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT a été réalisée selon le même protocole de synthèse que présenté précédemment, à savoir : 130 °C en température de croissance, 24 h en temps de croissance, 15 mM en concentration en Co pour la croissance (**Schéma 7**). La teneur en cobalt obtenue par analyse ICP est de 59%. Cette valeur reste également inférieure à la teneur théorique qui est de 85%.



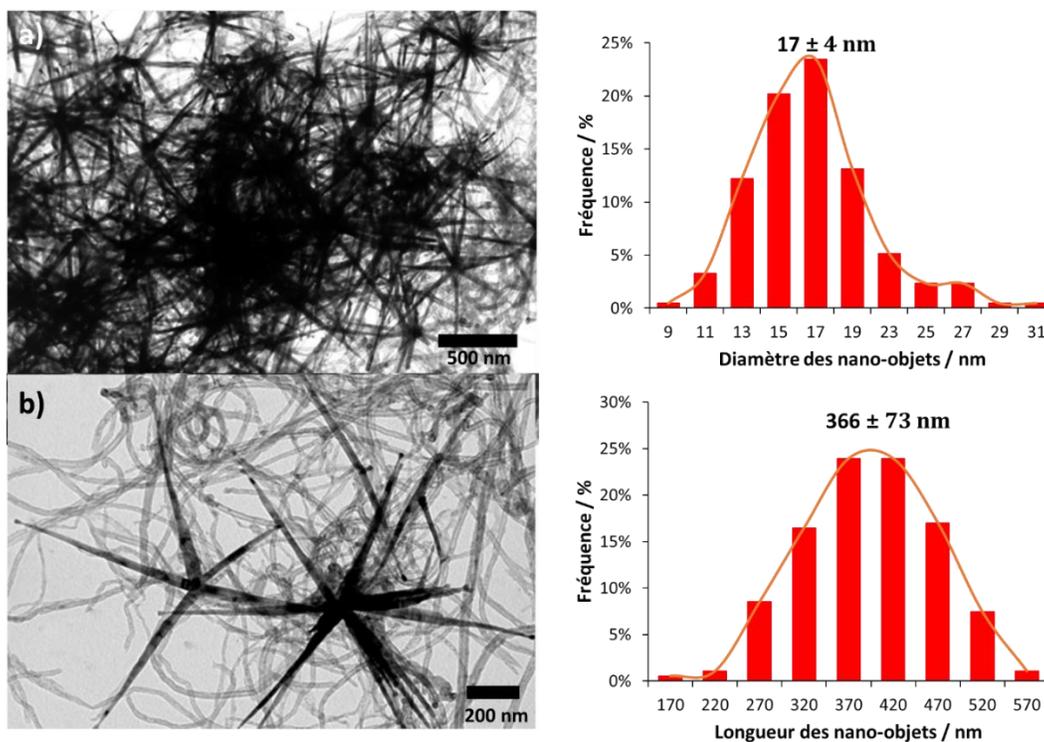
**Schéma 7** : Surcroissance de 70% de Co sur le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT réduit à 200 °C.

Les images MET (**Figure 5-34**) montrent la croissance de nanofils de Co à la surface du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Les objets obtenus présentent un diamètre moyen de 30 nm et une longueur moyenne de 256 nm (300 branches mesurées).



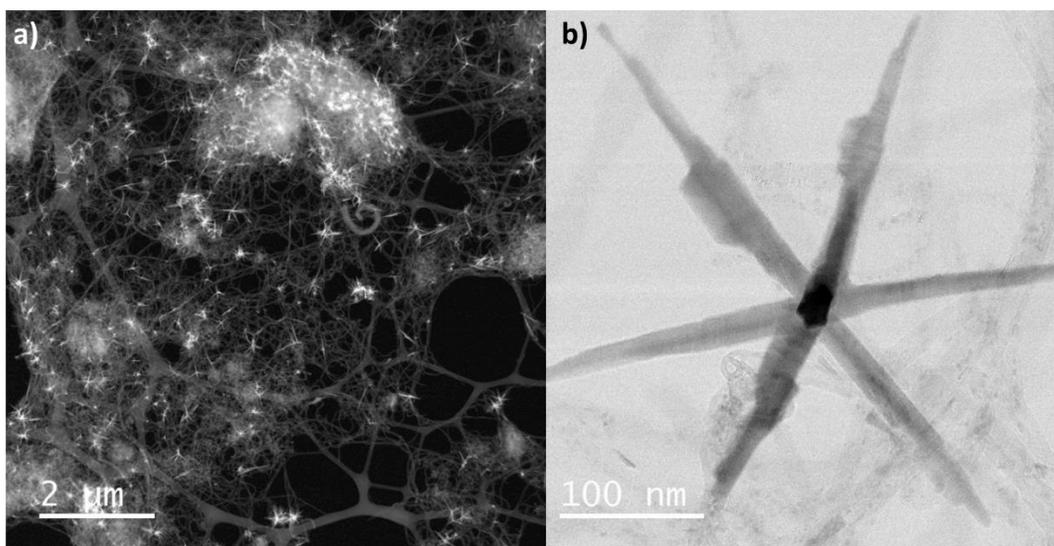
**Figure 5-34** : Images MET (à gauche) et la distribution des tailles (à droite) du catalyseur 70%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT synthétisé à 130 °C pendant 24 h à partir d'une solution de 15 mM en Co.

Comme dans le cas du support FM la croissance de 30% de Co sur la surface du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT a été réalisée. Les conditions de synthèse sont les suivantes : 130 °C, 24 h, concentration en Co en solution de 7 mM. On peut observer sur les images MET (**Figure 5-35**) une croissance des branches de Co d'un diamètre moyen de 17 nm et une longueur moyenne de 366 nm (obtenues en mesurant 300 branches de nanofils).



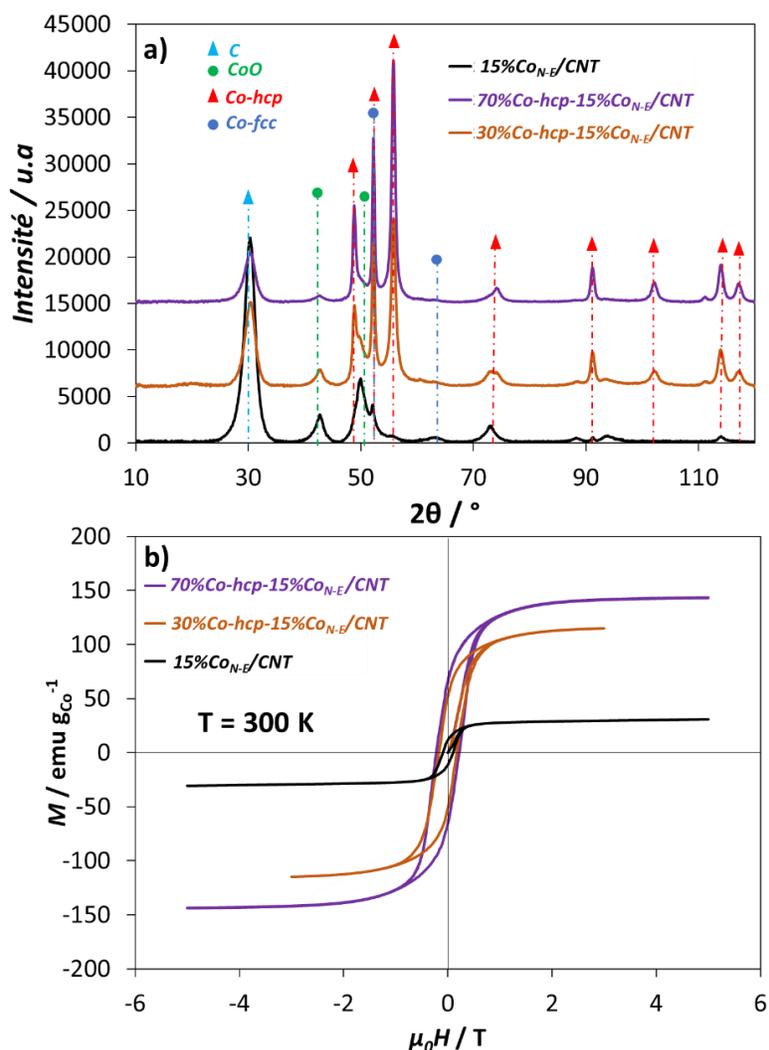
**Figure 5-35 :** Images MET (à gauche) et distribution des tailles (à droite) des nanofils de Co du catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT synthétisé à 130 °C pendant 24 h à partir d'une solution de 7 mM en Co.

Les multipodes sont uniformément dispersés sur la surface du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (**Figure 5-36**). La teneur en cobalt déterminée par ICP est de 37%. Cette valeur est aussi inférieure à la valeur théorique (45%) en raison de la croissance homogène du cobalt en solution. On remarque que dans les mêmes conditions de synthèse, les multipodes obtenus avec le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (dont les germes ont un diamètre moyen de 4 nm) sont mieux dispersés et plus longs par rapport à ceux obtenus avec le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM (dont les germes ont deux diamètres moyens de 5 et 27 nm) (**Figure 5-30**). On peut ainsi conclure que les germes de tailles plus petites favorisent la croissance et une meilleure dispersion des nano-objets.



**Figure 5-36** : Images STEM-HAADF du catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT synthétisé à 130 °C pendant 24 h à partir d'une solution de 7 mM en Co.

Les branches de Co obtenues avec le catalyseur 70%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT sont plus larges et plus courtes que celles obtenues avec le catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Cette tendance est similaire à celle obtenue lors de la surcroissance de 30 et 70%Co à la surface du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. L'évolution de la structure cristallographique ainsi que le degré de réduction des différents échantillons ont été évalués par DRX (**Figure 5-37a**) et par VSM (**Figure 5-37b**). On observe une augmentation du rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  lorsque la quantité de Co ajoutée pour la surcroissance passe de 30 à 70% (**Tableau 5-4**).



**Figure 5-37 :** a) Diagrammes DRX et b) mesures de l'aimantation à 300K des différents échantillons. L'échantillon des germes pré-impregnés (15%Co<sub>N-E</sub>/CNT) a été réduit à 200 °C.

Le pourcentage de la phase Co-fcc passe de 0% pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT à 26 et 21% pour les catalyseurs 30%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et 70%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, respectivement. Cette augmentation suggère que pendant la synthèse, nous sommes confrontés à deux modes de croissance : La croissance anisotrope qui participe à la formation des branches de structure Co-hcp et la croissance isotrope

qui induit une augmentation de la taille des particules et donc augmentation de la proportion du Co-*fcc*. Nous ne pouvons pas non plus exclure qu'en plus de la croissance des branches *hcp* sur les germes du support, une nucléation simultanée de nanoparticules *fcc* se produise sur le support, d'où l'augmentation de la phase *fcc* après l'étape de la surcroissance. Les analyses DRX et VSM montrent que le degré de réduction des échantillons augmente de façon drastique après l'ajout de 30 et 70% de Co lors de la synthèse (**Tableau 5-4, Figure 5-37b**).

**Tableau 5-4** : Propriétés physico-chimiques des germes de cobalt et des nano-objets de cobalt obtenus après synthèse par la méthode organométallique.

Catalyseur	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	CoO %	Co- <i>fcc</i> %	Co- <i>hcp</i> %	<sup>a</sup> Co <sub>hcp</sub> /Co <sub>fcc</sub>	<sup>b</sup> DRX %	<sup>c</sup> VSM %
<b>15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	8	65	0	24	-	24	18
<b>30%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	0	21	26	53	2,03	79	70
<b>70%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	0	11	21	68	3,23	87	92

<sup>a</sup> Rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> déterminé par affinement de Rietveld. <sup>b</sup>Degré de réduction déterminé par affinement de Rietveld. <sup>c</sup>Degré de réduction déterminé par VSM. Le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT a été synthétisé à 130 °C pendant 24 h avec une concentration en Co en solution de 7 mM, alors que le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT a été synthétisé à 130 °C pendant 24 h avec une concentration en Co en solution de 15 mM.

### 5.5.3 Conclusions

Nous avons mis en œuvre une stratégie de synthèse de nanofils de Co-*hcp* de forme anisotrope à partir de germes de cobalt pré-imprégnés sur des supports carbonés de type CNT et FM. La croissance de tels objets est favorisée sur des germes de structures cristallographiques CoO ou Co-*fcc*. Nous attribuons ce phénomène à la présence d'un grand nombre de facettes (111) appropriées pour la croissance des branches de cobalt. Les analyses par DRX *in-situ* en température sous hydrogène (Chapitre 3 et 4) ont montré pour les catalyseurs au cobalt supportés sur carbone, servant des germes pour la croissance du Co-*hcp*, que la phase CoO est majoritaire lorsque le catalyseur est réduit à 200 °C. De plus, ces analyses ont également montré que la phase Co-*fcc* est prédominante lorsque ces catalyseurs sont réduits à 800 °C. Cependant, la réduction à 800 °C pourrait entraîner un frittage des germes et ainsi modifier la forme et la dispersion des nanofils supportés finaux. La réduction à 200 °C est adaptée car elle permet d'éviter le frittage des germes pré-imprégnés. Mis à part le rôle de la structure cristallographique des germes sur la synthèse des nanofils, la taille des particules de cobalt utilisée comme germes permet de contrôler la taille des nanofils. Nous avons

montré que le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT avec une taille moyenne des particules de Co plus petite (4 nm) permet la synthèse de nanofils plus longs comparés à ceux obtenus avec le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM ayant des germes plus grands (taille moyenne des particules de Co de 5 et 27 nm). Il est aussi possible de modifier l'aspect de forme des nanofils en réglant la concentration et la teneur en Co. Indépendamment du support, les nanofils sur les catalyseurs 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, obtenus avec une concentration en Co de 7 mM, sont plus longs et plus fins comparés à ceux sur les catalyseurs 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT synthétisés à partir d'une solution de Co concentrée à 15 mM. De plus, la modification simultanée de la concentration et de la teneur en Co a entraîné également une modification de la surface métallique, du degré de réduction ainsi que du rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> des nano-objets. Par la suite, ces catalyseurs à base de nanofils supportés ont été testés en catalyse Fischer-Tropsch afin d'évaluer l'apport des nanofils sur les propriétés catalytiques. Le protocole des tests catalytiques a été décrit dans le Chapitre 2.

## 5.5.4 Evaluation des performances catalytiques pour la réaction Fischer-Tropsch en réacteur à lit fixe

### 5.5.4.1 Caractéristiques des catalyseurs sélectionnés pour les tests FTS

Les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT préparés par imprégnation à sec et composés uniquement de nanoparticules de cobalt ont montré de bonnes performances catalytiques en FTS (Chapitre 3 et 4). Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT contenant uniquement les nanoparticules présentées dans le **Tableau 5-5** ont été déterminées par DRX *in-situ* sous H<sub>2</sub> et par VSM à une température de réduction de 350 °C. Cette température correspond à la température de réduction *in-situ* de ces catalyseurs dans le réacteur FT avant les tests catalytiques. Pour mieux appréhender les résultats des tests catalytiques, il est important d'homogénéiser la comparaison des caractéristiques des catalyseurs.

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'apport des nanofils Co-*hcp* supportés sur les propriétés des catalyseurs et sur leurs performances catalytiques en comparaison avec les catalyseurs composés uniquement de nanoparticules de Co. Ainsi, tout au long de cette étude, les différents catalyseurs étudiés ont été subdivisés en deux groupes pour faciliter la comparaison. Le premier groupe est constitué de deux catalyseurs originaux (30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM) et leur homologue

15%Co<sub>A-W</sub>/FM, composé uniquement de nanoparticules de Co (**Tableau 5-5**). Le second groupe dont la phase active a été supportée sur les CNT est composé de catalyseurs originaux 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT obtenus par la voie colloïdale et le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT obtenus par imprégnation à sec.

**Tableau 5-5** : Caractéristiques des catalyseurs sélectionnés pour les tests en FTS.

Catalyseur	<sup>a</sup> Co %	CoO %	Co- <i>fcc</i> %	Co- <i>hcp</i> %	<sup>b</sup> Co <sub><i>hcp</i></sub> /Co <sub><i>fcc</i></sub>	<sup>c</sup> DRX %	<sup>d</sup> VSM %
<b>15% Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	14,9	25	23	51	2,04	75	78
<b>30%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	39	11	28	61	2,20	89	73
<b>70%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	61	12	21	75	6,25	87	94
<b>15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	16	50	8	41	5,12	49	38
<b>30%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	37	21	26	53	2,03	79	70
<b>70%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	59	11	21	68	3,23	87	92

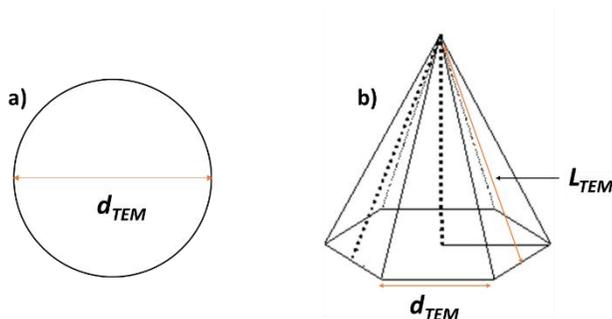
<sup>a</sup>Teneur en Co déterminée par analyse ICP. <sup>b</sup>Rapport Co<sub>*hcp*</sub>/Co<sub>*fcc*</sub> déterminé par affinement de Rietveld. <sup>c</sup>Degré de réduction déterminé par affinement de Rietveld. <sup>d</sup>Degré de réduction déterminé par VSM.

Pour le premier groupe, les catalyseurs à base de nanofils 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM présentent un rapport Co<sub>*hcp*</sub>/Co<sub>*fcc*</sub> et un degré de réduction plus élevés comparés au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM réduit à 350 °C (**Tableau 5-5**, lignes 1-3). D'après ce qui est connu sur la FTS, un degré de réduction et un rapport Co<sub>*hcp*</sub>/Co<sub>*fcc*</sub> élevés permettraient d'améliorer les performances catalytiques [5,51]. Sur cette base, les catalyseurs originaux synthétisés par la méthode colloïdale s'avèrent intéressants. Pour le second groupe de catalyseurs, la croissance du Co-*hcp* sur la surface du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT améliore le degré de réduction. En revanche, on remarque que le rapport Co<sub>*hcp*</sub>/Co<sub>*fcc*</sub> est plus élevé pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT comparé aux catalyseurs obtenus par la méthode colloïdale. Même si le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT présente une proportion élevée de nanoparticules Co-*hcp*, leur forme isotrope pourrait être moins avantageuse en catalyse par rapport au Co-*hcp* de forme anisotrope, puisqu'elles doivent exposer des facettes de basse énergie. Bien que la détermination du type de facettes ne soit pas possible, le fait que les facettes principalement exposées ne soient pas parallèles à l'axe de croissance des branches signifie qu'elles sont de plus haute énergie et stabilisées grâce aux ligands. En effet, les branches des oursins exposent préférentiellement des facettes de haute énergie qui possèdent une densité élevée de sites de surface réactifs, primordiale pour la catalyse [22].

Néanmoins, seul le degré de réduction et le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  ne suffisent pas pour expliquer les résultats catalytiques. La dispersion de la phase active est l'un des paramètres clés qui gouverne l'activité et la sélectivité des catalyseurs [51]. Les nanofils synthétisés et les catalyseurs à base de nanoparticules par leurs formes différentes vont influencer la surface métallique exposée des catalyseurs. Pour le calcul du TOF, nous allons par la suite évaluer la surface spécifique métallique (SSA,  $m^2 g^{-1}$ ) des différents groupes de catalyseurs. Outre la dispersion de la phase active, J. Harmel [10] a démontré que la quantité de ligands présent à la surface des nanofils après la synthèse pourrait limiter l'accessibilité aux réactifs et ainsi modifier les performances catalytiques. Pour mieux expliquer les résultats catalytiques des nanofils supportés, nous devrions corrélérer la quantité de ligands restant à la SSA. Néanmoins, la quantité de ligand ne peut pas être déterminée par ATG car il n'est pas possible de discerner sur les courbes de pertes de masses la décomposition du support et des ligands. En effet, le cobalt catalyse la décomposition du support à la même température que celle des ligands. Étant donné que nous travaillons avec des supports carbonés fonctionnalisés qui présentent déjà une quantité importante de carbone et d'hydrogène, la quantité de ligands restant ne peut pas non plus être déterminée par analyse élémentaire (C,H,N). Nous pouvons seulement considérer que la quantité de ligands pour chaque catalyseur doit être proportionnelle à sa teneur en azote.

#### **5.5.4.2 Évaluation de la surface spécifique métallique SSA**

Pour l'évaluation de la SSA des catalyseurs sélectionnés, deux géométries ont été considérées. Les calculs ont été réalisés sur la base des images MET. La sphère a été considérée pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT composés uniquement des nanoparticules globalement sphériques (**Figure 5-38a**). Les nanofils de Co supportés obtenus par la voie colloïdale correspondent aux branches anisotropes des multipodes. K. Dembélé [50] a montré par HRTEM que les branches de Co sont de structure hexagonale compacte et dans une telle structure la base ne peut qu'être formé d'un hexagone à partir duquel la croissance des branches de Co est initiée. Ainsi, la SSA a été estimée dans ce cas en considérant une géométrie pyramidale à base hexagonale, laquelle est la représentation la plus réaliste des nanofils de Co-*hcp*. (**Figure 5-38b**).



**Figure 5-38** : Formes géométriques considérées pour le calcul de la SSA : a) sphère et b) pyramide à base hexagonale.

Le calcul de la SSA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) (**Éq 5-1**) des nanofils et des nanoparticules a été réalisé par rapport à la quantité de métal pur pour 1 g d'échantillon et les résultats sont présentés dans le **Tableau 5-6**.

$$SSA = \frac{S_{tot}}{m} = \frac{S_{tot}}{d_{Co} V} \quad (\text{Éq 5-1})$$

Avec  $d_{Co}$  la densité du Co ( $8,86 \text{ g cm}^{-3}$ ),  $V$  et  $S_{tot}$  le volume total et la surface total d'un objet, respectivement.

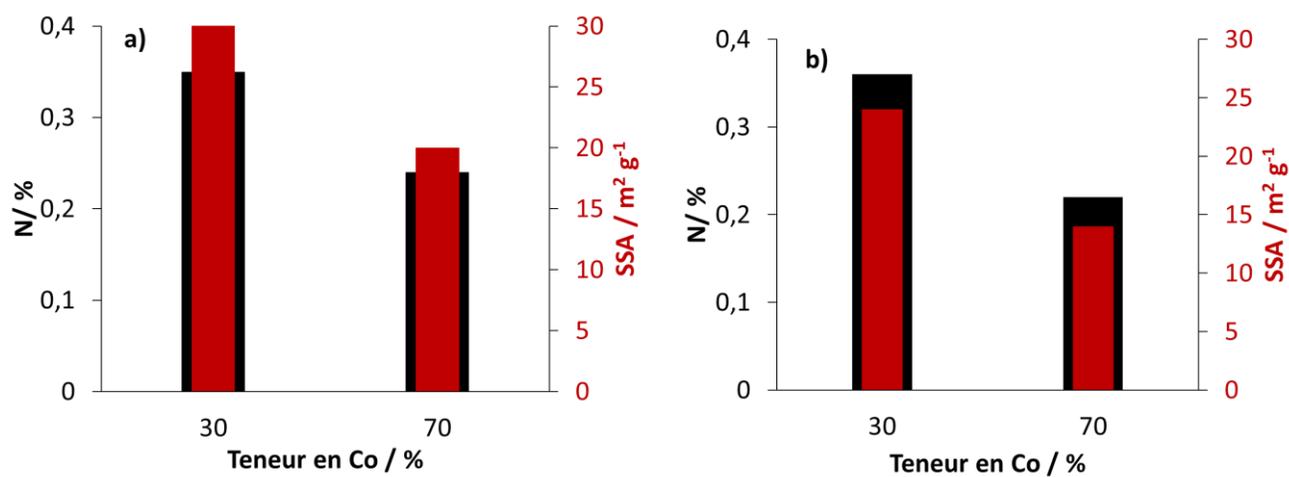
Les catalyseurs composés uniquement de particules sphériques développent une SSA plus élevée par rapport aux catalyseurs obtenus par voie colloïdale. Cette observation est tout à fait logique car les nanoparticules sphériques présentent les tailles de particules plus petites ayant un rapport surface/volume plus important. Le catalyseur  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  avec une taille moyenne de Co plus petite (5,6 nm) présente une SSA inférieure à celle du catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  (7,5 nm) parce que la SSA a été calculée sur la base du cobalt réduit 1 g d'échantillon correspond à 50 mg de cobalt réduit pour  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  et 75 mg de  $\text{Co}^0$  pour  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ . Les nanofils  $\text{Co-hcp}$ , obtenus après addition de 30%Co montrent une SSA plus élevée comparée à celle des nanofils synthétisés avec 70%Co. Ceci s'explique par le fait que les nanofils obtenus après ajout de 30%Co sont plus fins et plus longs par rapport à ceux synthétisés avec 70%Co.

**Tableau 5-6** : Calcul de la SSA des différents catalyseurs sélectionnés

Catalyseur	<sup>a</sup> Co %	<sup>b</sup> L <sub>TEM</sub> nm	<sup>c</sup> d <sub>TEM</sub> nm	<sup>d</sup> S <sub>total</sub> nm <sup>2</sup>	<sup>e</sup> V nm <sup>3</sup>	SSA m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	14,9	-	7,5	177	221	70
<b>30%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	39	298	12	11102	37140	34
<b>70%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	61	153	22	11355	63631	20
<b>15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	16	-	5,6	98	92	60
<b>30%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	37	366	17	19417	91528	24
<b>70%Co-<i>hcp</i>-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT</b>	59	256	30	25378	198502	14

<sup>a</sup>Teneur en Co déterminée par analyse ICP <sup>a</sup>. <sup>b</sup>Longueur des nano-objets déterminée par MET. <sup>c</sup> Diamètre des objets déterminé par MET. <sup>d</sup>Surface totale d'un objet. <sup>e</sup>Volume d'un objet.

Nous notons également qu'indépendamment de la nature du support, les nanofils supportés obtenus après ajout de 30%Co présentent une quantité plus élevée de ligands résiduels (% N) qui restent adsorbés sur la surface du cobalt après l'étape de lavage (**Figure 5-39**). Ceci veut dire que les nanofils plus fins et plus longs du fait de leur SSA élevée favorisent une adsorption importante de ligands.



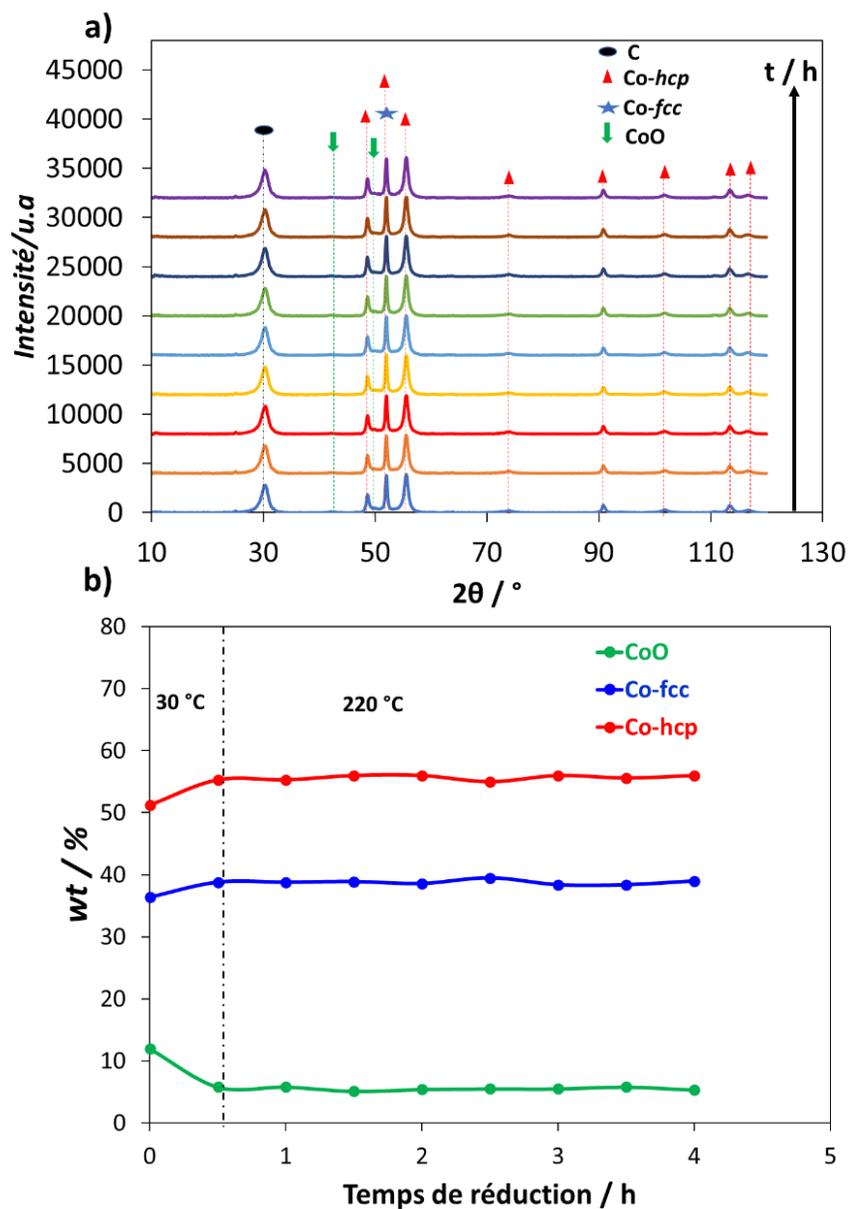
**Figure 5-39 :** Influence de la SSA sur la quantité de ligands résiduels pour les nanofils sur les différents supports : a) FM et b) CNT.

