

Titre: Synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch assistée par ultrasons
Title:

Auteur: Paul Louyot
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Louyot, P. (2017). Synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch assistée par ultrasons [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2924/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2924/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Daria Camilla Boffito, & Gregory Scott Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE DE CATALYSEUR DE FISCHER-TROPSCH ASSISTÉE PAR ULTRASONS

PAUL LOUYOT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

SYNTHÈSE DE CATALYSEUR DE FISCHER-TROPSCH ASSISTÉE PAR ULTRASONS

présenté par : LOUYOT Paul

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. STUART Paul, Ph. D., président

Mme BOFFITO Daria Camilla, Ph. D., membre et directrice de recherche

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre et codirecteur de recherche

Mme BARANOVA Elena, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Les remerciements ne seraient pas complets sans citer les personnes qui ont rendu mon séjour au Canada particulièrement intense. Je voudrais en premier lieu remercier Arnold Oswald, dont la compagnie fut des plus mémorables. Je m’apprête à rentrer en France avec un regard neuf sur beaucoup de choses, et nos discussions y ont sans aucun doute contribué. À ce propos, je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à Bachir Boumaaza.

Un énorme merci à mes colocataires Sara, Théo, et avant lui Raphaëlle, pour m’avoir fourni un environnement motivant et un soutien de tous les jours, en particulier durant les derniers mois de cette maîtrise. Merci à mes ami.e.s félinistes Gaspard et Marie, à la coloc’ Tricot, à la team Mastigouche.

Enfin, ces deux années auraient été longues sans le soutien et l’amour de mes proches restés en France. Un grand merci aux *Friends somewhere* et à la Conversation Rétrograde. J’exprime toute mon affection à Achille Issenjou, qui comprend mieux que personne ma joie d’achever mes études. Je voudrais également remercier du fond du cœur mes parents, mes frères, ainsi que le reste de ma famille, pour leur soutien inconditionnel depuis le début de cette aventure.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express all my gratitude to Professor Daria C. Boffito, for being my supervisor. Thank you for all the guidance and support you provided. You have been very available to discuss the advancement of the project during these two years, and I feel very lucky about that! I appreciate it a lot. You have been an example and inspired me to get fully involved in my work.

This master curriculum was initially made possible thanks to Gregory S. Patience, who engaged me in his research team in December 2015, and who then accepted to be my co-supervisor. I am very grateful for your monitoring. Your incentive to push the project forward makes me proud of the work I have accomplished.

I would like to address a very special thanks to Cristian Neagoe and Federico Galli, whose help has been invaluable throughout the whole project. I would never have set up a whole reactor without the first, and would never have written a whole scientific discussion without the second. Thank you guys.

During this master, I had the luck to be assisted with four wonderful technicians, Sylvain, Yannick, Martine and Gino, who made wonders to furnish me with all the material I needed, and to allow the reactor to run. Thank you very much to all of you.

I would like to thank all my university colleagues for providing a supportive environment in B-675 during these two years, namely, Charles, Dalma, Davide, Diego, Faezeh, Hayat Khan, He, Marco, Marta, Nooshin, Nus Rat, Olga, Olivier.

There were frustrations, doubts and discouragement along the way. I shared some of those moments with my partner of work at NRC, Zhenni. I think we did a good job at supporting each other when we needed! Thank you very much Zhenni.

To conclude, coming at Poly every morning would have been much less fun without Simone and Maryam. Both of you are amazing, and you made this stay very special to me. *Merci asisam, ashoobam aramesham toe.*

RÉSUMÉ

Chaque année, 140 milliards de mètres cubes de gaz naturel sont torchés au niveau des sites d'extraction de pétrole. Ce gaz provient des réservoirs de combustibles fossiles, et remonte dans le puits en compagnie des hydrocarbures liquides lors de son extraction. Le torchage consiste à brûler ce gaz en sortie de puits. C'est la solution la plus simple à mettre en place pour éviter de relâcher du gaz naturel (principalement du méthane) dans l'atmosphère ; il n'est en effet pas viable économiquement de transporter cette matière première par gazoduc, en particulier depuis les sites de forage reculés. Le torchage de gaz naturel contribue ainsi à hauteur de 300 millions de tonnes de CO₂ aux émissions de gaz à effet de serre annuelles, soit près de 1 % des émissions mondiales. Cette pratique est aussi source de pollution locale autour des sites d'extraction, et constitue un gaspillage important de ressource énergétique. Une solution au torchage est de convertir sur place le gaz naturel (GN) en hydrocarbures par un procédé mini-GTL (Gas-To-Liquid) : le GN est transformé en gaz de synthèse par oxydation catalytique partielle, puis en chaînes carbonées par la réaction de Fischer-Tropsch à 300 °C. Cette deuxième étape est une réaction de polymérisation et également une catalyse hétérogène : elle se produit à la surface de catalyseurs métalliques, principalement de fer ou de cobalt. La conversion des catalyseurs de Fischer-Tropsch de type supportés augmente avec la proportion en métal, et les méthodes de synthèses actuelles requièrent généralement plusieurs étapes d'imprégnation pour atteindre des chargements métalliques élevés, ce qui représente plusieurs jours ouvrables pour la seule étape d'imprégnation.

Ce projet de maîtrise porte sur la conception d'un catalyseur de Fischer-Tropsch synthétisé par imprégnation assistée d'ultrasons, dans le contexte de la conception d'un réacteur mini-GTL. Les objectifs spécifiques du projet sont de synthétiser, caractériser et tester un catalyseur actif pour la réaction de Fischer-Tropsch dans les conditions d'un réacteur mini-GTL. La particularité de la procédure de synthèse retenue est qu'elle repose sur l'utilisation d'ultrasons. L'emploi d'ondes ultrasoniques lors de l'imprégnation tire parti de la cavitation acoustique — l'effondrement de bulles de gaz dans une solution liquide. De manière générale, la sonication améliore la dispersion des espèces actives des catalyseurs et augmente leur aire de surface ; elle augmente également le taux de transfert de matière dans la solution où se produit l'imprégnation, ce qui a pour avantage d'intensifier en temps les procédés chimiques.

Au cours de ce projet, et pour la première fois, la sonication est appliquée pendant l'intégralité de l'imprégnation du catalyseur de Fischer-Tropsch. L'influence parallèle du barbotage d'argon dans la solution imprégnée est aussi étudiée. Après séchage et calcination, le cata-

lyseur obtenu est caractérisé par SEM, XPS, BET, PSD et TGA. Ces analyses confirment la dispersion efficace des sites actifs sur la surface du support après imprégnation assistée par ultrasons. Elles montrent aussi que le barbotage d'argon pendant l'imprégnation atténue l'intensité de la cavitation acoustique, ce qui fournit un moyen de contrôle sur l'aire de surface et le diamètre médian du catalyseur. Ce dernier est ensuite testé dans un réacteur à lit fixe. Une première série de tests catalytiques étudie le comportement de catalyseurs de fer, avec ou sans promotion par le cobalt, synthétisés avec barbotage d'argon, à 220 °C et 270 °C. Ces tests mènent à une désactivation rapide des catalyseurs, attribuée à la réaction de Boudouard. Le catalyseur 15% (Fe)/Al₂O₃ (non promu par le cobalt) étant le plus performant, il est étudié dans un test supplémentaire où le temps de résidence est augmenté à 3 s en diminuant le débit entrant de réactifs. Les taux de conversion obtenus sont alors stables, pendant 120 h de test. La conversion du monoxyde de carbone atteint 79 %, le rendement envers les espèces C₂₊, 39 %. Le catalyseur 15% (Fe)/Al₂O₃ produit principalement des chaînes carbonées légères, et se caractérise par une probabilité de croissance de chaîne α de 0.66, typique des catalyseurs de fer testés à haute température. Ces résultats sont d'autant plus satisfaisants qu'ils sont obtenus après une étape d'imprégnation six fois plus courte que les méthodes traditionnelles, ce qui confirme l'intérêt de la cavitation acoustique comme technique d'intensification des procédés pour la synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch. En raison de la température d'opération du test (270 °C), le catalyseur est également actif pour la réaction parallèle de conversion du gaz à l'eau. À l'avenir, cet effet pourrait être atténué en modifiant la procédure d'activation du catalyseur ou en employant du dioxyde de carbone comme réactif, ce qui rendrait le catalyseur compatible avec les conditions d'opération de la réaction de Fischer-Tropsch au sein d'une unité mini-GTL.

ABSTRACT

The oil extraction industry flares annually 140 billion cubic meters of natural gas. This gas exits oil wells together with liquid hydrocarbons. Its recovery for oil wells in remote places is challenging, because the cost of pipeline facilities is prohibitive. In order to avoid direct venting in the atmosphere, this gas is burned (flared) at the oil wells exit. Gas flaring accounts for 300 million tons of the annual CO₂ emissions (close to 1 % of global emissions). It also pollutes the local environment and wastes valuable energy resources. An alternative to gas flaring is to convert natural gas (NG) to paraffins and olefins with a mobile, integrated Gas-To-Liquid unit (GTL): NG is first converted to synthesis gas (H₂ + CO) by CH₄ catalytic partial oxidation, followed by the Fischer-Tropsch (FT) reaction at 300 °C. This second step is a polymerization reaction as well as a heterogeneous catalytic reaction; it proceeds on the surface of metallic sites, mostly iron and cobalt. In the FT synthesis, the conversion of synthesis gas increases with metallic loadings. Traditional catalyst synthesis methods require several steps of impregnation to reach a high metal loading, which significantly increases the duration of the catalyst synthesis.

This master project studies the design of a Fischer-Tropsch catalyst synthesized by ultrasound-assisted impregnation, within the context of a mini-GTL reactor. The specific objectives of the project are to synthesize, characterize and test a catalyst active for the Fischer-Tropsch reaction within the conditions of a mini-GTL unit. Ultrasound-assisted impregnation takes advantage of the cavitation phenomena: the collapse of gas bubbles inside a liquid solution. This process (sonication) increases active phase dispersion on supported catalysts, and increases surface area. It also improves mass transfer, which could shorten impregnation duration.

In this project, for the first time, Fischer-Tropsch catalysts are sonicated during the whole impregnation step of the synthesis. The effect of argon bubbling during impregnation is also studied. After impregnation, drying and calcination, the FT catalysts are characterized by SEM, XPS, BET, PSD and TGA. These analyses show efficient dispersion of the active phase on the support. Argon bubbling dampens the intensity of cavitation, which directly controls surface area and median diameter of the catalyst. After characterization, FT catalysts are tested in fixed bed reactor. A first set of experiments studies the catalytic behaviour of iron catalysts synthesized with argon bubbling, with and without cobalt promotion, at 220 °C and 270 °C. These tests show rapid deactivation of the catalysts through coking, as a result of high inlet flow. The 15 % (Fe)/Al₂O₃ catalyst shows the highest activity of this experiment

set. It is hence tested at lower reagents flow rate. This time, reagents conversions are stabilized for more than 120 h on stream. CO conversion reaches 79 %, the yield toward C₂₊ products reaches 39 %. The catalyst selectivity toward light hydrocarbons is high, the chain growth probability being 0.66 which is typical of iron catalysts at high temperature. These results are obtained with an impregnation shorter than traditional methods by a factor of six. Hence the interest of applying sonochemistry techniques to the synthesis of the Fischer-Tropsch catalyst is confirmed. The temperature reaction being 270 °C, the catalyst is also active for the water-gas-shift reaction. A modification in the activation procedure, as well as the use of CO₂ as a reagent, could allow an increase in the operating temperature, and would make the catalyst suitable for the FT reaction in the context of a mini-GTL reactor.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
ACKNOWLEDGMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xv
LISTE DES ANNEXES	xvi
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	 1
1.1 Définitions	1
1.2 Cadre du problème	1
1.3 Éléments de la problématique	4
1.4 Objectifs de recherche	4
1.5 Plan du mémoire	4
 CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	 6
2.1 La synthèse Fischer-Tropsch	6
2.1.1 Chimie de la réaction	6
2.1.2 Mécanisme de réaction	7
2.1.3 Distribution Anderson-Schulz-Flory (ASF)	8
2.1.4 Conditions d'opération	10
2.2 Le catalyseur de Fischer-Tropsch	11
2.2.1 Promoteurs	13
2.2.2 Synthèse du catalyseur	13
2.3 Synthèse assistée par ultrasons	14
2.3.1 Cavitation acoustique	15

2.3.2 Application de la cavitation acoustique à la synthèse de catalyseur	16
2.3.3 Paramètres d'opération	17
2.3.4 Résumé de l'intérêt des ultrasons	18
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	19
3.1 Matériaux	19
3.2 Synthèse du catalyseur	19
3.2.1 Imprégnation assistée par ultrasons	19
3.2.2 Séchage et calcination	22
3.2.3 Obtention du catalyseur en poudre	22
3.3 Caractérisation des catalyseurs	23
3.3.1 Aire de surface spécifique	23
3.3.2 Topographie	24
3.3.3 Qualification de la phase active avant réduction	24
3.3.4 Distribution de la taille des particules	24
3.3.5 Quantification de la phase active	25
3.3.6 Analyses thermogravimétriques	25
3.4 Tests en laboratoire	25
3.4.1 Disposition du montage expérimental	25
3.4.2 Réduction du catalyseur	26
3.4.3 Choix du débit de réactifs	27
3.4.4 Choix de la pression de travail et du ratio H ₂ /CO	28
3.4.5 Mesure du débit sortant	28
3.4.6 Tests à bas temps de résidence	29
3.4.7 Tests à haut temps de résidence	29
3.5 Méthode d'analyse des données	30
3.5.1 Conditions d'opération du chromatographe en phase gazeuse	30
3.5.2 Calcul des concentrations molaires	30
3.5.3 Sélectivité, conversion et taux de réaction	31
3.5.4 Calcul du paramètre α	31
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	33
4.1 Caractérisation du catalyseur	33
4.1.1 Analyses XRD	33
4.1.2 Analyses BET et PSD	33
4.1.3 Analyses SEM	36
4.1.4 Analyses XPS	39

4.2 Tests catalytiques	39
4.2.1 Temps de résidence bas	39
4.2.2 Temps de résidence élevé	42
CHAPITRE 5 RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES	48
5.1 Choix de la taille des particules	48
5.2 Test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C : estimation de la production d'eau	48
5.3 Régénération du catalyseur	49
CHAPITRE 6 CONCLUSION	52
6.1 Synthèse des travaux	52
6.2 Limitations de la solution proposée	52
6.3 Améliorations futures	53
RÉFÉRENCES	55
ANNEXES	63

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Plan d'expérience : synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch	23
Tableau 3.2	Plan d'expérience : série de tests A. $H_2/CO = 2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 810$ mL/min, $V_{cat} = 13.5$ mL, $\tau = 1.0$ s	29
Tableau 3.3	Plan d'expérience : série de tests B. $H_2/CO = 2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 263$ mL/min, $V_{cat} = 12.9$ mL, $\tau = 2.9$ s	29
Tableau 3.4	Caractéristiques des colonnes équipant le GC	30
Tableau 4.1	Diamètre médian, aire de surface spécifique et volume poreux des échantillons synthétisés	35
Tableau 4.2	Incide adiabatique γ de l'azote, de l'oxygène et de l'argon à 293 °C . .	37
Tableau 4.3	Activité catalytique de $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 220 °C et 270 °C	42
Tableau 4.4	Résultats expérimentaux du test de $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C : bilan de masse, paramètre α et taux de conversion	45
Tableau 4.5	Résultats expérimentaux pour le catalyseur $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ testé à 270 °C : conversion, rendement et sélectivité	47
Tableau 5.1	Estimation de la perte de charge dans le réacteur selon le diamètre des particules utilisées, au moyen de l'équation d'Ergun	48
Tableau A.1	Chronologie du cursus	63
Tableau G.1	Résultats complets de l'analyse XPS	73

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Photographie de la zone continentale des États-Unis de nuit	2
Figure 2.1	Processus de formation des produits Fischer-Tropsch	8
Figure 2.2	Distribution ASF des produits Fischer-Tropsch, en fonction du paramètre α	9
Figure 2.3	Réacteur Fischer-Tropsch multitubulaire à lit fixe	11
Figure 2.4	Réacteurs FT à lit fluidisé : A. Réacteur à lit fluidisé circulant ; B. Réacteur à lit fluidisé fixe, C. Réacteur de type <i>slurry</i>	12
Figure 2.5	Les applications actuelles de la sonochimie sont en rapide expansion . .	14
Figure 2.6	Formation d'une onde de choc par cavitation acoustique	15
Figure 2.7	Érosion d'une surface solide par cavitation acoustique	16
Figure 2.8	Fréquences d'utilisations des ultrasons et applications	17
Figure 3.1	Réactifs utilisés lors de l'imprégnation du catalyseur	20
Figure 3.2	Sonics Vibra-Cell Model VCX 500 Ultrasonic Processor	21
Figure 3.3	Programme de séchage et calcination du four électrique	22
Figure 3.4	Correspondance entre la durée minimale de dégazage et la température supportée par l'échantillon à dégazer	24
Figure 3.5	Montage expérimental des tests Fischer-Tropsch	25
Figure 3.6	Exactitude de la réponse d'un régulateur de débit	27
Figure 4.1	Analyse XRD de $_{90}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ à 50 kV et 40 mA	33
Figure 4.2	Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote	34
Figure 4.3	Diamètre médian des particules synthétisées	35
Figure 4.4	Aire de surface spécifique moyenne des particules synthétisées	36
Figure 4.5	Photographies SEM des échantillons synthétisés avec ultrasons sans (4.5a, 4.5b) ou avec (4.5c, 4.5d) barbotage d'argon, et sans ultrasons (4.5e, 4.5f)	38
Figure 4.6	Comparaison entre les ratios atomiques Fe/Al ₂ obtenus par XPS et le ratio entre la quantité initiale de réactifs au début de la synthèse du catalyseur	39
Figure 4.7	Conversion du monoxyde de carbone mesurée par le GC : série de tests A	40
Figure 4.8	Conversion de l'hydrogène mesurée par GC : série de tests A	41
Figure 4.9	Conversion du monoxyde de carbone lors du test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C	43
Figure 4.10	Conversion de l'hydrogène lors du test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C	43
Figure 4.11	Conversion du monoxyde de carbone lors du test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C	44