Pour l'évaluation des performances catalytiques en FTS, nous commencerons par présenter les résultats obtenus pour les catalyseurs du groupe 1 (15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM) et nous terminerons avec ceux du groupe 2 (15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT).

### 5.5.4.3 Évaluation des performances catalytiques des catalyseurs du groupe 1

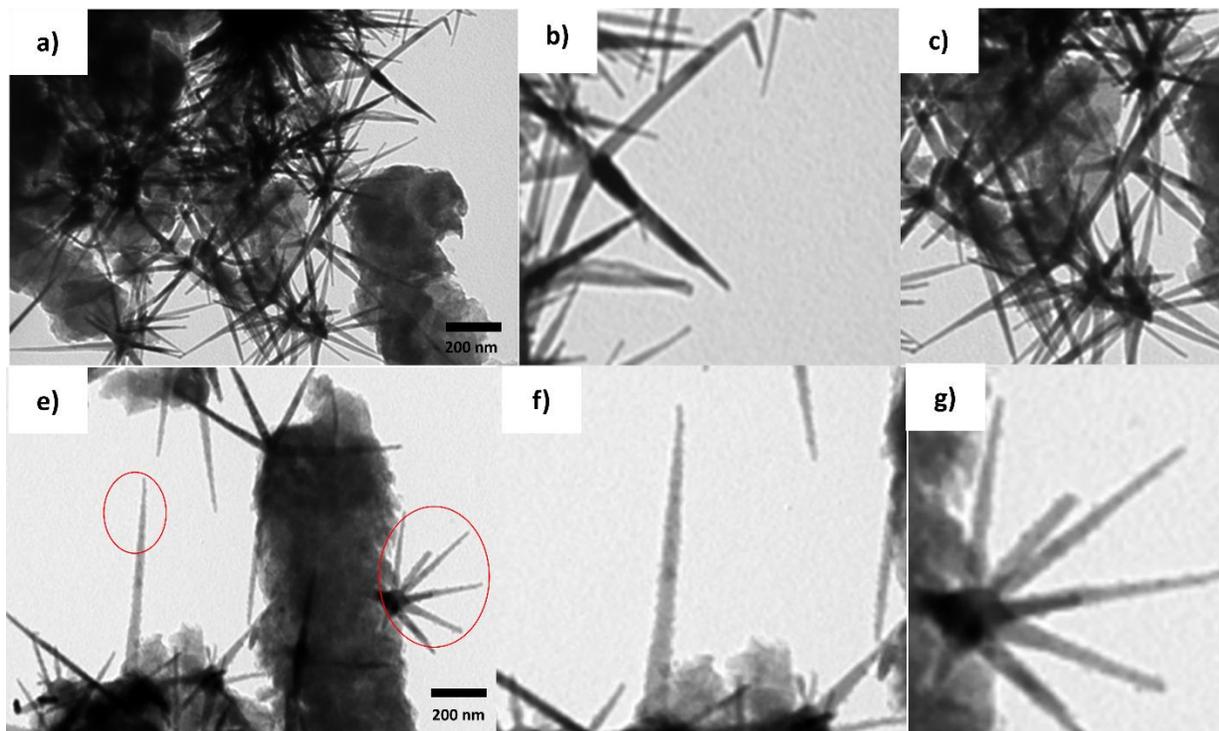
Dans cette partie les performances catalytiques des différents catalyseurs seront comparées en termes d'activité (CTY et TOF), de sélectivité (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, S<sub>C5+</sub>, oléfines/paraffines) et de stabilité. La probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$  n'a pas été déterminée pour les nanofils à cause des faibles taux de conversion du CO. Avant les tests catalytiques, le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM à base de nanoparticules de Co calciné à 300 °C sous Ar est réduit *in-situ* à 350 °C pendant 8 h. En revanche, pour les nano-objets de Co-*hcp* supportés, une réduction *in-situ* à 350 °C n'est pas nécessaire car après la synthèse, le degré de réduction est de 73% pour 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et de 93% pour 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM. De plus, la réduction à 350 °C pourrait modifier la forme des nanofils et donc les performances catalytiques. Harmel [10] a montré que les oursins de cobalt ne sont pas stables à partir de 280 °C sous H<sub>2</sub> car ils coalescent rapidement en des particules plus larges.

Pour les tests catalytiques en FTS (Chapitre 2), les nanofils supportés sont chargés dans le réacteur préalablement introduit dans une boîte à gants portable sous argon. Une fois que le catalyseur est chargé, le réacteur est rapidement remonté sur le système de chauffe. Vu que, malgré cette procédure, le catalyseur a pu être en contact avec l'air lors du montage du réacteur avant de débiter les tests FT, le catalyseur est traité à 220 °C sous 40% H<sub>2</sub>/Ar pendant 4 h. Afin d'évaluer l'impact du traitement thermique sous H<sub>2</sub> sur la morphologie et la structure des nanofils supportés, les conditions similaires ont été appliquées en DRX *in-situ* sous 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 220 °C pendant 4 h. Les diagrammes DRX et l'évolution des phases cristallines pendant le temps de traitement sont présentés dans **Figure 5-40**. Le point t = 0 h correspond à la mesure à 30 °C. De 30 °C à 220 °C, nous observons une diminution du CoO et une légère augmentation des phases Co-*hcp* et Co-*fcc*, ce qui suggère qu'une partie du CoO s'est réduit en cobalt métallique (Co-*hcp* et Co-*fcc*). A partir de 220 °C, quel que soit le temps de traitement, la proportion des phases reste inchangée. On peut donc conclure que le traitement thermique à 220 °C sous H<sub>2</sub>/Ar n'affecte pas la proportion des phases cristallines.



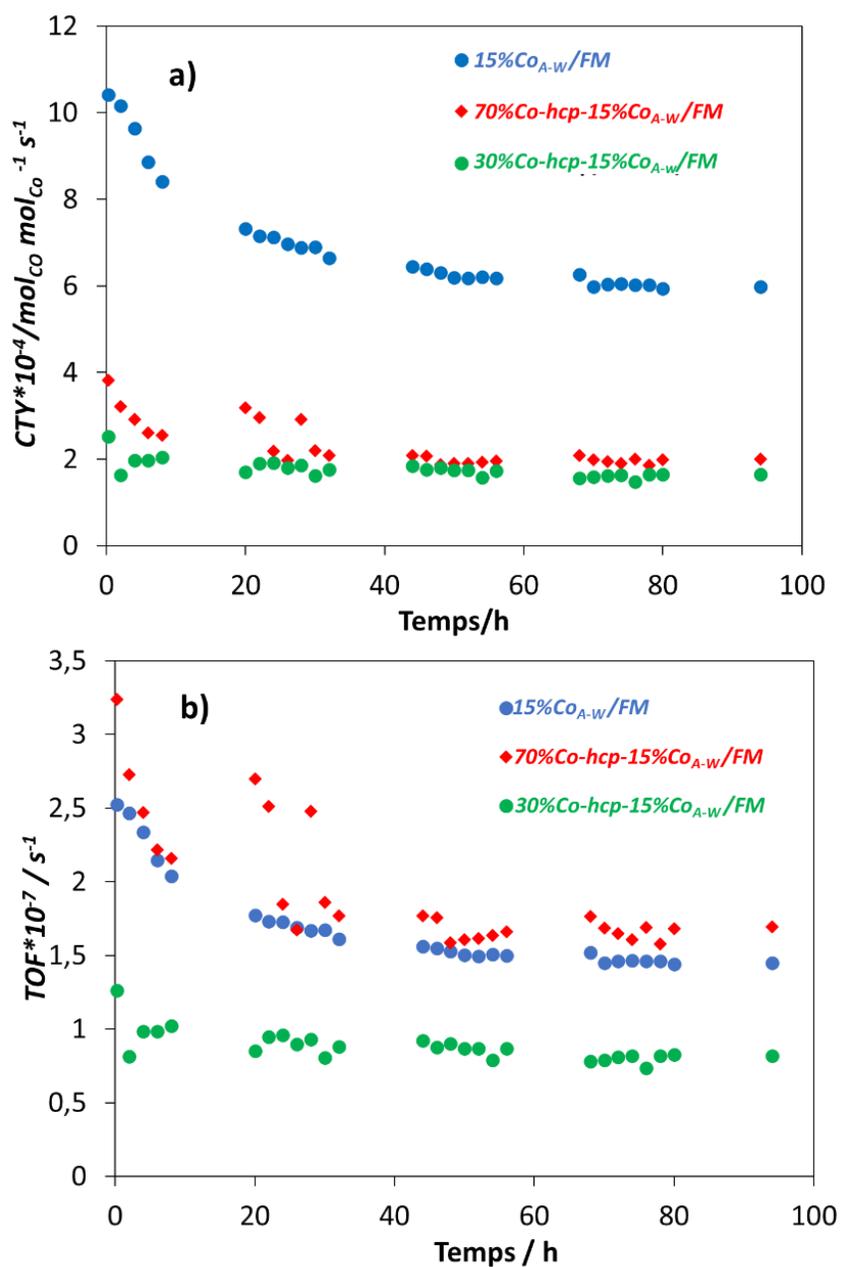
**Figure 5-40** : a) Diagrammes DRX et b) évolution des phases du cobalt pendant le traitement in-situ à 220 °C avec une rampe de température de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  sous flux de  $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$  de 0 à 4h du catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM.

Cependant, une observation par MET de la morphologie des nano-objets avant (**Figure 5-41a,b,c**) et après traitement (**Figure 5-41e,f,g**) montre que les nanofils commencent à s'altérer au niveau des bords (**Figure 5-41f,g**). Ceci démontre que le traitement thermique à 220 °C sous H<sub>2</sub> n'affecte pas les phases mais plutôt la morphologie des nanofils.



**Figure 5-41** : Images MET du catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM: a,b,c) avant et e,f,g) après DRX *in-situ* à 220 °C sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pendant 4 h.

Les performances catalytiques en FTS ont été évaluées sur une durée de 94 h. L'activité intrinsèque (CTY, mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) et surfaciques (TOF, s<sup>-1</sup>) des catalyseurs sont représentés dans la **Figure 5-42**. La **Figure 5-42a** montre une stabilisation du CTY à 6,2, 1,7 et 2 × 10<sup>-4</sup> mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-w</sub>/FM, 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM et 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM, respectivement (**Tableau 5-7**).



**Figure 5-42** : a) Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) et b) TOF ( $\text{s}^{-1}$ ) des différents catalyseurs en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , et  $\text{GHSV} = 7700 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{Co}}^{-1}$ .

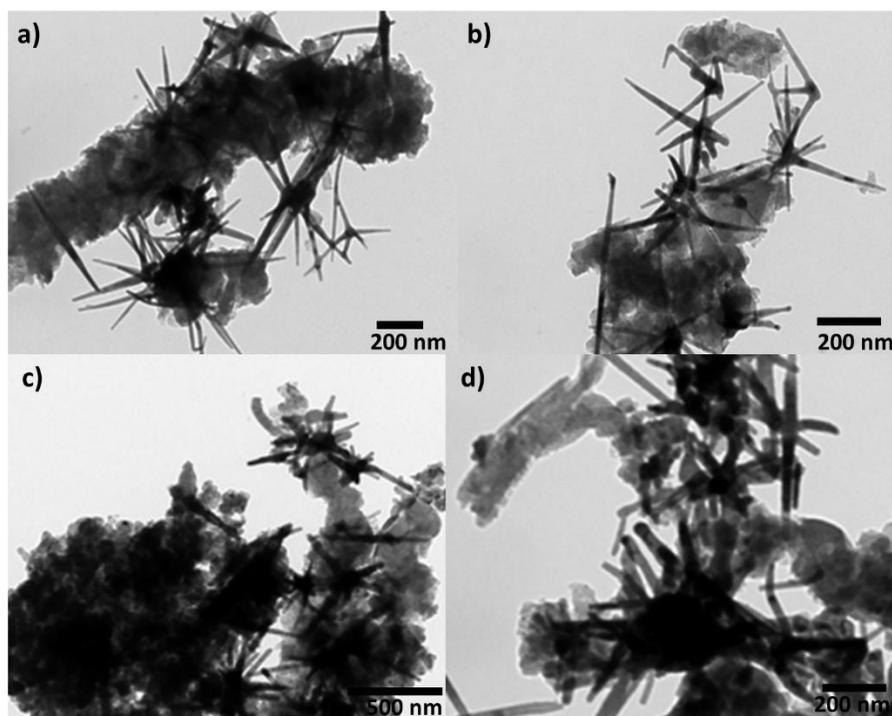
On observe que le CTY le plus élevé est obtenu avec le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Il est tout à fait cohérent que le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM montre le CTY le plus élevé par rapport aux catalyseurs à base de nano-objets anisotropes. En effet, le catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM est constitué de petites nanoparticules de Co d'environ 7,5 nm, ces particules offrent plus de surface métallique du Co pour la réaction FT. De plus, la croissance des branches de cobalt peut avoir un effet de bouchage des pores du support, empêchant ainsi la diffusion des gaz à l'intérieur du support et donc la réactivité [10]. Concernant les nano-objets supportés, le catalyseur 70%Co-*hcp*-15% 15%Co<sub>A-W</sub>/FM présente un CTY légèrement supérieure à celui du catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Ce résultat est un peu surprenant car le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM présente une SSA (34 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) plus élevée comparée à celle du catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM (20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Ce résultat peut être rationalisé par la teneur élevée de ligands résiduels adsorbés sur la surface du cobalt qui est plus importante pour le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM (0,34% de N) par rapport au catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM (0,24% de N). Ces ligands bloquent la surface du cobalt aux réactifs.

L'évolution du TOF, calculée sur la base de la SSA des différents catalyseurs, est représentée sur la **Figure 5-42b**. Nous observons une stabilisation du TOF à 1,5, 0,8 et 1,7 s<sup>-1</sup> pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM, respectivement. Le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM montre un TOF légèrement plus élevé par rapport au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Ceci pourrait être attribué à l'exposition préférentielle de facettes qui possèdent une densité élevée de sites de surface réactifs qui permettent une amélioration des propriétés catalytiques [22]. La désactivation moyenne  $r_i/r_{70h}$  a été estimée en faisant le rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à 70 h de réaction (**Tableau 5-7**). La désactivation est légèrement plus prononcée pour le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM comparée au catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Cette observation pourrait être dû à un début de coalescence des nano-objets Co-*hcp* qui est plus intense pour le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM comme le présente les images MET des catalyseurs après 94 h de test en FTS (**Figure 5-43**). Les ligands utilisés pour la synthèse sont connus pour stabiliser les nano-objets [10]. La faible teneur en ligands adsorbés à la surface du catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>A-W</sub>/FM pourrait expliquer cette coalescence plus importante.

**Tableau 5-7 :** Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM, et 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM. Conditions de réactions : T = 220 °C, P= 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>.

Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> [%]	CTY [mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] *10 <sup>-4</sup>	TOF <sup>[b]</sup> [s <sup>-1</sup> *10 <sup>-7</sup> ]	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> <sup>[c]</sup> [%]	O/P <sup>[d]</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>[e]</sup> [%]	S <sub>C5+</sub> <sup>[f]</sup> [%]	r <sub>i</sub> /r <sub>70h</sub> <sup>[g]</sup>
<b>15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	54	6,2	1,5	9,8	0,06	22	68	1,74
<b>30%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	14	1,7	0,8	4,3	0,46	8	88	1,59
<b>70%Co-hcp-15%Co<sub>A-W</sub>/FM</b>	26	2,0	1,7	3,7	0,48	5	91	1,92

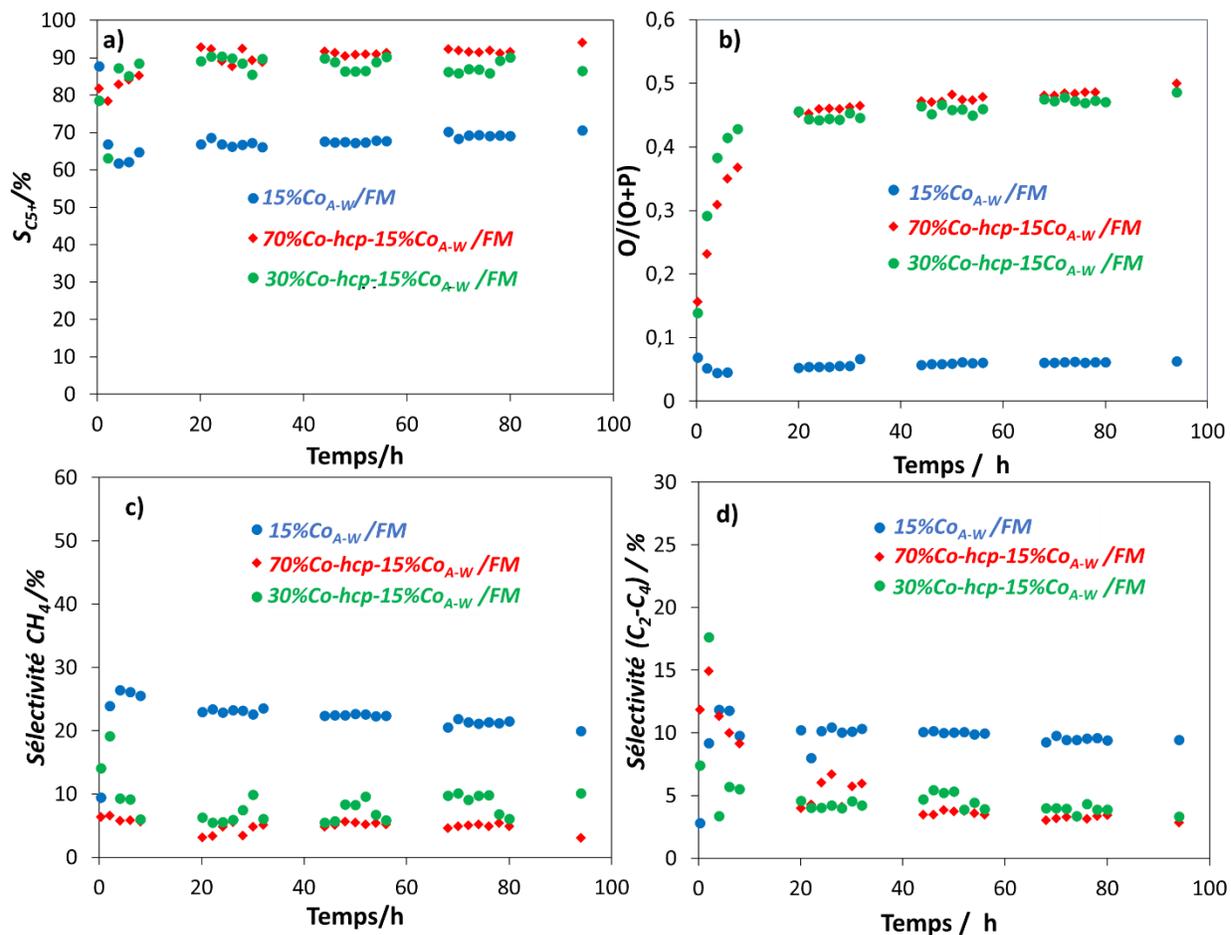
[a] Conversion initiale du CO. [b] Turnover frequency calculé en régime permanent sur la base de la SSA. [c] Sélectivité C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> obtenu en régime permanent. [d] Rapport oléfines/paraffines obtenu en régime permanent. [e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenu en régime permanent. [f] S<sub>C5+</sub> obtenu en régime permanent. [g] La désactivation moyenne (r<sub>i</sub>/r<sub>70h</sub>, rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à t = 70 h).



**Figure 5-43** : Images MET des catalyseurs après 94 h de test en synthèse FT. a) et b) 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM; c) et d) 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM.

L'évolution des sélectivités  $S_{C_{5+}}$ ,  $CH_4$ ,  $C_2-C_4$  et du rapport oléfines/paraffines sont représentés sur la **Figure 5-44**. On observe globalement une  $S_{C_{5+}}$  (**Figure 5-44a**) et un rapport oléfines/paraffines (**Figure 5-44b**) plus élevés pour les nano-objets Co-hcp supportés des catalyseurs 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM et 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM par rapport aux particules sphériques de cobalt du catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM. Cela pourrait être attribuées à l'effet de la structure hcp du Co qui est connue pour améliorer la  $S_{C_{5+}}$  ainsi que le rapport oléfines/paraffines [4]. De plus, une proportion d'oléfines importante durant la FTS favorise la propagation de chaîne et donc améliore la  $S_{C_{5+}}$ . La  $S_{C_{5+}}$  est légèrement plus élevée pour 70%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM (91%) que pour le catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM (88%). Cette légère différence de la  $S_{C_{5+}}$  peut être reliée à la présence élevée de ligands résiduels dans le cas du catalyseur 30%Co-hcp-15%Co<sub>A-w</sub>/FM, qui pourraient bloquer certains sites actifs nécessaires pour la propagation de chaîne. En revanche, une faible sélectivité en  $CH_4$  (**Figure 5-44c**) et en produits légers  $C_2-C_4$  (**Figure 5-44d**) est observé pour les catalyseurs à base de nanofils anisotropes. Cette étude montre clairement que l'introduction des nano-objets de structure

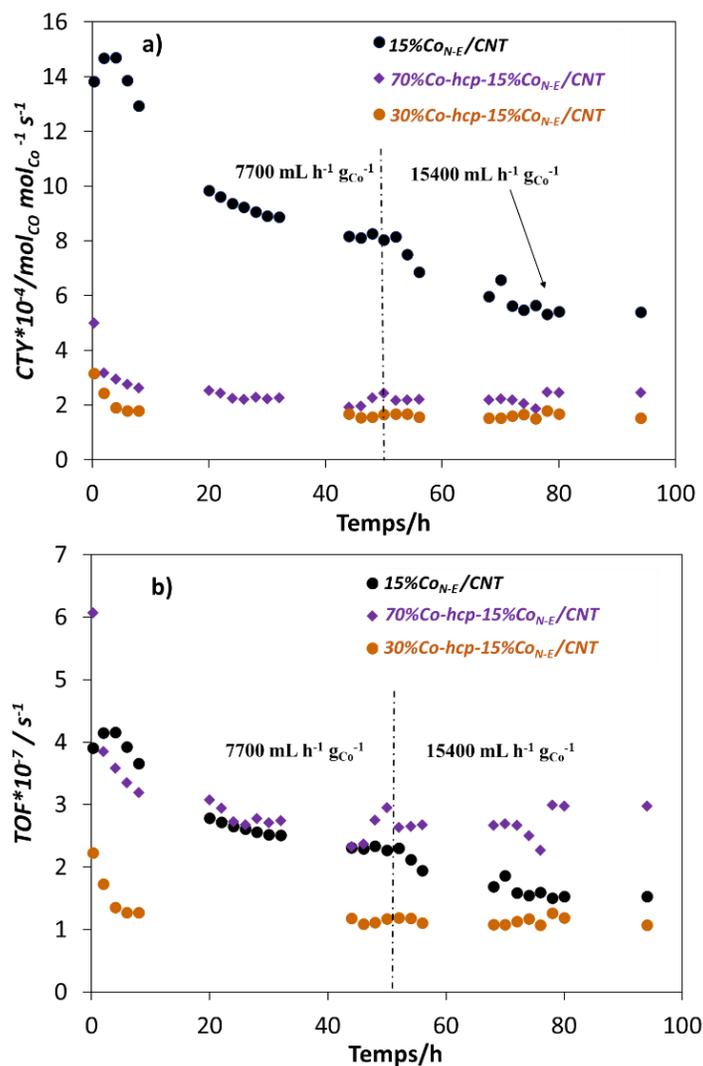
Co-hcp anisotrope permet de réduire considérablement la formation des produits légers et du méthane par rapport au catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM à base de nanoparticules.



**Figure 5-44 :** a)  $S_{C5+}$  ; b) rapport oléfines/paraffines ; c) sélectivité en CH<sub>4</sub> ; et d) sélectivité (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) en fonctions du temps de réaction en synthèse FT. Conditions:  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = 7700$  mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>.

### 5.5.4.4 Evaluation des performances catalytiques des catalyseurs du groupe 2

Les performances catalytiques ont été évaluées à une GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>Co pour les nano-objets Co-hcp supportés et à une GHSV = 7700 et 15400 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>Co pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (**Figure 5-45**). Les sélectivités ainsi que la désactivation moyenne des catalyseurs ont été comparées à une GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>Co.



**Figure 5-45** : a) Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) et b) TOF ( $\text{s}^{-1}$ ) des différents catalyseurs en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ .

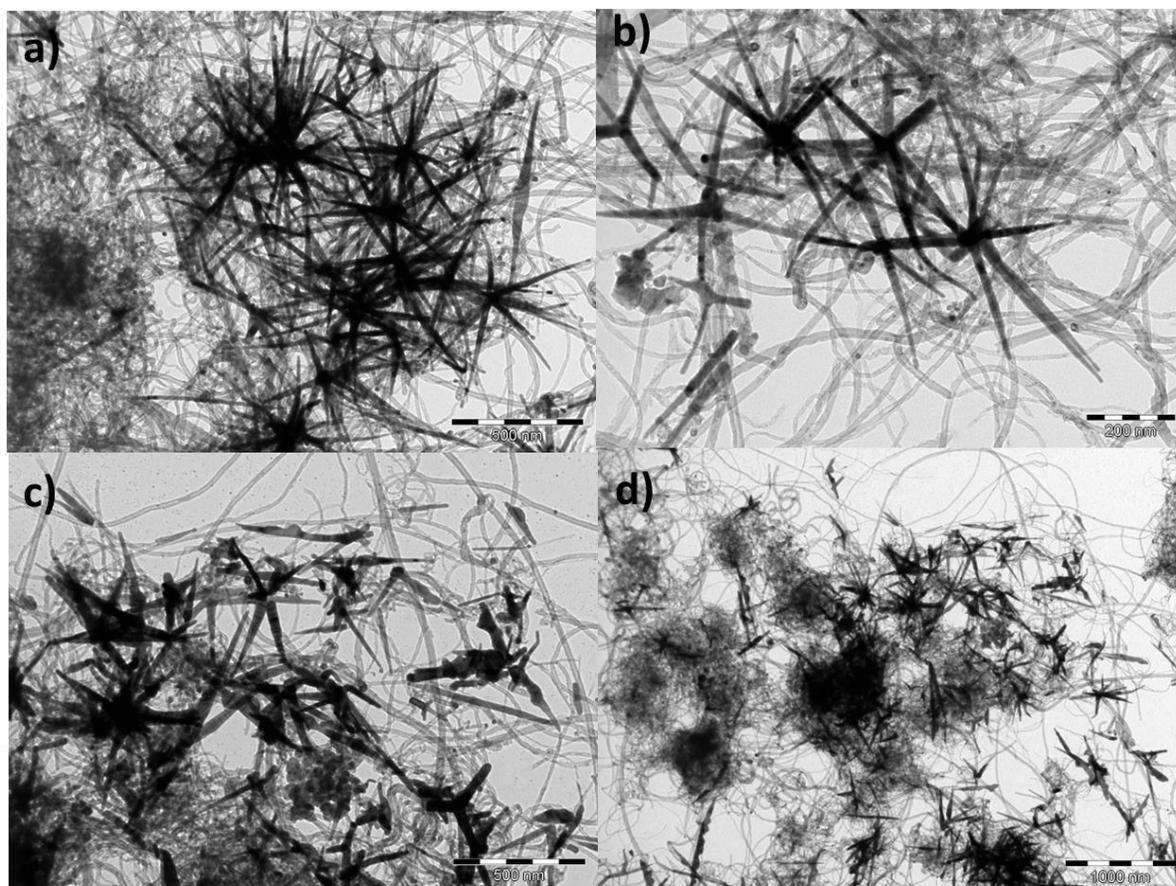
Le CTY et le TOF moyens ont été évalués en régime stationnaires entre 54 et 94 h de fonctionnement. Le CTY le plus élevé a été obtenu avec le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $6,9 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), suivi du catalyseur 70%Co-*hcp*-15%15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et enfin le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (**Tableau 5-8**). Le CTY élevé observé pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT pourrait s'expliquer par : i) l'amélioration de la dispersion induite par les plus petites tailles de particules de Co ( $d_{\text{Co}} = 5,6 \text{ nm}$ ) et ii) par l'effet de confinement d'une partie importante des particules dans la cavité interne des CNT<sub>ox</sub> qui améliore l'activité du catalyseur [51]. Le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT présente un CTY légèrement plus élevé par rapport au catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT en raison de la plus faible teneur en ligands du premier. Cette tendance a également été observée pour les nano-objets Co-*hcp* supportés sur la surface du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM (**Tableau 5-7**). L'évolution du TOF (**Figure 5-45b**) dans le temps suit l'ordre suivant : 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $1,0 \text{ s}^{-1}$ ) < 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $1,9 \text{ s}^{-1}$ ) < 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $2,7 \text{ s}^{-1}$ ). Le TOF le plus élevé est obtenu avec le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. En effet, le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT présente un rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub> plus élevé (5,12) comparé à celui du catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (3,23). Si l'on considère uniquement le rapport Co<sub>hcp</sub>/Co<sub>fcc</sub>, le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT devrait avoir le TOF le plus élevé, ce qui n'est pas le cas. Ce résultat démontre une fois de plus l'apport des nanofils anisotropes de Co de structure *hcp* qui exposent préférentiellement des facettes hautement réactives par rapport aux facettes *hcp* des formes isotropes. Le TOF reste faible pour le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT en raison de la quantité résiduelle de ligand élevée à la surface du catalyseur qui peut créer un effet de blocage des sites actifs et ainsi inhiber l'activité catalytique.

La désactivation moyenne est moins importante pour le catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, suivi de 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et de 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (**Tableau 5-8**). La désactivation observée pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT pourrait être attribuée au frittage important des petites particules (Chapitre 4). La teneur élevée de ligands adsorbée sur la surface du catalyseur 30%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT permet de préserver la forme des nano-objets (**Figure 5-46a, b**) et cela limite donc la désactivation. Le catalyseur 70%Co-*hcp*-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ayant une faible teneur en ligands présente la désactivation la plus importante due à la coalescence des branches de Co comme présentée en **Figure 5-46c, d**.

**Tableau 5-8 :** Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup> et 15400 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>), 30%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>) et 70%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT (GHSV = 7700 mL h<sup>-1</sup> g<sub>Co</sub><sup>-1</sup>). Conditions de réactions : T = 220 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2.

Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> [%]	CTY [mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] *10 <sup>-4</sup>	TOF <sup>[b]</sup> [s <sup>-1</sup> *10 <sup>-7</sup> ]	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> <sup>[c]</sup> [%]	O/P <sup>[d]</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>[e]</sup> [%]	SC <sub>5+</sub> <sup>[f]</sup> [%]	r <sub>i</sub> /r <sub>54h</sub> <sup>[g]</sup>
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	87	6,9	1,9	5,3	0,05	14	80	1,84
30%Co-hcp-15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	17	1,6	1,0	5,6	0,34	11	84	1,88
70%Co-hcp-15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	27	2,2	2,7	5,0	0,46	7	88	2,28

[a] Conversion initiale du CO. [b] Turnover frequency calculé en régime permanent sur la base de la SSA.[c] Sélectivité C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> obtenu en régime permanent.[d] Rapport oléfines/paraffines obtenu en régime permanent.[e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenu en régime permanent.[f] SC<sub>5+</sub> obtenu en régime permanent. [g] La désactivation moyenne (r<sub>i</sub>/r<sub>54h</sub>, rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à t = 54 h).



**Figure 5-46** : Images MET des catalyseurs après 94 h de test en synthèse FT. a) et b) 30%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT; c) et d) 70%Co-hcp-15%Co<sub>N-E</sub>/CNT.

Les catalyseurs à base nano-objets anisotropes présentent une  $S_{C5+}$  et un rapport oléfines/paraffines élevés à une  $GHSV = 7700 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{Co}^{-1}$  par rapport au catalyseur 15% Co<sub>N-E</sub>/CNT grâce à la présence des nano-objets de Co-hcp anisotropes (**Figure 5-47**). Outre l'activité catalytique, la présence d'une teneur importante de ligands crée un effet de blocage des sites, ce qui pourrait orienter la réaction vers la formation des produits légers tels que le CH<sub>4</sub> et les C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

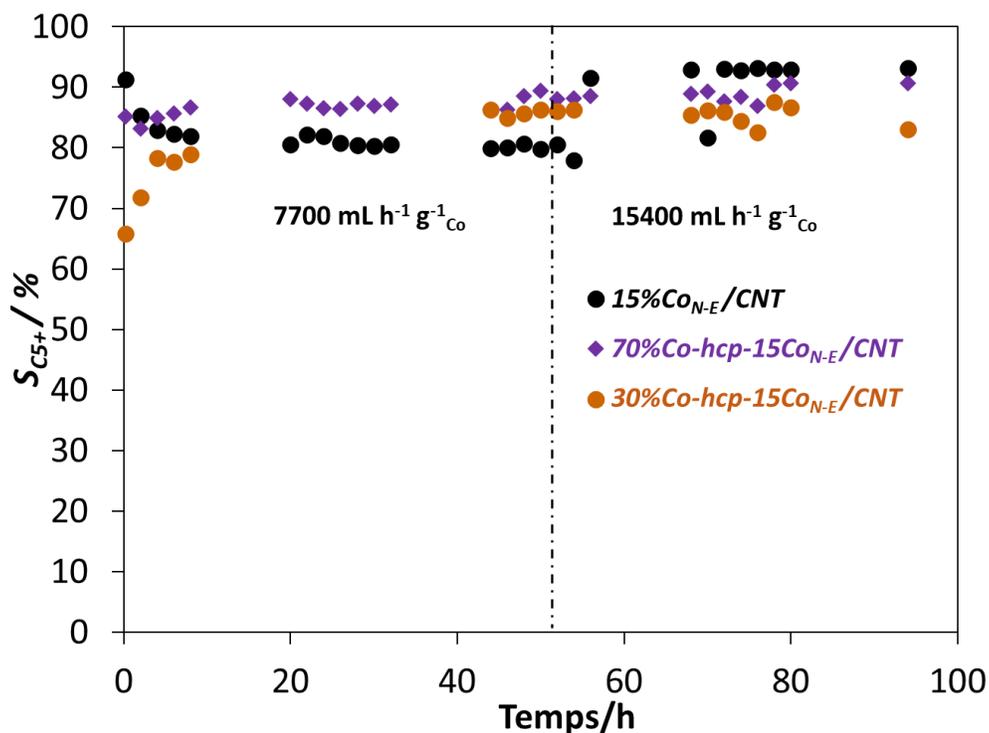


Figure 5-47 :  $S_{C5+}$  en fonctions du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2$ .

## 5.6 Conclusions

Des catalyseurs originaux à base de nanofils de  $Co\text{-hcp}$  supportés sur des supports carbonés ont été synthétisés avec succès par voie colloïdale pour la FTS. Ces catalyseurs ont été caractérisés par MET, MEB, DRX, et VSM. Le degré de réduction augmente proportionnellement avec la teneur en  $Co\text{-hcp}$  quel que soit le support de catalyseur. La surcroissance de 30 et 70% de  $Co$  sur 15%  $Co_{A-W}/FM$  entraîne une augmentation du rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  par rapport au catalyseur 15%  $Co_{A-W}/FM$ .

Cependant, l'évolution du rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  n'est pas systématique avec la teneur en  $Co\text{-hcp}$  lors de la croissance secondaire sur le catalyseur 15%  $Co_{N-E}/CNT$ . On pourrait dire ici que l'évolution du rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  dépend fortement de la nature du support.

En FTS, les catalyseurs à 70%Co-*hcp*/Co/C ont montré les meilleures performances catalytiques (CTY, TOF, et  $S_{C_{5+}}$ ) par rapport aux catalyseurs 30%Co-*hcp*/Co/C en raison de la présence élevée de ligands résiduels qui restent adsorbés sur la surface des catalyseurs 30%Co-*hcp*/Co/C réduisant ainsi l'accessibilité de la surface de la phase active avec les réactifs ( $H_2/CO$ ). Les catalyseurs 70%Co-*hcp*/Co/C ont également été comparés avec les catalyseurs Co/C contenant uniquement les nanoparticules. Les catalyseurs Co/C ont montré une bonne activité catalytique en termes de CTY (Cobalt-Time-Yield,  $mol_{CO} mol_{Co}^{-1} s^{-1}$ ) grâce à la surface métallique élevée des nanoparticules de Co et à l'absence de ligands. A l'inverse, en ramenant l'activité au Co de surface (TOF), une valeur du TOF élevée a été obtenue pour le catalyseur 70%Co-*hcp*/Co/C par rapport aux catalyseurs Co/C, qui est probablement liée à la présence de facettes de haute énergie sur les nanofils Co-*hcp* anisotropes, qui possèdent une densité élevée de sites hautement réactifs. Outre l'activité, les catalyseurs à 70%Co-*hcp*/Co/C ont montrés une  $S_{C_{5+}}$  supérieure aux catalyseurs Co/C grâce à l'effet bénéfique de la structure Co-*hcp* qui est connue pour améliorer la  $S_{C_{5+}}$  en FTS. Afin d'optimiser l'activité catalytique des nanofils, il serait judicieux d'éviter toute exposition à l'air avant catalyse car la réduction *in situ* à 220 °C sous  $H_2$  modifie légèrement la morphologie initiale des nanofils. Il faudrait aussi mettre en place des stratégies qui permettront l'optimisation de la quantité de ligands afin de permettre une bonne activité tout en préservant la stabilité du catalyseur.

## **Bibliographie**

- [1] H. Karaca, O. V. Safonova, S. Chambrey, P. Fongarland, P. Roussel, A. Griboval-Constant, M. Lacroix, A.Y. Khodakov, *J. Catal.* 277 (2011) 14–26.
- [2] S. Lyu, L. Wang, J. Zhang, C. Liu, J. Sun, B. Peng, Y. Wang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J. Li, L. Nie, *ACS Catal.* 8 (2018) 7787–7798.
- [3] L. Nie, Z. Li, T. Kuang, S. Lyu, S. Liu, Y. Zhang, B. Peng, J. Li, L. Wang, *Chem. Commun.* 55 (2019) 10559–10562.
- [4] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [5] J.X. Liu, H.Y. Su, D.P. Sun, B.Y. Zhang, W.X. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16284–16287.
- [6] Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.Y. Piquemal, G. Viau, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1971–1977.
- [7] M. Pousthomis, E. Anagnostopoulou, I. Panagiotopoulos, R. Boubekri, W. Fang, F. Ott, K.A. Atmane, J.Y. Piquemal, L.M. Lacroix, G. Viau, *Nano Res.* 8 (2015) 2231–2241.
- [8] L. Meziane, C. Salzemann, C. Aubert, H. Gérard, C. Petit, M. Petit, *Nanoscale* 8 (2016) 18640–18645.
- [9] J. Harmel, A. Berliet, K. Dembélé, C. Marcelot, A.-S. Gay, O. Ersen, S. Maury, A. Fécant, B. Chaudret, P. Serp, K. Soulantica, *ChemCatChem* 10 (2018) 1614–1619.
- [10] J. Harmel, Thèse de Doctorat, Synthèse de Nano-Catalyseurs Hybrides à Base de Cobalt Pour La Catalyse Fischer-Tropsch., Université de Toulouse, 2016.
- [11] J.-X. Liu, W.-X. Li, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 6 (2016) 571–583.
- [12] J.-E. Bidaux, R. Schaller, W. Bénoit, *Transition* 37 (1989) 803–811.
- [13] F. Cardellini, G. Mazzone, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.* 67 (1993) 1289–1300.
- [14] F. Frey, J. Schneider, W. Prandl, C. Zeyen, K. Ziebeck, *J. Phys. F Met. Phys.* 9 (1979) 603–616.
- [15] R. Lizárraga, F. Pan, L. Bergqvist, E. Holmström, Z. Gercsi, L. Vitos, *Sci. Rep.* 7 (2017) 6–13.
- [16] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13849–13854.
- [17] O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger, D. Bazin, *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 64 (2009) 49–62.
- [18] D.I. Enache, B. Rebours, M. Roy-Auberger, R. Revel, *J. Catal.* 205 (2002) 346–353.
- [19] H.Y. Su, Y. Zhao, J.X. Liu, K. Sun, W.X. Li, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2967–2977.

- [20] J. Cheng, X.Q. Gong, P. Hu, C.M. Lok, P. Ellis, S. French, *J. Catal.* 254 (2008) 285–295.
- [21] W. Chen, I.A.W. Filot, R. Pestman, E.J.M. Hensen, *ACS Catal.* 7 (2017) 8061–8071.
- [22] J. Sun, S. Zheng, K. Zhang, D. Song, Y. Liu, X. Sun, J. Chen, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13116–13122.
- [23] C. Wen, D. Dunbar, X. Zhang, J. Lauterbach, J. Hatrick-Simpers, *Chem. Commun.* 50 (2014) 4575–4578.
- [24] K. Soulantica, F. Wetz, J. Maynadí, A. Falqui, R.P. Tan, T. Blon, B. Chaudret, M. Respaud, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009).
- [25] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.C. Fromen, M.J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 4286–4289.
- [26] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 42 (2003) 5213–5216.
- [27] Q. Liu, X. Guo, J. Chen, J. Li, W. Song, W. Shen, *Nanotechnology* 19 (2008) 365608.
- [28] A. Viola, J. Peron, M. Giraud, L. Sicard, A. Chevillot-Biraud, P. Decorse, S. Nowak, P. Beaunier, P. Lang, J.Y. Piquemal, *J. Colloid Interface Sci.* 573 (2020) 165–175.
- [29] A. Viola, J. Peron, K. Kazmierczak, M. Giraud, C. Michel, L. Sicard, N. Perret, P. Beaunier, M. Sicard, M. Besson, J.Y. Piquemal, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 562–572.
- [30] N. Liakakos, C. Achkar, B. Cormary, J. Harmel, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, M. Respaud, K. Soulantica, T. Blon, *ACS Nano* 9 (2015) 9665–9677.
- [31] N. Liakakos, T. Blon, C. Achkar, V. Vilar, B. Cormary, R.P. Tan, O. Benamara, G. Chaboussant, F. Ott, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, K. Soulantica, M. Respaud, *Nano Lett.* 14 (2014) 3481–3486.
- [32] N. Liakakos, B. Cormary, X. Li, P. Lecante, M. Respaud, L. Maron, A. Falqui, A. Genovese, L. Vendier, S. Koïnis, B. Chaudret, K. Soulantica, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17922–17931.
- [33] J. Polte, *CrystEngComm* 17 (2015) 6809–6830.
- [34] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1692–1744.
- [35] K.D. Gilroy, H.C. Peng, X. Yang, A. Ruditskiy, Y. Xia, *Chem. Commun.* 53 (2017) 4530–4541.
- [36] T.H. Yang, K.D. Gilroy, Y. Xia, *Chem. Sci.* 8 (2017) 6730–6749.
- [37] A. Bordet, *Une Nouvelle Génération de Nano-Catalyseurs à Base de Carbure de Fer Pour Le Stockage Chimique de l'énergie*, Université de Toulouse, 2016.
- [38] L. Bahrig, S.G. Hickey, A. Eychmüller, *CrystEngComm* 16 (2014) 9408–9424.
- [39] V.K. La Mer, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1270–1277.

- [40] D. De Masi, Nanoparticules Bimétalliques Combinant Propriétés Catalytiques et Physiques Pour La Valorisation Du CO<sub>2</sub> et de La Biomasse, Université de Toulouse, 2019.
- [41] C.J. Dalmaschio, C. Ribeiro, E.R. Leite, *Nanoscale* 2 (2010) 2336–2345.
- [42] Y. Xia, X. Xia, H.C. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 7947–7966.
- [43] D. Huo, M.J. Kim, Z. Lyu, Y. Shi, B.J. Wiley, Y. Xia, *Chem. Rev.* 119 (2019) 8972–9073.
- [44] H.M. Chen, R.S. Liu, D.P. Tsai, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2079–2087.
- [45] H.M. Chen, R.S. Liu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3513–3527.
- [46] A. Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, M. Hamaly, A. Alkilany, I. Chakraborty, A. Masood, M.F. Casula, A. Kostopoulou, E. Oh, K. Susumu, M.H. Stewart, I.L. Medintz, E. Stratakis, W.J. Parak, A.G. Kanaras, *Chem. Rev.* 119 (2019) 4819–4880.
- [47] J. Marbaix, Thèse de Doctorat, Etude Multi-Échelle de l'activation de Réactions Catalytiques Par Chauffage Magnétique Pour Le Stockage Des Énergies Renouvelables, Université de Toulouse, 2019.
- [48] B. Cormary, T. Li, N. Liakakos, L. Peres, P.F. Fazzini, T. Blon, M. Respaud, A.J. Kropf, B. Chaudret, J.T. Miller, E.A. Mader, K. Soulantica, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8422–8431.
- [49] Y. Xia, K.D. Gilroy, H.C. Peng, X. Xia, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 60–95.
- [50] K. Dembélé, Thèse de Doctorat, Etude Des Catalyseurs Hétérogènes à Base de Co En Conditions Réactives “Réalistes” Par Microscopie Électronique in-Situ et Opérando, Université de Strasbourg, 2017.
- [51] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D.P. Minh, *Appl. Catal. A Gen.* (2020) 117906.
- [52] Y. Sun, Q. Sun, F. Jiang, J. Liu, Z. Zhang, *J. Fuel Chem. Technol.* 40 (2012) 54–58.
- [53] L. Chen, D. Ma, X. Li, X. Bao, *Catal. Letters* 111 (2006) 133–139.
- [54] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, *ChemCatChem* 12 (2020) 1–13.

**Chapitre 6 :**

**Apport des mousses métalliques pour l'intensification**

**de la synthèse Fischer-Tropsch**

Chapitre 6 : Apport des mousses métalliques pour l'intensification de la synthèse Fischer-Tropsch.....	290
6.1 Introduction .....	293
6.2 Caractéristiques des mousses métalliques .....	294
6.3 Catalyseurs structurés du type $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}$ obtenus par « <i>dip-coating</i> » .....	296
6.3.1 Analyses MET, STEM-HAADF et MEB .....	296
6.3.2 Diffraction des rayons X .....	299
6.3.3 Réduction en température programmée sous hydrogène .....	300
6.3.4 Influence de la densité de pores des mousses en Synthèse Fischer-Tropsch .....	302
6.3.4.1 Activité catalytique des catalyseurs .....	302
6.3.4.2 Sélectivité des produits .....	307
6.3.5 Comparaison des performances catalytiques du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ avec celles du catalyseur structuré $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$ .....	309
6.3.5.1 Activité catalytique et stabilité.....	309
6.3.5.2 Sélectivité des produits .....	312
6.3.5.3 Test de longue durée en FTS.....	313
6.4 Catalyseurs structurés $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ préparé par « <i>dip-coating</i> » et $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ obtenu par croissance <i>in situ</i> .....	314
6.4.1 Catalyseur $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ sur la mousse $\text{NiCr}_{30}$ préparé par « <i>dip-coating</i> ».....	314
6.4.2 Catalyseur $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}$ préparé par croissance directe en solution.....	317
6.4.3 Performances catalytiques en FTS .....	320
6.4.3.1 Comparaison des performances catalytiques du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ avec celles du catalyseur structuré $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ .....	320
6.4.3.1.1 Activité catalytique et stabilité .....	320
6.4.3.1.2 Sélectivité des produits .....	323
6.4.3.2 Performances catalytiques du catalyseur $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ .....	324
6.5 Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$ , $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ et $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ .....	328

6.6	Conclusions .....	332
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>333</b>

## 6.1 Introduction

Cette partie a pour objectif d'évaluer l'apport de mousses métalliques comme support de catalyseurs pour la réaction hautement exothermique ( $\Delta H_{227}^0 = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) qu'est la synthèse Fischer-Tropsch (FTS). L'étude bibliographique (Chapitre 1) a montré que les mousses métalliques offrent un meilleur transfert de matière et de chaleur par rapport aux supports conventionnels. Par conséquent, elles peuvent permettre d'améliorer l'activité catalytique, la  $S_{C_{5+}}$  et limiter la formation du méthane. Outre l'activité et la sélectivité, l'utilisation de mousses permet de réduire efficacement la désactivation des catalyseurs, qui représente un défi majeur en FTS. Parmi les techniques de dépôt de la phase active (pour la FTS) sur mousses décrites dans la littérature, les stratégies d'élaboration de catalyseurs structurés par « dip-coating » [1–5] et par croissance *in situ* de nanofils *Co-hcp* sur mousses [6] ont été retenues (Chapitre 1, partie 1.2.4.3). En ce qui concerne l'élaboration de catalyseurs structurés par « *dip-coating* », les systèmes catalytiques à base de mousses métalliques étudiés dans la littérature sont élaborés à partir de catalyseurs supportés sur oxydes [1–4]. Afin d'abaisser la température de réduction, notamment pour des catalyseurs supportés sur oxydes, l'ajout de métaux nobles coûteux (Pt [7], Re [1]) est primordiale. Pour éviter l'utilisation de ces promoteurs, dans cette étude nous proposons une approche originale basée sur l'utilisation de supports carbonés à la place des oxydes couramment utilisés. Les catalyseurs 15% $Co_{A-W}/FM$  (Chapitre 3) et 15% $Co_{N-E}/CNT$  (Chapitre 4) se sont révélés les plus actifs en FTS. Cependant, ces catalyseurs ont montré une désactivation et une sélectivité en  $CH_4$  non négligeables. Une sélectivité élevée en  $CH_4$  de 22 % et 14% ont été obtenues avec les catalyseurs 15% $Co_{A-W}/FM$  et 15% $Co_{N-E}/CNT$ , respectivement. Dans ce contexte, l'utilisation de mousses métalliques s'avère prometteuse car elles peuvent permettre, du fait de leur conductivité thermique élevée et leur structure interconnectée qui minimise les pertes de charge, de réduire la formation du  $CH_4$  et la désactivation, et d'améliorer l'activité des catalyseurs. Il a été rapporté dans la littérature dans le cas de catalyseurs structurés enduits avec un catalyseur  $CoRe/Al_2O_3$  que l'augmentation de la densité de pores des mousses permet d'améliorer la conversion du CO [1]. Cependant, une légère baisse de la  $S_{C_{5+}}$  a été observée avec l'augmentation de la densité de pores.

Pour cette étude, les mousses à basse d'alliage nickel-chrome (NiCr) présentant différentes densités de pores (10, 30 et 50 ppi – *pores per inch*) ont été choisies. Afin d'évaluer l'influence de la densité de pores sur l'activité, la sélectivité et la stabilité des catalyseurs, les trois mousses ont été enduites au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (UMR5285) avec le catalyseur 15% $Co_{A-W}/FM$  en utilisant une technique de dépôt « *dip-coating* » mise au point dans ce laboratoire. Cette technique d'élaboration a déjà été détaillée dans le Chapitre 2 (partie 2.2.6). La mousse offrant les meilleures performances catalytiques en FTS sera

retenue pour l'élaboration par la même technique de dépôt d'un autre catalyseur structuré utilisant le catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Cette mousse sera également utilisée pour l'élaboration d'un autre catalyseur structuré par la croissance *directe* des nanofils Co-*hcp* sur la mousse pour l'obtention du catalyseur final du type Co-*hcp*/NiCr. Les catalyseurs Co/C/NiCr obtenus par « dip-coating » seront comparés en FTS avec les catalyseurs Co/C sans mise en forme afin de déceler l'apport des mousses métalliques. Pour l'étude de la stabilité des catalyseurs structurés, un test catalytique en FTS de 160 h a été réalisé avec le catalyseur ayant la meilleure activité et sélectivité. Le catalyseur Co-*hcp*/NiCr sera également évalué en FTS. Finalement, une comparaison des différents catalyseurs développés dans le cadre de cette étude et ceux de la littérature sera présentée.

## 6.2 Caractéristiques des mousses métalliques

Les mousses métalliques utilisées tout à long de cette étude ont été fournies par Recemat BV. La **Figure 6-1** présente les images 3D des différentes mousses et la distribution de taille des cellules et le résumé des propriétés physiques issues des analyses par tomographie aux rayons X sont présentées dans le **Tableau 6-1**. Ces mousses présentent une porosité comprise entre 88 et 91%. Cependant, la surface spécifique géométrique augmente quand le diamètre des cellules diminue. De plus, lorsque le diamètre des cellules d'une mousse diminue, la conductivité thermique augmente mais la perte de charge pour l'écoulement d'un fluide augmente aussi [8]. On pourrait supposer que la conductivité thermique et la perte de charge de ces mousses évoluent suivant cet ordre : NiCr<sub>10</sub> < NiCr<sub>30</sub> < NiCr<sub>50</sub>.

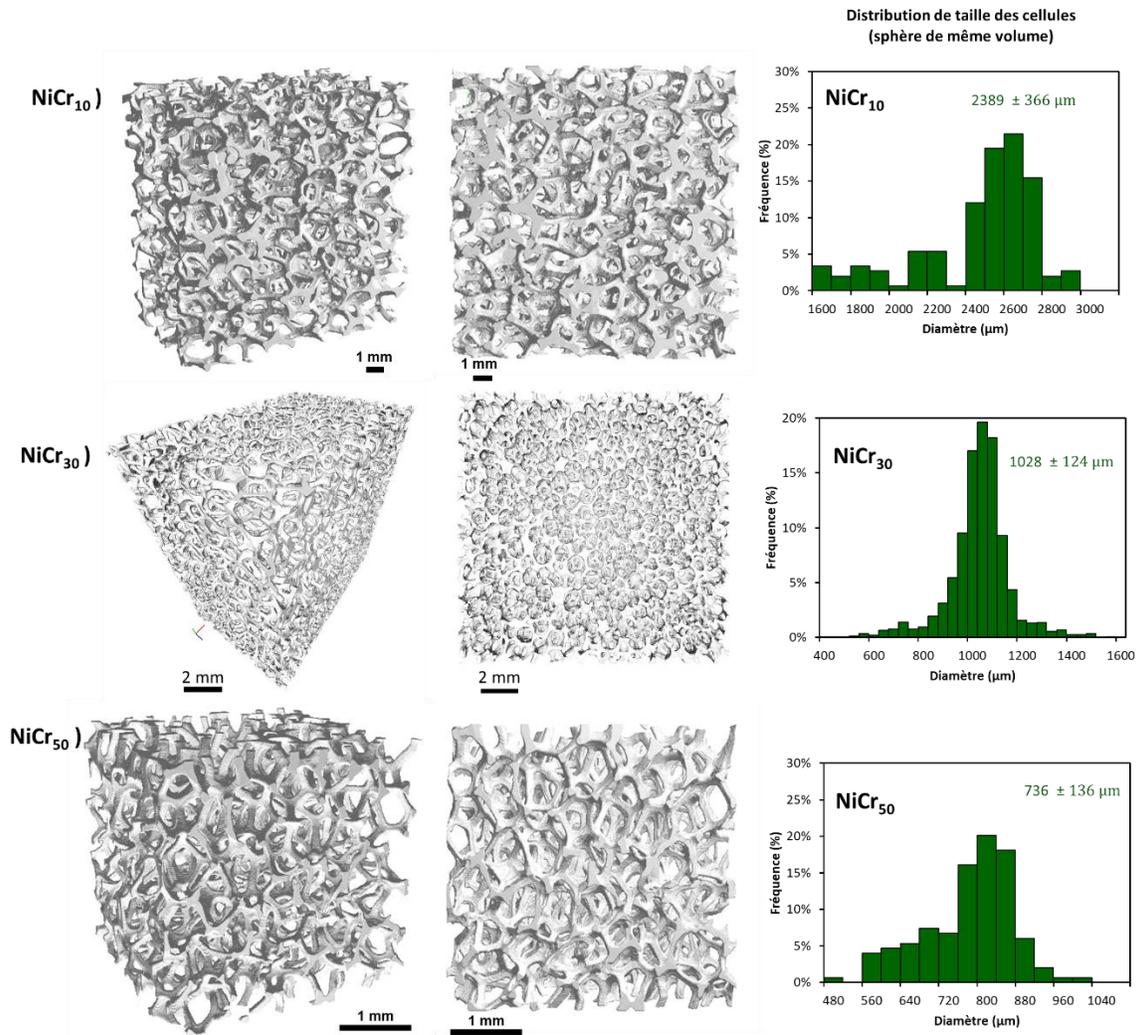


Figure 6-1 : Images 3D des différentes mousses et la distribution de taille des cellules obtenues par tomographie aux rayons X.