Figure 4.12	Diagramme ASF obtenu après 72 h de réaction. Catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$, température 270°C	46
Figure 4.13	Sélectivités comptabilisées en atomes de carbone envers les produits C_i ; test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C	46
Figure 5.1	Apparence du catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ avant et après déposition de carbone par la réaction de Boudouard	50
Figure 5.2	Profil TGA du catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ après test à 270°C	50
Figure 5.3	Profil de concentration molaire en sortie du réacteur lors de la régénération du catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ sous débit d'oxygène	51
Figure 5.4	Conversion du monoxyde de carbone avant et après régénération, lors du test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C , $\tau = 1\text{ s}$	51
Figure F.1	Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	70
Figure F.2	Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$	71
Figure F.3	Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	71
Figure F.4	Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$	72
Figure F.5	Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur blanc, $15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	72
Figure G.1	Spectre d'énergie de liaison XPS de $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	74
Figure G.2	Spectre d'énergie de liaison XPS de $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$	74
Figure G.3	Spectre d'énergie de liaison XPS de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	75
Figure G.4	Spectre d'énergie de liaison XPS de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$	75
Figure G.5	Spectre d'énergie de liaison XPS du blanc, $15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	76
Figure H.1	Extrapolation de la pente de calibration des composés C_{2-4} aux composés C_{5-7}	78

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Théorie Brunauer-Emmett-Teller (<i>Brunauer-Emmett-Teller theory</i>)
C_i	Espèce chimique composée de i atomes de carbone
CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression
CPOX	Oxydation Catalytique Partielle (<i>Catalytic Partial Oxidation</i>)
FBR	Réacteur à Lit Fixe (<i>Fixed-Bed Reactor</i>)
FFBR	Réacteur à Lit Fluidisé Fixe (<i>Fixed Fluidized Bed Reactor</i>)
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme (<i>Flame Ionization Detector</i>)
FT	Fischer-Tropsch
FTBT	Fischer-Tropsch à Basse Température
FTHT	Fischer-Tropsch à Haute Température
GC	Chromatographe en phase gazeuse (<i>Gas Chromatograph</i>)
GES	Gaz à Effet de Serre
GTL	<i>Gas-To-Liquid</i>
MFC	Régulateur de débit massique (<i>Mass Flow Controller</i>)
mLn/min	Millilitres par minute aux CNTP
Mscfd	Thousand Standard Cubic Feet per Day
PSD	Dimension granulométrique (<i>Particle Size Dimension</i>)
Q_{in}	Débit entrant
Q_{out}	Débit sortant
SEM	Microscope électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SFT	Synthèse Fischer-Tropsch
τ	Temps de résidence
TCD	Détecteur à Conductivité Thermique (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TGA	Analyse thermogravimétrique (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
TOS	Durée de réaction (<i>Time On Stream</i>)
UMR	Unité de Micro-Raffinage
WGSR	Réaction de conversion à la vapeur d'eau (<i>Water-Gas Shift Reaction</i>)
XPS	Spectrométrie photoélectronique à rayons X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	Diffraction par rayons X (<i>X-ray Diffraction</i>)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	CHRONOLOGIE DU CURSUS	63
Annexe B	IMPRÉGNATION DU SUPPORT — CALCUL DE LA MASSE DES RÉACTIFS	64
Annexe C	PROCÉDURE DE CALIBRATION DE LA SONDE À ULTRASONS	66
Annexe D	MESURES D'INCERTITUDES	67
Annexe E	ANALYSE STATISTIQUE D'UNE DIFFÉRENCE DE MOYENNES	69
Annexe F	RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES AUX ANALYSES PSD	70
Annexe G	RÉSULTATS DES ANALYSES XPS	73
Annexe H	CALIBRATION DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE	77
Annexe I	ANALYSE DE DONNÉES GC : CODE VBA	79

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Définitions

Gaz naturel associé : gaz naturel associé au pétrole brut dans un réservoir productif.

Gaz de synthèse : mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Cavitation : phénomène de génération de micro-bulles et/ou de cavités dans un liquide, suivi par une croissance puis un effondrement violent.

Sonication : opération où une solution liquide est placée dans un champ d'ondes acoustiques pour y produire de la cavitation.

1.2 Cadre du problème

Le torchage est une méthode d'évacuation du gaz naturel utilisée sur les sites d'extraction de pétrole. Lors de leur remontée dans le puits, les hydrocarbures les plus légers forment une phase gazeuse, appelée gaz naturel associé. Pour des raisons financières et de sécurité, et parce que ce sous-produit est souvent considéré comme un déchet, ce gaz est habituellement brûlé en sortie du puits d'extraction [17]. Ainsi, chaque année, 140 milliards de mètres cubes de gaz naturel sont torchés, en grande majorité au niveau des sites d'extraction de pétrole [31, 67].

Cette pratique génère plusieurs effets indésirables. D'abord, le torchage contribue directement à l'émission de gaz à effet de serre (GES), à hauteur de 300 millions de tonnes de CO₂ annuelles — soit près de 1% des émissions annuelles de l'année 2014 [4]. Ces émissions sont concentrées en un nombre restreint d'endroits : moins de 20 pays sont responsables de plus de 80% des volumes de gaz torchés. L'état du Dakota à lui seul torche près de 100 millions de mètres cubes de gaz naturel par jour, à tel point que cette combustion génère des émissions lumineuses comparables en intensité à l'éclairage nocturne des grandes villes voisines (Figure 1.1).

Le torchage du gaz naturel impacte également son environnement immédiat : il génère des pluies acides, pose des problèmes de santé aux populations avoisinantes, et détériore la fertilité des sols [67].



Figure 1.1 Photographie de la zone continentale des États-Unis de nuit. La tache lumineuse mise en évidence est en partie provoquée par le torchage du gaz naturel. Source : NASA-NOAA Satellite. https://www.nasa.gov/mission_pages/NPP/news/earth-at-night.html

Enfin, le volume annuel de gaz naturel torché représente 3.5 % de la production mondiale de gaz naturel [31]. L'Agence Internationale de l'Énergie prévoit une augmentation de la demande globale en énergie de 30 % d'ici 2040 [6] ; le torchage de gaz naturel est donc aussi un gaspillage important de ressources énergétiques.

Dans ce contexte, la Banque Mondiale a lancé l'initiative *Zero Gas Flaring Routine by 2030*, visant à bannir les pratiques de torchage d'ici 2030. Cette initiative a récemment reçu le soutien du Premier Ministre du Canada Justin Trudeau [1, 2, 3].

La récupération et le transport de ce gaz par gazoduc ne sont généralement pas viables économiquement, en particulier pour des sites d'extraction isolés : le coût de telles installations est très élevé, de l'ordre de 1 000 000 \$ par kilomètre pour des diamètres internes courants [61].

D'un point de vue écologique, le dégazage direct (*venting*) du gaz naturel associé n'est pas non plus envisageable, son impact environnemental étant plus élevé que celui du torchage : le gaz naturel associé est composé principalement de méthane, un GES au pouvoir de réchauffement supérieur au CO₂ à court terme.

Soltanieh et coll. ont passé en revue les différentes solutions au torchage du gaz naturel, en mer comme sur terre [67]. Elles sont nombreuses. Il n'existe pas de solution universelle, car la

viabilité d'un choix technologique sur un site donné est influencée par les fonds d'investissements disponibles, les risques technologiques, l'état du marché financier et le climat politique. Le choix d'une alternative se fait donc généralement au cas par cas. Pour donner quelques exemples, citons la compagnie Shell qui développe actuellement une installation flottante destinée à la production de gaz naturel liquéfié [5]. La compagnie GasTechno Energy and Fuels a développé récemment une unité commerciale convertissant le gaz naturel en méthanol d'une capacité de 300 Mscfd par jour [36]. Le gaz naturel associé peut également être converti sur place en hydrocarbures liquides, au moyen de la technologie *Gas-To-Liquid* (GTL).

Cette technologie est intéressante, car elle permet de produire du pétrole plus propre (sa combustion génère moins de composés toxiques) que les carburants fossiles [14]. D'autre part, son utilisation au niveau des sites d'extraction permettrait de transporter les produits obtenus dans les mêmes infrastructures que le pétrole conventionnel. La plus grande installation GTL actuelle est détenue par Shell, et sa capacité atteint 120 000 barils par jours. Ce type d'infrastructure dépend néanmoins du prix du baril de pétrole, ce qui complexifie l'investissement financier dans de tels projets. Actuellement, une centrale GTL est estimée rentable à partir de 75 \$ par baril de pétrole [33, 82].

Ces dernières années, une technologie appartenant elle aussi à la catégorie GTL a fait son apparition sur le marché : la technologie Mini-GTL. Il s'agit de technologies GTL de micro-raffinage, destinées à l'extinction et à la monétisation du torchage de gaz. Cette technologie est modulable et adaptée aux petites échelles, notamment aux endroits où les émissions de gaz naturel associé sont irrégulières. Elle est rapide à mettre en place et requiert moins d'investissements initiaux qu'une centrale conventionnelle [36, 51, 67, 80].

Une centrale Mini-GTL, également appelée Unité de Micro-Raffinage (UMR), fonctionne en deux temps : d'abord, le gaz naturel — composé principalement de méthane — est transformé en gaz de synthèse, mélange de CO et H₂. Dans un deuxième temps, ce gaz est converti en hydrocarbures au contact d'un catalyseur métallique par la réaction de Fischer-Tropsch.

Ce mémoire s'intéresse à la seconde partie de ce processus, à savoir la réaction de Fischer-Tropsch, dans le contexte de la recherche d'un catalyseur destiné à une UMR.

1.3 Éléments de la problématique

Ce projet de maîtrise prend place dans le cadre de la conception d'une unité de micro-raffinage. Patience et coll. ont breveté cette technologie en 2016 [51].

L'étude de la réaction d'oxydation catalytique partielle (*Catalytic Partial Oxidation*) (CPOX), première composante de l'unité de micro-raffinage, fait partie des sujets de recherche du laboratoire de Gregory S. Patience [48]. Le présent projet est consacré à la deuxième composante de cette UMR, à savoir la réaction de Fischer-Tropsch.

Dans la première partie du réacteur, un catalyseur actif pour la réaction CPOX convertit un mélange de méthane et d'air en gaz de synthèse, c'est-à-dire en hydrogène et monoxyde de carbone. Ces réactifs atteignent ensuite la deuxième partie du réacteur, où se produit la réaction de Fischer-Tropsch.

La réaction CPOX se produit entre 950 °C et 1100 °C idéalement. La seconde réaction se produit entre 200 °C et 350 °C, le gaz est donc refroidi entre ces deux étapes. Si la température de la réaction de Fischer-Tropsch est suffisamment élevée, une partie de cette chaleur peut être utilisée pour la co-génération d'électricité : des températures de réaction supérieures à 300 °C seraient favorables à la génération de vapeur d'eau.

1.4 Objectifs de recherche

L'objectif de recherche principal de ce projet est de concevoir un catalyseur actif pour la réaction de Fischer-Tropsch dans les conditions d'une unité de micro-raffinage, à savoir : $T \simeq 300^\circ\text{C}$ et $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. Pour ce faire, les objectifs spécifiques suivants sont établis :

1. Synthétiser un catalyseur de Fischer-Tropsch
2. Caractériser la structure et la composition de ce catalyseur
3. Tester ce catalyseur pour la réaction de Fischer-Tropsch

1.5 Plan du mémoire

Le chapitre 2 présente une revue de littérature de la réaction de Fischer-Tropsch et de ses catalyseurs. Il détaille l'intérêt de la synthèse assistée par ultrasons comme solution à la problématique posée précédemment. Le chapitre 3 présente le protocole expérimental suivi lors de la synthèse, de la caractérisation et du test des catalyseurs de Fischer-Tropsch étudiés au cours du projet. Il justifie les diverses conditions d'opération choisies au cours de chacune des trois étapes de l'étude. Le chapitre 4 présente les résultats expérimentaux, l'analyse de ces

résultats, ainsi que la discussion scientifique. Le chapitre 5 est consacré aux résultats secondaires obtenus au cours du projet, c'est-à-dire les analyses non concluantes et les résultats servant de base à des perfectionnements futurs. La conclusion synthétise les travaux effectués, présente les limites de la solution proposée, et en détaille les améliorations potentielles.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

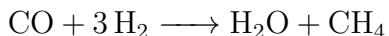
2.1 La synthèse Fischer-Tropsch

Le procédé Fischer-Tropsch a été inventé en 1923 par Franz Fischer et Hans Tropsch, deux chercheurs allemands spécialisés dans la valorisation du charbon. Depuis lors, cette réaction à fait l'objet de nombreuses études, en particulier depuis les récentes décennies. Elle permet en effet de convertir en hydrocarbures un gaz de synthèse provenant de gisement de charbon, de gaz naturel ou même de biomasse. Cette diversité de matières premières en fait un procédé attrayant pour produire du carburant sans dépendre des gisements de pétrole fossile.

2.1.1 Chimie de la réaction

La réaction de Fischer-Tropsch convertit le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H₂ en une vaste gamme d'hydrocarbures, allant des composés C₁ jusqu'aux huiles C₄₀, avec une prédominance d'alcanes linéaires et d'alcènes [8, 47, 51]. La synthèse des hydrocarbures est représentée par les équations suivantes :

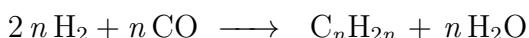
Production de méthane



Production d'alcanes :



Production d'alcènes :



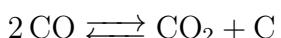
La production d'alcanes et d'alcènes est recherchée : les alcanes peuvent être raffinés en carburant, et les alcènes sont des molécules de première importance pour l'industrie chimique [66]. Les réactions qui produisent ces molécules sont exothermiques ; la chaleur dégagée en moyenne par addition de composé "CH₂" est environ 150 kJ mol⁻¹ [20].

Plusieurs réactions parallèles se produisent en simultané de la réaction Fischer-Tropsch :

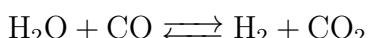
Production de composés oxygénés :



Réaction de Boudouard :



Réaction de conversion à la vapeur d'eau (*Water-Gas Shift Reaction*) (WGSR) :



La réaction de Boudouard est la principale réaction menant au dépôt de couches de carbone (graphite) sur le catalyseur de Fischer-Tropsch [75]. Cette couche de graphite bloque les sites réactionnels et désactive le catalyseur. La réaction de Boudouard est inactive à des températures inférieures à 240 °C. L'énergie d'activation de la réaction de Fischer-Tropsch est plus faible que celle de la réaction de Boudouard, cette dernière est donc plus sensible à une augmentation de température [75].

La WGSR est une réaction parallèle à la réaction de Fischer-Tropsch, qui ne concerne que les catalyseurs à base de fer.

Sa constante d'équilibre K_{eq} dépend de la température (Éq. 2.1) [19]. Elle est proche de 1 à 800 °C. La conversion du monoxyde de carbone par la WGSR est favorisée thermodynamiquement à basse température, et cinétiquement à haute température.

$$\log(K_{eq}) = -2.4198 + 0.0003855T + \frac{2180.6}{T} \quad (2.1)$$

Des pressions partielles en vapeur d'eau importante sont généralement néfastes au catalyseur de Fischer-Tropsch, la WGSR peut donc avoir une influence positive comme négative dépendamment des conditions d'opération. Elle peut être utilisée pour augmenter le ratio H₂/CO lorsque des gaz de synthèse déficitaires en hydrogène sont employés. À des températures supérieures à 300 °C, le dioxyde de carbone peut être utilisé comme réactif pour la réaction de Fischer-Tropsch, après avoir été converti en monoxyde de carbone par la *reverse* WGSR [69].

2.1.2 Mécanisme de réaction

À ce jour, un nombre important de mécanismes ont été proposés pour expliquer en détail le déroulement de la réaction Fischer-Tropsch (FT).

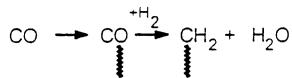
Les réactifs suivent un schéma classique de catalyse hétérogène : après adsorption sur la surface, l'hydrogène et le monoxyde de carbone génèrent un précurseur d'hydrocarbure, ou s'ajoutent à une chaîne carbonée déjà existante.

Tous les mécanismes de formation d'hydrocarbures proposés à ce jour font intervenir un monomère. Il s'agit, entre autres, du mécanisme énol, du mécanisme carbure et du mécanisme d'insertion de CO, qui utilisent respectivement le méthylène (CH₂), (CHOH), et CO [9].

Il est probable qu'une multitude de mécanismes prennent place simultanément pendant la synthèse Fischer-Tropsch. Quoi qu'il en soit, ces mécanismes sont tous semblables à une réaction de polymérisation (Figure 2.1), où les chaînes carbonées se forment par additions successives de monomères. Étant donné qu'il s'agit à la fois d'une réaction de catalyse hétérogène

et d'une réaction de polymérisation, la réaction de Fischer-Tropsch est décrite comme une "polymérisation de surface non triviale" [74].

Initiation:



Chain growth and termination:

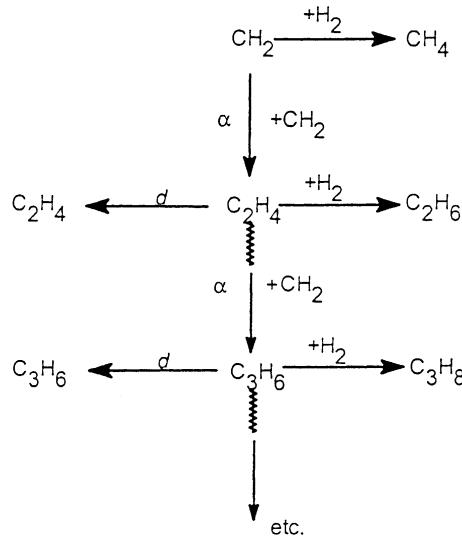


Figure 2.1 Processus de formation des produits Fischer-Tropsch. Reprinted from Dry, M. E. (2002). The fischer-tropsch process : 1950–2000. *Catalysis today*, 71(3), 227-241, Copyright (2002), with permission from Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>

En supposant l'absence de la réaction de Boudouard, le monoxyde de carbone est consommé par la réaction de conversion à la vapeur d'eau, ainsi que par la formation de méthane et d'hydrocarbures.

$$R_{FT} = -R_{CO} - R_{WGS}$$

2.1.3 Distribution ASF

Selon les conditions d'opération et le processus de raffinage, la réaction Fischer-Tropsch se caractérise par un haut rendement en essence, en diesel de qualité élevée ou en alpha oléfine à haute valeur ajoutée [27].

La répartition des hydrocarbures synthétisés par FT peut être modélisée la distribution ASF (Figure 2.2, Éq. 2.2).