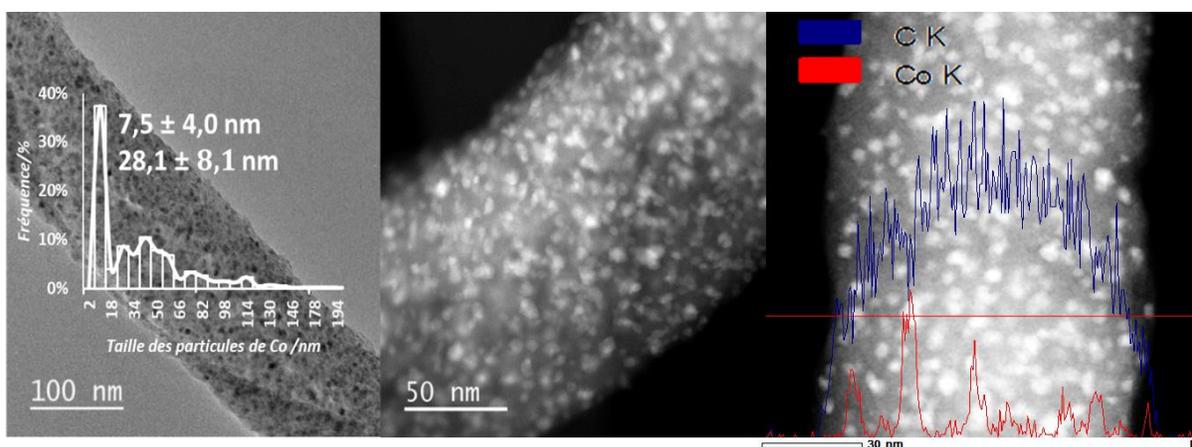
Tableau 6-1 : Caractéristiques des mousses NiCr commerciales obtenues par tomographie aux rayons X utilisés pour l'élaboration des catalyseurs structurés.

Type de mousse	Pores/cm ppi	Diamètre des cellules/ μm	Densité relative	Porosité %	Surface spécifique m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>
NiCr <sub>10</sub>	10	2389	7,8	90,6	1264
NiCr <sub>30</sub>	30	1028	7,8	89,0	3010
NiCr <sub>50</sub>	50	736	10	90,1	4064

## 6.3 Catalyseurs structurés du type $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}$ obtenus par « *dip-coating* »

### 6.3.1 Analyses MET, STEM-HAADF et MEB

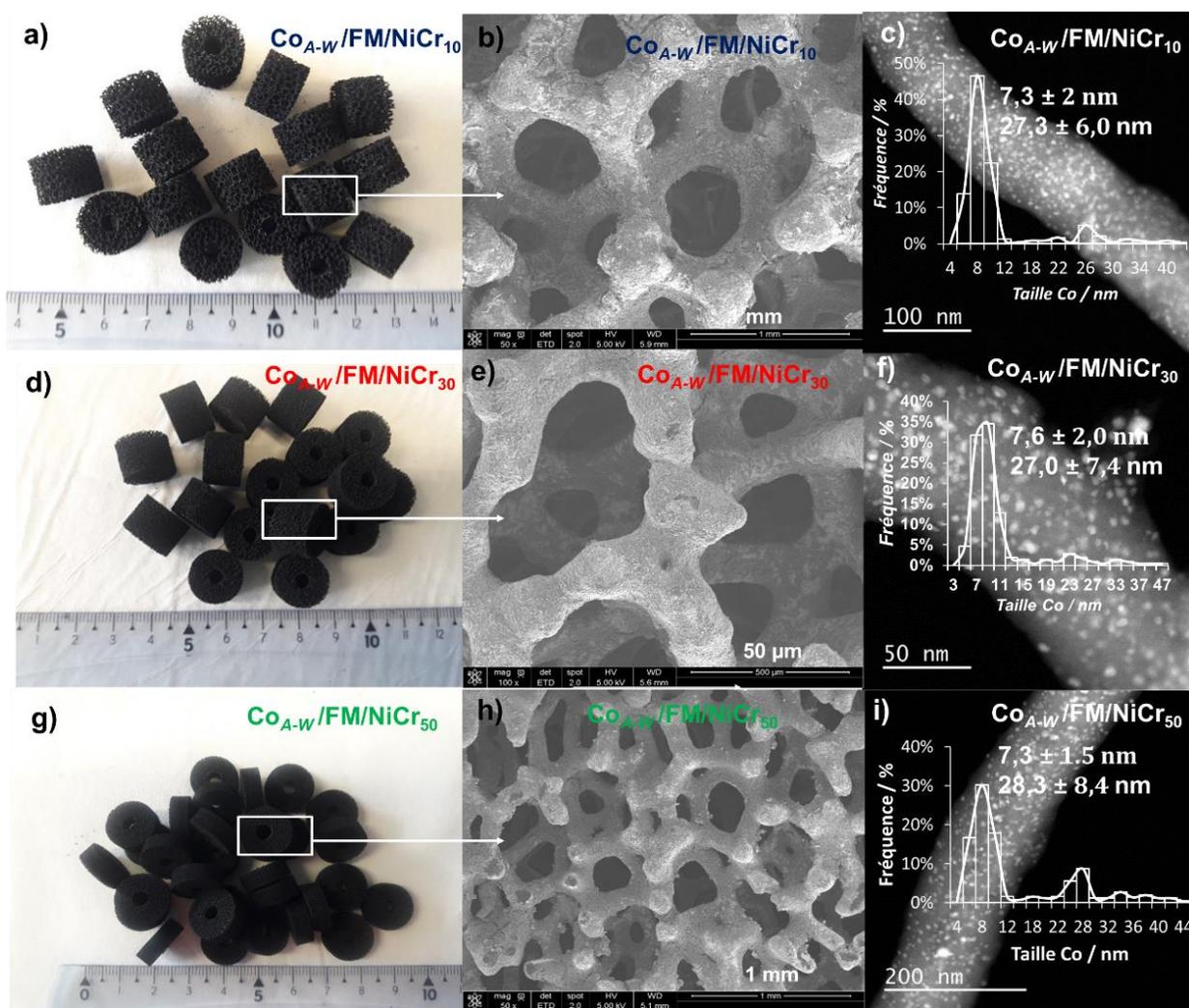
Pour enduire les trois mousses NiCr par « *dip-coating* », le catalyseur 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  présenté dans le Chapitre 3 a été utilisé et la caractérisation MET, STEM-HAADF et l'analyse EDX sont rappelées sur la **Figure 6-2**. Pour rappel, ce catalyseur présente une taille moyenne des particules de Co de 7,5 et 28,1 nm (distribution bimodale). Ces particules sont bien réparties sur la surface des fibres. L'analyse ICP-AES montre une teneur en Co de 14,9% en masse.



**Figure 6-2:** Images MET, STEM-HAADF et l'analyse EDX du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ , respectivement.

La hauteur d'un bloc (objet unitaire, **Figure 6-3a,d,g**) de mousse est de 10 mm pour  $\text{NiCr}_{10}$  et  $\text{NiCr}_{30}$ , et 5 mm pour  $\text{NiCr}_{50}$ . Par contre, les trois mousses ont le même diamètre externe (14 mm) et le même diamètre (3,3 mm) du trou percé pour insérer le doigt de gant du thermocouple du réacteur (3,2 mm). La masse du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  par bloc de mousse est de 15,2 mg pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ , 14,1 mg pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  et 7,9 mg pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  (**Tableau 6-2**). Les masses spécifiques (par bloc de mousse) du catalyseur 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  déposées sur  $\text{NiCr}_{10}$  et  $\text{NiCr}_{30}$  sont assez proches. En revanche, cette masse est environ deux fois inférieure dans le cas de la mousse  $\text{NiCr}_{50}$  dû à la différence en hauteur de cette mousse par rapport aux deux autres. Si l'on ramène cette masse déposée par unité du volume apparent de

chaque mousse, les valeurs obtenues sont proches ( $10 \text{ mg/cm}^3$ ). La teneur en cobalt (% en masse) déterminée par ICP-AES des catalyseurs structurés est de 0,58% pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ , 0,41% pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  et 0,35% pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  (**Tableau 6-2**). Ces valeurs sont largement inférieures à celle du catalyseur 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  (14,9%). Cette faible teneur en Co obtenue sur les mousses est due à la faible surface spécifique des mousses de NiCr qui est d'environ  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Les analyses MEB et STEM-HAADF ont également été réalisées sur les catalyseurs structurés  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$ , et  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ , qui ont précédemment été réduits à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  puis exposés à l'air (**Figure 6-3**).



**Figure 6-3** : Photos, images MEB et STEM-HAADF des catalyseurs : a), b) et c) 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$  ; d), e) et f)  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  ; g), h) et i) 15% $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ .

La méthode du « *dip-coating* » a permis de déposer des couches homogènes du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  sur les différentes mousses sans bouchage des pores comme le montre les images MEB de la *Erreur ! Source du renvoi introuvable*. **Figure 6-3b,e,h**. La taille des particules de Co pour les différents catalyseurs structurés a été déterminée par *STEM-HAADF* (**Figure 6-3c,f, i** et **Tableau 6-2**). Les échantillons *STEM-HAADF* ont été préparées en trempant un cylindre de mousse enduit dans de l'éthanol sous ultrasons afin de détacher le catalyseur de la mousse. La taille de particules obtenue est de 7,3 et 27,3 nm pour  $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ , 7,6 et 27,0 nm pour  $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  et 7,3 et 28,3 nm pour  $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ . On observe que la taille des particules de Co sur les différentes mousses est presque similaire. On peut donc en déduire que le type de mousse n'influe pas sur la taille des particules de Co au cours de la procédure d'enduction. On remarque également que les tailles des particules obtenues sur les différentes mousses sont similaires à celle du catalyseur poudre 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  (7,5 et 28,1 nm) utilisé pour l'enduction des mousses.

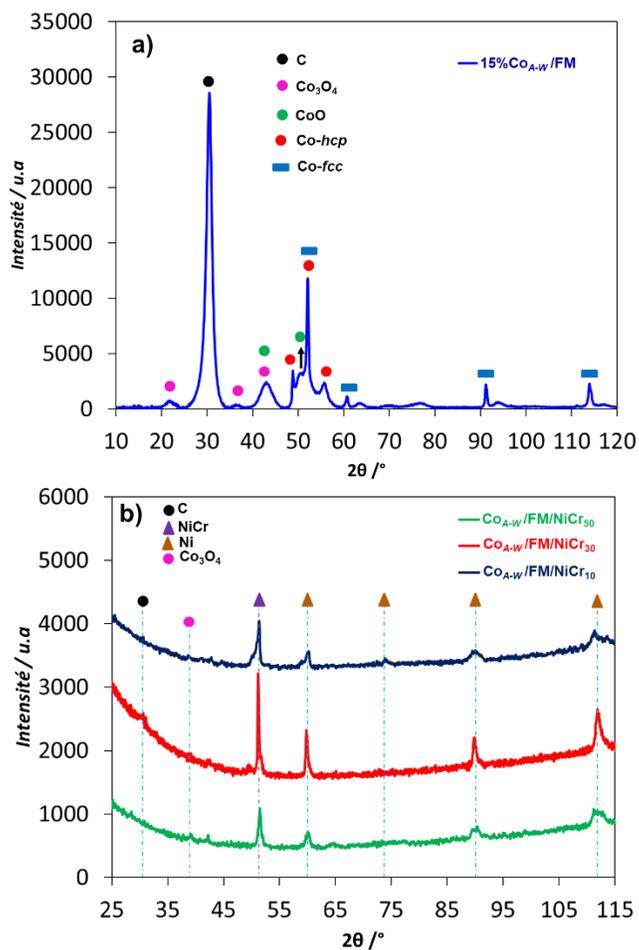
**Tableau 6-2** : Caractérisation des catalyseurs structurés après « *dip-coating* ».

Catalyseur	$\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$	$\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$	$\text{Co}_{A-w}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$
Masse de 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$ utilisée pour un bloc de mousse (mg)	15,2	14,1	7,9
Co(% en masse)	0,58	0,41	0,35
$d_{\text{TEM}}$ moyenne (nm)	7,3 et 27,3	7,6 et 27,0	7,3 et 28,3

La similarité entre les tailles de particules de Co observée sur le 15% $\text{Co}_{A-w}/\text{FM}$  avant « *dip-coating* » et celles obtenues sur mousses peut s'expliquer de deux façons : i) par la présence d'un grand nombre de bords de graphène sur le support FM qui stabilisent les particules de Co [9], et/ou ii) par les conditions de traitement thermiques notamment la température permettant la décomposition des additifs organiques utilisés pendant la procédure d'enduction qui est relativement basse (280 °C). Cette stratégie a été utilisée par Simescu-Lazar et *al.* [10] pour l'élaboration des catalyseurs structurés à base de Pd/C déposé sur une mousse d'acier de 40 ppi pour l'hydrogénation du nitrobenzène. Ils ont observé que le frittage du palladium est empêché lorsqu'il est supporté sur les CNT. En effet, les interactions des électrons  $\pi$  de la structure graphitique des CNT et les particules ainsi que les transferts de charge assurent une très bonne affinité électronique entre les particules métalliques et la surface courbe des CNT, se traduisant par un ancrage solide empêchant et limitant la migration des nanoparticules de Pd [10]. Comme nous savons que la taille des particules influence l'activité et la sélectivité en FTS [9,11], et les différents catalyseurs structurés préparés ici présentent les mêmes tailles de particules, la variation des performances catalytiques en FTS sera essentiellement liée à la structure des différentes mousses de NiCr. Les phases cristallographiques du cobalt ainsi que la réductibilité de la phase active des catalyseurs seront présentées par la suite.

### 6.3.2 Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et des catalyseurs structurés (Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>10</sub>, Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>, et Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub>) calcinés (280 °C sous N<sub>2</sub>) puis réduits (350 °C sous H<sub>2</sub>) sont présentés sur la **Figure 6-4**. La taille des cristallites de Co du catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM déterminée par DRX (**Figure 6-4a**) est de 27 nm comme précédemment présentée dans le chapitre 3 (partie 3.2.2.1.2).



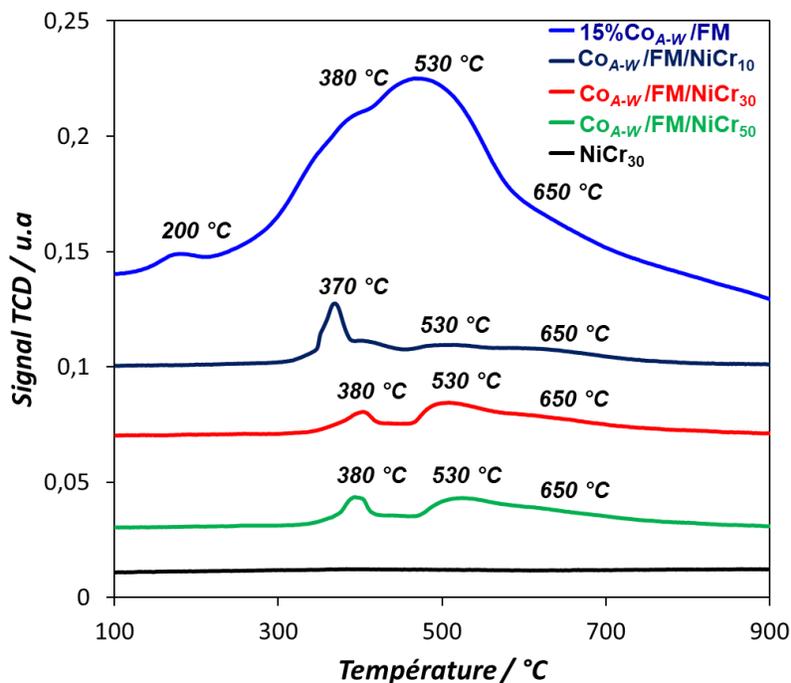
**Figure 6-4** : Diagrammes de diffraction des rayons X des différents catalyseurs réduits après exposition à l'air : a) catalyseur 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et b) catalyseurs structurés.

Le pic le plus intense situé à  $2\theta = 51^\circ$  correspond au chevauchement des phases Ni (111) et Cr (110) [12]. Les pics situés à  $2\theta = 60, 74, 90$  et  $113^\circ$  correspondent au Ni (200), Ni (220), Ni (311) et Ni (222),

respectivement [12]. On peut constater que dans la mousse NiCr, la phase Ni est majoritaire par rapport à la phase Cr. Ce résultat est en accord avec la composition de la mousse NiCr par le fournisseur qui est de 15-40% de Cr et 60 à 80% de Ni. La teneur des autres éléments tels que Al, C, Cu, Fe, Mo, Mn, P et Zn est très faible et varie entre 0,1 et 0,5%. C'est la raison pour laquelle les pics relatifs à ces éléments ne sont pas détectables en DRX. On observe également le pic du carbone à  $2\theta = 30^\circ$  et celui du  $\text{Co}_3\text{O}_4$  à  $2\theta = 36^\circ$ . Ceci confirme effectivement que le catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  a été déposé sur des différentes mousses. En revanche, la faible intensité du pic correspondant au  $\text{Co}_3\text{O}_4$  rend difficile le calcul de la taille des cristallites. Cette intensité est due à la faible teneur de cobalt qui varie entre 0,3 à 0,6% pour les trois catalyseurs structurés.

### 6.3.3 Réduction en température programmée sous hydrogène

La réductibilité du catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  et des catalyseurs structurés a été évaluée par  $\text{H}_2$ -TPR et les résultats sont présentés sur la **Figure 6-5**. Ces analyses ont été réalisées sur des catalyseurs calcinés préalablement à  $280^\circ\text{C}$  pour les catalyseurs structurés et à  $300^\circ\text{C}$  pour le catalyseur poudre. Comme montré précédemment (Chapitre 3, partie 3.2.2.2.1), le profil  $\text{H}_2$ -TPR du catalyseur  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  présente quatre pics caractéristiques. Le pic à  $200^\circ\text{C}$  correspond à la réduction du précurseur [9], les pics à  $380^\circ\text{C}$ ,  $530^\circ\text{C}$ , et  $650^\circ\text{C}$  sont attribués à la réduction de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{CoO}$ , puis de  $\text{CoO}$  en  $\text{Co}$  et ainsi qu'à l'hydrogazéification du carbone en méthane, respectivement. Pour les catalyseurs structurés calcinés, on remarque l'absence du pic à  $200^\circ\text{C}$  sur les profils  $\text{H}_2$ -TPR. En fait, la calcination sous azote à  $280^\circ\text{C}$  a conduit à la décomposition complète du précurseur de Co [13]. Par contre, les pics à  $380$ ,  $530$  et  $650^\circ\text{C}$  sont également observés pour les catalyseurs structurés, mais avec des intensités plus faibles par rapport à celles du catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ . Cette faible intensité est attribuée à la faible teneur en Co des catalyseurs structurés, et au fait que des quantités similaires de catalyseurs ont été utilisées pour les analyses  $\text{H}_2$ -TPR (environ 100 mg par analyse). Notons que le profil  $\text{H}_2$ -TPR de la mousse vierge  $\text{NiCr}_{30}$  ne présente aucun pic correspondant à une consommation de  $\text{H}_2$ . Donc, il n'existe pas d'espèces réductibles sur la mousse vierge et elle ne devrait pas avoir d'activité catalytique en FTS. Néanmoins, un test à blanc sera réalisé pour confirmation.



**Figure 6-5 :** Profils  $H_2$ -TPR des différents catalyseurs (conditions : 100 mg de chaque échantillon, débit de  $5\%H_2/N_2$  :  $25\text{mL min}^{-1}$  avec une rampe de température de  $5\text{ °C min}^{-1}$ ).

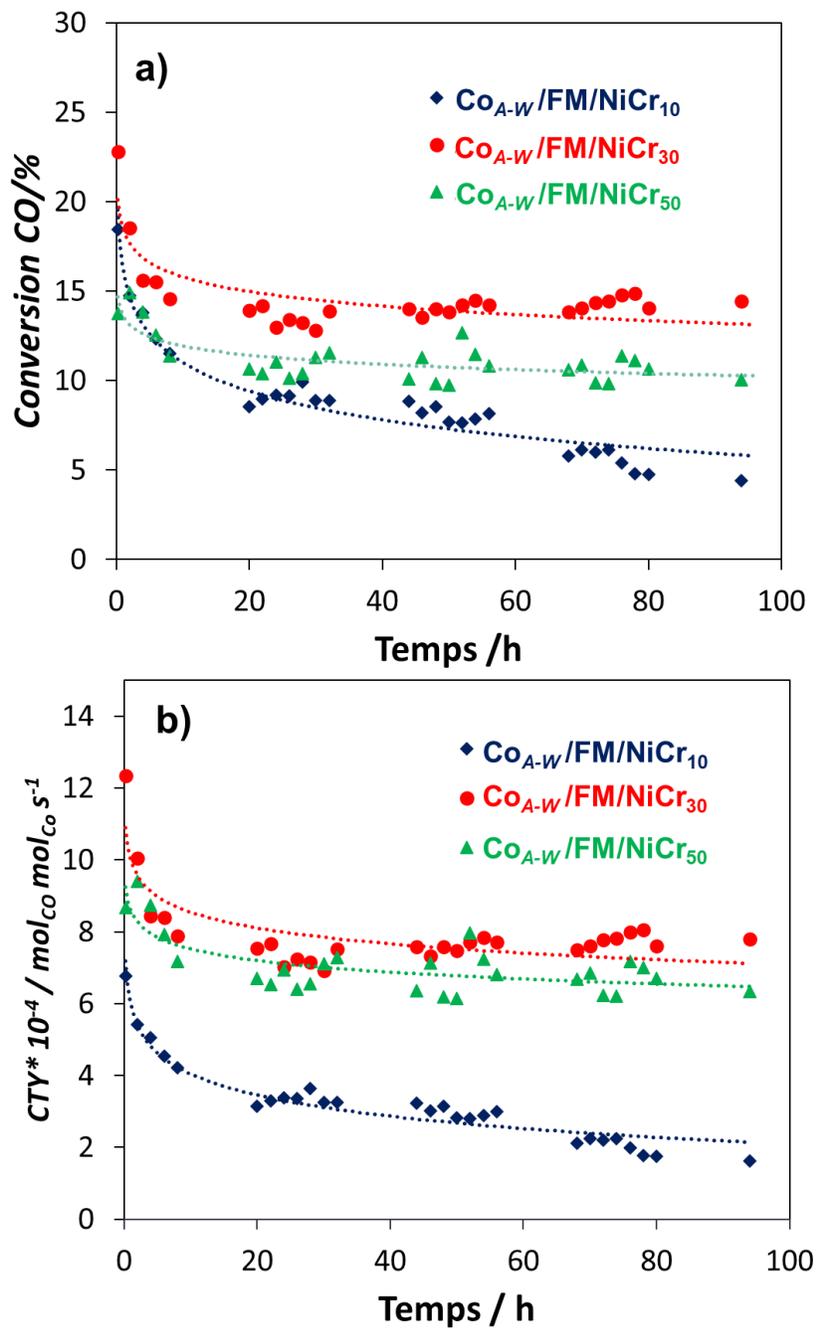
La méthode d'élaboration de catalyseurs structurés par « *dip-coating* » a permis de déposer les couches uniformes du catalyseur  $15\%Co_{A-W}/FM$  sur la surface des différentes mousses ( $NiCr_{10}$ ,  $NiCr_{30}$ ,  $NiCr_{50}$ ). Les analyses en STEM-HAADF ont montré que les trois différents catalyseurs structurés présentent des similitudes en termes de tailles des particules de Co. Cependant, ces catalyseurs présentent différentes densités de pores (ppi : pores per inch). Cette différence impacte la surface spécifique géométrique ainsi que la conductivité thermique [8] des trois catalyseurs structurés.

Afin d'étudier l'influence de la densité de pores des mousses, ces trois catalyseurs ont été testés en FTS et les résultats seront discutés dans la section suivante. Pour tous les catalyseurs structurés, la probabilité de croissance des chaînes  $\alpha$  n'a pas été calculée en raison du faible taux de conversion du CO.

## 6.3.4 Influence de la densité de pores des mousses en Synthèse Fischer-Tropsch

### 6.3.4.1 Activité catalytique des catalyseurs

Dans un premier temps, un blanc a été réalisé avec les mousses vierges NiCr ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = 136\text{ mL g}^{-1}_{NiCr}\text{ h}^{-1}$ ) et une conversion nulle du CO a été obtenue. Ceci confirme que les mousses vierges n'ont pas d'activité en FTS. Pour ces tests catalytiques, les différents cylindres enduits ont été chargés dans le réacteur FT. Pour chaque test, 16 cylindres ont été utilisés pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10}$ , 17 pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  et 22 pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{50}$ . La masse des différents groupes de cylindres introduits dans le réacteur est environ 13 g. La **Figure 6-6a** montre la conversion du CO en fonction du temps. La conversion du CO augmente comme suit :  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10} < Co_{A-W}/FM/NiCr_{50} < Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$ . Nous ne pouvons pas à ce stade nous prononcer sur les effets qui affectent la conversion du CO car la masse du catalyseur  $Co_{A-W}/FM$  déposée par mousse varie légèrement et ceci entraîne une légère modification de la GHSV. Ainsi, la GHSV est de  $4761\text{ mL g}^{-1}_{Cat}\text{ h}^{-1}$  pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10}$ ,  $4831\text{ mL g}^{-1}_{Cat}\text{ h}^{-1}$  pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  et  $6662\text{ mL g}^{-1}_{Cat}\text{ h}^{-1}$  pour  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{50}$ . Par conséquent, pour une meilleure comparaison des catalyseurs, la conversion du CO a été ramenée au nombre de moles de cobalt introduit dans le réacteur (CTY,  $mol_{CO}\text{ mol}_{Co}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ). La **Figure 6-6b** présente l'évolution du CTY (unité :  $mol_{CO}\text{ mol}_{Co}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) en fonction du temps et son évolution est similaire à celle de la conversion du CO :  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10}$  ( $2,5 \times 10^{-4}$ )  $<$   $Co_{A-W}/FM/NiCr_{50}$  ( $6,7 \times 10^{-4}$ )  $<$   $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  ( $7,6 \times 10^{-4}$ ) (**Tableau 6-3**).



**Figure 6-6 :** a) Conversion du CO et b) Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $t = 94\text{h}$ .

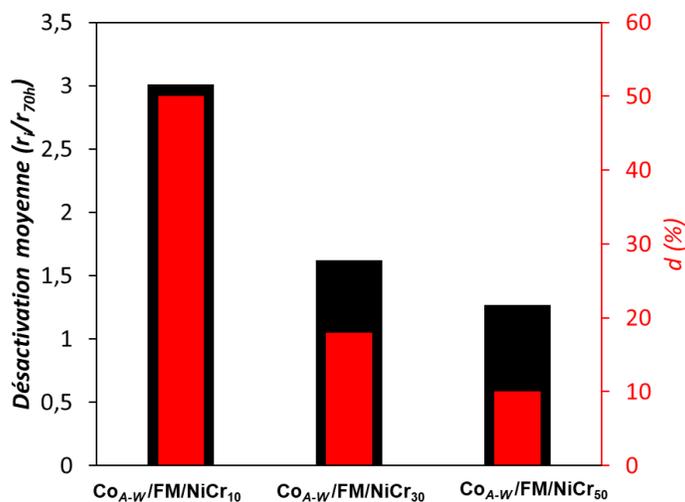
**Tableau 6-3** : Résumé des résultats catalytiques et des caractérisations pour les catalyseurs structurés  $Co_{A-w}/FM/NiCr_{10}$ ,  $Co_{A-w}/FM/NiCr_{30}$ , et  $Co_{A-w}/FM/NiCr_{50}$ . Conditions de réactions :  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar,  $H_2/CO = 2$ ,  $t = 94h$ .

Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> (%)	CTY (mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) *10 <sup>-4</sup>	MET <sup>[b]</sup> (nm)	S <sub>CO2</sub> <sup>[c]</sup> (%)	S <sub>C2-C4</sub> <sup>[d]</sup> (%)	S <sub>CH4</sub> <sup>[e]</sup> (%)	S <sub>C5+</sub> <sup>[f]</sup> (%)	r <sub>i</sub> /r <sub>70h</sub>	d (%)
$Co_{A-w}/FM/NiCr_{10}$	6,9	2,5	11	0,85	5,1	6,8	87,9	3,0	50
$Co_{A-w}/FM/NiCr_{30}$	14,1	7,6	9	0,33	1,6	2,1	96,2	1,6	18
$Co_{A-w}/FM/NiCr_{50}$	10,7	6,7	8	0,23	2,1	3,0	94,7	1,2	10

[a] Conversion du CO obtenue en régime permanent. [b] Taille des particules finale mesurée par MET après test. [c] Sélectivité en CO<sub>2</sub> obtenue en régime permanent. [d] Sélectivité C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en régime permanent. [e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenue en régime permanent. [f] S<sub>C5+</sub> obtenue en régime permanent.

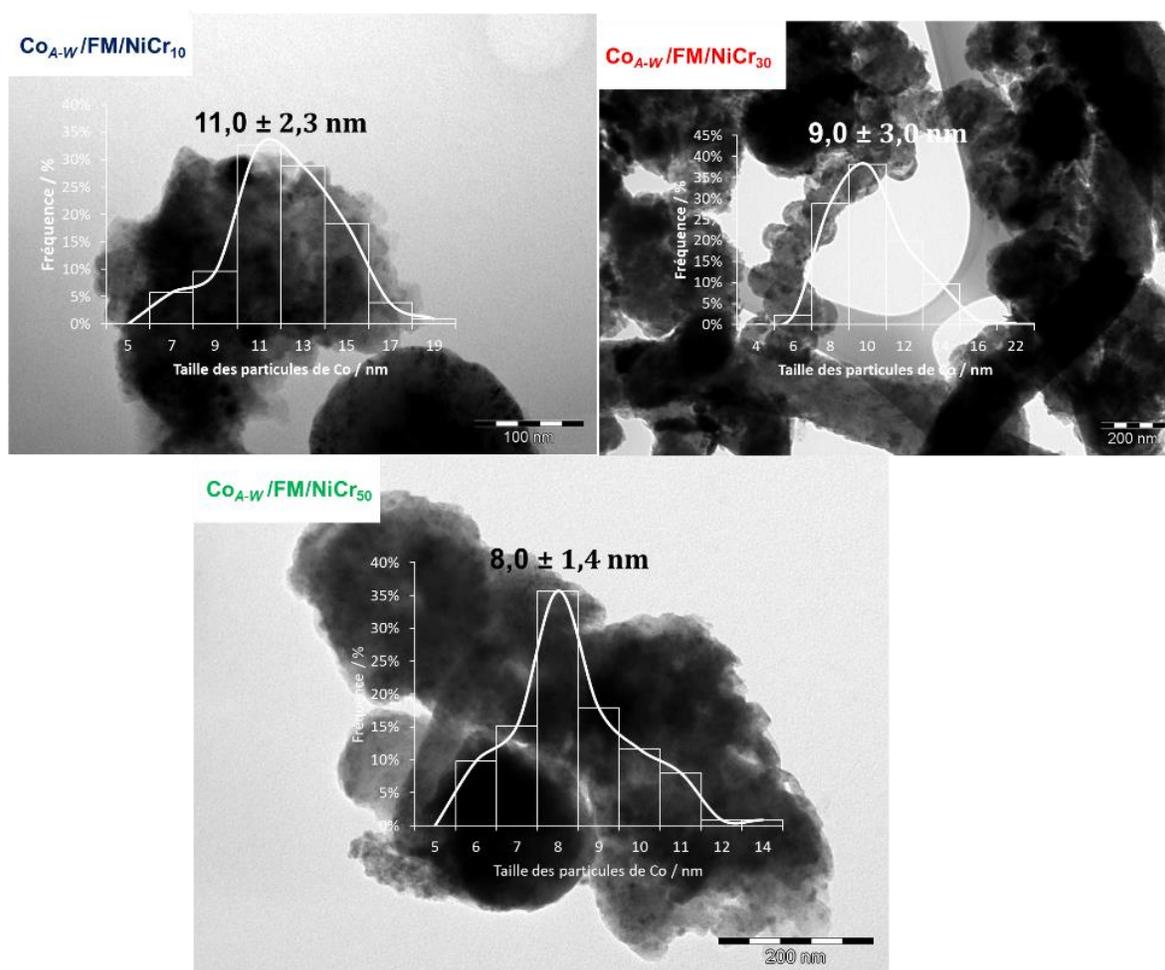
La comparaison du CTY montre l'ordre suivant de l'activité catalytique :  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30} > \text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50} > \text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ . La faible activité du catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$  peut être attribuée à la faible surface géométrique de la mousse  $\text{NiCr}_{10}$  ( $1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) comparés aux mousses  $\text{NiCr}_{30}$  ( $2800 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) et  $\text{NiCr}_{50}$  ( $5400 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ). Cette faible surface limite le transfert de matière qui affecte négativement l'activité catalytique. Ce résultat est en accord avec les travaux de Egan et *al.*[14] qui ont montré en FTS que la conversion du CO des catalyseurs structurés  $\text{CoRe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_{\text{mousse}}$  augmente avec la densité de pores de la mousse et donc la surface géométrique. Suivant cette logique, le catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  élaboré avec la mousse  $\text{NiCr}_{50}$  présentant la surface géométrique la plus élevée devrait montrer l'activité catalytique la plus élevée. Cette tendance n'est pas respectée car la meilleure activité est obtenue avec le catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  élaboré avec la mousse  $\text{NiCr}_{30}$  ayant une surface géométrique intermédiaire. En effet, plus une mousse développe de surface géométrique, plus elle génère de perte de charge [8]. Donc, le catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  devrait conduire à une perte de charge plus importante que celle du catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  et donc à une activité catalytique plus faible.

La stabilité des catalyseurs structurés a été évaluée simultanément avec le paramètre de désactivation moyen ( $r_i/r_{70h}$ ) et le paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$ ). Les résultats sont présentés dans la **Figure 6-7** et le **Tableau 6-3**.



**Figure 6-7** : Désactivation moyenne ( $r_i/r_{70h}$ , rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à  $t = 70h$ ), et paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$ ), calculé sur la base de la taille moyenne des particules de Co obtenue par MET des catalyseurs frais et usés.

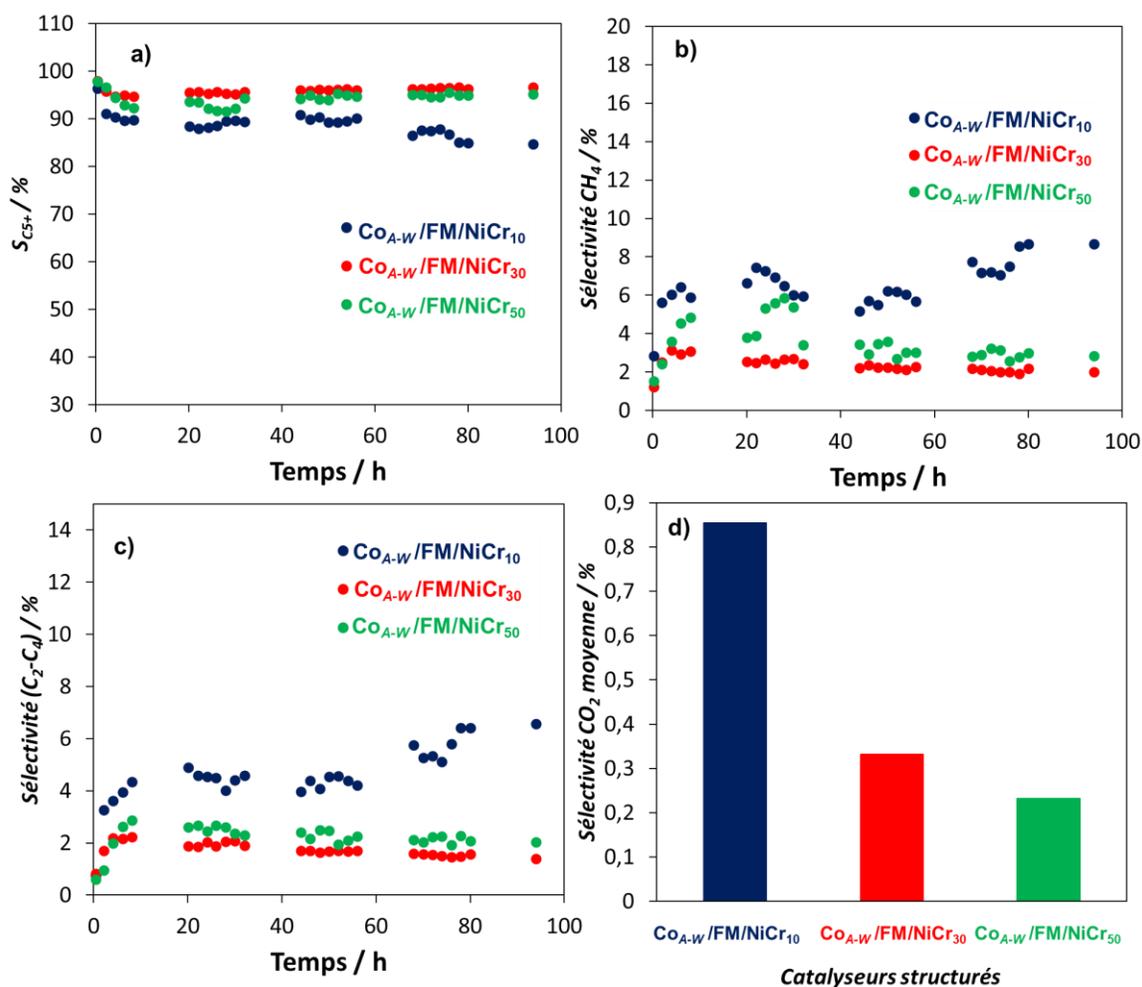
Le paramètre de désactivation moyen et de frittage moyen des particules de Co augmentent dans cet ordre :  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50} < \text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30} < \text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ . En se basant sur ces deux paramètres ( $r_i/r_{70h}$  et  $d$ ), on peut conclure que le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  est le plus stable. Il a été reporté que la conductivité d'une mousse augmente avec la densité de pores [8]. La stabilité élevée du catalyseur structurés  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  peut être reliée à la conductivité thermique élevée de la mousse  $\text{NiCr}_{50}$  qui permet un transfert rapide de la chaleur et ainsi d'éviter la formation de points chauds qui favorisent le frittage des particules. La **Figure 6-7** montre que le paramètre de frittage moyen du catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  est le plus faible par rapport aux deux autres catalyseurs, expliquant la meilleure stabilité de ce catalyseur. La **Figure 6-8** montre que le diamètre moyen des particules de Co des catalyseurs usés est le plus petit pour  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ .



**Figure 6-8** : Images MET des catalyseurs structurés après les tests catalytiques.

### 6.3.4.2 Sélectivité des produits

L'évolution des sélectivités en  $C_{5+}$ ,  $CH_4$ , et en  $C_2-C_4$  en fonction du temps de réaction sont représentées dans la **Figure 6-9**. La sélectivité moyenne en  $CO_2$  est présentée sur la **Figure 6-9d**.



**Figure 6-9** : a)  $S_{C_{5+}}$  ; b) sélectivité en  $CH_4$ , c) sélectivité en  $C_2-C_4$  et d) sélectivité en  $CO_2$  en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions :  $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bar}$ ,  $t = 94\text{ h}$ .

On observe que la sélectivité en  $C_{5+}$  augmente comme suit :  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10}$  (87,9 %) <  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{50}$  (94,7%) <  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  (96,2%), tandis que les sélectivités en  $CH_4$ ,  $C_2-C_4$  et  $CO_2$  diminuent dans cet ordre :  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{10}$  >  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{50}$  >  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  (**Tableau 6-3**). D'une manière générale,

les catalyseurs structurés préparés sur les mousses NiCr<sub>30</sub> et NiCr<sub>50</sub> montrent d'excellentes sélectivités en C<sub>5+</sub>, qui sont les produits souhaités en FTS. Il faudrait qu'on garde à l'esprit que la GHVS (unité : mL g<sup>-1</sup><sub>Cat</sub> h<sup>-1</sup>) varie d'un catalyseur à l'autre de la manière suivante : Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>10</sub> (4761) < Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub> (4831) < Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> (6662). Cette variation pourrait aussi influencer la sélectivité des produits en plus du type de mousse. Liu et *al.*[15] ont étudié le catalyseur CoRu/SiC<sub>mousse</sub> en FTS. Ils ont montré que quand la GHSV augmente, la S<sub>C5+</sub> augmente, mais les sélectivités en CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> diminuent. Cette tendance n'est pas le cas pour nos catalyseurs structurés. On pourrait donc dire que, dans notre cas, la GHSV n'est pas le facteur clé qui est à l'origine de la variation des sélectivités en C<sub>5+</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> observée.

La sélectivité en C<sub>5+</sub> élevée observée pour les catalyseurs Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub> et Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> peut être attribuée à la conductivité thermique élevée des mousses NiCr<sub>30</sub> et NiCr<sub>50</sub> comparée à celle de la mousse NiCr<sub>10</sub>. En effet, la conductivité thermique élevée de la mousse favorise le transfert de chaleur et donc limite les réactions de terminaison qui sont à l'origine de la formation des produits légers tels que le CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> [4]. L'augmentation de la conductivité thermique pourrait expliquer aussi la diminution de la sélectivité en CO<sub>2</sub> (**Figure 6-9d**), comme précédemment observé par Park et *al.*[4]. Comme mentionné précédemment, les pertes de charges augmentent avec la densité des pores de la mousse, ce qui pourrait entraîner une limitation de transferts de masse dans le cas de la mousse NiCr<sub>50</sub> [1,16], conduisant ainsi à un rapport H<sub>2</sub>/CO élevée au niveau des sites actifs [17], car le coefficient de diffusion de H<sub>2</sub> est 2 fois plus élevée que celui du CO [18,19]. Le rapport H<sub>2</sub>/CO élevé dans le cas du Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> pourrait expliquer la sélectivité légèrement élevée en CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> par rapport au catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>.

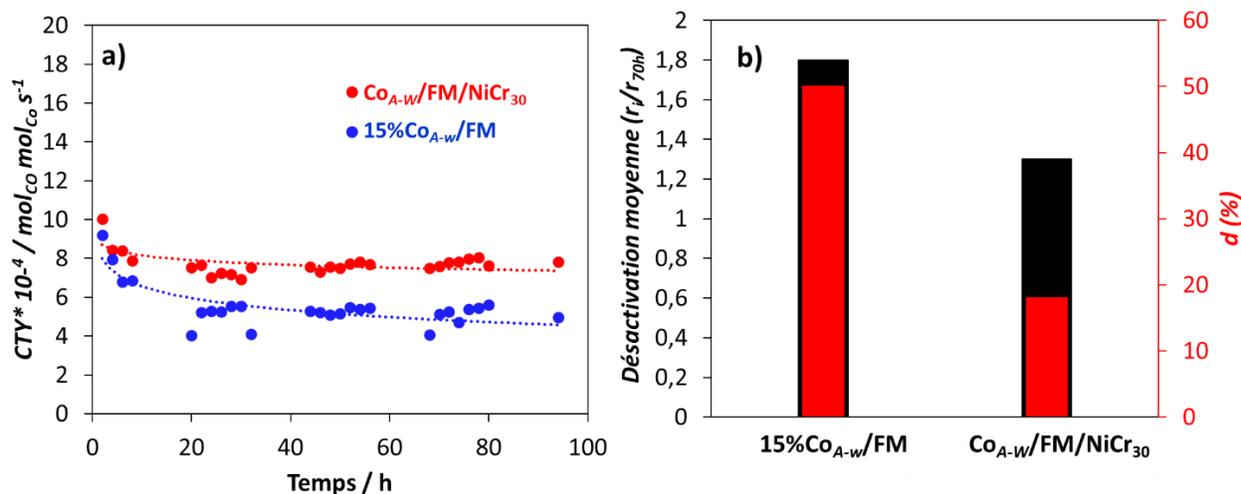
Nous avons montré dans cette partie que la densité de pores des mousses qui induit une variation du diamètre de pores influence de façon significative les performances catalytiques en FTS. Les catalyseurs Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub> et Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> ont des meilleures performances catalytiques (CTY, S<sub>C5+</sub>, stabilité) par rapport au catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>10</sub>, en raison du transfert de chaleur et de matière efficaces, induites par les mousses NiCr<sub>30</sub> et NiCr<sub>50</sub> présentant une densité de pores élevée. Le catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> a une stabilité légèrement meilleure que celle du catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>. Par contre, le catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>50</sub> est légèrement moins actif et moins sélectif en C<sub>5+</sub> par rapport au catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>. Donc, parmi les trois mousses étudiées, la mousse NiCr<sub>30</sub> présente les meilleures propriétés de transfert de masse et de chaleur pour l'élaboration des catalyseurs structurés performants en FTS. Par conséquent, la mousse NiCr<sub>30</sub> sera retenue pour la suite de cette étude. Comme présenté en introduction, le catalyseur poudre 15%Co<sub>A-W</sub>/FM, même s'il est actif en FTS, la désactivation et la sélectivité en CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> obtenue pour ce catalyseur ne sont pas négligeables. Nous allons par la suite comparer le catalyseur structuré Co<sub>A-</sub>

w/FM/NiCr<sub>30</sub> avec le catalyseur poudre 15%Co<sub>A-w</sub>/FM pour évaluer l'apport de la mousse sur les performances catalytiques en FTS.

### 6.3.5 Comparaison des performances catalytiques du catalyseur poudre 15%Co<sub>A-w</sub>/FM avec celles du catalyseur structuré Co<sub>A-w</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>

#### 6.3.5.1 Activité catalytique et stabilité

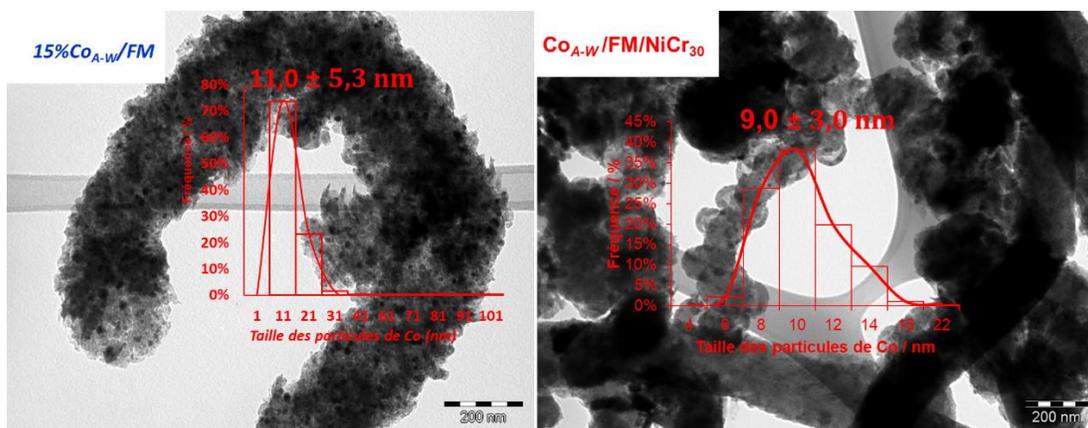
Comme présenté précédemment, pour le test avec le catalyseur structuré Co<sub>A-w</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>, 17 cylindres enduits ont été chargés dans le réacteur FT pour une hauteur de lit catalytique de 17 cm car la hauteur d'un cylindre est de 1 cm. Pour le catalyseur 15%Co<sub>A-w</sub>/FM, 0,3 g de matériau a été dilué dans 16 g de SiC. Cette dilution a permis de garder une hauteur de lit catalytique comparable avec celui rempli de cylindres enduits. Les résultats de l'activité catalytique, la désactivation ainsi que le paramètre de frittage des particules de Co sont présentés sur la **Figure 6-10**.



**Figure 6-10 :** a) Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction en FTS. b) Désactivation moyenne ( $r_i/r_{70h}$ , rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à  $t = 70h$ ) et paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$ ), calculés sur la base de la taille moyenne des particules de Co obtenue par MET des catalyseurs frais et usés. Conditions de test:  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV \sim 4300 \text{ mL g}^{-1}_{\text{cat}} \text{ h}^{-1}$ ,  $t = 94h$ .

L'activité catalytique CTY obtenue avec le catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  ( $7,6 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) est supérieure à celle obtenue avec le catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  ( $5,1 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (**Figure 6-10a** et **Tableau 6-4**). L'activité plus élevée du catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  pourrait être attribuée à la macroporosité et la morphologie des mousses sous formes d'alvéoles ouvertes qui permet de limiter la perte de charge au sein du réacteur [11,15,20] et donc d'améliorer le transfert de matière. Il a été rapporté que les pertes de charge sont plus importantes dans un lit catalytique tassé composé de particules micrométriques comparé à celui rempli de cylindres monolithiques [16,20]. La perte de charge élevée dans un réacteur engendre des limitations aux transferts de matière [16,20] et donc inhibe l'activité catalytique.

Un faible taux de désactivation ainsi qu'un faible taux de frittage des particules de Co sont observés pour le catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  par rapport au catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  (**Figure 6-10b** et **Tableau 6-4**). En fait, la taille moyenne des particules après test catalytique est plus petite pour le catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  (9 nm) comparé à celle du catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  (11 nm) (**Figure 6-11**).



**Figure 6-11** : Images MET et distribution de la taille des particules de Co des catalyseurs après les tests catalytiques.

Ce résultat peut être rationalisé par l'écoulement turbulent et par le caractère conducteur des mousses qui améliorent les échanges thermiques et permet un fonctionnement quasi proche de l'isotherme dans le lit catalytique [7,21]. Par conséquent, les points chauds sont limités ce qui réduit la désactivation et le taux de frittage des particules de Co dans le cas du catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  par rapport au catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ . Cela montre la contribution importante de la structuration du catalyseur sur l'activité et la stabilité en FTS.

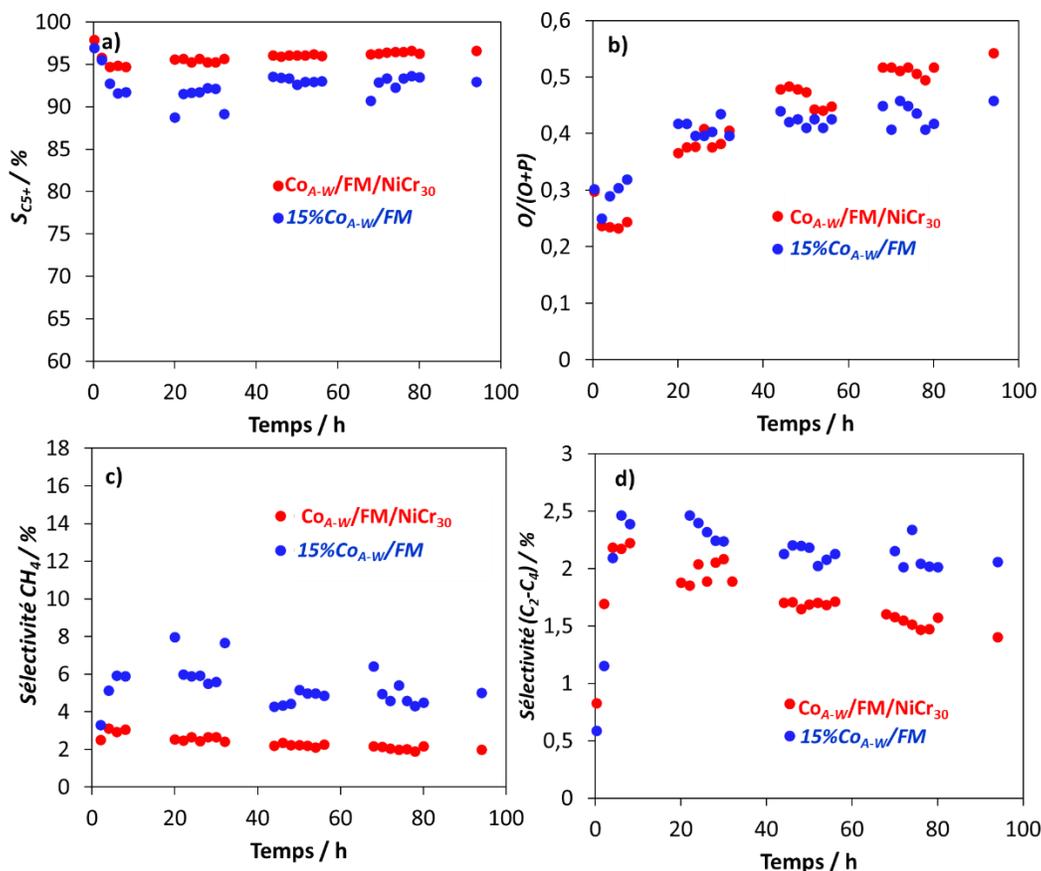
**Tableau 6-4** : Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>. Conditions de réactions : T = 220 °C, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV ~ 4300 mL g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> h<sup>-1</sup>.

Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> (%)	CTY (mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) *10 <sup>-4</sup>	MET <sup>[b]</sup> (nm)	O/P+O <sup>[c]</sup> (%)	S <sub>C2-C4</sub> <sup>[d]</sup> (%)	S <sub>CH4</sub> <sup>[e]</sup> (%)	S <sub>C5+</sub> <sup>[f]</sup> (%)	r <sub>i</sub> /r <sub>70h</sub>	d (%)
15%Co <sub>A-W</sub> /FM	8,8	5,1	11	0,4	2,2	5,0	92,0	1,8	50
Co <sub>A-W</sub> /FM/NiCr <sub>30</sub>	14,1	7,6	9	0,5	1,6	2,1	96,2	1,3	18

[a] Conversion du CO obtenue en régime permanent. [b] Taille des particules finale mesurée par MET après test. [c] Rapport oléfines/ paraffines obtenu en régime permanent. [d] Sélectivité C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en régime permanent. [e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenue en régime permanent. [f] S<sub>C5+</sub> obtenue en régime permanent.

### 6.3.5.2 Sélectivité des produits

L'évolution des sélectivités  $S_{C5+}$ ,  $CH_4$  et  $C_2-C_4$  ainsi que le rapport oléfines/paraffines obtenus avec des catalyseurs structurés  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  et poudre  $15\%Co_{A-W}/FM$  sont présentés sur la **Figure 6-12**.



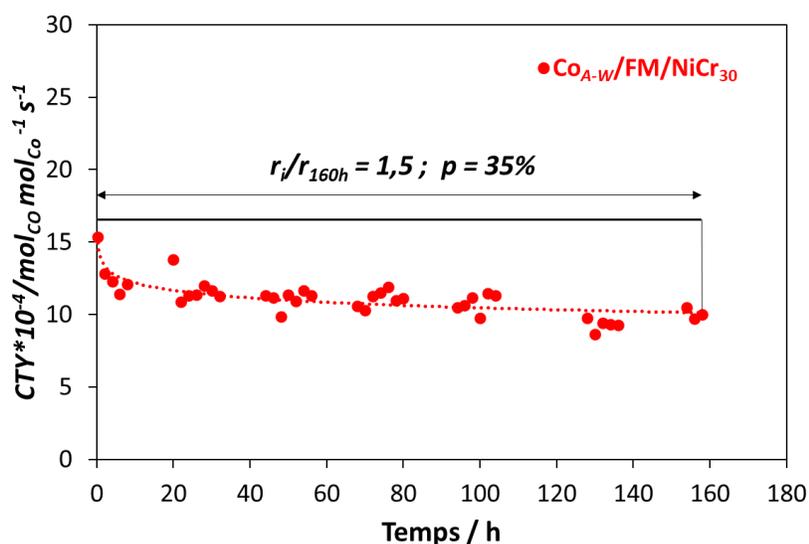
**Figure 6-12** : a)  $S_{C5+}$  ; b) rapport oléfines/paraffines  $O/(O+P)$  ; c) sélectivité en  $CH_4$ , d) sélectivité en  $C_2-C_4$  en fonction du temps de réaction en FTS. Conditions de réaction :  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = \sim 4300$  mL  $g^{-1}_{Cat} h^{-1}$ ,  $t = 94h$ .

Le catalyseur structuré  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  est plus sélectif en  $S_{C5+}$  et moins sélectif en  $CH_4$  et  $C_2-C_6$  que le catalyseur poudre  $15\%Co_{A-W}/FM$ . De plus, le catalyseur structuré  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  montre un rapport oléfines/paraffines plus élevé que le catalyseur poudre  $15\%Co_{A-W}/FM$ . (**Figure 6-12** et **Tableau 6-4**).

Ce résultat pourrait être expliqué par les excellentes propriétés thermo-hydrauliques offertes par la mousse de  $\text{NiCr}_{30}$  qui empêche la formation des produits légers et réduit la diffusion des hydrocarbures dans les pores du catalyseur [4]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Park et *al.* [4] qui ont comparé les performances catalytiques en FTS de catalyseur  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{\text{mousse}}$  et  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Donc, comme pour l'activité et la stabilité, la structuration du catalyseur est favorable pour la sélectivité en produits souhaités en FTS.

### 6.3.5.3 Test de longue durée en FTS

Le test de stabilité en FTS a été effectué avec le catalyseur  $\text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  qui s'est révélé performant en FTS. Pour cela, 14 cylindres enduits ont été introduits dans le réacteur et le test a été conduit pendant 160 h. La **Figure 6-13** montre l'évolution du CTY en fonction du temps de réaction. Pour rappel,  $r_i/r_{160h}$  et  $p$  représente le paramètre de désactivation et la perte d'activité obtenus après 160 h de réaction, respectivement. Pour ce test longue durée, les valeurs de  $r_i/r_{160h} = 1,5$  et  $p = 35\%$  ont été enregistrées. Ces valeurs restent bien inférieures à celles précédemment obtenues avec le catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{\text{A-W}}/\text{FM}$  qui sont :  $r_i/r_{70h} = 1,8$  et  $p = 44\%$  après seulement 70 h de réaction.