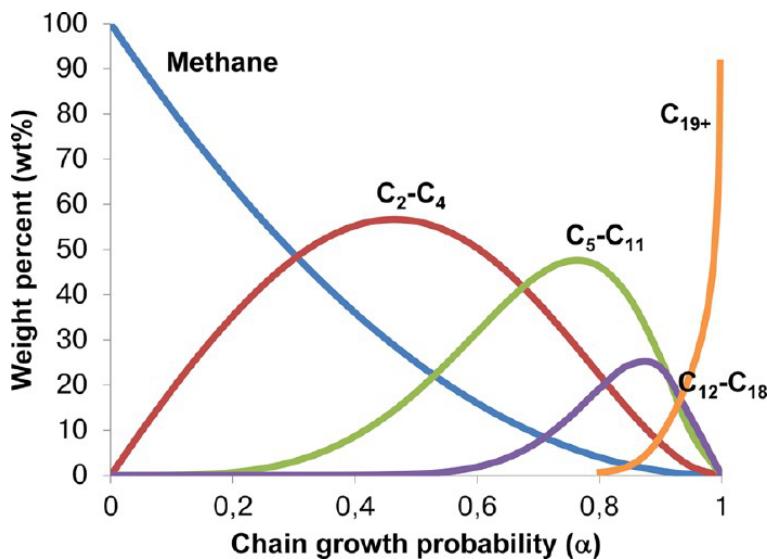


Figure 2.2 Distribution ASF des produits Fischer-Tropsch, en fonction du paramètre α . Reprinted with permission from Torres Galvis, H. M., & de Jong, K. P. (2013). Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas : a review. ACS catalysis, 3(9), 2130-2149. Copyright (2013) American Chemical Society. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs4003436>

$$\log\left(\frac{w_i}{i}\right) = i \log \alpha + \text{constante} \quad (2.2)$$

Dans cette équation, w_i est la fraction massique, i est la longueur de la chaîne carbonée, et α est la probabilité de croissance de chaîne. α représente la probabilité qu'un groupe $"-(CH_2)-"$ s'ajoute sur une chaîne carbonée en cours de formation. Plus α est proche de 1, plus la sélectivité envers les composés à longue chaîne carbonée est importante.

Ce paramètre α est influencé par :

- la température
- la pression
- la composition du gaz d'alimentation
- le type de catalyseur
- la composition de ce catalyseur
- la présence de promoteurs
- la technologie utilisée pour le réacteur

Le modèle ASF décrit une réaction de polymérisation idéale, où la probabilité de propagation de chaîne est constante. En particulier, elle est indépendante de la longueur de la chaîne

carbonée [74].

Ce type de distribution peut être obtenu seulement si l'environnement cinétique est identique et constant pour chaque site catalytique de la synthèse, ce qui n'est jamais vérifié expérimentalement. En pratique, plusieurs déviations de la distribution ASF sont observées : la proportion de méthane observée supérieure à la valeur prédictive, la proportion de C₂ est inférieure, et d'autre part, pour les catalyseurs de cobalt, le ratio $\ln(\frac{w_i}{i})$ a tendance à augmenter avec i , c'est-à-dire que la fraction de produits lourds est plus importante que ce que le modèle prévoit.

D'autres déviations du modèle ASF existent : Jiao et coll. ont obtenu une sélectivité envers le méthane plus faible que les prédictions théoriques [37], ce qui est remarquable, car le méthane est habituellement considéré comme un produit indésirable de la synthèse FT [79].

2.1.4 Conditions d'opération

Deux catégories de réacteurs sont employées lors d'une synthèse de Fischer-Tropsch, chacune ayant son mode de température propre [74].

La synthèse Fischer-Tropsch à Basse Température (FTBT) a lieu entre (200-250 °C), et utilise des réacteurs à lit fixe ou colonnes à bulles (Figure 2.3). Ce type de réacteur produit principalement de longues chaînes, des alcanes lourds, des huiles raffinables et du diesel [82]. À ces températures, des catalyseurs à base de cobalt ou de fer sont généralement utilisés.

Les réacteurs à lit fluidisé circulant ou lit fluidisé fixe constituent la deuxième catégorie de réacteurs pouvant être employés pour la réaction FT (Figure 2.4). La fluidisation du lit donne des profils de température plus homogène, pour cette raison, les synthèses avec ce type de réacteurs sont menées dans un domaine de température plus élevé ; on parle de synthèse Fischer-Tropsch à Haute Température (FTHT) (300-350 °C). Dans ces conditions, les catalyseurs à base de cobalt génèrent trop de méthane pour être viables économiquement, seuls des catalyseurs à base de fer sont donc utilisés.

La productivité et l'activité du catalyseur de Fischer-Tropsch augmentent avec la pression d'opération, en particulier pour les catalyseurs de fer [72, 73].

Un gaz de synthèse au ratio H₂/CO stoechiométrique (H₂/CO = 2) favorise la production d' alcanes linéaires et d'alcènes. Lorsque la réaction FT est menée à haute température, la réaction WGSR est également active ; un gaz de synthèse déficitaire en hydrogène est donc préférable.

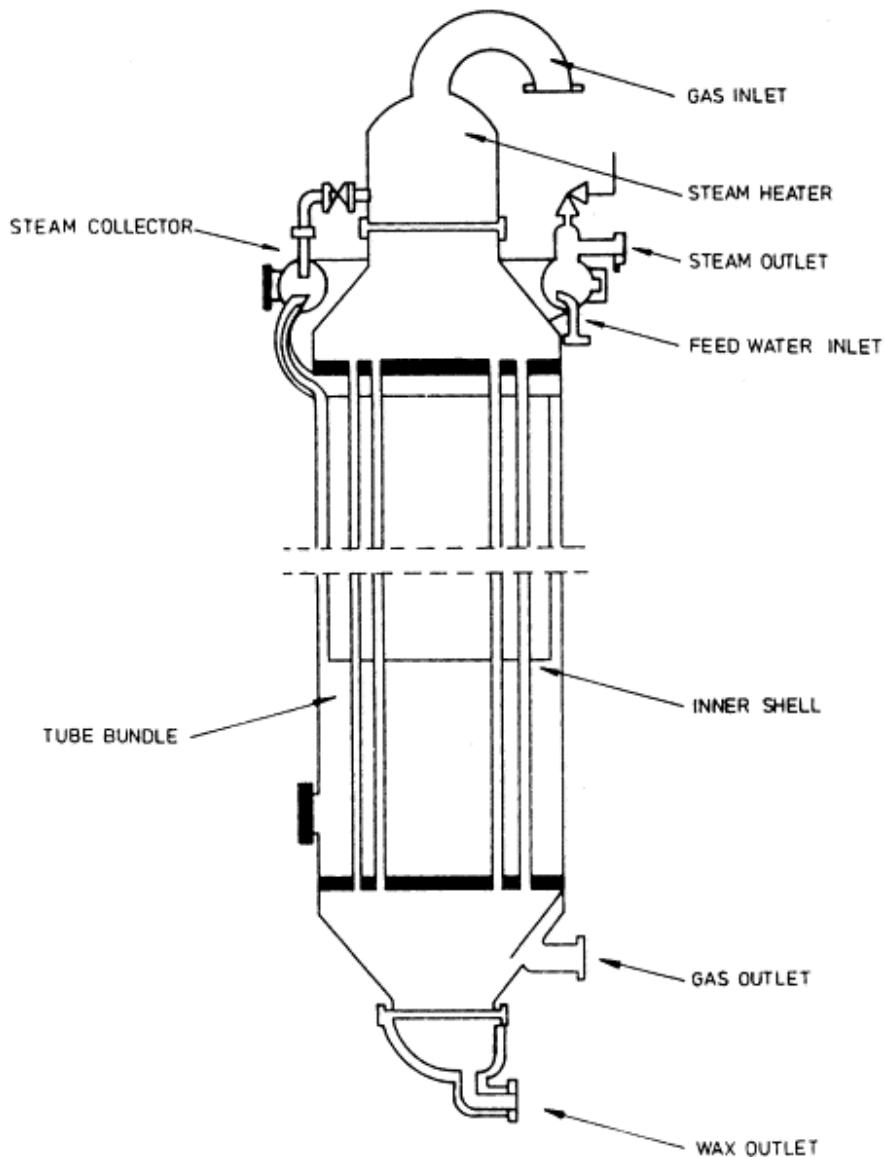


Figure 2.3 Réacteur Fischer-Tropsch multitubulaire à lit fixe. Reprinted from The fischer-tropsch process : 1950–2000, Catalysis today, 71(3), 227-241, Dry, M. E., Pages No., Copyright (2002), with permission from Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>

2.2 Le catalyseur de Fischer-Tropsch

La réaction FT est étudiée depuis le début des années 1900, mais les espèces actives ne sont pas connues avec certitude. Les catalyseurs de FT utilisent généralement des métaux des groupes chimiques 8, 9 ou 10 [58]. En particulier, tous les métaux du groupe 8, tels que le ruthénium, le fer, le cobalt et le nickel sont actifs pour l'hydrogénéation du monoxyde de carbone en hydrocarbures [40]. Parmi ces métaux, seuls le fer et le cobalt sont considérés

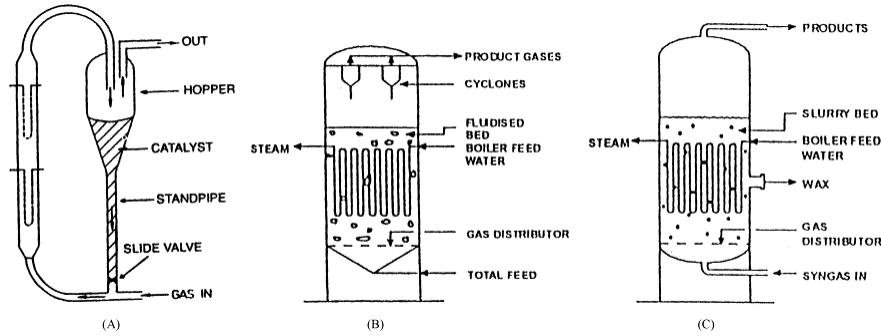


Figure 2.4 Réacteurs FT à lit fluidisé : A) réacteur à lit fluidisé circulant ; B) Réacteur à lit fluidisé fixe, C) Réacteur de type *slurry*. Reprinted from Dry, M. E. (2002). The fischer–tropsch process : 1950–2000. *Catalysis today*, 71(3), 227-241, Copyright (2002), with permission from Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>

comme économiquement viables [8, 27].

Ces deux métaux ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients : le fer est moins coûteux d'un facteur 1000 et produit moins de méthane, tandis que les catalyseurs à base de cobalt sont généralement plus actifs et plus résistants à la désactivation [34, 40, 74]. Les catalyseurs à base de cobalt sont connus pour favoriser la production d'huiles lourdes, tandis que les catalyseurs ferriques sont utilisés pour obtenir des essences légères. Dans des conditions appropriées, le fer comme le cobalt donnent des catalyseurs économiquement viables pour l'industrie [24].

Dans le cas des catalyseurs de fer, le fer métallique, le carbure de fer et les oxydes de fer coexistent après activation du catalyseur et pendant la synthèse FT. Ces trois candidats sont considérés comme les espèces actives les plus probables. La magnétite Fe_3O_4 est moins active que le fer ou le carbure de fer ; par contre, elle catalyse la WGSR [8, 56].

Mis à part les catalyseurs monométalliques, le fer et le cobalt peuvent être combinés sur un même support pour former un catalyseur bimétallique. La littérature fait état de nombreuses synthèses de ce type [18]. La plupart de ces catalyseurs sont supportés, et les résultats dépendent du type de support [18, 44]. Arai et coll. ont testé plusieurs catalyseurs bimétalliques à 523 K et ont obtenu la conversion de CO la plus élevée pour le catalyseur 50 % (Fe) 50 % (Co) [11]. Dans une autre étude, De la Peña O'Shea et coll. ont obtenu les meilleures performances à 533 K pour le catalyseur 33 % (Fe) 67 % (Co) [25]. Ma et coll. ont observé une augmentation d'activité pour leur catalyseur bimétallique en comparaison avec les catalyseurs monométalliques. Bragança et coll. ont obtenu une sélectivité envers les alcools supérieure avec un catalyseur bimétallique [15]. Les catalyseurs bimétalliques sont jugés prometteurs, car ils permettent davantage de combinaisons pouvant influencer la distribution des produits et la

sélectivité de la synthèse Fischer-Tropsch [26].

À notre connaissance, la littérature ne recense aucun test de catalyseur bimétallique FeCo à haute température.

2.2.1 Promoteurs

Un promoteur est un composant exerçant une influence chimique ou impactant les propriétés physiques du catalyseur. Il fait partie intégrante de ce dernier (il est habituellement ajouté avec les précurseurs lors de la synthèse du catalyseur). Contrairement à la phase active, sa présence n'est pas nécessaire à la réaction de Fischer-Tropsch. Il est généralement présent en faibles quantités (moins de 5 % de la fraction massique).

Plusieurs promoteurs sont connus pour améliorer les performances du catalyseur de Fischer-Tropsch. Le cuivre et le potassium sont les plus souvent utilisés par l'industrie en ce qui concerne les catalyseurs à base de fer [39]. Le potassium augmente l'activité des catalyseurs de FT, ainsi que la longueur moyenne des chaînes carbonées produites [8, 42]. Il a également été décrit comme un poison pour les sites de formation de coke sur l'alumina [59]. Le cuivre est également un candidat intéressant : il facilite la réduction des oxydes de fer en fer métallique ou en carbure de fer [35, 38, 54].

2.2.2 Synthèse du catalyseur

L'objectif d'une synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch est de former des espèces actives qui resteront stables au cours de la réaction. Certaines caractéristiques physiques telles que l'aire de surface des particules et leur diamètre médian sont aussi à considérer, car elles influencent les performances du catalyseur. Le nombre de sites réactionnels disponibles augmente généralement avec l'aire de surface. En ce qui concerne le diamètre médian, de petites particules augmentent la perte de charge dans le réacteur, mais diminuent en contrepartie les limitations liées au transfert de matières lors de la réaction. Le diamètre médian optimal est donc un compromis.

Support

Lors de la synthèse d'un catalyseur supporté, les espèces actives sont déposées à la surface d'un matériau inactif. Plusieurs comparaisons ont été menées entre les catalyseurs supportés et non supportés. Si les oxydes de fer interagissent avec le support, ils sont moins bien réduits, et leur activité pendant la synthèse est plus basse [16, 32, 43]. Mais les catalyseurs supportés résistent mieux à l'attrition, qui est un paramètre important pour les lits fluidisés, et d'autre

part ils ont une aire de surface importante [38, 49]. Des supports tels que la silice ou la γ -alumina sont viables pour la réaction de Fischer-Tropsch [79]. Pour FTHT, l'industrie utilise Al_2O_3 ou MgO [27].

Méthode

L'imprégnation humide (*incipient wetness impregnation*) décrit une synthèse où la solution est en excès par rapport au volume poreux du support. Les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates métalliques, ou sont obtenus par co-précipitation de pentacarbonyles. Les nitrates ont l'avantage d'être moins volatiles et sont donc moins toxiques [76].

L'activité d'un catalyseur de Fischer-Tropsch est positivement corrélée avec sa couverture en métal [21]. Toutefois, la couverture en métal ne devrait pas dépasser 50 % [42]. Avec les méthodes de synthèses actuelles, des chargements métalliques élevés nécessitent plusieurs étapes d'imprégnation, chaque étape pouvant durer à elle seule 24 h [16, 54]. L'usage d'ultrasons lors de l'imprégnation pourrait offrir une alternative plus rapide.

2.3 Synthèse assistée par ultrasons

L'utilisation d'ultrasons lors de synthèses chimiques est en plein essor (Figure 2.5) [84]. Ils sont utilisés aussi bien pour la catalyse hétérogène que pour des réactions enzymatiques.

Materials Applications of Ultrasound

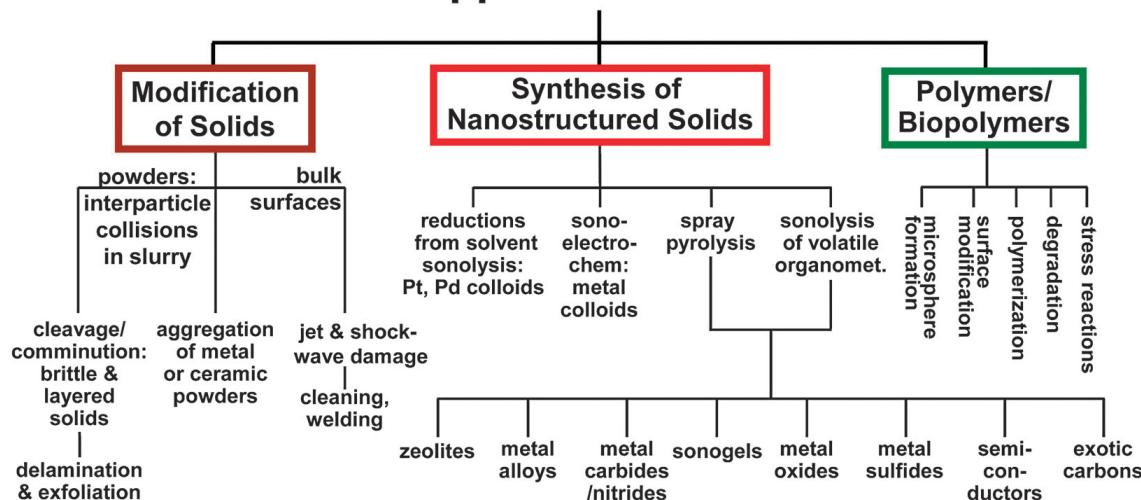


Figure 2.5 Les applications actuelles de la sonochimie sont en rapide expansion. Reproduced from Xu, H., Zeiger, B. W., & Suslick, K. S. (2013). Sonochemical synthesis of nanomaterials. Chemical Society Reviews, 42(7), 2555-2567. with permission of The Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35282F>

2.3.1 Cavitation acoustique

Les effets chimiques des ultrasons ne sont pas issus d'une interaction directe entre le champ d'ondes sonores et les molécules ; ils proviennent de la cavitation acoustique : la formation, la croissance et l'implosion de bulles dans un milieu liquide [77]. Lors d'une expérience de sonochimie, on génère une variation du champ de pression dans un milieu liquide. Lorsque la chute de pression est suffisamment importante, l'eau liquide change de phase et passe à l'état gazeux. La bulle créée peut osciller pendant un certain temps selon un mécanisme de croissance [65]. La cavitation survient lorsque ces bulles de gaz s'effondrent et implosent, générant une onde de choc (Figure 2.6) [62].