**Figure 6-13** : Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction en FTS. Conditions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bars}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} \sim 11000 \text{ mL } \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,  $t = 160 \text{ h}$ .

Cette partie a mis en évidence le rôle pivot que jouent les mousses métalliques notamment dans l'amélioration des performances catalytiques en FTS. Le catalyseur structuré  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  présente des performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité) supérieures par rapport à son homologue sans mousse  $15\% \text{Co}_{A-W}/\text{FM}$ . Ces propriétés catalytiques excellentes sont liées à la structure de la mousse  $\text{NiCr}_{30}$ . La mousse  $\text{NiCr}_{30}$  sera donc utilisée dans la suite de cette étude pour l'élaboration des catalyseurs structurés  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  et  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$  par « *dip-coating* » et par voie colloïdale, respectivement.

## 6.4 Catalyseurs structurés $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ préparé par « *dip-coating* » et $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ obtenu par croissance *in situ*

### 6.4.1 Catalyseur $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ sur la mousse $\text{NiCr}_{30}$ préparé par « *dip-coating* »

Le protocole de dépôt par « *dip-coating* » du catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  sur les cylindres de mousses  $\text{NiCr}_{30}$  est le même que pour l'enduction des catalyseurs structurés  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}$ . Ce catalyseur a ensuite été analysé et caractérisé par différentes méthodes. La méthode de « *dip-coating* » a permis de déposer une masse de catalyseur de 23,2 mg/bloc de mousse  $\text{NiCr}_{30}$ . La teneur en cobalt déterminée par ICP après minéralisation d'une mousse enduite est de 0,23%. Cette valeur reste toujours largement inférieure à celle obtenue pour le catalyseur  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  qui est de 16%. Pour rappel, l'analyse MET du catalyseur poudre  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  préparé par la méthode IWI montre une taille moyenne des particules de Co de 5,6 nm **Figure 6-14**.

Après enduction du catalyseur, le catalyseur structuré  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  a été calciné à 280 °C avant l'analyse MEB et ensuite réduit à 350 °C pour l'analyse MET. La photo de la **Figure 6-15a** et l'image MEB de la **Figure 6-15b** montrent également un dépôt homogène des couches du catalyseur  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  sur la surface de la mousse sans bouchage des pores de la mousse. La taille des particules de Co obtenue après enduction est de 5,3 nm. Cette taille des particules est proche de celle du catalyseur  $15\% \text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ . Une fois de plus, cette procédure d'enduction avec une température de calcination autour de 280 °C permet de conserver la taille des particules de Co [10].

L'analyse DRX du catalyseur structuré  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  n'est pas présentée en raison de la faible teneur en Co déposée sur la mousse qui rend difficile le calcul de la taille des particules de Co par cette méthode.

L'analyse DRX du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT est présentée dans le chapitre 4 (partie 4.2.2.1.2) et la taille des cristallites de Co obtenue est de 5,8 nm.

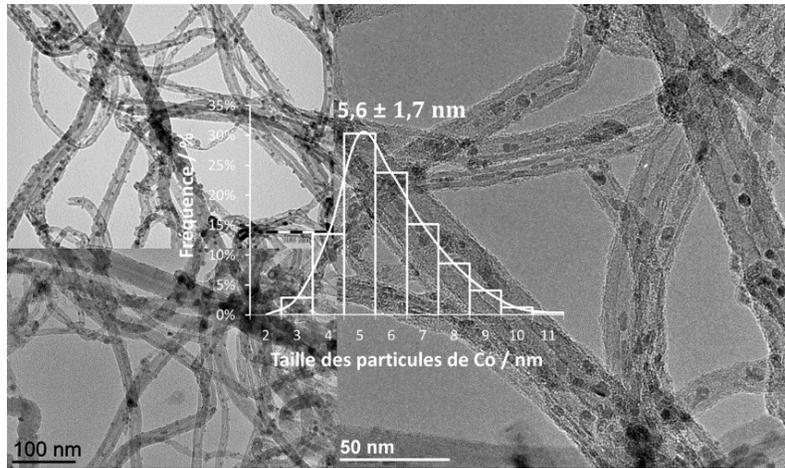


Figure 6-14 : Images MET et HRTEM , et distribution de la taille des particules de Co du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT.

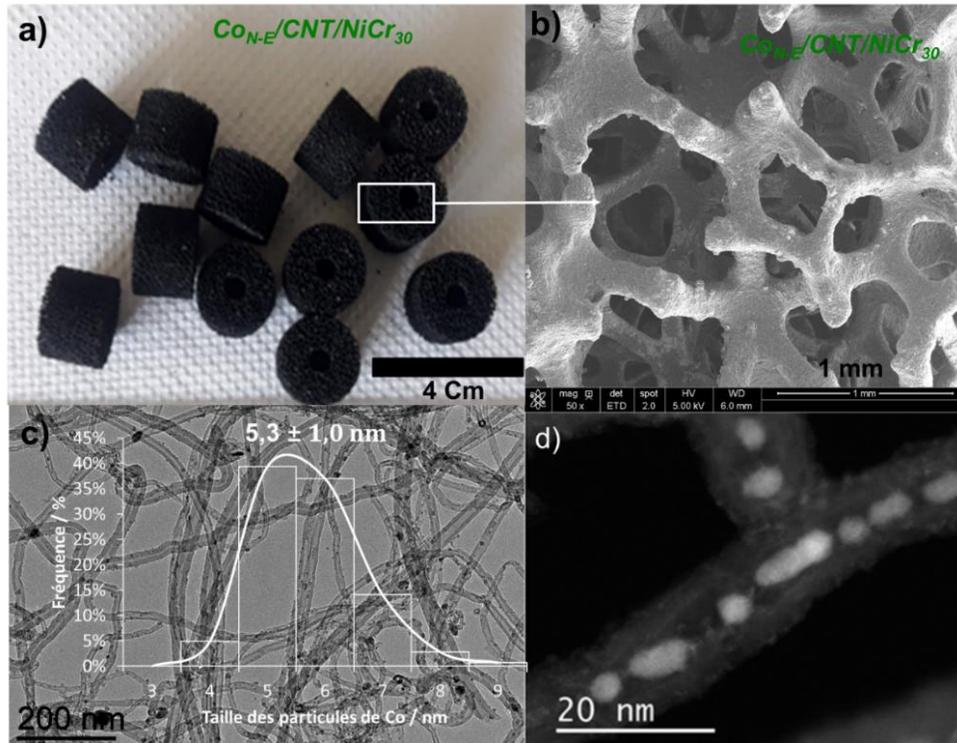
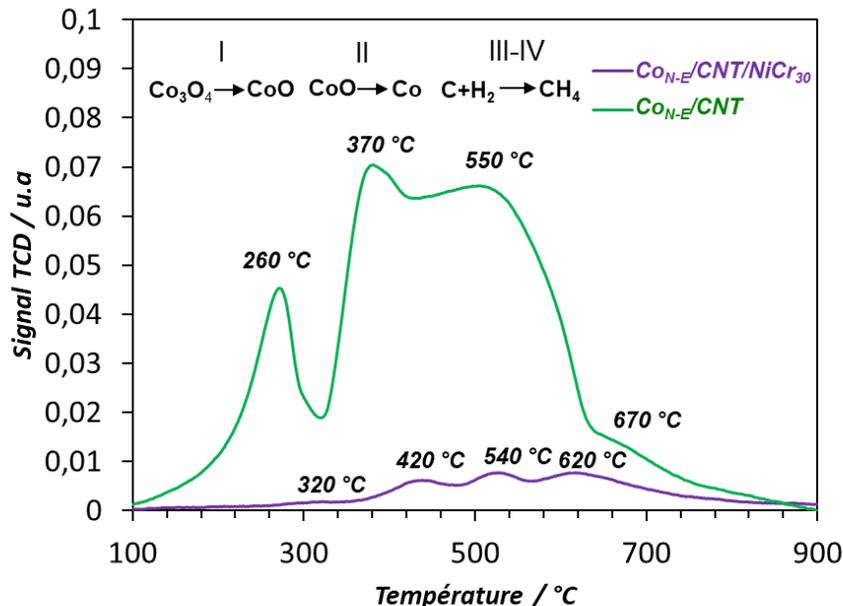


Figure 6-15 : a) Photo, b) image MEB ; c) image MET et d) image STEM-HAADF et distribution de la taille des particules de Co du catalyseur Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> obtenu par la méthode « dip-coating ».

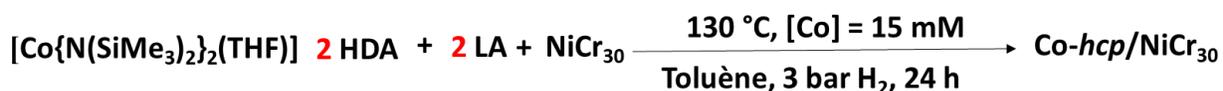
Les profils TPR du catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et du catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>, qui ont préalablement été calcinés sous N<sub>2</sub> à 350 °C pendant 3h pour le catalyseur poudre et à 280 °C pendant 3h pour le catalyseur structuré, sont présentés sur la **Figure 6-16**. Pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, on observe quatre pics à 260, 370, 550 et 670 °C. Les deux premiers pics peuvent être attribués à la réduction du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO, et du CoO en Co<sup>0</sup>. Les deux derniers pics peuvent être liés à l'hydrogazéification partielle des CNT [22]. Pour le catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>, l'intensité des pics est plus faible que celle du catalyseur poudre, en raison de la faible quantité de métal. Les deux premiers pics de la réduction des espèces de cobalt ont été déplacés vers des températures plus élevées de 320 et 420 °C, ce qui pourrait être attribué aux phénomènes de transferts de matière qui diffèrent d'un catalyseur à l'autre. Un tel comportement a été observé par Hoang Ho et *al.*[23] pour les catalyseurs à base de Rh déposés sur la mousse FeC par électrosynthèse. Les deux derniers pics, qui sont très larges, liés à la l'hydrogazéification partielle des CNT, sont estimées à 540 et 620 °C. Ces positions sont comparables à celles observées pour le catalyseur poudre. La différence de positions des pics de l'hydrogazéification partielle des CNT de ces deux catalyseurs pourrait être due à la largeur de ces pics. On peut aussi remarquer que la consommation en H<sub>2</sub> total est plus importante pour le catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT que celle du catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> en raison bien sûr de la teneur élevée en cobalt (16%).



**Figure 6-16** : Profils H<sub>2</sub>-TPR des différents catalyseurs (conditions : 100 mg de chaque échantillon, débit de 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> : 25mL min<sup>-1</sup> avec une rampe de température de 5 °C min<sup>-1</sup>).

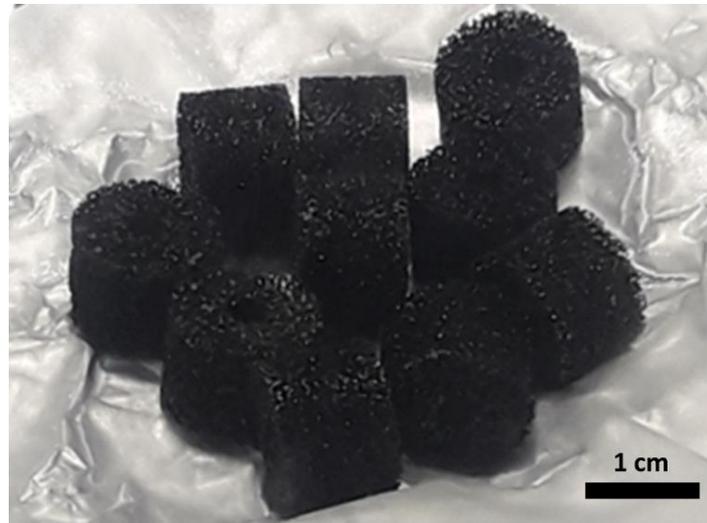
## 6.4.2 Catalyseur Co-hcp/NiCr préparé par croissance directe en solution

Les catalyseurs à base de nanofils *Co-hcp*/Co/C (Chapitre 5) ont montré un TOF légèrement supérieur à celui des catalyseurs Co/C. De plus, les catalyseurs *Co-hcp*/Co/C sont plus sélectif en C<sub>5+</sub> que les catalyseurs Co/C. Cependant, une désactivation non négligeable a été observée pour ces catalyseurs *Co-hcp*/Co/C (Chapitre 5). Dans les parties précédentes, nous avons également montré que la mousse NiCr<sub>30</sub>, du fait de ses propriétés conductrices de chaleur et de sa morphologie, confère d'excellentes propriétés thermo-hydrauliques au catalyseur. Par conséquent, la combinaison de la mousse NiCr<sub>30</sub> aux nanofils *Co-hcp* pourra ainsi produire un catalyseur aux propriétés catalytiques améliorées. La croissance directe des nanofils *Co-hcp* sur une mousse de Cu a été réalisée par voie organométallique et les résultats catalytiques étaient supérieurs par rapport au catalyseur de référence Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [6]. Cette stratégie a été adoptée pour la croissance directe des nanofils *Co-hcp* sur la mousse NiCr<sub>30</sub>. Le protocole expérimental est détaillé dans le Chapitre 2 (partie 2.2.5.4) et le schéma de la réaction est représenté ci-dessous.



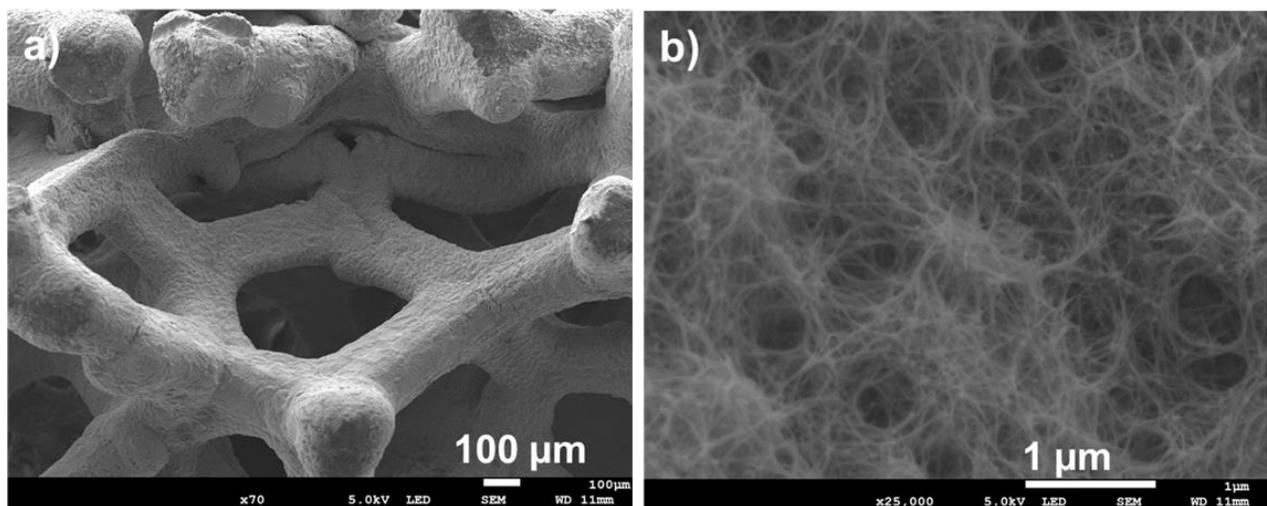
*Schéma 1 : Elaboration du catalyseur structuré Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>.*

Après 24 h de réaction, la couleur des cylindres de mousses vire du gris au noir comme illustré sur la **Figure 6-17**. Cette coloration noire qui signale la croissance des nanofils de *Co-hcp* a également été observée lors de la croissance de nanofils de Co sur mousse de Cu [6].



**Figure 6-17** : Photo des cylindres de NiCr<sub>30</sub> après la croissance directe des nanofils de cobalt.

Les images MEB montre une croissance uniforme (**Figure 6-18a**) d'un réseau dense (**Figure 6-18b**) de nanofils de Co-*hcp* sur la surface de la mousse NiCr<sub>30</sub>. Ces nanofils semblent beaucoup plus fins que ceux obtenus sur les catalyseurs Co-*hcp*/Co/C.



**Figure 6-18** : Analyse MEB du catalyseur Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub> préparé par la croissance directe des nanofils sur la mousse NiCr<sub>30</sub>.

Après synthèse, les cylindres *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub> sont lavés suivant la procédure détaillée dans le Chapitre 2 (partie 2.2.5.4). La teneur en cobalt déterminée par ICP est de 0,3 % (en masse). L'analyse CHN a donné 0,08% de C, 0,00% de H et 0,00% de N. Puisque la quantité de ligands doit être proportionnelle à la teneur en C, en H, et en N, on peut donc dire que lavage a permis l'élimination d'une partie importante de ligands.

Le diagramme DRX de la mousse NiCr<sub>30</sub> et celui du catalyseur *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub> sont représentés sur la **Figure 6-19**. Seuls les pics relatifs à la structure de la mousse ont été identifiés même après croissances des nanofils de cobalt. Le plan (101) qui est le pic le plus intense du *Co-hcp* à 51,5° est absent sur le diffractogramme DRX [24]. On remarque également que le pic de la phase NiCr est détectable à cette même position (51,5 °). On peut donc dire que le pic caractéristique du *Co-hcp* (101) se superpose avec celui de la phase NiCr, ce qui a rendu la détection difficile. D'ailleurs, la teneur en Co n'est que de 0,3 % en masse qui est dans la limite de détection par DRX.

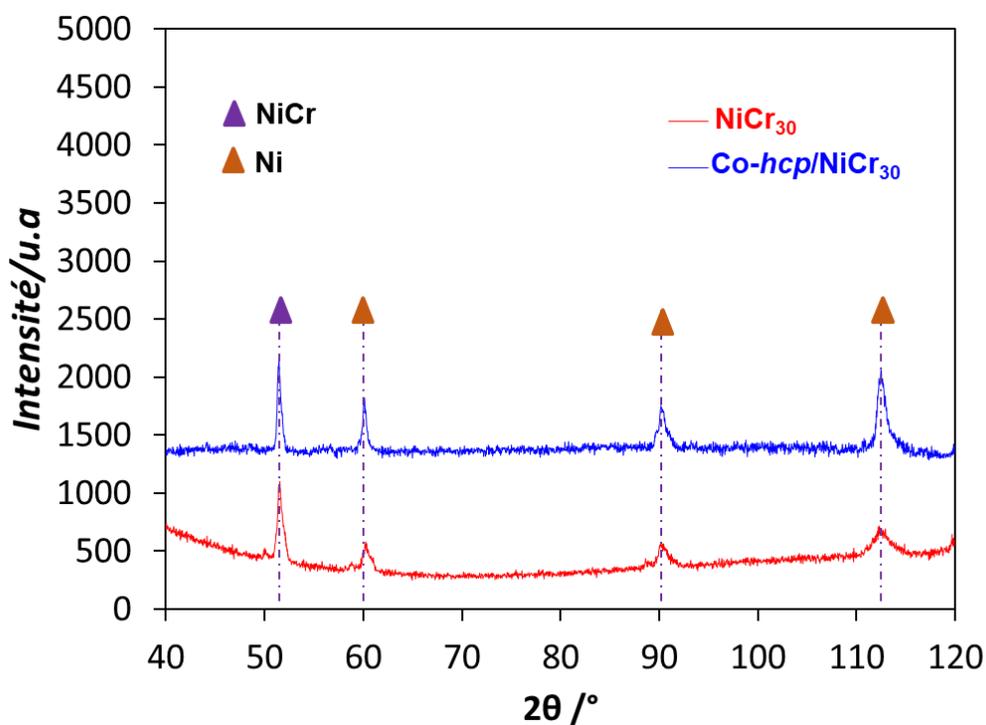


Figure 6-19 : Diffractogrammes DRX de la mousse NiCr<sub>30</sub> et du catalyseur *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub>.

Deux techniques d'élaboration de catalyseurs structurés ont été appliquées dans cette partie à savoir : i) la méthode par « *dip-coating* » pour le dépôt d'une couche homogène du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT sur la mousse NiCr<sub>30</sub> sans modification de la taille des particules de Co ; et ii) la méthode organométallique a été utilisée pour la croissance des nanofils Co-*hcp* sur la mousse NiCr<sub>30</sub>. Ces catalyseurs ont été évalués en FTS et les résultats sont présentés dans la section suivante.

### 6.4.3 Performances catalytiques en FTS

Dans cette partie, nous commencerons par la comparaison des performances catalytiques du catalyseur 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT avec celles du catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> afin d'évaluer l'apport de la mousse sur les performances catalytiques. Par la suite, nous terminerons avec celles du catalyseur Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub>.

#### 6.4.3.1 Comparaison des performances catalytiques du catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT avec celles du catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>

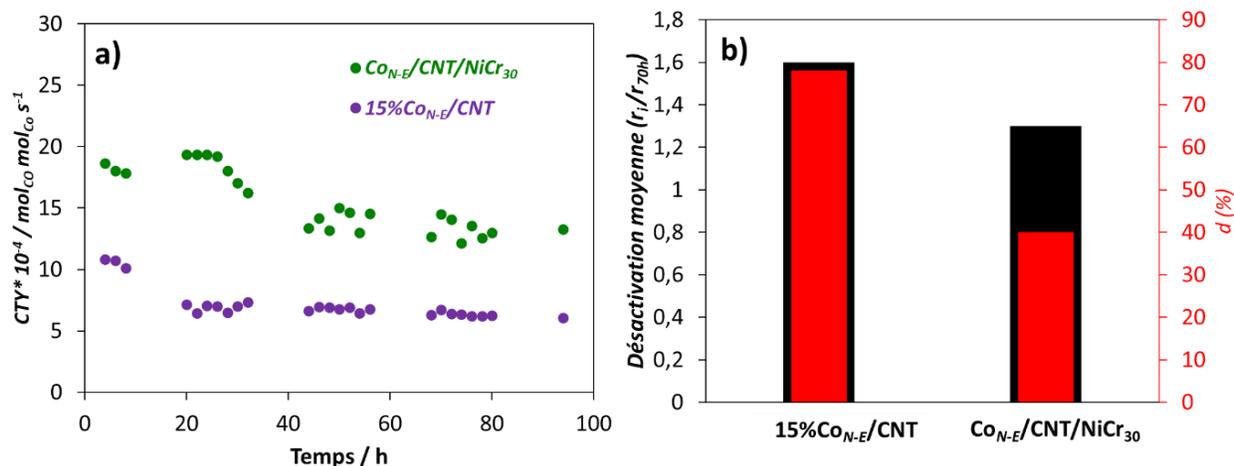
##### 6.4.3.1.1 Activité catalytique et stabilité

Pour le test catalytique avec le catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>, 16 cylindres enduits ont été introduits dans le réacteur FT, alors que pour le catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, 0,37 g de catalyseur a été dilué dans 15 g de SiC de façon à garder quasiment la même hauteur de lit catalytique que celle du catalyseur structuré. Pour ces tests, la GHSV était d'environ 1400 mL g<sup>-1</sup><sub>Cat</sub> h<sup>-1</sup>. L'évolution du CTY des différents catalyseurs en fonction du temps, la désactivation moyenne ainsi que le paramètre de frittage des particules de Co sont présentés dans la **Figure 6-20** et le **Tableau 6-5**. Le CTY (unité : mol<sub>CO</sub> mol<sub>Co</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) suit cet ordre : 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT ( $6,6 \times 10^{-4}$ ) < Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> ( $14,0 \times 10^{-4}$ ), tandis la désactivation moyenne et le paramètre de frittage évolue suivant : Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> < 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT. Nous remarquons que le catalyseur Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> présente une activité catalytique spécifique près de deux fois supérieure à celle du catalyseur Co<sub>N-E</sub>/CNT. De plus, le catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> présente une meilleure stabilité catalytique que son homologue en poudre, et une meilleure résistance au frittage des particules de Co par rapport au catalyseur Co<sub>N-E</sub>/CNT (**Figure 6-21**). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec le catalyseur Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>. La structuration du catalyseur par l'utilisation de la mousse métallique NiCr<sub>30</sub> permet d'augmenter l'activité et de réduire la désactivation du catalyseur.

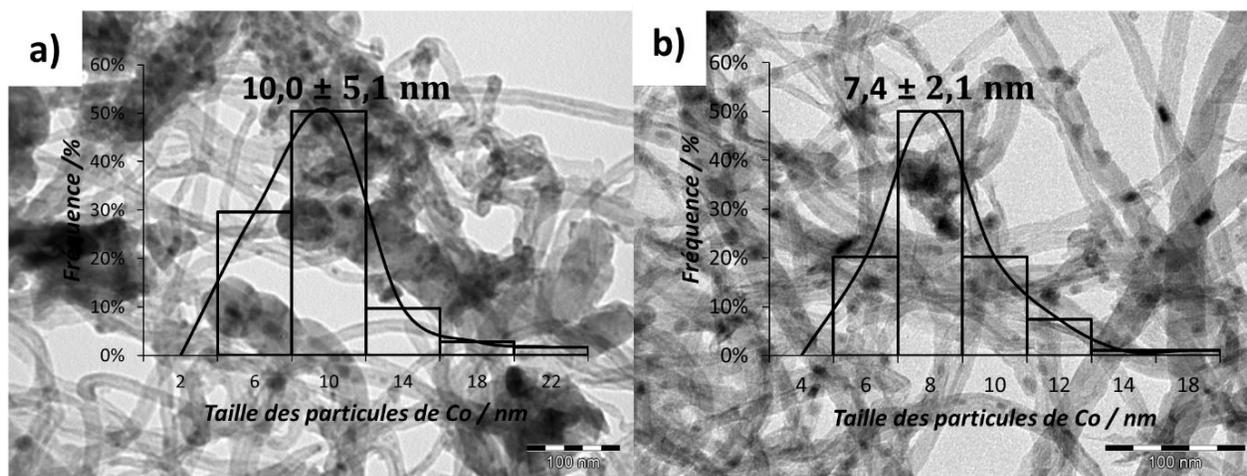
**Tableau 6-5** : Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT et Co<sub>N-E</sub>/CNT /NiCr<sub>30</sub>. Conditions de réactions : T = 220 °C, P= 20 bars, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV ~ 1400 mL g<sup>-1</sup> cat h<sup>-1</sup>.

Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> (%)	CTY (mol <sub>CO</sub> mol <sub>Co</sub> <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) *10 <sup>-4</sup>	TEM <sup>[b]</sup> (nm)	O/P+O <sup>[c]</sup> (%)	S <sub>C2-C4</sub> <sup>[d]</sup> (%)	S <sub>CH4</sub> <sup>[e]</sup> (%)	S <sub>C5+</sub> <sup>[f]</sup> (%)	r <sub>i</sub> /r <sub>70h</sub>	d (%)
15%Co <sub>N-E</sub> /CNT	26,6	6,6	10,0	0,13	3,1	11,0	86,3	1,6	78
Co <sub>N-E</sub> /CNT /NiCr <sub>30</sub>	26,3	14,0	7,4	0,23	1,9	4,5	93,4	1,3	40

[a] Conversion du CO obtenue en régime permanent. [b] Taille des particules finale mesurée par TEM après test. [c] Rapport oléfines/ paraffines obtenu en régime permanent. [d] Sélectivité C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en régime permanent. [e] Sélectivité en CH<sub>4</sub> obtenue en régime permanent. [f] S<sub>C5+</sub> obtenue en régime permanent.