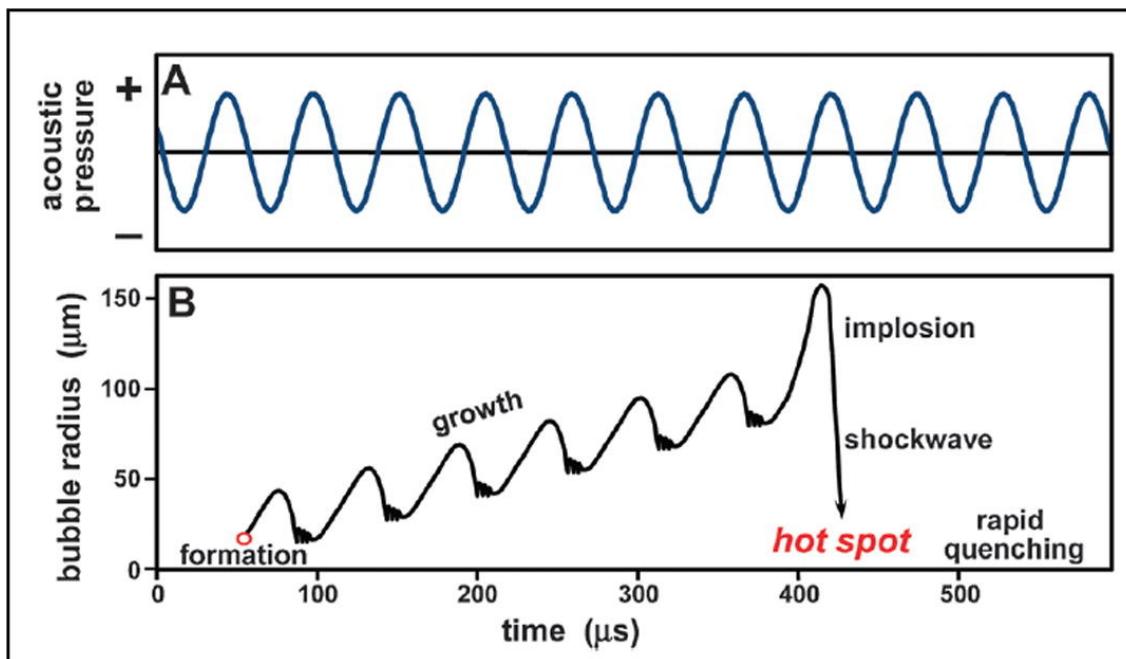


Figure 2.6 Formation d'une onde de choc par cavitation acoustique. Reprinted from Ultrasonics sonochemistry, 36, Sancheti, S. V., & Gogate, P. R. (2017) A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound, 527-543. Copyright (2016), with permission from Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716302796>

L'effondrement des bulles d'air génère des conditions extrêmes : à l'intérieur de la bulle et au niveau de l'interface air-liquide, la température peut atteindre 5000 K, la pression, 1700 atm [23].

Deux appareils sont utilisés en majorité pour générer des ultrasons : le bain à ultrason, utile pour des applications de nettoyage ou de mélange, et la sonde à ultrasons, qui est plus spécifiquement utilisée pour catalyser des réactions chimiques.

La sonde à ultrason, alimentée par le réseau électrique, transforme cette énergie électrique en énergie mécanique au moyen d'un transducteur piézoélectrique. Cette énergie mécanique est ensuite transmise au liquide, sous forme d'ondes acoustiques, qui sont à l'origine de la variation du champ de pression.

2.3.2 Application de la cavitation acoustique à la synthèse de catalyseur

Lors d'une réaction homogène, c'est avant tout les effets chimiques de la cavitation acoustique qui sont recherchés, c'est-à-dire la génération de radicaux au niveau des *hot spots* (points chauds).

Une réaction hétérogène bénéficie principalement des effets physiques de la cavitation acoustique, c'est-à-dire de la turbulence et de la circulation de liquide générées par les ondes de choc.

Ces effets physiques ont deux conséquences avantageuses : d'abord, la cavitation acoustique améliore le taux de transfert de masse [62]. Ensuite, lorsque cette bulle s'effondre à proximité d'une surface, l'asymétrie du champ de pression autour d'elle génère un jet de liquide, qui vient impacter les matériaux solides à des vitesses pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres par seconde (Figure 2.7) [55]. Cela crée des impacts, défauts, irrégularités sur la surface du catalyseur, et cela augmente son aire de surface.

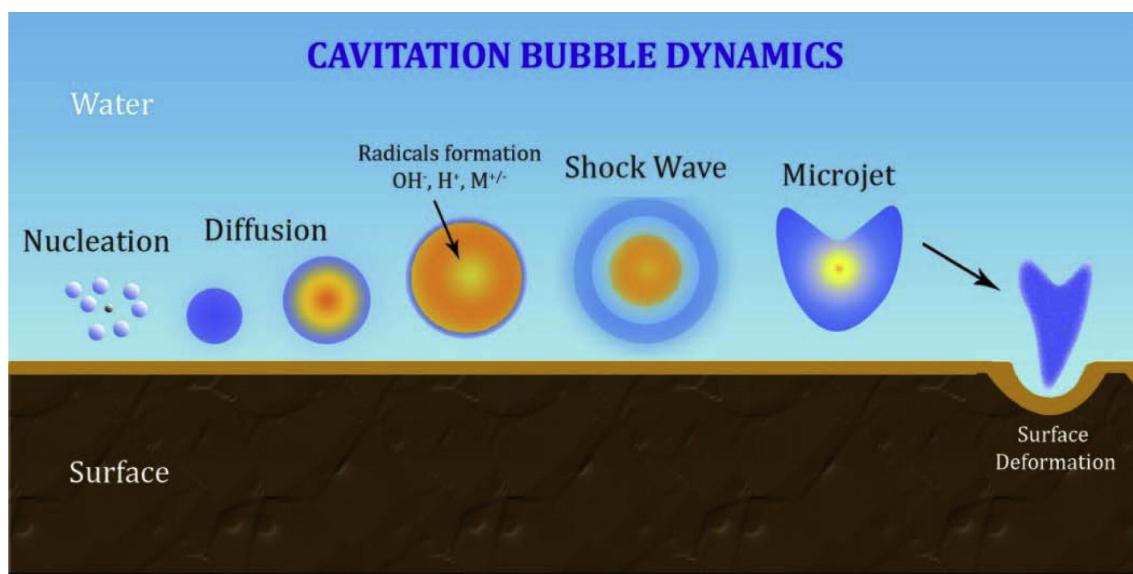


Figure 2.7 Érosion d'une surface solide par cavitation acoustique. Reprinted from Ultrasound sonochemistry, vol. 29, Pokhrel, N., Vabbina, P. K., & Pala, Sonochemistry : science and engineering, 104-128, Copyright (2015), with permission from Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417715002370>

2.3.3 Paramètres d'opération

L'état actuel des connaissances concernant l'influence des différents paramètres d'opération d'une sonde à ultrasons a été résumé dans plusieurs revues récentes [62, 55].

Le domaine des ultrasons débute au-delà des capacités d'audition de l'oreille humaine, et s'étend jusque 10 MHz pour les applications médicales. En sonochimie, la plage de fréquence utilisée est usuellement de 20 kHz à 1 MHz (Figure 2.8) [23].

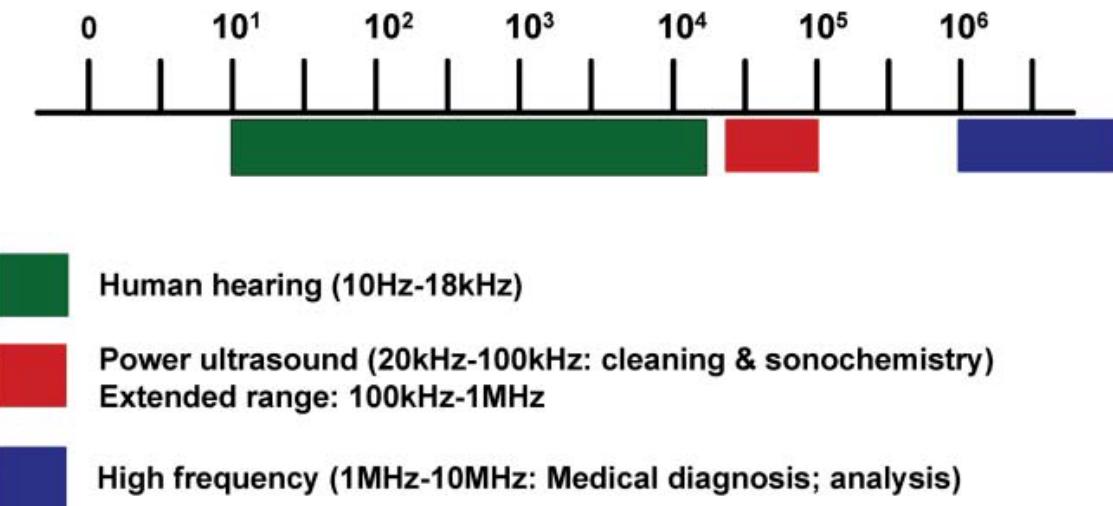


Figure 2.8 Fréquences d'utilisations des ultrasons et applications. Reproduced from Giancarlo Cravotto, Pedro Cintas (2005). Power ultrasound in organic synthesis : moving cavita-tional chemistry from academia to innovative and large-scale applications. Chemical Society Reviews, with permission of The Royal Society of Chemistry. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2006/cs/b503848k/>

La fréquence d'utilisation de la sonde influence la taille des bulles : à haute fréquence, les cycles de compression-décompression sont plus rapprochés, ce qui limite la croissance des bulles de cavitation. Pour maximiser les effets physiques des ultrasons tels que la formation d'ondes de choc, il est nécessaire d'opérer dans des basses gammes de fréquences (20 kHz-50 kHz).

En règle générale, une augmentation de la puissance (amplitude) de fonctionnement augmente la génération de bulles ainsi que l'intensité de cavitation durant la réaction, jusqu'à une valeur maximale. À partir d'un certain niveau de puissance, le nombre important de bulles dans le liquide est responsable d'un effet d'amortissement (*cushioning effect*), qui diminue l'intensité des effets physiques de la cavitation.

Une sonde à ultrason peut généralement fonctionner selon un cycle on/off. Cette pratique limite l'usure de la pointe de la tige, et limite également l'échauffement du liquide. Cela

diminue aussi l'effet d'intensification des procédés, il y a donc un compromis à trouver, qui est spécifique au réacteur et aux réactions étudiées.

Une élévation de la température du réacteur ultrasonique augmente la fréquence de collision des particules qu'il contient, ainsi que la formation de gaz dans les cavités des parois ou des particules solides. Il s'agit encore une fois de trouver un compromis. Il est généralement recommandé d'opérer entre 5 °C et 20 °C [68]. Un bain froid est utilisé à cet effet.

L'utilisation d'un agitateur magnétique en plus de l'agitation générée par la cavitation assure l'homogénéité du mélange, qui n'est pas toujours garantie avec la sonde seule.

La viscosité, la pression de vapeur, et la tension de surface du milieu liquide sont tous dépendants du solvant choisi. Ces paramètres influencent l'intensité de cavitation, par l'intermédiaire du champ de pression, de la diffusion et de la croissance des bulles. L'eau est généralement considérée comme un milieu adapté à la diffusion sonique [68].

Le barbotage d'un gaz, de préférence monoatomique (He, Ar, Ne) peut également intensifier le processus, en diminuant le seuil de cavitation et en augmentant l'intensité des ondes de choc [45].

2.3.4 Résumé de l'intérêt des ultrasons

La physique de la cavitation ultrasonique est encore mal comprise, en particulier au niveau des interfaces solides [63]. Mais il est possible d'en tirer parti lors de l'étape d'imprégnation du catalyseur : soniquer la solution augmente le transport de masse dans la solution [63]. Plusieurs auteurs reportent une augmentation de l'aire de surface de leurs catalyseurs [13, 10]. Abdollahifar et coll. ont synthétisé des catalyseurs bimétalliques au moyen d'ultrasons, qu'ils ont ensuite comparés à des catalyseurs synthétisés par imprégnation classique. Les premiers présentent une meilleure structure et une meilleure dispersion des espèces actives sur le support [7]. Panahi et coll. ont obtenu des résultats similaires sur leur catalyseur soniqué [50].

À notre connaissance, la littérature ne recense pas d'exemple de synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch où les ultrasons sont utilisés pendant la totalité de l'imprégnation.

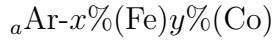
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Matériaux

L’oxyde d’aluminium Al_2O_3 , les précurseurs métalliques ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) et les promoteurs ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3) proviennent de la compagnie Sigma-Aldrich et sont utilisés sans purification supplémentaire (Figure 3.1).

3.2 Synthèse du catalyseur

La nomenclature suivante est désignée pour décrire les catalyseurs métalliques :



où a est le débit volumique d’argon (mL min^{-1}) barboté dans la solution pendant l’imprégnation du catalyseur, et x et y sont les pourcentages massiques de fer et de cobalt, respectivement. Le cuivre et le potassium sont ajoutés en tant que promoteurs — une fraction de 4 % et 2 % de la masse de fer, respectivement, tel qu’optimisé par Pirola et coll. [22, 54]. Cette dernière référence emploie le pentacarbonyle de fer comme précurseur de la phase active. Ici, les nitrates métalliques sont moins toxiques [76].

3.2.1 Imprégnation assistée par ultrasons

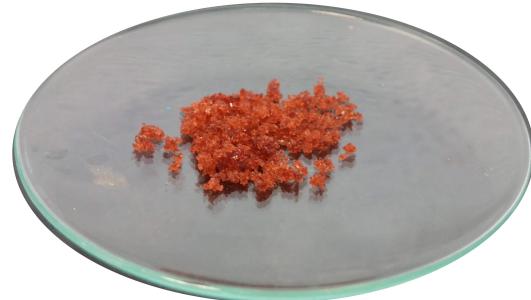
La synthèse débute par l’ajout de l’alumine à l’eau déminéralisée, ainsi que les sels de fer, de cobalt, et les promoteurs. Pour chaque synthèse de catalyseur, 11 g d’alumine Al_2O_3 sont utilisés. Le calcul des masses des autres réactifs est détaillé en annexe B.

Le volume total de la solution est fixé à 70 mL pour chaque synthèse. Ce volume est suffisant pour assurer une dissolution complète des sels métalliques et n’est pas trop important pour permettre un mélange uniforme par la sonication — une augmentation du volume d’eau menant à une dissipation plus importante de l’énergie délivrée par la sonde.

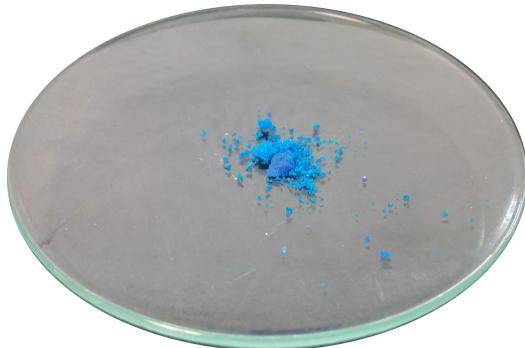
Une sonde à ultrasons de puissance nominale de 500 Watt, embout de diamètre $\frac{3}{4}$ po, sonique la solution pendant l’imprégnation (VCX 500, Sonics & Materials, Inc.) (Figure 3.2). La sonde est alimentée en électricité par l’intermédiaire d’un boîtier de commande. Celui-ci contrôle l’amplitude des ondes ultrasoniques, la durée totale de la synthèse, et la durée des cycles on/off de fonctionnement de la sonde. Il est également possible de spécifier l’énergie totale à délivrer lors de la synthèse, et de suivre la température de la solution lors de l’imprégnation.



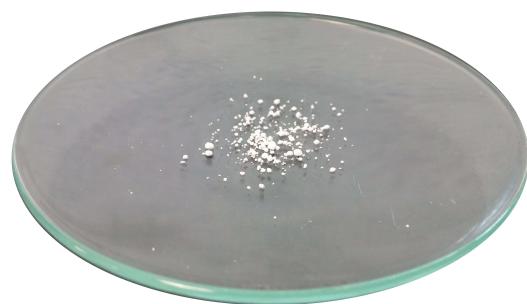
(a) Nitrate de fer



(b) Nitrate de cobalt



(c) Nitrate de cuivre



(d) Carbonate de potassium



(e) Alumine

Figure 3.1 Réactifs utilisés lors de l'imprégnation du catalyseur.

Lorsque la sonde est en fonctionnement, elle est refroidie par injection d'air pour limiter l'échauffement du transducteur piézoélectrique. Le bêcher contenant la solution est plongé



Figure 3.2 Sonics Vibra-Cell Model VCX 500 Ultrasonic Processor. Reproduit avec la permission de Sonics & Materials, Inc. <https://www.sonics.com>

dans un bain de glace ; sans cela, la sonde peut porter la solution à température d'ébullition et diminuer le volume jusqu'à ce que la pointe se retrouve hors de la solution. Lors de l'imprégnation, la température du bécher n'excède pas 10 °C.

La puissance délivrée par la sonde à la solution est calibrée selon la méthode calorimétrique de Uchida et Kikuchi [81]. Il est nécessaire de calibrer la sonde régulièrement afin de quantifier la puissance effectivement délivrée par la sonde, et d'ajuster au besoin l'amplitude de fonctionnement. La procédure de calibration de la sonde à ultrasons est détaillée en annexe C.

La puissance délivrée par la sonde à la solution est fixée à 25 Watt. Cela correspond à 40 % de la puissance maximale délivrable. Il est préférable d'utiliser l'appareil en deçà de 100 % d'amplitude, pour limiter l'usure de la sonde. L'appareil opère de manière intermittente, 2 s on, 2 s off, et ainsi de suite, également pour augmenter la durée de vie de la sonde. La durée de l'imprégnation est de 4 h, la durée effective de sonication est donc de 2 h.

3.2.2 Séchage et calcination

Une fois l'imprégnation terminée, le contenu du bêcher est transféré dans un creuset en alumine et placé au four, recouvert d'un film d'aluminium percé de trous.

La poudre est séchée dans un four électrique pendant 12 h à 393 K (chauffage initial de 10 K min^{-1}) puis la température est élevée à 873 K (3 K min^{-1}) et la poudre est alors calcinée sous atmosphère ambiante pendant 4 h (Figure 3.3).

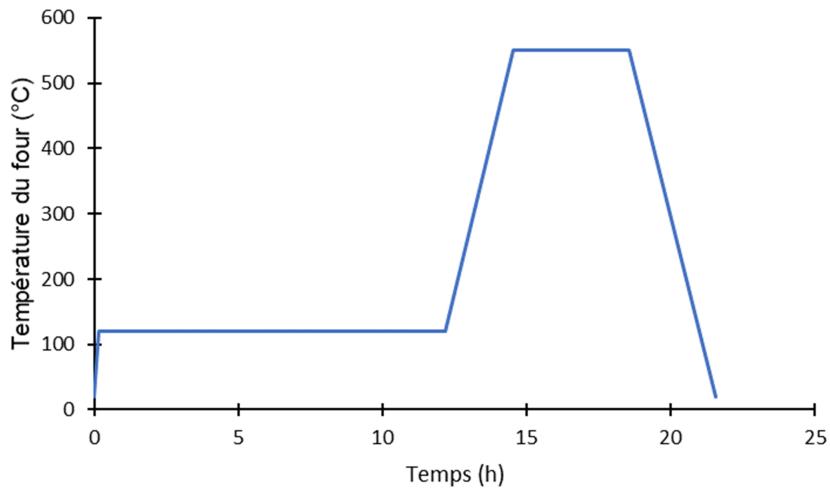


Figure 3.3 Programme de séchage et calcination du four électrique.

3.2.3 Obtention du catalyseur en poudre

Une fois le catalyseur calciné, celui-ci est broyé au mortier, puis tamisé. Le tamis est utilisé pour définir une limite inférieure et/ou supérieure au diamètre des particules utilisées lors du test. En règle générale, de petites particules sont plus actives, car les sites actifs internes sont plus accessibles, mais elles induisent en contrepartie une perte de charge plus élevée dans le réacteur.

Les tests ont lieu avec des particules de diamètre $38 \mu\text{m} < \phi < 300 \mu\text{m}$.

Nous synthétisons 6 catalyseurs différents (Tableau 3.1). En plus des catalyseurs soniqués, un échantillon blanc est préparé sans assistance de la sonde à ultrasons ni aucun autre moyen d'agitation du contenu du bécher.

Tableau 3.1 Plan d'expérience : synthèse de catalyseur de Fischer-Tropsch.

Échantillon	Charge en fer (% w.t)	Charge en cobalt (% w.t)	Débit d'argon (mL min ⁻¹)
00Ar-15%(Fe)3%(Co)	15	3	0
00Ar-15%(Fe)15%(Co)	15	15	0
10Ar-15%(Fe)3%(Co)	15	3	10
10Ar-15%(Fe)15%(Co)	15	15	10
10Ar-15%(Fe)	15	0	10
blanc	15	3	0

En petites proportions, le cobalt améliore la réduction du fer et augmente la proportion de fer métallique après la réduction [34]. Pour des quantités de cobalt inférieures à 5 %, la formation d'alliages FeCo est improbable [29].

3.3 Caractérisation des catalyseurs

L'aire de surface, la topographie, la composition et la structure moléculaire des catalyseurs sont mesurées par BET, XRD, SEM, XPS et TGA.

3.3.1 Aire de surface spécifique

L'aire de surface spécifique et la porosité des catalyseurs sont déterminées par adsorption d'azote liquide à 77 K, au moyen d'un instrument Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). Avant la mesure, les échantillons sont dégazés pour évacuer les molécules d'eau. Le dégazage consiste à chauffer les échantillons pendant une durée d à une température T . Ces deux paramètres sont déterminés par la température maximale supportée par l'échantillon, qui est propre à chaque type de matériau. À partir de cette température, la durée minimale recommandée de dégazage est en général précisée par le fabricant de l'appareil d'adsorption (Figure 3.4). Tous les échantillons sont dégazés sous vide à 200 °C pendant la nuit précédant leur analyse. L'aire de surface spécifique est calculée par la méthode BET multi-points.

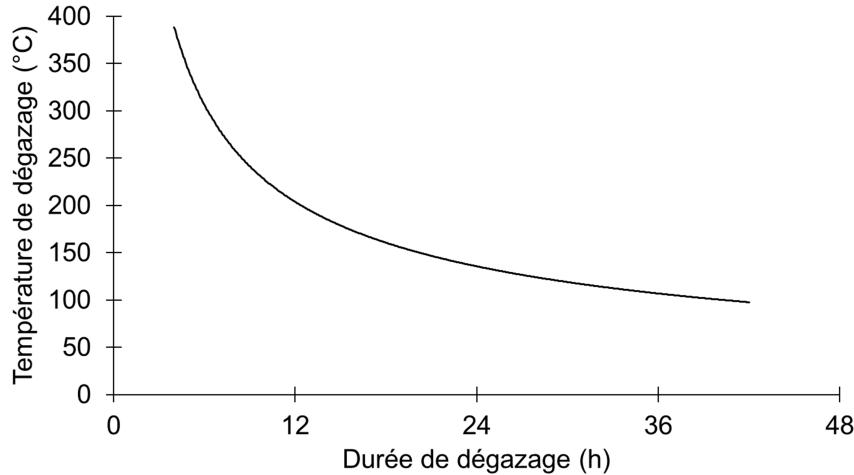


Figure 3.4 Correspondance entre la durée minimale de dégazage et la température supportée par l'échantillon à dégazer. Source : documentation Quantachrome Instruments.

3.3.2 Topographie

Un microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM-JEOL JSM-7600F) au voltage de 5 kV génère les photographies des échantillons. Les éléments chimiques sont détectés par spectroscopie dispersive en énergie. L'appareil est utilisé à un voltage de 5 kV avec une gamme d'énergie de 10 keV.

3.3.3 Qualification de la phase active avant réduction

Un diffractomètre à rayon X (X'Pert) recueille les données cristallographiques et la structure cristalline des poudres. La gamme de détection est de 10°-80°, le pas de mesure 0.02° et le taux d'acquisition est de 0.05 °/ sec.

3.3.4 Distribution de la taille des particules

Un diffractomètre laser (Horiba LA-950) mesure le diamètre médian des particules ainsi que la distribution de diamètres. La variation entre deux mesures est trop importante pour se contenter d'une seule mesure ; en tout, 5 répétitions sont effectuées. La procédure d'estimation de l'intervalle d'incertitude sur la moyenne obtenue est détaillée en annexe D.

3.3.5 Quantification de la phase active

Les analyses XPS mesurant la composition atomique de surface des échantillons sont menées au moyen d'un appareil M-Probe Instrument (SSI) équipé d'une source monochromatique Al-K_α. La calibration est effectuée avec Au (4f7/2 à 84.000 eV), la charge superficielle est 2 eV, le pic C1s (284.6 eV) est utilisé comme référence. La précision est de 0.2 eV, l'erreur expérimentale est de 5 %.

3.3.6 Analyses thermogravimétriques

Un appareil TGA Q50 effectue les analyses thermogravimétriques des catalyseurs "cokés". Ils sont placés dans un porte-échantillon en platine, et sont ensuite chauffés à un taux de 10 K min⁻¹ sous atmosphère d'air (10 mL min⁻¹).

3.4 Tests en laboratoire

3.4.1 Disposition du montage expérimental

L'activité des catalyseurs est mesurée dans un réacteur à lit fixe (PBR) (Figure 3.5).

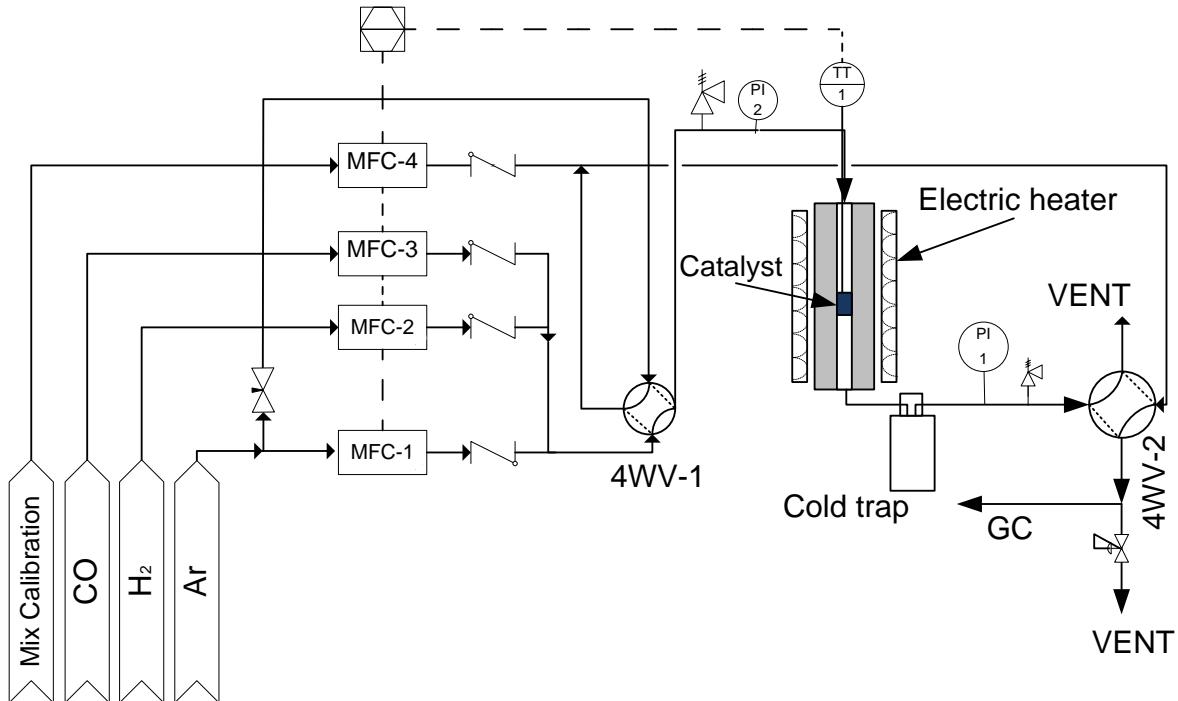


Figure 3.5 Montage expérimental des tests Fischer-Tropsch.

Les bonbonnes de réactifs sont connectées à des détendeurs haute capacité 0-4000 psi, puis aux régulateurs de débit massiques qui contrôlent le débit entrant de réactifs. Les réactifs sont ensuite conduits jusqu'au réacteur, constitué d'un tube en acier inoxydable de 1.2 cm de diamètre interne par 76.5 cm de hauteur, à l'intérieur duquel est placé le catalyseur. Le tube est situé à l'intérieur d'un four électrique. En sortie du réacteur, un piège à froid permet de faire condenser les chaînes carbonées les plus lourdes. Un fil chauffant évite la condensation de ces produits entre la sortie du réacteur et le piège à froid. Le circuit est ensuite constitué d'une soupape de pression, qui contrôle la pression interne en amont, puis d'un piège à eau — nécessaire à l'utilisation d'un chromatographe en phase gazeuse. Le circuit se termine par une valve 4-voies, qui conduit le gaz sortant du réacteur vers un débitmètre à bulle de gaz ou vers le chromatographe en phase gazeuse.

Le contrôle de la température de la réaction est effectué au moyen de deux thermocouples le premier placé au niveau de l'entrée du réacteur, le second en sortie — sa pointe étant positionnée au milieu du lit catalytique.

Pendant la réaction, un Chromatographe en phase gazeuse (*Gas Chromatograph*) (GC) (Agilent 7890b) analyse la composition de la phase gazeuse sortante du réacteur, qui contient les hydrocarbures légers (< C₇) et le gaz de synthèse n'ayant pas réagi. L'analyse GC est effectuée toutes les heures pendant la réaction.

Les produits liquides condensent dans le piège à froid placé en sortie du réacteur et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La température moyenne dans le piège à froid est de 8 °C.

Un débitmètre à bulle de gaz mesure le débit sortant du réacteur.

3.4.2 Réduction du catalyseur

Avant de mener la réaction Fischer-Tropsch en elle-même, chaque échantillon de catalyseur est tamisé et seule la gamme entre 38 µm et 300 µm est conservée.

L'échantillon est ensuite activé par réduction [53]. L'échantillon est réduit pendant 12 h à 380 °C. Le débit total pendant la réduction est de 100 mL (5 % H₂, 95 % Ar).

Duvenhage et Coville ont étudié l'influence de la température de réduction sous débit d'hydrogène et ont montré que la stabilité du catalyseur est une fonction croissante de la température entre 200 et 400 °C [30].

À 400 °C, le taux de déposition de carbone par la réaction de Boudouard est important, pour cette raison il est déconseillé d'utiliser du monoxyde de carbone pour la réduction du catalyseur dans cette gamme de température [75].

3.4.3 Choix du débit de réactifs

Les débits de réactifs ainsi que le temps de résidence sont définis aux conditions normales de température et de pression définies par l'IUPAC ($T = 273.15\text{ K}$, $P = 100\text{ kPa}$).

Le temps de résidence est défini comme le quotient du volume de catalyseur par le débit total de réactifs :

$$\tau = \frac{V_{cat}}{Q_{tot}}$$

Une fois le temps de résidence fixé, l'objectif est de minimiser la masse de catalyseur utilisée par synthèse (donc le volume V_{cat}). Il suffit pour cela de minimiser le débit total de réactifs Q_{tot} .

Le débit entrant de réactifs est constitué de dihydrogène, de monoxyde de carbone et d'argon. Le rôle de l'argon est de prévenir un emballlement de la réaction ; l'utilisation d'un débit fixe de gaz inerte parmi les réactifs laisse également la possibilité d'étudier l'influence de co-produits sur la réaction, tels que le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau, sans avoir à modifier le débit total de la réaction.

Les proportions des différents réactifs sont fixées selon :

$$Q_{H_2} = \frac{4}{7} * Q_{tot}, Q_{CO} = \frac{2}{7} * Q_{tot}, \text{ et } Q_{Ar} = \frac{1}{7} * Q_{tot}.$$

Les trois régulateurs de débit sont d'une capacité maximale de 2 L min^{-1} . L'exactitude du débit sortant varie avec la valeur de consigne fixée par l'opérateur (Figure 3.6).

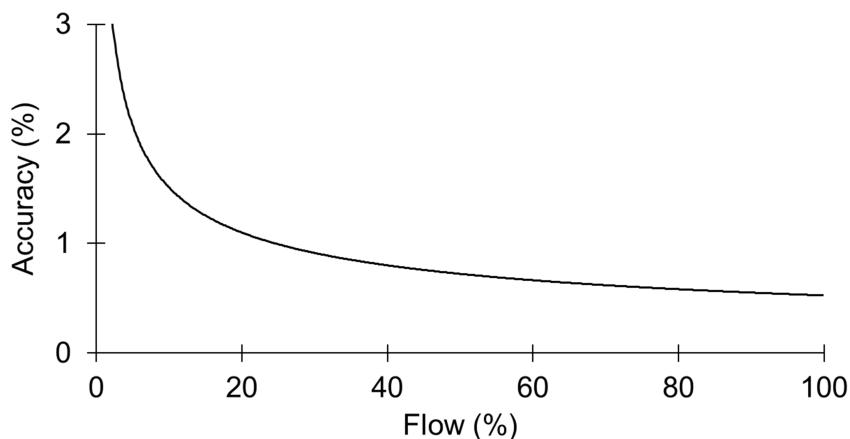


Figure 3.6 Exactitude de la réponse d'un régulateur de débit. Source : documentation Bronkhorst.

Au-delà de 5 % de capacité maximale, soit 100 mL min^{-1} (basé sur l'air), l'exactitude des régulateurs de débit devient supérieure à 3 %, il est donc préférable de rester au-delà de 5 %

de la capacité maximale. Finalement, le débit total est entièrement déterminé par le débit minimal d'argon. Celui-ci est légèrement supérieur au débit minimal basé sur l'air, car l'argon possède une capacité thermique massique plus élevée.

Après vérification au débitmètre à bulle de gaz, le débit d'argon minimal est fixé à 116 mL min^{-1} , pour un débit total $Q_{tot} = 810 \text{ mL min}^{-1}$. À Q_{tot} fixé, le temps de résidence augmente avec le volume (donc la masse) de catalyseur. Pour limiter la quantité de catalyseur à synthétiser pour chaque test, le temps de résidence est fixé à 1 s. On en déduit $V_{cat} = 13.5 \text{ mL}$.

3.4.4 Choix de la pression de travail et du ratio H₂/CO

La pression de travail est établie à 300 psi. Cette valeur est inférieure à la pression maximale supportée par les tuyaux en acier inoxydable utilisés. L'activité du catalyseur de Fischer-Tropsch augmente généralement avec la pression [74]. Néanmoins, la pression de travail a aussi une influence sur l'investissement nécessaire au projet d'UMR : le coût des compresseurs utilisés en amont/aval de la réaction de Fischer-Tropsch augmente de manière non linéaire avec la pression de travail. $P = 300 \text{ psi}$ représente donc un compromis entre la performance du catalyseur et le coût de construction de l'UMR.

Le ratio H₂/CO est fixé à 2, valeur typique pour du gaz de synthèse produit par oxydation partielle du gaz naturel [67].

3.4.5 Mesure du débit sortant

Le débit sortant du réacteur est mesuré au moyen d'un débitmètre à bulle de gaz. Le débit normal Q_n est calculé à partir du débit mesuré dans les conditions du laboratoire Q_{lab} :

$$Q_n = Q_{lab} * \frac{P_{lab}}{P_n} * \frac{T_n}{T_{lab}}$$

où $T_n = 273.15 \text{ K}$ est la température normale, $P_n = 100 \text{ kPa}$ est la pression normale, T_{lab} est la température du laboratoire, et P_{lab} est la pression atmosphérique du laboratoire, supposée identique à la pression atmosphérique mesurée à l'aéroport de Montréal-Trudeau¹.

Associée au profil de concentration molaire, la mesure du débit permet de calculer le nombre total de moles de chaque espèce chimique sortant du réacteur. On en déduit ensuite la sélectivité du catalyseur testé.

1. disponible en ligne à l'adresse https://weather.gc.ca/past_conditions/index_e.html?station=yul

3.4.6 Tests à bas temps de résidence

Dans une première série de tests (série A), nous comparons les comportements catalytiques de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ (Tableau 3.2). Le temps de résidence est fixé à 1.0 s. Le débit total de réactifs est de 810 mL/min. Les débits de H_2 , CO et Ar sont de 463 mL/min, 231 mL/min, et 116 mL/min, respectivement.

Pour chaque test, 13.5 mL de catalyseur sont dilués dans un volume équivalent d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , provenant de la même source que celui ayant servi à la synthèse du catalyseur. La présence d'argon parmi les réactifs et d'oxyde d'aluminium dans le lit catalytique sert à prévenir la formation de points chauds (augmentation locale importante de température).

3.4.7 Tests à haut temps de résidence

Les tests menés avec un temps de résidence $\tau = 1.0$ s se caractérisent par une désactivation rapide du catalyseur, comme détaillé au chapitre 4.