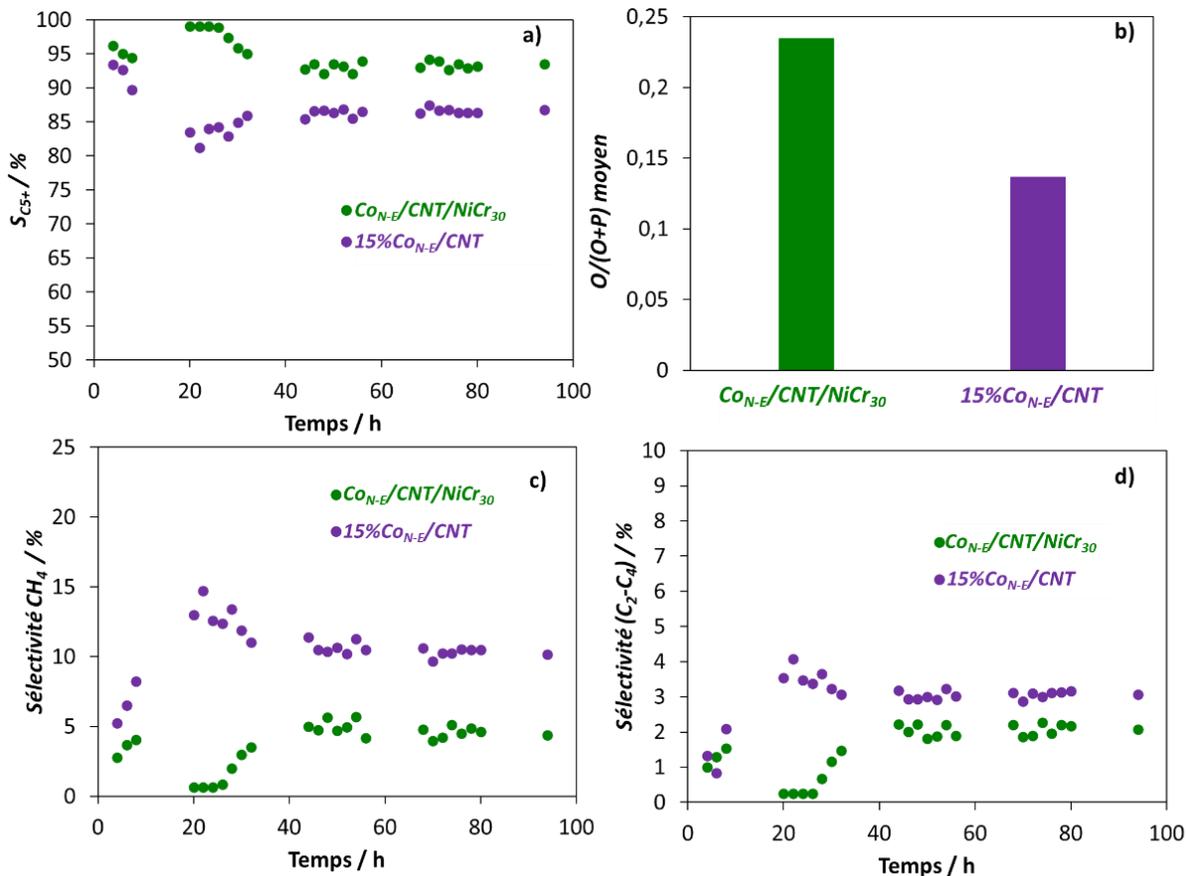
**Figure 6-20 :** a) Cobalt-Time-Yield en fonction du temps de réaction. b) Désactivation moyenne ( $r_i/r_{70h}$ , rapport entre l'activité initiale et celle stabilisée à  $t = 70h$ ) et paramètre de frittage moyen des particules de Co ( $d$ ), calculés sur la base de la taille moyenne des particules de Co (TEM) des catalyseurs frais et usés. Conditions:  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV \sim 1400$  mL  $g^{-1}_{Cat} h^{-1}$ ,  $t = 94h$ .



**Figure 6-21 :** Images MET et distribution de la taille des particules de Co des catalyseurs après les tests catalytiques : a)  $15\%Co_{N-E}/CNT$  ; b)  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ .

### 6.4.3.1.2 Sélectivité des produits

La sélectivité des produits obtenus en FTS à savoir la  $S_{C_{5+}}$ , le rapport oléfines/paraffines, la sélectivité en  $CH_4$ , et la sélectivité en  $C_2-C_4$  est présentée sur la **Figure 6-22**.



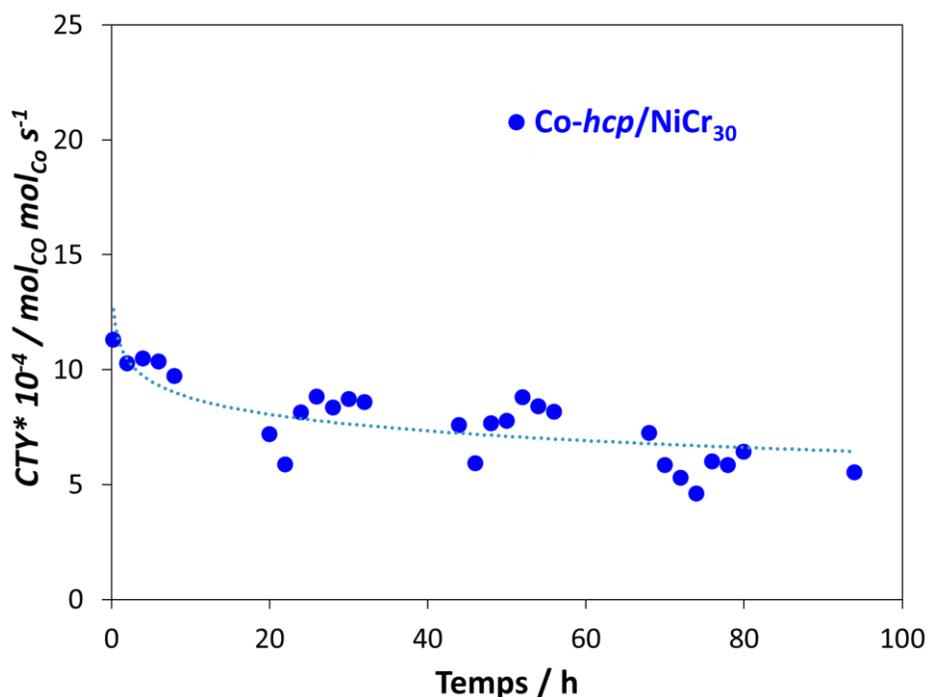
**Figure 6-22 :** a)  $S_{C_{5+}}$ ; b)  $O/(O+P)$ ; c) sélectivité en  $CH_4$ , d) sélectivité en  $C_2-C_4$  en fonctions du temps de réaction en FTS. Conditions de test :  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV = \sim 1400$  mL  $g^{-1}_{cat} h^{-1}$ ,  $t = 94h$ .

Le catalyseur structuré  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$  montre une  $S_{C_{5+}}$  et un rapport oléfines/paraffines plus élevés que ceux du catalyseur poudre  $15\%Co_{N-E}/CNT$ . En effet, un rapport oléfines/paraffines élevé améliore la propagation de chaînes et contribue donc à l'amélioration de la  $S_{C_{5+}}$  [9,11]. En FTS, les produits primaires sont des oléfines mais elles peuvent être rapidement transformées en paraffines [11,25] en raison de la

présence de limitations de transfert de masse intraporeux qui favorisent la capacité d'hydrogénation des oléfines en paraffines [17]. Ceci pourrait expliquer pourquoi le catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT, ayant plus de limites de transferts de masse et de chaleur, est moins sélectif en C<sub>5+</sub> et présente un rapport oléfines/paraffines légèrement faible comparés au catalyseur Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>. Par conséquent, une sélectivité en CH<sub>4</sub> et en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> plus élevée a été observée pour le catalyseur poudre 15%Co<sub>N-E</sub>/CNT comparé au catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> (**Figure 6-22**). Donc, pour ce système catalytique, l'utilisation de la mousse NiCr<sub>30</sub> dans le catalyseur structuré Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> a à nouveau permis d'améliorer l'activité, la stabilité et la sélectivité catalytique du catalyseur en FTS.

#### 6.4.3.2 Performances catalytiques du catalyseur Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub>

Le test catalytique a été réalisée avec 17 cylindres de mousses Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub>. Les conditions de réaction sont les suivants : T = 220 °C, P= 20 bars, H<sub>2</sub>/CO = 2, GHSV ~ 55000 mL g<sup>-1</sup>Co h<sup>-1</sup>, t = 94 h et la GHSV a été calculée sur la base de la quantité total de cobalt introduit dans le réacteur. Un faible taux de conversion du CO (8%, **Tableau 6-6**) a été obtenu en raison de la faible teneur en cobalt. L'évolution du CTY en fonction du temps est montrée sur la **Figure 6-23**. On observe une désactivation lente mais continue du catalyseur Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub> même au bout de 94 h de réaction. On peut observer sur les images MEB (**Figure 6-24**) du catalyseur Co-*hcp*/NiCr<sub>30</sub> usé que la morphologie des nanofils Co-*hcp* est conservée, même si en comparant les nanofils avant (**Figure 6-18**) et après (**Figure 6-24**) le test catalytique, on remarque que les nanofils du catalyseur frais sont plus longs et plus denses que ceux du catalyseur récupéré après le test en FTS. Ceci pourrait expliquer la désactivation continue au cours du temps de la réaction observée pour ce catalyseur. Théoriquement, l'utilisation des mousses conductrices de chaleur devrait réduire la désactivation du catalyseur, ce qui n'est pas le cas. Dans ce système catalytique, la désactivation dépend aussi de la quantité de ligands résiduels qui permet de stabiliser les nanofils. L'analyse CHN a permis de déduire qu'une grande partie de ligands avait été éliminée durant l'étape de lavage, conduisant ainsi à cette perte de morphologie des nanofils.

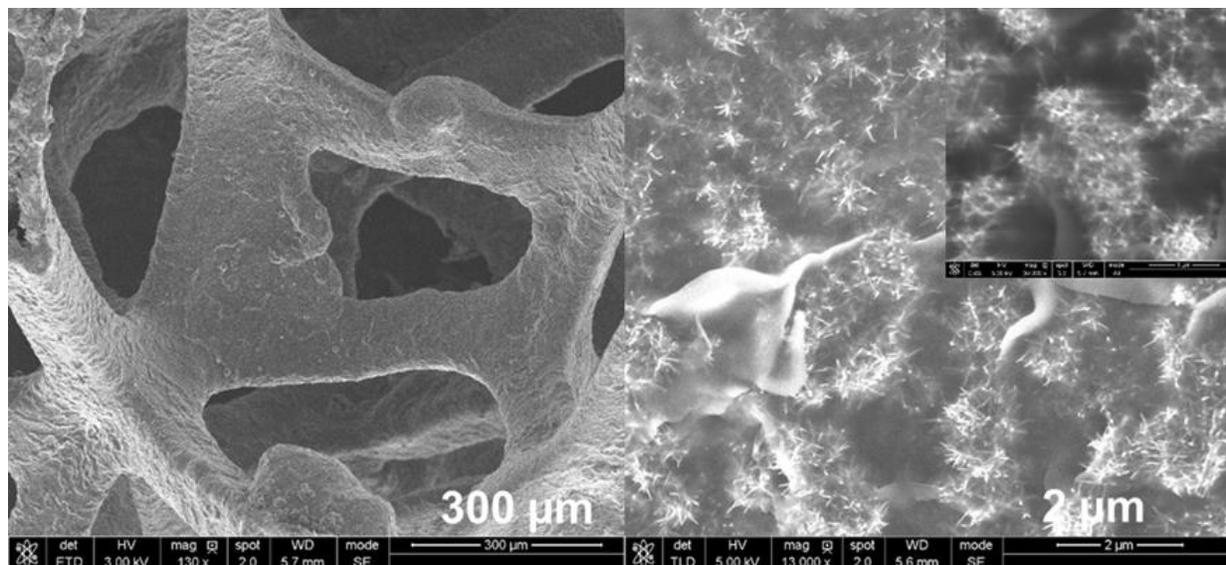


**Figure 6-23 :** Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) en fonction du temps de réaction en synthèse FT. Conditions de réactions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bars}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} \sim 55000 \text{ mL g}^{-1} \text{CO h}^{-1}$ .

**Tableau 6-6 :** Résumé des résultats catalytiques pour les catalyseurs Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>. Conditions de réactions :  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 20 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $\text{GHSV} \sim 55000 \text{ mL g}^{-1} \text{CO h}^{-1}$ .

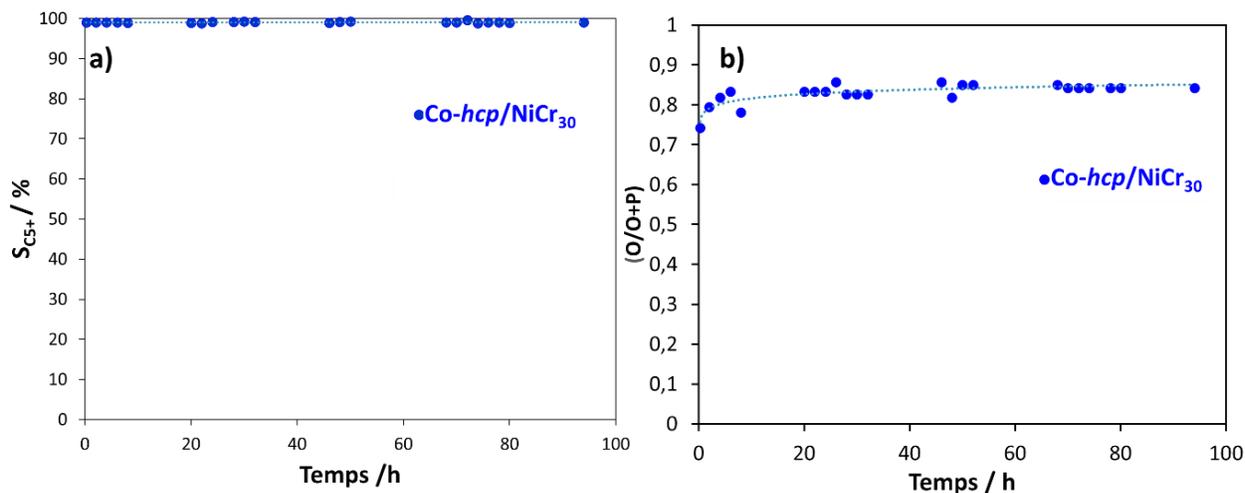
Catalyseurs	CO <sup>[a]</sup> (%)	CTY <sup>[b]</sup>	S <sub>CO2</sub> (%)	O/O+P (%)	S <sub>C2-C4</sub> (%)	S <sub>CH4</sub> (%)	S <sub>C5+</sub> (%)	r <sub>i</sub> /r <sub>70h</sub>
Co-hcp/NiCr <sub>30</sub>	8	$7,0 \times 10^{-4}$	0	0,82	0,87	0	99,1	1,9

[a] Conversion initiale du CO. [b] CTY ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) en régime permanent.

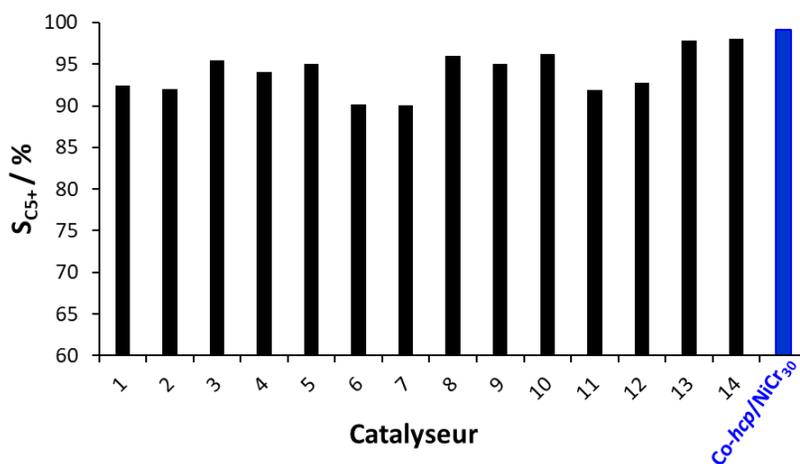


**Figure 6-24** : Images MEB du catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* après catalytiques.

L'évolution au cours du temps de la  $S_{C_{5+}}$  et du rapport oléfines/paraffines est présentée dans la **Figure 6-25**. En régime permanent, une excellente  $S_{C_{5+}}$  d'environ 99,1% et un très bon rapport oléfines/paraffines de 0,87 ont été obtenus (**Figure 6-25b**). Le rapport oléfines/paraffines proche de 1 indique que le catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* est sélectif en oléfines, ce qui est cohérent avec la  $S_{C_{5+}}$  très élevée, proche de 100% de ce catalyseur. Si on compare les performances catalytiques du catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* avec celles des catalyseurs *Co-hcp/Co/C* (Chapitre 5), on peut observer que le *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* présente le CTY et la  $S_{C_{5+}}$  les plus élevés. En effet, les nanofils sur la mousse *NiCr<sub>30</sub>* semble plus fins, plus dense que ceux des catalyseurs *Co-hcp/Co/C*. De plus, l'apport de la mousse pourrait expliquer ces meilleures performances catalytiques (activité et sélectivité) obtenues pour le catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* par rapport aux catalyseurs *Co-hcp/Co/C*. Cette valeur élevée de la  $S_{C_{5+}}$  obtenue pour le catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* est assez rare en FTS. Afin de nous positionner par rapport à la littérature, nous avons comparé la  $S_{C_{5+}}$  obtenue pour catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* avec celle des catalyseurs retrouvés dans la littérature pour lesquels la  $S_{C_{5+}}$  est  $\geq 90\%$  (**Figure 6-26**, **Tableau 6-7**). On observe que catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* a une  $S_{C_{5+}}$  légèrement plus élevée à celle des catalyseurs retrouvés dans la littérature. Cette  $S_{C_{5+}}$  élevée peut être attribuée à l'effet combiné de la mousse et des nanofils *Co-hcp*, mais des caractérisations supplémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre ce système catalytique. Malgré la faible conversion du CO et la désactivation catalytique, l'excellente sélectivité en  $C_{5+}$  du catalyseur *Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>* suggère que ce système catalytique mérite d'être étudié de façon plus détaillée dans le futur.



**Figure 6-25 :** a)  $S_{C5+}$  ; b) rapport oléfines/paraffines en fonctions du temps de réaction en FTS. Conditions de test :  $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ bars}$ ,  $H_2/CO = 2$ ,  $GHSV \sim 55000\text{ mL g}^{-1}\text{CO h}^{-1}$ .



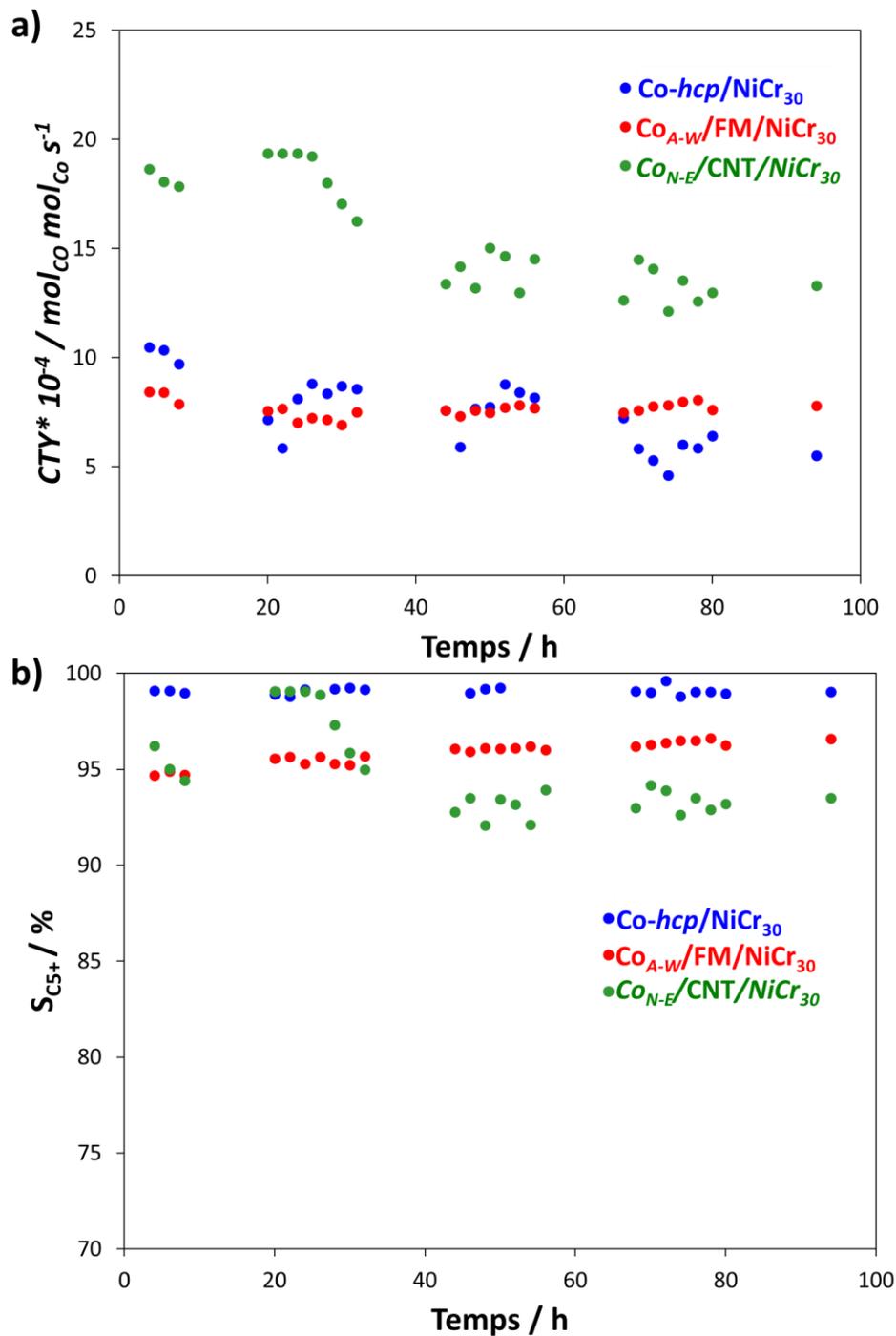
**Figure 6-26 :** Comparaison de la  $S_{C5+}$  obtenue pour catalyseur  $Co-hcp/NiCr_{30}$  avec celles des catalyseurs reportés dans la littérature pour lesquels la  $S_{C5+}$  est  $\geq 90\%$ . Les numéros des catalyseurs correspondent à ceux dans le **Tableau 6-7**.

**Tableau 6-7** : Comparaison de la  $S_{C5+}$  obtenue pour catalyseur Co-hcp/NiCr<sub>30</sub> avec celle des catalyseurs retrouvés dans la littérature pour lesquels la  $S_{C5+}$  est  $\geq 90\%$ .

Numéro	Catalyseur	$S_{C5+}/\%$	Référence
1	Co-Ru/CNT	92,4	[26]
2	Co/CNT	92	[27]
3	Co/C	95,5	[28]
4	Co/CNF	94	[9]
5	Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	[29]
6	Co/SiO <sub>2</sub>	90,2	[30]
7	Co/TiO <sub>2</sub>	90,1	[31]
8	CoRu/SiC <sub>mousse</sub>	96	[15]
9	CoRu/SiC	95	[15]
10	Nanoparticules de Co	96,2	[32]
11	Co-hcp (10-11)	91,9	[33]
12	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiC	92	[34]
13	Co/C	97,8	[28]
14	Co/GSi	98	[35]
15	Co-hcp/NiCr <sub>30</sub>	99,1	<a href="#">Ce travail</a>

## 6.5 Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs Co<sub>A-w</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>, Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub> et Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>

La **Figure 6-27** et le **Tableau 6-8** présentent les performances catalytiques des catalyseurs structurés Co<sub>A-w</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub>, Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub>, et Co-hcp/NiCr<sub>30</sub>.



**Figure 6-27 :** Comparaison des performances catalytiques des différents catalyseurs structurés  $\text{Co-hcp/NiCr}_{30}$ ,  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM/NiCr}_{30}$ , et  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT/NiCr}_{30}$  : a) Cobalt-Time-Yield ( $\text{mol}_{\text{CO}} \text{ mol}_{\text{Co}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ; b)  $S_{\text{C5+}}$  en fonction du temps de réaction en synthèse FT.

**Tableau 6-8 :** Comparaison des performances catalytiques des différents catalyseurs structurés  $Co-hcp/NiCr_{30}$ ,  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$ , et  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ .

Catalyseur	CO <sup>[a]</sup> (%)	CTY <sup>[b]</sup>	O/O+P (%)	S <sub>C2-C4</sub> (%)	S <sub>CH4</sub> (%)	S <sub>C5+</sub> (%)	P <sup>[c]</sup> (%)
<b>Co-<i>hcp</i>/NiCr<sub>30</sub></b>	8	$7,0 \times 10^{-4}$	0,82	0,87	0	99,1	44
<b>Co<sub>A-W</sub>/FM/NiCr<sub>30</sub></b>	14,1	$7,6 \times 10^{-4}$	0,50	1,6	2,1	96,2	24
<b>Co<sub>N-E</sub>/CNT/NiCr<sub>30</sub></b>	26,3	$14,0 \times 10^{-4}$	0,23	1,9	4,5	93,4	34

[a] Conversion initiale du CO. [b] CTY (mol<sub>CO</sub> mol<sub>CO</sub><sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) en régime permanent. [c] La perte d'activité calculée à t = 70h.

La comparaison des catalyseurs structurés montre des différences significatives au niveau des performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). Le CTY augmente comme suit :  $Co-hcp/NiCr_{30} \sim Co_{A-W}/FM/NiCr_{30} < Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ . L'influence de la structure de la mousse ne sera pas évoquée ici parce que les catalyseurs ont été élaborés à partir de la même mousse (NiCr<sub>30</sub>). Pour expliquer ces différences, il faudrait prendre en compte les propriétés physico-chimiques des différents catalyseurs à savoir : la taille des particules, le H-spillover, la nature du support carboné, la phase cristallographique, les facettes exposées ainsi que le confinement des particules de Co dans le cas du catalyseur  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ . Ces paramètres ont été reportés dans la littérature comme des facteurs déterminants qui affectent l'activité, la sélectivité ainsi que la stabilité en FTS [9,11]. Le catalyseur  $Co-hcp/NiCr_{30}$  est très probablement constitué de nanofils  $Co-hcp$  exposant des facettes de haute énergie avec une densité élevée de sites actifs par rapport aux deux autres catalyseurs contenant uniquement des nanoparticules de Co. Le catalyseur  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  présente une taille de particules de Co bimodale de 7,6 et 27 nm. Contrairement à ce dernier, le catalyseurs  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$  présentent une plus petite taille de particules de Co (5,3 nm). Nous avons précédemment montré que la méthode du « dip-coating » n'entraîne pas une modification de la taille des particules, et le taux de confinement du Co devrait donc être similaire à celui du catalyseur 15%  $Co_{N-E}/CNT$  qui est de 74% (Chapitre 4, tableau 4-1). En plus de la taille des particules, les supports FM et CNT, utilisés pour l'élaboration des catalyseurs  $Co_{A-W}/FM/NiCr_{30}$  et  $Co_{N-E}/CNT/NiCr_{30}$ , présentent une forte densité de groupes oxygénés de surface ainsi que des défauts dans la structure graphitique du carbone, lesquels contribuent à l'amélioration du H-spillover dans ces catalyseurs.

Par conséquent, l'activité la plus élevée observée pour le catalyseur  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  pourrait être attribuée aux effets de confinement des particules de Co combinés au H-Spillover, qui sont connus pour améliorer l'activité en FTS [9,11]. Le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  qui présente des particules de Co non confinés et un H-spillover important a une activité similaire au catalyseur  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$  contenant uniquement les nanofils  $\text{Co-hcp}$ . On peut donc dire que les particules de Co confinés contribuent majoritairement à l'activité élevée mesurée pour le catalyseur  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ , car il a été reporté dans le cas de catalyseurs supportés sur CNT que l'effet du confinement du Co était plus important que l'effet de la taille des particules [11].

En ce qui concerne la sélectivité des produits, la  $\text{S}_{\text{C}_5^+}$  et le rapport oléfines/paraffines suivent l'ordre :  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30} < \text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30} < \text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ . La  $\text{S}_{\text{C}_5^+}$  et le rapport oléfines/paraffines plus élevés observés pour le catalyseur  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$  peuvent être corrélés au  $\text{Co-hcp}$  [30]. La  $\text{S}_{\text{C}_5^+}$  et le rapport oléfines/paraffines mesurés pour le catalyseur  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  sont plus faibles par rapport à ceux mesurés pour le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$ . Le catalyseur poudre 15%  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$  présente un H-spillover plus important ( $2050 \mu\text{mol g}^{-1}$ , Chapitre 4 : Tableau 4-6) par rapport au catalyseur poudre 15%  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  ( $1800 \mu\text{mol g}^{-1}$ , Chapitre 3 : Tableau 3-6). Par analogie, on peut dire que le H-spillover est plus favorisé sur le catalyseur  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$ . Ceci pourrait expliquer ces faibles valeurs de la  $\text{S}_{\text{C}_5^+}$  et du rapport oléfines/paraffines observées [9,11].

La perte d'activité calculée après 70 h de fonctionnement en FTS augmente comme suit :  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  (24%) <  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  (34%) <  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$  (44%). La stabilité élevée du catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  est due à la présence de nombreux bords de graphène à la surface des fibres qui contribuent à la stabilisation des particules de Co [9]. La perte d'activité accrue pour les catalyseurs  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  et  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$  peut être attribuée à l'absence des bords de graphène sur les CNT et à la modification de l'aspect des nanofils, respectivement.

En somme, le catalyseur  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  est le plus actif, moins sélectif et présente une stabilité intermédiaire par rapport aux autres catalyseurs. Le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  est le plus stable et présente une sélectivité intermédiaire. En fin, la meilleure sélectivité est obtenue avec le catalyseur  $\text{Co-hcp}/\text{NiCr}_{30}$ , qui est à son tour le moins stable. Des efforts restent à fournir sur le design de ces catalyseurs afin d'améliorer les différents points négatifs de chacun des catalyseurs. A ce stade, le choix du catalyseur sera effectué en fonction de l'objectif visé.