Dans une deuxième série de tests, le débit total est diminué à 263 mL/min (Tableau 3.3). Le ratio entre les différents réactifs reste le même ; c'est donc le débit d'argon qui est le facteur limitant pour abaisser le débit. Au moyen d'un régulateur de débit d'une capacité nominale de 200 mL min^{-1} , le débit d'argon peut être abaissé suffisamment tout en conservant une précision suffisante, pour atteindre un temps de résidence de 3 s. Le débit entrant est finalement $Q_{in} = 263$ mL/min. Les débits de H_2 , CO et Ar sont de 150 mL/min, 75 mL/min, et 38 mL/min, respectivement.

Tableau 3.2 Plan d'expérience : série de tests A. $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 810$ mL/min, $V_{cat} = 13.5$ mL, $\tau = 1.0$ s.

Catalyseur	Température (°C)
${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$	220 °C
	270 °C
${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$	220 °C
	270 °C

Tableau 3.3 Plan d'expérience : série de tests B. $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 263$ mL/min, $V_{cat} = 12.9$ mL, $\tau = 2.9$ s.

Catalyseur	Température (°C)
${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$	270

3.5 Méthode d'analyse des données

3.5.1 Conditions d'opération du chromatographe en phase gazeuse

Les concentrations de CO, H₂, CH₄ et CO₂ sont déterminées au moyen d'un DéTECTeur à Conductivité Thermique (*Thermal Conductivity Detector*) (TCD) : la réponse générée par le détecteur est proportionnelle à la concentration du composé analysé.

Les concentrations en hydrocarbures sont mesurées par un DéTECTeur à Ionisation de Flamme (*Flame Ionization Detector*) (FID), pour lequel l'aire de surface de chaque pic est proportionnelle à la quantité de l'espèce chimique correspondante. Lors d'une injection gazeuse, le volume total injecté dans la colonne est considéré comme constant, l'aire de surface est donc proportionnelle à la concentration du composé dans l'échantillon.

Les temps de rétention des composés recherchés sont spécifiés au chromatographe. La procédure de calibration est détaillée en annexe H.

L'injecteur du GC est maintenu à une température de 250 °C, et fonctionne en mode Split (split ratio = 10). Les principales caractéristiques des colonnes utilisées lors de l'analyse chromatographique sont résumées dans le Tableau 3.4. Lors de l'analyse, le four du chromatographe est maintenu à 50 °C pendant 4 min, puis la température est augmentée (25 °C min⁻¹) et maintenue à 100 °C pendant 7 min. Le FID opère à 300 °C. Les deux TCD opèrent à 150 °C (débit de référence 20 mL min⁻¹).

3.5.2 Calcul des concentrations molaires

Au cours de la réaction, et pour chaque analyse, le chromatographe fournit une liste des pics obtenus, leur aire de surface, le temps de rétention associé à chaque pic, ainsi que la concentration molaire — lorsque le temps de rétention du pic correspond à celui d'une espèce chimique connue par le chromatographe. En pratique, seuls les pics correspondants aux alcanes sont identifiés lors de l'analyse. Pour prendre en compte les alcènes et alcools dans le bilan de masse

Tableau 3.4 Caractéristiques des colonnes équipant le GC.

Détecteur	Modèle de colonne	Dimensions (Longueur x diamètre interne x épaisseur du film)
FID	DB-1	60 m x 320 µm x 1 µm
TCD	HP-Plot Molesieve	30 m x 530 µm x 50 µm
TCD aux	HP-Plot Q	30 m x 530 µm x 40 µm

de chaque réaction, on fait l'hypothèse suivante : au cours de leur passage dans la colonne de séparation, et pour chaque groupe de composés C_i , les alcanes ont le temps de rétention le plus long. On en déduit que chaque espèce chimique non identifiée par le chromatographe dont le temps de rétention t est compris entre $t(\text{alcano } i)$ et $t(\text{alcano } i + 1)$ appartient au groupe de composés C_{i+1} . Cette hypothèse n'est pas rigoureusement exacte ; par exemple, le temps de rétention du 2,2-diméthylheptane (C_9) est plus court que celui de l'éthylbenzène (C_8). Mais cette approximation est considérée comme acceptable pour la présente analyse.

Le code VBA d'une macro Excel® facilitant l'analyse des données GC est fourni en annexe I. L'analyse des produits liquides a lieu par injection manuelle d'un échantillon de $0.5 \mu\text{L}$ dans le chromatographe. La phase liquide est vaporisée, puis analysée de la même manière que la phase gazeuse.

Les concentrations respectives de chaque composé de la phase liquide sont déterminées de la manière suivante :

$$\% \text{ massique du composé } i = \frac{A_i * B_i}{\Sigma(A_i * B_i)} * 100$$

où A_i est la surface du pic représentant le composé i , et B_i est le facteur de réponse massique relatif au composé i , avec $B_{\text{benzène}} = 0.9$, $B_{\text{toluène}} = 0.95$ et $B_i = 1$ pour les autres composés [12].

3.5.3 Sélectivité, conversion et taux de réaction

La sélectivité des produits (S) est rapportée comme le pourcentage d'atomes de carbone convertis en un produit donné.

La conversion des réactifs est définie comme $(\%R_{i,in} - \%R_{i,out})/\%R_{i,in}$.

Le taux de réaction est exprimé en $\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, et est défini comme le nombre de moles de CO converties par gramme de catalyseur par heure.

3.5.4 Calcul du paramètre α

La masse de chaque composé liquide produite sur l'ensemble d'un test est obtenue à partir des fractions massiques des composés liquides calculées précédemment et de la masse totale d'hydrocarbures liquides obtenus à la fin de la réaction.

Les analyses GC de la phase gazeuse donnent la concentration molaire des différents composés constituant le débit sortant du réacteur. Combinée aux mesures du débit gazeux sortant, la

quantité totale de moles de chaque composé C_i produite pendant la réaction est calculée. On en déduit ainsi les masses de chaque composé C_i gazeux produites à l'issue de la réaction.

On calcule ainsi la masse totale de composés (liquides et gazeux) produits au cours de la réaction.

Le paramètre α est déterminé en traçant $\log(w_i/i)$ en fonction de i , où i est le nombre de carbone et w_i est la fraction massique de composés C_i . Le modèle ASF prédit l'obtention d'une droite de coefficient directeur $\log(\alpha)$.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation du catalyseur

4.1.1 Analyses XRD

Le profil XRD de $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ montre un bruit de fond important en conséquence de pics de faible intensité (Figure 4.1). Le marqueur en forme d'étoile indique la position des pics correspondant à l'hématite Fe_2O_3 [46], qui est donc présente sur la surface du catalyseur après calcination. Les pics de faible intensité indiquent que le composé possède une structure principalement amorphe.

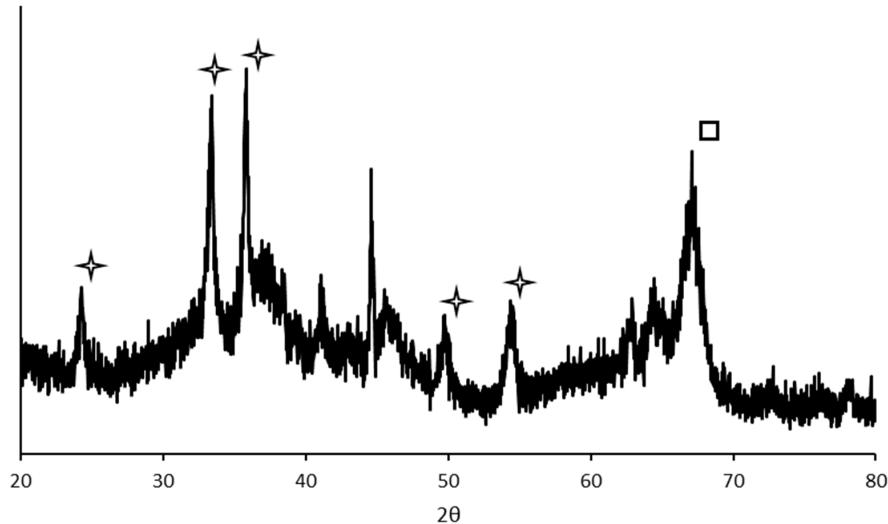


Figure 4.1 Analyse XRD de $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ à 50 kV et 40 mA. Les symboles en forme d'étoile correspondent à Fe_2O_3 (hématite). Le symbole en forme de carré correspond à Al_2O_3 (alumine).

4.1.2 Analyses BET et PSD

Toutes les isothermes d'adsorption d'azote (Figure 4.2) correspondent à des isothermes de type IV d'après la classification de l'IUPAC [64].

Les aires de surface spécifiques et le diamètre moyen des particules des échantillons analysés sont présentés dans le tableau 4.1.

Les mesures du diamètre médian des échantillons $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$, $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et

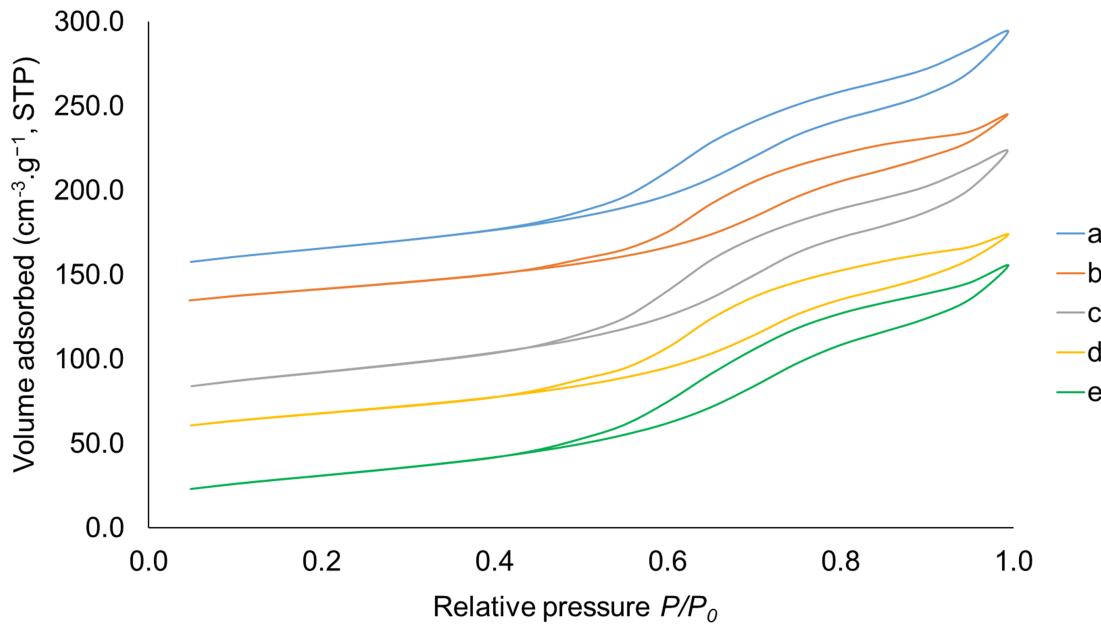


Figure 4.2 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote : Volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) aux CNTP en fonction de la pression relative, où a) est $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$, b) est $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$, c) est $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$, d) est $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$ et e) est le blanc, $15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$.

du blanc sont effectuées 5 fois (Figure 4.3), ce qui montre que la différence entre les valeurs moyennes obtenues pour $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et le blanc est statistiquement significative (p -valeur = 0.0019).

C'est aussi le cas entre $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ (p -valeur = 0.011). Cela indique que le barbotage d'argon (10 mL min^{-1}) pendant l'imprégnation du catalyseur atténue la diminution du diamètre médian des particules lors de la sonication. La répartition des quartiles en fonction du diamètre des particules de chaque catalyseur est présentée en annexe F.

L'aire de surface spécifique diminue avec l'augmentation de la fraction massique en métal actif. Cela provient probablement du remplissage des pores du support.

L'aire de surface spécifique augmente lorsque de l'argon est barboté dans la solution pendant l'imprégnation. Le volume poreux montre les mêmes tendances que l'aire de surface spécifique.

La mesure de l'aire de surface spécifique BET est répétée 3 fois pour les échantillons $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ (Figure 4.4). La différence entre les moyennes obtenues est statistiquement significative (p -valeur = 0.0032).

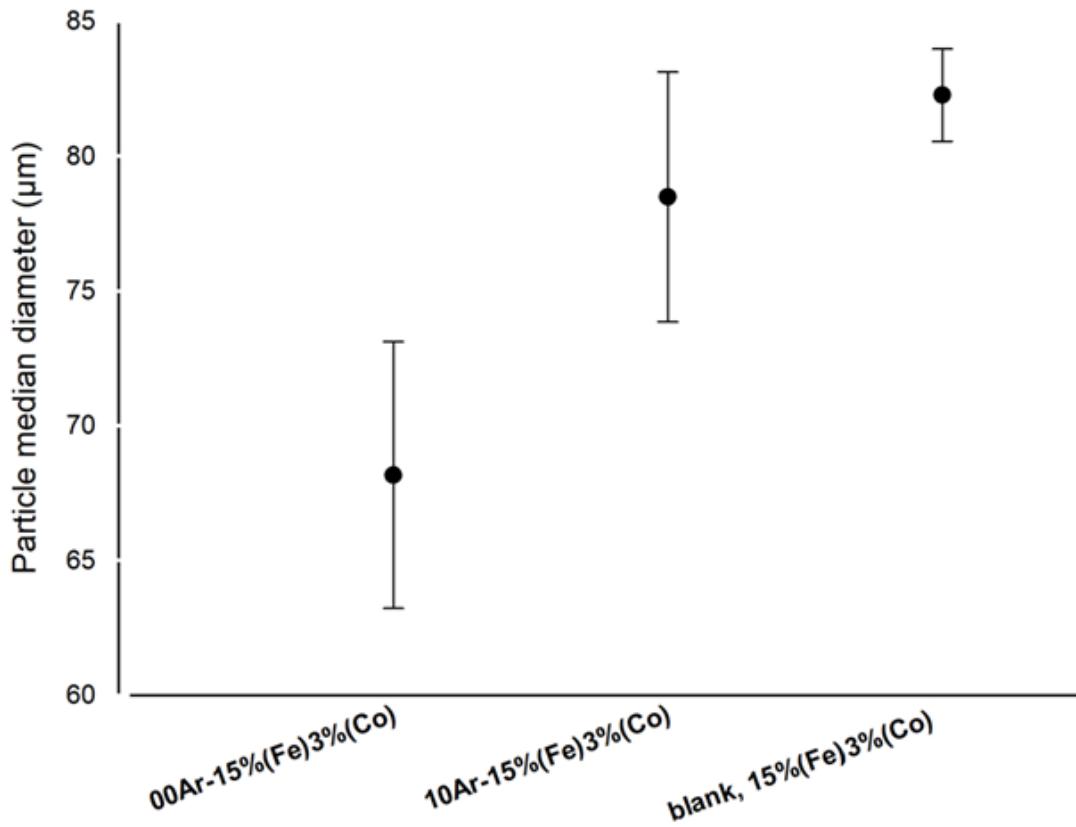


Figure 4.3 Diamètre médian des particules synthétisées. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type, et le nombre de répétitions est $n = 5$.

Tableau 4.1 Diamètre médian, aire de surface spécifique et volume poreux des échantillons synthétisés. L'incertitude relative est de 9% pour le diamètre médian et de 3% pour l'aire de surface spécifique.

Échantillon	Diamètre médian (μm)	Aire de surface spécifique (m g^{-1})	Volume poreux (cm^3/g)
blanc	82	112	2.4
00Ar-15%(Fe)3%(Co)	68	110	2.5
00Ar-15%(Fe)15%(Co)	64	94	2
10Ar-15%(Fe)3%(Co)	78	117	2.5
10Ar-15%(Fe)15%(Co)	84	101	2.1
10Ar-15%(Fe)	61	115	—

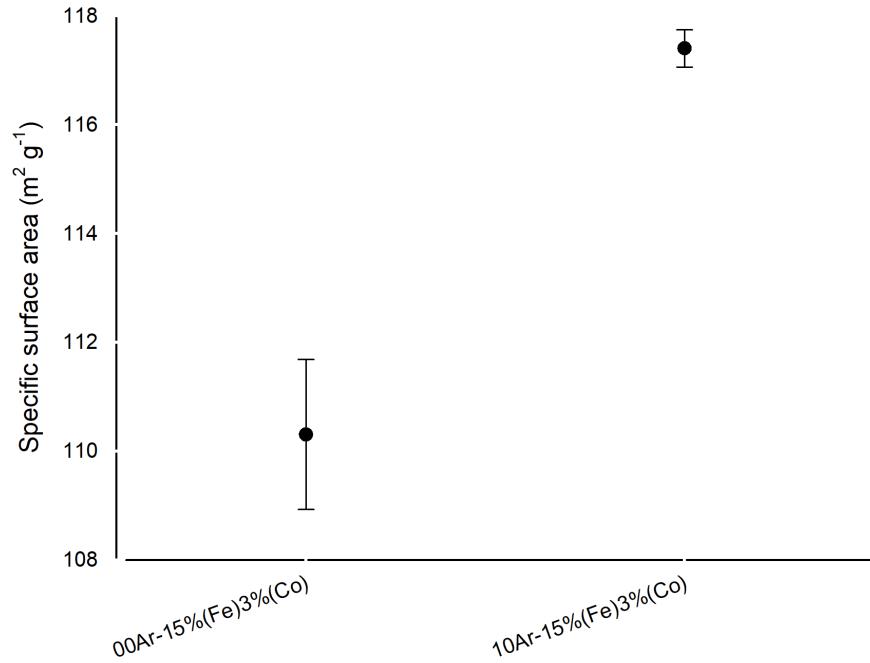


Figure 4.4 Aire de surface spécifique moyenne des particules synthétisées. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type, et le nombre de répétitions est $n = 3$.

4.1.3 Analyses SEM

La taille des particules observées au SEM est cohérente avec les mesures effectuées au diffractomètre laser (Figure 4.5). Les photographies 4.5e et 4.5f proviennent du même échantillon. Trois conditions d'imprégnation sont présentées : 1) avec ultrasons et sans barbotage d'argon, 2) avec ultrasons et avec barbotage d'argon, et 3) sans ultrasons ni barbotage d'argon. L'argon est ajouté avec l'intention initiale d'intensifier l'intensité des ondes de choc. Néanmoins, la tendance qui se dégage des photographies est inverse : les catalyseurs synthétisés en présence d'argon présentent une surface moins lisse que les catalyseurs synthétisés sans argon. Le blanc présente quant à lui présente une surface rugueuse qui n'a pas été altérée par les ondes de choc issues de la cavitation acoustique.

Ce résultat peut être rationalisé en considérant les caractéristiques des bulles de cavitations qui se forment de la solution. Le diamètre de ces bulles dépend du gaz dissous dans la solution au moment de leur croissance. Lorsque l'argon barbote dans le bêcher, il est le gaz principal, tandis que l'azote et le dioxygène sont prédominants en absence d'argon. Ces gaz possèdent différents indices adiabatiques γ (Tableau 4.2). La constante γ impacte directement la pression maximale atteinte à l'intérieur d'une bulle de cavitation lors de son effondrement

(Équation 4.1). Dans cette équation, P est la pression du gaz dans la bulle à sa taille maximale, P_m est la pression du liquide lors de l'effondrement de la bulle. Lorsque la densité du liquide est très élevée, la valeur de P_m est proche de P_0 [78].

En prenant $P \cong P_v(\text{H}_2\text{O}) = 0.0235$ bar [57], on obtient une estimation des valeurs maximales de pression selon le gaz présent dans le liquide (Tableau 4.2).

$$P_{max} = P \left[\frac{P_m(\gamma - 1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (4.1)$$

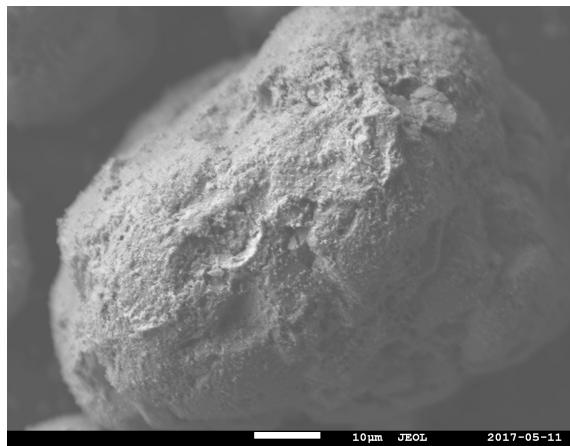
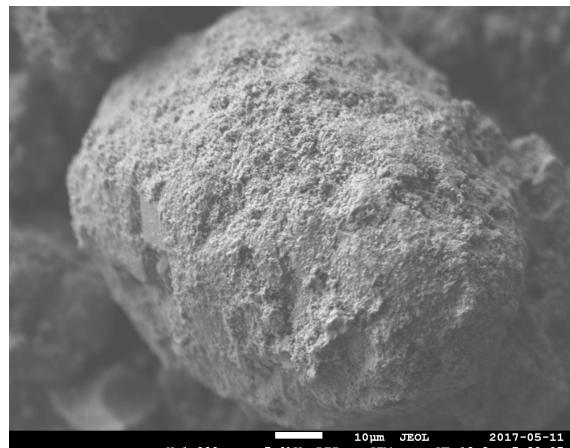
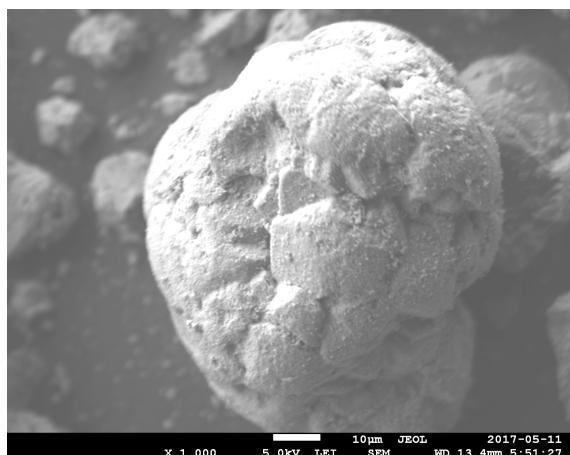
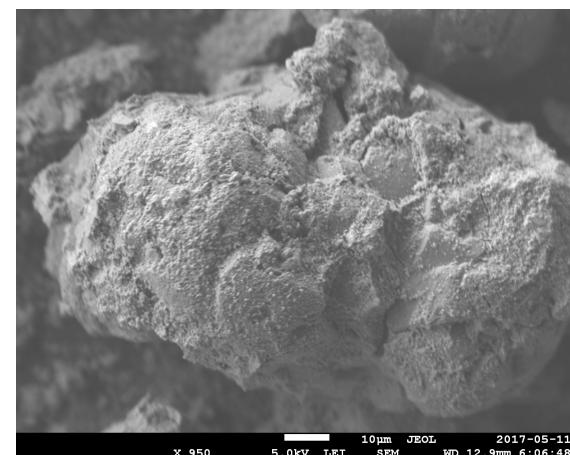
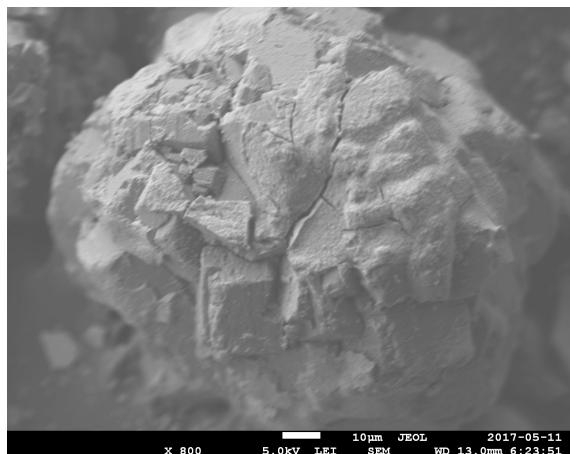
Tableau 4.2 Incide adiabatique γ de l'azote, de l'oxygène et de l'argon à 293 °C.

Gaz	N ₂	O ₂	Ar
Indice adiabatique gamma	1.33	1.40	1.66
P_{max}	990	478	103

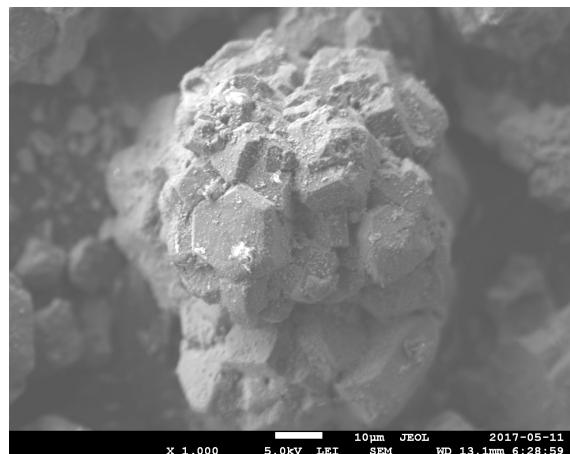
La pression maximale est la plus faible pour l'argon ; cela a pour autre conséquence de diminuer le temps de vie des bulles de cavitation [41], et donc le rayon maximal atteint avant l'effondrement.

La pression et le rayon maximal d'une bulle de cavitation étant plus faibles, les ondes de choc qui impactent la surface du support sont donc plus faibles. Il est probable que l'air soit présent en quantité importante dans la solution lors de l'imprégnation sans argon, ce qui explique l'érosion importante de la surface des échantillons 00Ar-15%(Fe)3%(Co) et 00Ar-15%(Fe)15%(Co) sur les photographies SEM. Le barbotage d'argon fait décroître les concentrations en N₂ et O₂ et augmenter la concentration en Ar, et cela diminue la puissance des impacts produits par les jets liquides lors de l'effondrement des bulles de cavitation. La perte d'aire de surface est donc moins importante avec le barbotage d'argon.

Les photographies SEM permettent également de comparer la répartition des oxydes de fer sur la surface de l'alumine. Le fer est bien réparti pour les échantillons synthétisés avec ultrasons, tandis que la couverture de fer est incomplète et très inégale pour le blanc. D'autre part, il n'y a pas de différence notable concernant la répartition des oxydes de fer entre les échantillons synthétisés avec ou sans argon.

(a) $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ (b) $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$ (c) $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ (d) $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$ 

(e) échantillon blanc



(f) échantillon blanc

Figure 4.5 Photographies SEM des échantillons synthétisés avec ultrasons sans (4.5a, 4.5b) ou avec (4.5c, 4.5d) barbotage d'argon, et sans ultrasons (4.5e, 4.5f).

4.1.4 Analyses XPS

À partir des fractions atomiques des éléments détectés par XPS, le ratio Fe/Al₂ est calculé (Figure 4.6). Il représente le ratio entre la phase active et le support. L'aire d'analyse pour chaque échantillon est de 1 mm sur 0.4 mm.

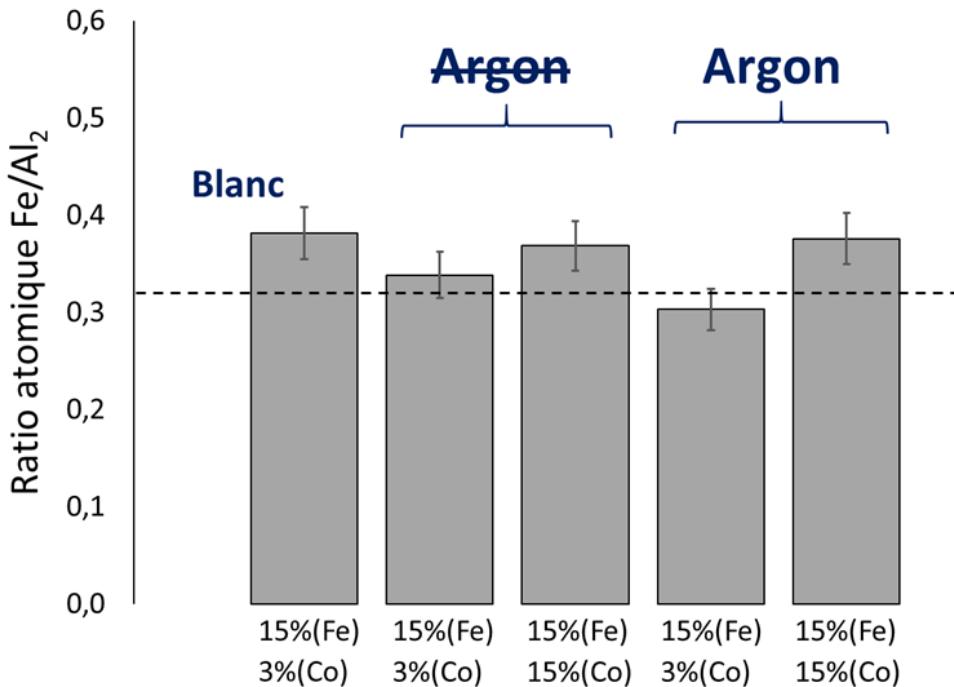


Figure 4.6 Comparaison entre les ratios atomiques Fe/Al₂ obtenus par XPS et le ratio entre la quantité initiale de réactifs au début de la synthèse du catalyseur. Les barres d'erreurs représentent l'erreur expérimentale. La déviation maximale en valeur absolue est obtenue pour l'échantillon blanc (19 %).

Les valeurs obtenues confirment que l'ensemble des ions ferriques présents initialement dans la solution se retrouvent sur la surface du catalyseur (sous forme d'oxydes, de carbures ou de fer métallique). L'ensemble des données obtenues par l'analyse XPS est présenté en annexe G.

4.2 Tests catalytiques

4.2.1 Temps de résidence bas

Parmi les quatre catalyseurs contenant du cobalt, ₁₀Ar-15%(Fe)3%(Co) possède la plus haute aire de surface spécifique, associée à un diamètre médian élevé. Ce catalyseur est sélectionné pour être comparé au catalyseur monométallique ₁₀Ar-15%(Fe). Les deux catalyseurs sont

testés à 220 et 270 °C (Figure 4.8, Figure 4.7). 220 °C correspond à la gamme basse température pour les tests Fischer-Tropsch. 270 °C est un niveau intermédiaire entre basse et haute température. La gamme haute température est évitée en raison de la formation rapide de coke au cours des premiers tests à 270 °C.

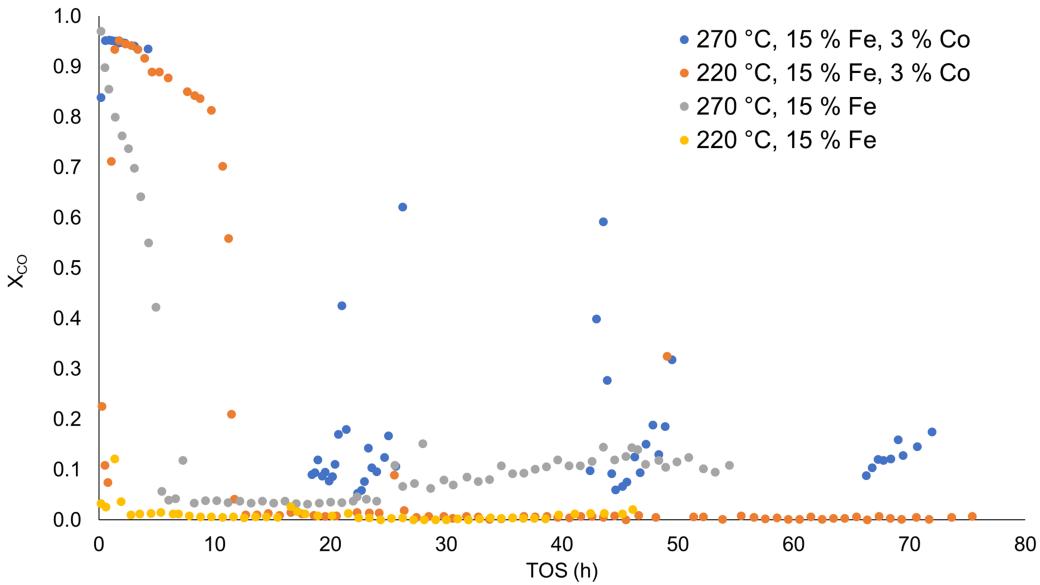


Figure 4.7 Conversion du monoxyde de carbone mesurée par le GC : série de tests A. $H_2/CO=2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 810$ mLn/min, $V_{cat} = 13.5$ mL, $\tau = 1.0$ s.

Chacun de ces quatre tests présente une chute importante de la conversion du monoxyde de carbone après une dizaine d'heures de réaction.

Les deux tests menés à 270 °C présentent initialement une conversion du monoxyde de carbone proche de 100 %, qui décroît ensuite pour rester inférieure à 10 % après 13 h de réaction.

Après avoir chuté de manière importante, la conversion de monoxyde de carbone X_{CO} ne se stabilise pas pendant le reste du test de $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ à 270 °C. Cela est probablement dû à des inhomogénéités à l'intérieur du lit catalytique. En raison de la hauteur du réacteur, des parcours préférentiels se forment. Lorsque des molécules de carbone inactives se déposent sur la surface du catalyseur, le volume du lit catalytique augmente. Cela donne lieu à une réorganisation de la structure interne, et finalement, des régions n'ayant pas été en contact avec les réactifs jusqu'alors sont exposées aux réactifs, ce qui augmente soudainement la conversion.

À 220 °C, aucun des deux catalyseurs testés ne produit une quantité significative d'hydrocarbures liquides (Table 4.3). La conversion du monoxyde de carbone lors du test de $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 220 °C est particulièrement basse (conversion moyenne de 1 %). Dans le cas du

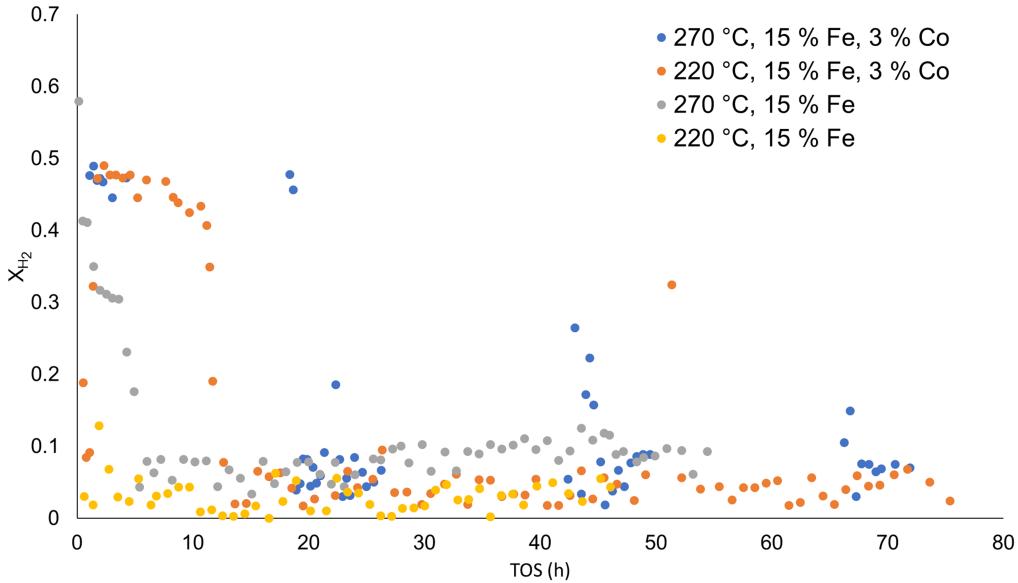


Figure 4.8 Conversion de l'hydrogène mesurée par GC : série de tests A. $H_2/CO = 2$, $P = 300$ psi, $Q_{in} = 810$ mLn/min, $V_{cat} = 13.5$ mL, $\tau = 1.0$ s.

catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$, cette conversion est proche de 50 % pendant les premières heures de réaction, avant de chuter pour rester inférieure à 10 %. Cette différence s'explique par l'activité plus importante du cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch dans cette gamme de température. La quantité de cobalt étant faible (fraction massique de 3 %), seule une quantité négligeable d'hydrocarbures est produite sur l'ensemble de la réaction.

À l'issue des tests à 270 °C et du test à 220 °C de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$, le catalyseur est entièrement recouvert d'une couche noire, typique d'un phénomène de *coking* c'est-à-dire une déposition de molécules de carbone inactives qui bloquent l'accès des réactifs aux sites réactionnels. Ce carbone provient de la réaction de Boudouard. Le débit élevé de réactifs par rapport à la quantité de catalyseur génère probablement des taux élevés de conversion lors des premières heures de réaction. La synthèse Fischer-Tropsch étant exothermique, cela génère des augmentations locales de températures (*hot spots*) qui favorisent la réaction de Boudouard. Ce mécanisme de *coking* a lieu pour le catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ testé à 220 °C alors que la réaction de Boudouard n'est en général pas active à moins de 240 °C [75], il se produit donc une augmentation locale de température assez importante pour que la réaction de Boudouard soit tout de même active.

À 270 °C, ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ produit davantage d'hydrocarbures liquides que ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$. Cette différence est attribuable à la composition des catalyseurs : les espèces composées de cobalt recouvrent une partie des sites composés de fer, le nombre de sites actifs pour la

Tableau 4.3 Activité catalytique de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$ et ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 220 °C et 270 °C.
(*) À 220 °C, la conversion de monoxyde de carbone est restée proche de zéro pendant toute la durée de la réaction pour ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$.