## 6.6 Conclusions

Des catalyseurs structurés à base de mousses NiCr ont été élaborés par « *dip-coating* » et par voie colloïdale pour l'intensification de la FTS dans un réacteur à lit fixe. L'influence du diamètre de pores des mousses sur l'activité, la sélectivité et la stabilité a été étudiée pour les catalyseurs structurés  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ ,  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$ . Le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  a montré une activité (CTY) et une  $\text{S}_{\text{C5}+}$  supérieures à celles des catalyseurs  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{10}$  et  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ , grâce aux transferts de matière optimaux induits par la mousse NiCr<sub>30</sub>. Cependant, le taux de désactivation a été le plus faible avec le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$  en raison de la conductivité thermique élevée de la mousse NiCr<sub>50</sub> qui limite la formation des points chauds qui sont à l'origine de la désactivation des catalyseurs. Le taux de désactivation observé avec le catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  est proche de celui du catalyseur  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{50}$ . Par conséquent, parmi les trois mousses étudiées, la mousse NiCr<sub>30</sub> est la plus avantageuse pour préparer les catalyseurs structurés. Les catalyseurs structurés  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}/\text{NiCr}_{30}$  et  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}/\text{NiCr}_{30}$  ont montré non seulement un CTY et une  $\text{S}_{\text{C5}+}$  plus élevés mais aussi une meilleure stabilité par rapport aux catalyseurs poudres correspondant 15%  $\text{Co}_{A-W}/\text{FM}$  et 15%  $\text{Co}_{N-E}/\text{CNT}$ . Cela démontre l'effet bénéficiaire de l'utilisation de la mousse métallique, qui favorise les transferts de chaleur et de matière au sein du lit catalytique, limite les points chauds, et améliore donc l'activité et la stabilité catalytique. Le catalyseur *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub> obtenu par croissance directe par voie colloïdale a montré une  $\text{S}_{\text{C5}+}$  proche de 100%. On pourrait l'attribuer à l'effet combiné des nanofils *Co-hcp* et de la mousse NiCr<sub>30</sub> conductrice de chaleur qui améliorent la  $\text{S}_{\text{C5}+}$ . Cependant, une désactivation légère mais continue pendant 94 h de réaction a été observée pour ce catalyseur due à une modification de la forme des nanofils au cours du temps. Ceci pourrait être attribuée à la faible quantité de ligands adsorbés à la surface du catalyseur *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub> qui stabilisent les nanofils. L'une des solutions pour améliorer la stabilité du catalyseur *Co-hcp*/NiCr<sub>30</sub>, serait de réaliser la croissance de nanofils plutôt sur la mousse NiCr<sub>50</sub> qui présente une conductivité thermique supérieure à celle de la mousse NiCr<sub>30</sub>.

## Bibliographie

- [1] A. Egan, O. Sanz, D. Merino, X. Moriones, M. Montes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10187–10197.
- [2] Y. Chin, J. Hu, C. Cao, Y. Gao, Y. Wang, *Catal. Today* 110 (2005) 47–52.
- [3] J. Il Yang, J.H. Yang, H.J. Kim, H. Jung, D.H. Chun, H.T. Lee, *Fuel* 89 (2010) 237–243.
- [4] J.C. Park, N.S. Roh, D.H. Chun, H. Jung, J.I. Yang, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 60–66.
- [5] A. Sharma, R. Philippe, F. Luck, D. Schweich, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 6358–6366.
- [6] J. Harmel, L. Peres, M. Estrader, A. Berliet, S. Maury, A. Fécant, B. Chaudret, P. Serp, *K.Soulantica, Angew. Chem.* 57 (2018) 10579–10583.
- [7] L. Fratolocchi, C.G. Visconti, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 829–837.
- [8] K.C. Leong, L.W. Jin, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 671–681.
- [9] A.C. Ghogia, S. Cayez, B.F. Machado, A. Nzihou, P. Serp, *K. Soulantica, D. Pham Minh, ChemCatChem* 12 (2020) 1–13.
- [10] F. Simescu-Lazar, T. Chaieb, S. Pallier, L. Veyre, R. Philippe, V. Meille, *Appl. Catal. A Gen.* 508 (2015) 45–51.
- [11] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, *K. Soulantica, D.P. Minh, Appl. Catal. A Gen.* (2020) 117906.
- [12] S. Petrović, N. Bundaleski, M. Radović, Z. Ristić, G. Gligorić, D. Peruško, S. Zec, *Sci. Sinter.* 38 (2006) 155–160.
- [13] T. Wanjun, C. Donghua, *Chem. Pap.* 61 (2007) 329–332.
- [14] A. Egan, O. Sanz, D. Merino, X. Moriones, M. Montes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 10187–10197.
- [15] Y. Liu, D. Edouard, L.D. Nguyen, D. Begin, P. Nguyen, C. Pham, C. Pham-Huu, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 265–273.
- [16] D. Merino, O. Sanz, M. Montes, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 1033–1042.
- [17] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, G. Groppi, P. Forzatti, C. Cristiani, R. Zennaro, S. Rossini, *Appl. Catal. A Gen.* 370 (2009) 93–101.
- [18] X. Zhao, H. Jin, *Appl. Therm. Eng.* 171 (2020) 114941.
- [19] Z.A. Makrodimitri, D.J.M. Unruh, I.G. Economou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 4133–4141.
- [20] E. Tronconi, G. Groppi, C.G. Visconti, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 5 (2014) 55–67.
- [21] L. Fratolocchi, G. Groppi, C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, *React. Chem. Eng.* 4 (2019) 1917–1921.
- [22] H. Xiong, M.A.M.M. Motchelaho, M. Moyo, L.L. Jewell, N.J. Coville, *J. Catal.* 278 (2011) 26–40.
- [23] P.H. Ho, M. Jabłońska, R. Palkovits, E. Rodríguez-Castellón, F. Ospitali, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, *Chem. Eng. J.* 379 (2020).
- [24] J.A. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, G. Torres-Villaseñor, L.G. Betancourt-Cantera, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 4995–5003.
- [25] B.H. Davis, M.L. Occelli, *Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*, CRC Press, 2009.
- [26] A. Tavasoli, S. Taghavi, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 747–754.
- [27] M. Trépanier, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, *Appl. Catal. A Gen.* 374 (2010) 79–86.
- [28] J. Aluha, N.A. Yongfeng Hu, *Catalysts* (2017) 1–19.
- [29] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, *J. Catal.* 137 (1992) 212–224.
- [30] M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer, B.H. Davis, *Catal. Today* 215 (2013) 13–17.
- [31] E. Rytter, N.E. Tsakoumis, A. Holmen, *Catal. Today* 261 (2016) 3–16.
- [32] S. Lyu, L. Wang, J. Zhang, C. Liu, J. Sun, B. Peng, Y. Wang, K.G. Rappé, Y. Zhang, J. Li, L. Nie,

- ACS Catal. 8 (2018) 7787–7798.
- [33] L. Nie, Z. Li, T. Kuang, S. Lyu, S. Liu, Y. Zhang, B. Peng, J. Li, L. Wang, Chem. Commun. 55 (2019) 10559–10562.
- [34] M. Zhong, J. Wang, C. Chen, Z. Ma, L. Jia, B. Hou, D. Li, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 6037–6046.
- [35] J. Huang, W. Qian, H. Ma, H. Zhang, W. Ying, RSC Adv. 7 (2017) 33441–33449.

## **Conclusions générales et perspectives**

Ce travail de thèse a porté sur le développement de catalyseurs multi-composants innovants pour la synthèse Fischer-Tropsch. Ces catalyseurs ont permis de répondre à plusieurs défis rencontrés dans ce procédé tels que le contrôle de l'activité, de la sélectivité mais également de la stabilité de la phase active grâce au contrôle simultané de la MSI et de la thermique de la réaction. Des performances catalytiques intéressantes résultant de la conception et des différentes stratégies d'élaboration des catalyseurs mises en place tout au long de cette thèse ont été obtenues. Des relations propriétés-performances ont pu être établies grâce aux nombreuses techniques de caractérisation des catalyseurs. Les résultats qui en découlent permettent de suggérer les conclusions et perspectives qui suivent.

### **Influence du type de support carboné**

Nous avons étudié l'influence du type de support carboné sur les propriétés des catalyseurs, afin de corréler ces propriétés aux performances catalytiques. L'objectif était de choisir le ou les supports carbonés qui offraient les meilleures performances catalytiques. Il en résulte que le choix du support est une étape cruciale dans la conception de catalyseurs pour la FTS. La méthode d'imprégnation à sec a permis de déposer différentes tailles de particules de cobalt sur trois supports carbonés oxydés de type FM, CNT, et CNF. Des différences en termes de propriétés texturales et structurales ainsi qu'une composition chimique de surface ont été observées pour ces trois supports. Les supports FM et CNT présentent plus de groupes oxygénés de surface (notamment de groupes quinones) et des défauts que le support CNF. Par conséquent, ces supports FM et CNT favorisent une forte adsorption d'hydrogène *via* le mécanisme de H-spillover sur la surface des catalyseurs 15%Co<sub>A-W</sub>/FM et 15%Co<sub>A-W</sub>/CNT. En FTS, ces catalyseurs présentent de meilleurs TOF, mais des sélectivités élevées en méthane. Aucune tendance liée à l'effet de la taille des particules de Co, qui est couramment utilisé dans la littérature pour expliquer l'activité et la sélectivité en FTS, n'a pu être établie. Les TOF et les sélectivités en méthane élevés observés sur ces catalyseurs pour la première fois sont rationalisés par le H-spillover. Par conséquent, les supports FM et CNT présentent une chimie de surface intéressante pour la préparation de catalyseurs Co/C. Cependant, ces catalyseurs montrent une désactivation non négligeable.

Des études supplémentaires restent à entreprendre afin d'élucider le mécanisme du H-spillover en présence du syngas ( $H_2/CO = 2$ ) sur la surface de catalyseurs Co/FM et Co/CNT. En effet, lors de la fonctionnalisation par l'acide nitrique, plusieurs groupes oxygénés et défauts structuraux sont créés. Il serait donc judicieux par calculs DFT, d'étudier séparément l'influence de chaque type de groupes et de défauts sur le mécanisme

du H-spillover en FTS. Ainsi, le couplage des données expérimentales et théoriques permettrait de donner une explication plus détaillée sur le mécanisme du H-spillover en FTS, particulièrement pour les catalyseurs Co/C. Ces données pourront servir de socle à la conception de catalyseurs Co/C aux propriétés améliorées.

### Effets du précurseur et du solvant d'imprégnation

Outre l'influence du type de support carboné, cette étude a montré que la nature du précurseur de cobalt et le choix du solvant d'imprégnation a un impact considérable sur les propriétés de catalyseurs 15%Co/CNT telles que la taille des particules de Co, la MSI, la réductibilité du Co, le taux de confinement, le rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  et le H-spillover. Les catalyseurs à base de cobalt supportés sur CNT oxydés ont été préparés par la méthode IWI à partir de deux précurseurs différents (nitrate ou acétate de cobalt) et de deux solvants différents (eau ou éthanol). L'utilisation du précurseur acétate a conduit à la formation de particules de tailles plus petites (3-5 nm) par rapport au précurseur nitrate (5-7 nm). La décomposition du précurseur nitrate pendant la calcination favorise la création supplémentaire de groupes oxygénés de surface qui libèrent du  $CO_2$  et du CO. La création de ces groupes oxygénés peut être attribuée à l'oxydation des CNT par les oxydes d'azote gazeux libérés lors de la décomposition du nitrate. On remarque que la quantité de groupe d'interface Co(OOC-) est plus importante pour les catalyseurs ex-nitrate, qui présentent ainsi des MSI élevées et des degrés de réduction plus faibles que ceux des catalyseurs ex-acétate. Les catalyseurs ex-nitrate montrent également un rapport  $Co_{hcp}/Co_{fcc}$  élevé après l'étape de réduction en raison de la présence d'une quantité élevée de CO qui favorise la formation du  $Co_{hcp}$ . Nous avons aussi observé que l'utilisation de l'éthanol, ayant une faible tension superficielle, permet d'améliorer le confinement de particules de Co à l'intérieur des CNT comparé à l'eau. De plus, le catalyseur issu de la combinaison nitrate/éthanol favorise le mécanisme de H-spillover lié à la quantité importante de groupes quinones de surface. En FTS, le catalyseur ex-nitrate préparé avec le solvant d'éthanol montre le TOF initial le plus élevé. De façon surprenante, le TOF augmente avec la baisse de la taille des particules de Co confinées. La  $S_{C5+}$  obtenue est similaire pour tous les catalyseurs Co/CNT quel que soit le couple précurseur/solvant utilisé du fait de la similarité des tailles de particules de Co des catalyseurs après test. Les catalyseurs ex-nitrate présentent une meilleure stabilité en FTS que les catalyseurs ex-acétate due au renforcement de la MSI, au pourcentage de  $Co_{hcp}$ , ainsi qu'au confinement. A partir des relations propriétés-performances établies dans cette étude, on peut donc conclure que le couple nitrate/éthanol est adapté pour la préparation de catalyseurs Co/CNT performants en FTS.

Bien que le catalyseur Co/CNT issu du couple nitrate/éthanol qui présente le taux de confinement le plus élevée de Co soit le plus actif, il est néanmoins moins stable que le catalyseur Co/CNT dérivant du couple nitrate/eau. Nous avons montré que l'origine de cette stabilité est liée à la plus grande taille des particules

et au pourcentage de  $\text{Co}_{hcp}$  élevée du catalyseur Co/CNT dérivant du couple nitrate/eau. Pour combiner l'activité et la stabilité au sein d'un même catalyseur Co/CNT il faudrait chercher à optimiser simultanément la taille des particules de Co, le taux de confinement ainsi que le pourcentage de  $\text{Co}_{hcp}$ .

### **Influence de la phase Co-hcp**

L'influence de la phase cristallographique (*Co-hcp versus Co-fcc*) sur les propriétés catalytiques en FTS a été étudiée. La croissance de nanofils *Co-hcp* a été réalisée par voie colloïdale en utilisant des germes de cobalt supportés sur des supports de type FM et CNT. Nous avons montré que la croissance n'est possible que sur des germes de cobalt de structure CoO et *Co-fcc*. Nous avons également montré que des germes de petite taille (4 nm) favorisent une meilleure dispersion des nanofils de cobalt que des germes de grande taille (7,5 nm). La modification des dimensions des nanofils a été réalisée par variation de la teneur et de la concentration en cobalt. Ainsi, l'augmentation simultanée de la teneur et de la concentration en cobalt favorise la croissance de nanofils *Co-hcp* plus courts et plus larges. Afin d'accroître la surface métallique, des nanofils plus longs et plus fins ont été obtenus en diminuant simultanément la teneur et la concentration en cobalt. Le catalyseur *Co-hcp*/C qui présente la surface métallique la plus élevée présente également une quantité importante de ligands résiduels. Les performances des catalyseurs *Co-hcp*/C ont été étudiées en FTS et comparées avec celles de catalyseurs Co/C. Le TOF et la  $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$  des catalyseurs originaux *Co-hcp*/C sont supérieurs à ceux des catalyseurs Co/C correspondants sans nanofils. Le TOF et la  $\text{S}_{\text{C}_{5+}}$  élevés des catalyseurs *Co-hcp*/C pourraient être attribués à l'exposition de facettes de haute énergie présentant une densité élevée de sites actifs, ainsi qu'à la phase cristallographique *Co-hcp*, respectivement. Nous avons remarqué de façon surprenante que les nanofils les plus courts et les plus larges qui présentent la plus faible surface métallique sont plus actifs et plus sélectifs que les nanofils les plus fins et les plus longs. L'explication plausible est que la quantité importante de ligands résiduels adsorbés sur la surface des nanofils plus longs et plus fins est à l'origine de cette baisse d'activité et de sélectivité. Cependant les nanofils plus longs et plus fins ayant une quantité importante de ligands sont plus stables en conditions de FTS.

Bien que les catalyseurs originaux *Co-hcp*/C présentent des perspectives intéressantes pour la FTS, un certain nombre d'aspects mériteraient des études supplémentaires. Le développement d'une stratégie permettant d'optimiser la quantité de ligands serait nécessaire pour préserver à la fois l'activité et la stabilité de nanofils *Co-hcp*. L'indexation des facettes de haute énergie de ces nanofils représenterait une avancée considérable vers la compréhension de leur réactivité. Ces catalyseurs pourraient être utilisés dans plusieurs réactions catalytiques notamment pour des réactions d'hydrogénation.

## Apport des mousses métalliques en FTS

Un nouveau support pour la FTS, des mousses NiCr, a été étudié dans cette partie. Ces mousses possèdent de nombreux avantages lorsqu'elles sont utilisées dans des réacteurs à lit fixe par rapport au carbure de silicium (SiC) couramment utilisé pour la dilution du lit catalytique. Il s'agit d'une conductivité thermique élevée et la macroporosité qui permettent une gestion efficace de la thermique et du transfert de matière entre les gaz réactifs et les sites actifs, respectivement. De plus, ces mousses, du fait de leur conductivité thermique élevée, évitent la formation de points chauds au niveau des sites actifs qui sont à l'origine du craquage des produits lourds en produits légers et de la désactivation du catalyseur.

Deux stratégies ont été suivies pour l'élaboration de catalyseurs structurés de type Co/C/NiCr et Co-*hcp*/NiCr (NiCr = mousse métallique utilisée). Les catalyseurs Co/C/NiCr ont été élaborés par la méthode du « *dip-coating* » à partir de catalyseurs poudre Co/C, tandis que la croissance de nanofils Co-*hcp* sur des mousses NiCr a été réalisée par voie colloïdale pour l'obtention du catalyseur Co-*hcp*/NiCr. Ces catalyseurs structurés ont été étudiés en FTS. Les catalyseurs Co/C/NiCr présentent une activité, une sélectivité et une stabilité supérieures par rapport à celles des catalyseurs poudres Co/C dilués dans du SiC. Quant au catalyseur Co-*hcp*/NiCr, une excellente  $S_{C_5^+}$  proche de 100% a été obtenue. Par contre, une désactivation de ce catalyseur au cours du temps a été observée. Ces catalyseurs structurés constituent une nouvelle génération de catalyseurs adaptés pour des réactions fortement exothermiques dont la gestion de la thermique au sein du réacteur est problématique.

De ce fait, certaines expériences mériteraient d'être entreprises telles que des mesures de profils de températures axiaux et radiaux au sein du réacteur. En effet, compte-tenu de l'exothermicité de la FTS, ces mesures permettront de mieux appréhender les phénomènes de transfert de chaleur au sein d'un catalyseur structuré donné. Pour optimiser la conception de ces catalyseurs, il serait important de développer des modèles qui permettraient d'accélérer l'acquisition de données relatives à la géométrie du catalyseur, à la chimie, aux profils de température, ainsi qu'au transport des différentes espèces. Ainsi, une modélisation CFD « *computational fluid dynamics* » couplée à de la modélisation cinétique constituerait un outil puissant pour obtenir les informations sur le transfert de matière et de chaleur au sein du réacteur, ainsi que sur la réactivité des espèces présentes, permettant de prédire les conditions de fonctionnement optimales.

## Production scientifique

### Publication scientifique

1. **Amel Cydric Ghogia**, Simon Cayez, Bruno Machado, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “ Beyond confinement effects in Fischer-Tropsch Co/CNT catalysts”, *J. Catal*, 397 (2021) 156-171.
2. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “Cobalt catalysts on carbon based materials for Fischer-Tropsch synthesis : a review”, *Appl. Catal. A*, 609 (2021) 117906.
3. **Amel Cydric Ghogia**, Simon Cayez, Bruno Machado, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh. “Hydrogen spillover in the Fischer-Tropsch synthesis on carbon-supported cobalt catalysts”, *ChemCatChem*, 12 (2020) 1117-1728.

### Conférences

1. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “ Cobalt catalysts on carbon based materials for Fischer-Tropsch synthesis ” TrapCat2 2018, Second Trans Pyrenean Meeting in Catalysis 2018 à Tarragona, Spain ( présentation par poster). Prix de meilleur poster.
2. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “Catalytic performances of cobalt-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis”, FCCat 2 2019 - French Conference on Catalysis 2019, Fréjus, France (presentation par poster).
3. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “ Fischer-Tropsch synthesis on *hcp*-Co nanowires grown on carbon nanotubes and NiCr Foam”, EuropaCat 2019, 14th European Congress on Catalysis 2019, à Aachen, Germany (présentation par poster).

4. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “Influence of carbon supports in Fischer-Tropsch synthesis”, 1<sup>st</sup> Summer School on Catalysis 2019, Albi France (présentation orale).
5. **Amel Cydric Ghogia**, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh, “Effect of confinement in carbon nanotubes supported cobalt catalyst on the Fischer-Tropsch performances”, 3rd HC3A Meeting-Toulouse, France ,2020 (présentation orale).
6. **Amel Cydric Ghogia**, Simon Cayez, Bruno Machado, Ange Nzihou, Philippe Serp, Katerina Soulantica, Doan Pham Minh. “Hydrogen spillover in the Fischer-Tropsch synthesis on carbon-supported cobalt catalysts”, 8th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation (WasteEng 2021), Guelph, Canada 2021 (présentation orale à distance, à venir).

---

## Abstract

### Development of structured monolithic Co/C/foam catalysts for the Fischer-Tropsch process

World energy consumption, especially from fossil origin, continuously increases as a result of rapid population growth and industrial development. In order to meet this growing demand for energy in a sustainable way, Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is an alternative solution of converting bio-based synthetic gas ( $H_2/CO$ ) into liquid hydrocarbons with a low environmental impact. This synthesis gas can be produced by gasification of biomass or by catalytic reforming of biogas from anaerobic digestion. FTS is a highly exothermic process and may encounter problems related to pressure drop in fixed bed tubular reactors. The exothermicity of the reaction leads to the formation of hot spots which contribute to catalyst deactivation and a loss in process productivity. In addition, the control of selectivity is also a major issue in FTS. This study focuses on the development of innovative multi-component catalysts for the FTS. The catalysts contain cobalt nanoparticles of controlled morphology, which are dispersed on carbonaceous materials (Co/C), the latter being fixed on the surface of metal foams whose shape, size and porosity are controllable. These catalysts have been developed with optimised characteristics. In a first step, a study on the choice of the type of the carbonaceous support was investigated. For this, different cobalt-based catalysts supported on oxidized carbon supports (CNT: carbon nanotubes, FM: fibrous material, and CNF: carbon nanofibers) were prepared, characterized, and tested in FTS. The CNT and FM supports were chosen because the corresponding catalysts offer the best performance in FTS due to the hydrogen spillover (H-spillover) phenomenon. Then, we examined the influence of the cobalt precursor (nitrate and acetate) and the impregnation solvent (water and ethanol) on the structure of the Co/CNT catalysts. Structure-performance correlations taking into account the characteristics that influence catalyst performance were established. A high TOF was obtained with the Co/CNT catalyst containing a significant portion of small confined Co particles (4-5 nm), prepared from cobalt nitrate in ethanol. Subsequently, the growth of Co nanowires of *hcp* crystallographic structure was carried out on the Co/CNT and Co/FM catalysts. The Co-*hcp* nanowires enabled to simultaneously improve the TOF and  $C_{5+}$  ( $S_{C_{5+}}$ ) selectivity of the Co-*hcp*/C catalysts as compared to the Co/C catalysts. Finally, the structuration of the Co/C/NiCr catalysts was performed by depositing Co/CNT and Co/FM powder catalysts on monolithic foams of nickel-chromium alloy (NiCr) using the dip-coating method. The colloidal route was also used to develop another structured catalyst of the Co-*hcp*/NiCr type by direct growth of Co-*hcp* nanowires on the foam. The Co/C/NiCr structured catalysts showed not only the best activity and  $S_{C_{5+}}$  but also the better stability compared to Co/C powder catalysts. In fact, metal foams promote heat transfer and therefore allow a good temperature homogenization in the catalyst bed which limits sintering of the active phase and therefore the deactivation. The Co-*hcp*/NiCr catalyst obtained by direct growth on foams by colloidal route showed an excellent  $S_{C_{5+}}$  close to 100%, but a notable deactivation took place. This work is the first ever study of Co/C/NiCr catalysts in FTS and confirms the pivotal role played by metal foams in the intensification of exothermic reactions such as FTS.

*Keywords: Cobalt; Nanoparticles; Nano-objects; Nanowires; Carbonaceous supports; Metal foams; Monolithic catalysts; Heterogeneous catalysis; Fischer-Tropsch synthesis; Deactivation*

---

## Résumé

### Développement de catalyseurs monolithiques structurés du type Co/C/mousse pour le procédé de synthèse Fischer-Tropsch

La consommation mondiale d'énergie, en particulier celle d'origine fossile, ne cesse d'augmenter en raison de la croissance démographique rapide et du développement industriel. Afin de répondre à cette demande croissante en énergie, de façon durable, la synthèse Fischer-Tropsch (FTS) est une voie alternative qui permet la conversion du gaz de synthèse biosourcé ( $H_2/CO$ ) en hydrocarbures liquides ayant un faible impact environnemental. Ce gaz de synthèse peut être produit par la gazéification de la biomasse ou par le reformage catalytique du biogaz issu de la digestion anaérobie. La FTS est un procédé fortement exothermique et peut rencontrer des problèmes liés aux pertes de charge au sein de réacteurs tubulaires à lit fixe. L'exothermicité de la réaction entraîne la formation de points chauds qui contribuent à la désactivation du catalyseur et à une perte en productivité du procédé. De plus, le contrôle de la sélectivité est également un enjeu majeur en FTS. Cette étude porte sur le développement de catalyseurs multi-composants innovants pour la FTS. Les catalyseurs contiennent des nanoparticules de cobalt de morphologie particulière contrôlée, qui sont dispersées sur des matériaux carbonés (Co/C), ces derniers étant fixés sur la surface de mousses métalliques dont la forme, la taille et la porosité sont contrôlables. Ces catalyseurs ont été produits en se basant sur des études qui ont permis une optimisation de leurs caractéristiques. Dans un premier temps, une étude sur le choix du type de support carboné a été réalisée. Pour cela, différents catalyseurs à base de cobalt supportés sur des supports carbonés oxydés (nanotubes de carbone CNT, matériau fibreux FM et nanofibres de carbone CNF) ont été préparés, caractérisés et testés en FTS. Les supports CNT et FM ont été retenus car les catalyseurs correspondants présentent les meilleures performances en FTS grâce au phénomène de spillover d'hydrogène (H-spillover). Ensuite, nous avons examiné l'influence du précurseur (nitrate et acétate) de cobalt et du solvant d'imprégnation (eau et éthanol) sur la structure des catalyseurs Co/CNT. Des corrélations structures-performances en tenant en compte des caractéristiques qui influencent les performances du catalyseur ont été établies. Un TOF élevé a été mesuré sur le catalyseur Co/CNT contenant une partie importante de petites particules (4-5) confinées de Co, préparé à partir du nitrate de cobalt dans l'éthanol. Par la suite, la croissance de nanofils de Co de structure cristallographique *hcp* a été réalisée sur les catalyseurs Co/CNT et Co/FM. Les nanofils Co-*hcp* ont permis d'améliorer simultanément le TOF et la sélectivité en  $C_5+$  ( $S_{C_5+}$ ) des catalyseurs Co-*hcp*/C par rapport aux catalyseurs Co/C. Enfin, des catalyseurs structurés du type Co/C/NiCr ont été développés en déposant les catalyseurs poudres Co/CNT et Co/FM sur des mousses monolithiques d'alliage nickel-chrome (NiCr) par « *dip-coating* ». La voie colloïdale a également été utilisée pour l'élaboration d'un autre catalyseur structuré du type Co-*hcp*/NiCr par croissance directe des nanofils Co-*hcp* sur la mousse. Les catalyseurs structurés Co/C/NiCr ont montré non seulement une meilleure activité et  $S_{C_5+}$  mais aussi une meilleure stabilité par rapport aux catalyseurs poudres Co/C. En fait, les mousses métalliques favorisent le transfert de chaleur et donc permettent une meilleure homogénéisation de la température dans le lit catalytique qui limite le frittage de la phase active et donc la désactivation. Le catalyseur Co-*hcp*/NiCr obtenu par croissance directe sur les mousses par voie colloïdale a montré une excellente  $S_{C_5+}$  proche de 100%, mais une désactivation notable a eu lieu. Ce travail constitue la toute première étude sur des catalyseurs Co/C/NiCr en FTS et confirme le rôle pivot joué par les mousses métalliques dans l'intensification des réactions exothermiques comme la FTS.

*Mots-clés :* Cobalt ; Nanoparticules ; Nano-objets ; Nanofils ; Supports carbonés ; Mousses métalliques ; Catalyseurs monolithiques ; Catalyse hétérogène ; Synthèse Fischer-Tropsch ; Désactivation.