Catalyseur % Fe	% Co	Température du test (°C)	Durée d'activité (h)	Production d'hydrocarbures liquides (mL)	alpha value
15	3	270		10	0.79
15	3	220	12.5	< 0.1	
15	0	270	6	25	0.79
15	0	220	0*		

réaction de Fischer-Tropsch à cette température est donc diminué.

Le catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ ayant produit la quantité d'hydrocarbures liquides la plus importante, il est sélectionné pour des tests supplémentaires.

4.2.2 Temps de résidence élevé

Le catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ est testé dans les mêmes conditions que les tests de la série A, mis à part le temps de résidence qui est augmenté jusqu'à 2.9 s, au moyen d'un régulateur de débit de capacité nominale plus basse (200 mL min^{-1}). Le volume total de catalyseur est 12.9 mL, le débit entrant de réactifs est 263 mLn/min.

Analyse de la conversion des réactifs

Sous ces conditions, la conversion du monoxyde de carbone reste stable pendant 5 jours de réaction (Figure 4.9). Le profil présente une légère chute de conversion à $t = 72$ h de réaction, qui coïncide avec la récupération des produits liquides dans le piège à froid. Pour cela, le débit entrant de réactifs est momentanément interrompu et la pression dans le réacteur est temporairement ramenée à la pression atmosphérique. Cette chute de conversion n'aurait donc probablement pas lieu dans un réacteur industriel. L'analyse qui suit concerne la période où la conversion du monoxyde de carbone est quasiment constante, soit jusque $t = 72$ h.

La conversion moyenne de monoxyde de carbone \bar{X}_{CO} est élevée (79 %), tandis que \bar{X}_{H_2} est basse (19 %) (Figure 4.10).

Cette différence s'explique par le profil de concentration molaire de la phase gazeuse sortant du réacteur : la production de CO_2 est importante (Figure 4.11). En supposant que la désac-

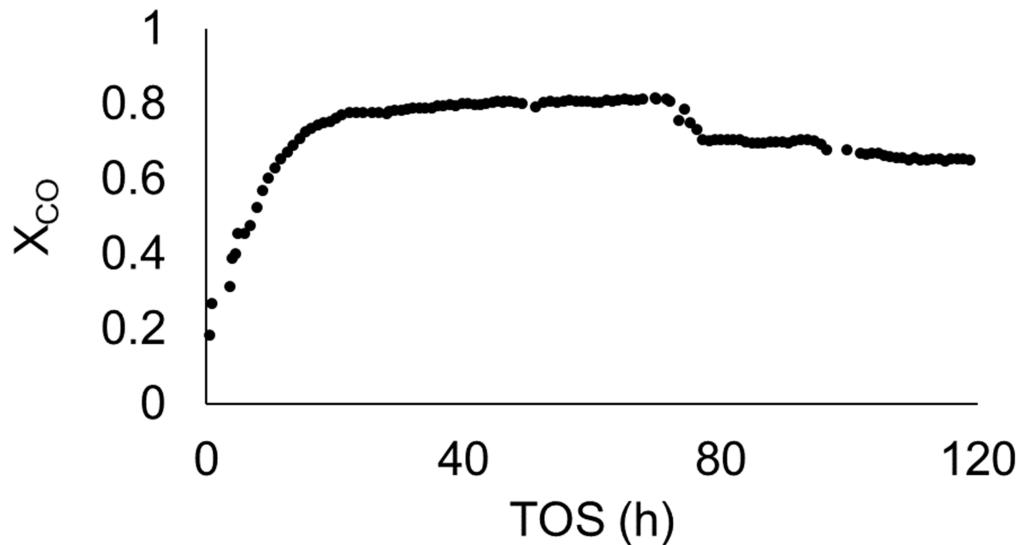


Figure 4.9 Conversion du monoxyde de carbone lors du test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C . $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $P = 300 \text{ psi}$, $Q_{in} = 263 \text{ mL}/\text{min}$, $V_{cat} = 12.9 \text{ mL}$, $\tau = 2.9 \text{ s}$.

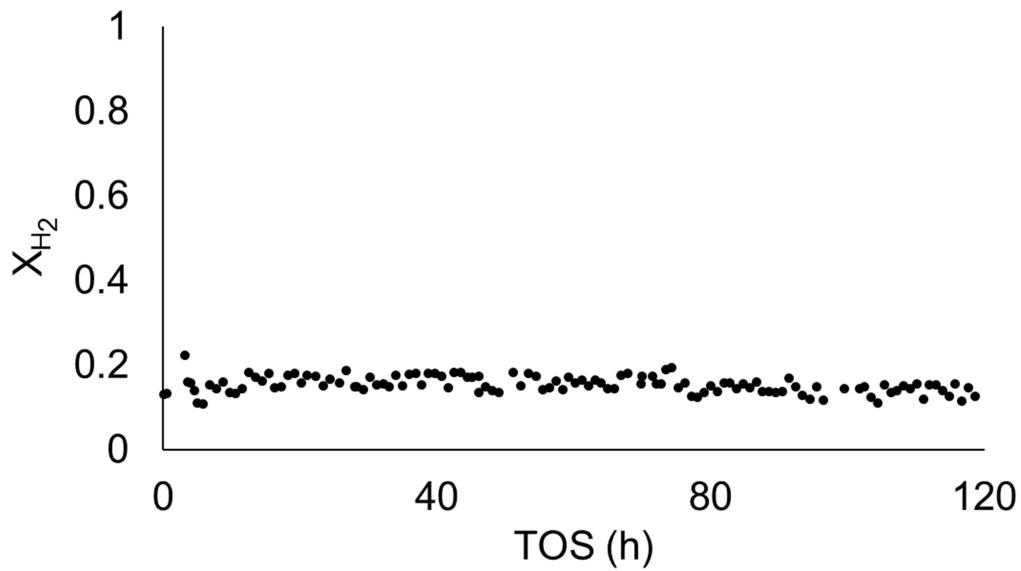


Figure 4.10 Conversion de l'hydrogène lors du test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C . $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, $P = 300 \text{ psi}$, $Q_{in} = 263 \text{ mL}/\text{min}$, $V_{cat} = 12.9 \text{ mL}$, $\tau = 2.9 \text{ s}$.

tivation du catalyseur est limitée, hypothèse raisonnable au vu du profil de conversion du monoxyde de carbone, cela signifie que la WGSR est active pendant le test.

À 270°C , l'équilibre de la WGSR est largement en faveur de la production de H_2 et CO_2 . La

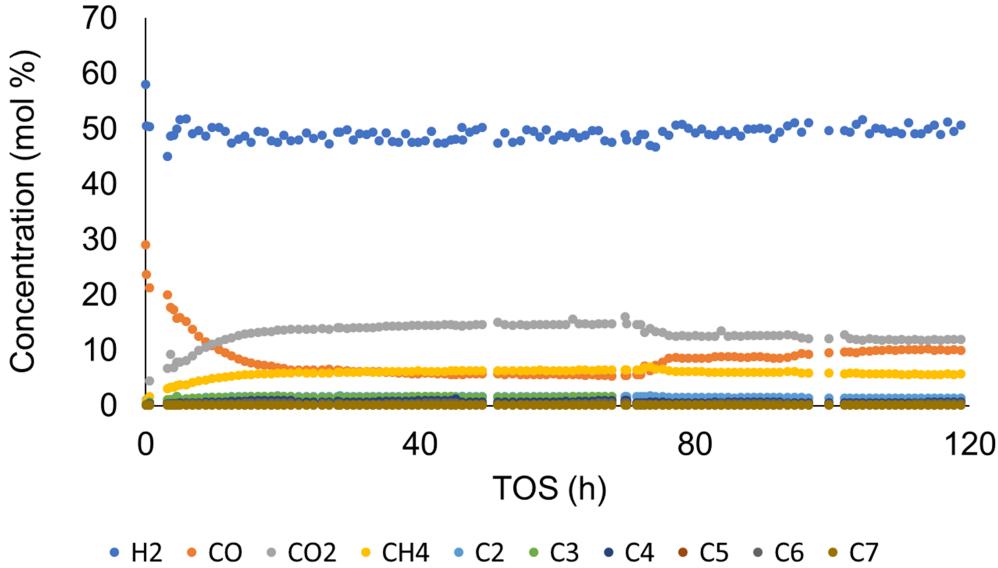


Figure 4.11 Conversion du monoxyde de carbone lors du test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C . $\text{H}_2/\text{CO}=2$, $P=300 \text{ psi}$, $Q_{in}=263 \text{ mLn/min}$, $V_{cat}=12.9 \text{ mL}$, $\tau=2.9 \text{ s}$.

conversion apparente d'hydrogène est donc faible, car une partie importante des molécules d'eau issues de la réaction Fischer-Tropsch est reconvertie en hydrogène par la WGSR.

La conversion élevée de monoxyde de carbone s'explique donc en partie par le fait que la réaction WGSR est active lors de ce test ; elle rivalise avec la réaction de Fischer-Tropsch. Une partie du monoxyde de carbone est donc transformé en dioxyde de carbone et non en hydrocarbures. Néanmoins, la génération d'hydrogène supplémentaire présente deux avantages. Dry et coll. ont montré que le taux de déposition de carbone est proportionnel à $\frac{P_{\text{CO}}}{(P_{\text{H}_2})^2}$ [28]. Une quantité importante d'hydrogène dans le réacteur permet donc de protéger le catalyseur de la désactivation par la réaction de Boudouard¹. Le deuxième avantage est que dans le cadre d'une UMR, les processus de raffinage ayant lieu en aval de la réaction Fischer-Tropsch nécessitent de l'hydrogène, qui peut alors être prélevé directement dans le débit de gaz sortant.

Finalement, plusieurs causes peuvent être à l'origine de l'amélioration de la stabilité de la conversion de monoxyde de carbone lorsque le temps de résidence est augmenté : d'une part, le débit plus faible de réactifs génère des taux de réaction plus faibles, donc une augmentation locale de température moins importante. D'autre part, l'activité de la WGSR génère une quantité importante d'hydrogène, qui est défavorable à la déposition de molécules de carbone.

1. Il est intéressant de remarquer que dans la même étude, les auteurs ont montré que la pression partielle de CO_2 n'avait pas d'influence sur le taux de déposition du carbone.

Analyse des produits

Le tableau 4.4 résume les caractéristiques du test du catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C .

Le bilan de masse est effectué sur les molécules de carbone. Le ratio entre le carbone détecté en sortie et le carbone entrant est $\frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} = 99\%$.

La valeur obtenue est très proche de 100 %. Les molécules de carbone non détectées se situent probablement sous forme de coke dans le lit catalytique, sous forme d'hydrocarbures n'ayant pas encore rejoint le piège à froid au moment de la collecte des produits liquides, ou encore dans les produits alcooliques dissous dans la phase liquide présente dans le piège à froid.

Le diagramme ASF du test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C indique que le modèle est pertinent pour décrire le fonctionnement du catalyseur ($R^2 = 0.97$, Figure 4.12). La quantité de méthane produite est supérieure à la valeur prédite par le modèle ASF, ce qui est courant pour les catalyseurs à base de fer (la valeur mesurée pour C_1 est au-dessus de la droite prédite par le modèle) [74]. Une autre déviation fréquente du modèle ASF concerne le niveau de C_2 , qui est plus bas que la valeur calculée. Cela n'est pas observé ici. Le paramètre α calculé est cohérent avec la valeur habituellement obtenue pour des catalyseurs de fer à haute température, soit environ 0.7 [70].

La sélectivité du catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ est exprimée en termes d'atomes de carbone (Figure 4.13, Tableau 4.5).

Le méthane est généralement considéré comme un produit indésirable de la réaction Fischer-Tropsch. Néanmoins, il est toujours présent parmi les produits. Dans le cadre du projet mini-GTL, il pourrait être envisagé de séparer les produits C_{2+} du méthane et de recycler ce dernier vers l'entrée du réacteur où se produit la réaction CPOX.

La sélectivité envers le dioxyde de carbone est importante. Elle s'accompagne d'une reconversion de l'eau en hydrogène, ce dernier ayant contribué à protéger le catalyseur de la désactivation par la réaction de Boudouard. Une estimation de la quantité totale d'eau produite

Tableau 4.4 Résultats expérimentaux du test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270°C : bilan de masse, paramètre α et taux de conversion. Le bilan de masse est effectué sur les atomes de carbone.

Bilan de masse	99 %
Probabilité de croissance de chaîne α	0.66
Taux de conversion de CO	$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

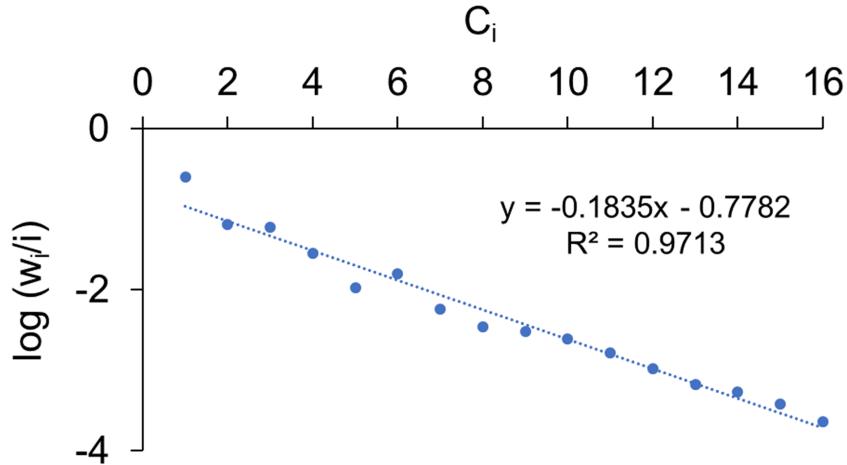


Figure 4.12 Diagramme ASF obtenu après 72 h de réaction. Catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$, température 270 °C. Le paramètre alpha est déduit de la pente de la droite de régression linéaire : $\alpha = 10^{-0.1835} = 0.66$.

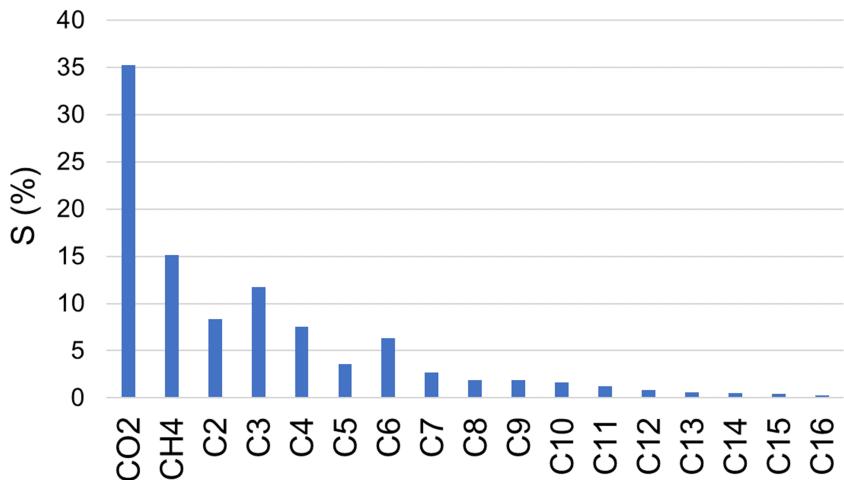


Figure 4.13 Sélectivités comptabilisées en atomes de carbone envers les produits C_i ; test de $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C.

pendant la réaction est faite au chapitre 5.

Les résultats de sélectivité sont comparables avec ceux obtenus par Pirola et coll. [54]. Dans cette étude, un catalyseur 30% (Fe)/SiO₂ est testé à 250 °C après différentes conditions d'activation et différentes quantités de promoteurs. Dans l'ensemble, le catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ présente une conversion de monoxyde de carbone et un rendement envers C₂₊ supérieurs, mais les sélectivités envers le méthane et le dioxyde de carbone sont également plus élevées. Ces différences sont attribuables à la différence de température d'opération : ici, notre catalyseur

Tableau 4.5 Résultats expérimentaux pour le catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ testé à 270°C : conversion, rendement et sélectivité. Le rendement est calculé selon : rendement (%) = sélectivité (%) * conversion (%) * 100

X_{CO} (%)	Rendement total C_{2+} (%)	Sélectivité (%)			
		CH_4	CO_2	C_{2-7}	C_{8+}
79	39	15	35	41	9

est testé à 270°C soit 20°C de plus que l'étude menée par Pirola et coll. Cette augmentation de température favorise la production de méthane et la WGSR, mais augmente également le taux de la réaction de Fischer-Tropsch [71]. Ce type de compromis est caractéristique de cette réaction. Des températures proches ou supérieures à 300°C étant favorables au projet d'UMR, l'utilisation de dioxyde de carbone comme réactif pourrait être envisagée, ce gaz pouvant même être généré sur place à partir de la combustion du méthane. Le dioxyde de carbone serait alors converti en monoxyde de carbone par la *reverse* WGSR, avant d'être consommé par la réaction de Fischer-Tropsch.

Le fer métallique $\alpha\text{-Fe}$, l'oxyde de fer Fe_2O_3 et les carbures de fer coexistent sur la surface du catalyseur pendant la synthèse de Fischer-Tropsch. De récentes recherches ont identifié les carbures de fer comme la principale phase active de la réaction [60]. La WGSR étant principalement catalysée par la magnétite Fe_3O_4 , des conditions de réduction favorables à la formation de carbures seraient préférables pour de futurs tests. Plus précisément, l'utilisation de monoxyde de carbone à des températures inférieures à 350°C [54] éviterait le dépôt de carbone inactif tout en favorisant la création de carbures de fer.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES

5.1 Choix de la taille des particules

La perte de charge peut être estimée par l'équation d'Ergun :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{G_S^2}{\rho_g \Psi D_P} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \left[\frac{150(1-\epsilon)\mu}{\Psi D_P G_S} + 1.75 \right]$$

avec	$G_S = \rho U$: vitesse de masse superficielle Ψ : sphéricité (1 pour une sphère) ϵ : fraction de vide D_P : diamètre des particules ΔP : perte de charge L : hauteur du lit catalytique μ : viscosité du gaz ρ_g : densité du fluide
------	--

Cette équation est appliquée au profil dimensionnel obtenu par diffraction laser. Le tableau 5.1 résume les pertes de charge calculées. Selon cette estimation, les particules de diamètre inférieur à 38 µm induisent une perte de charge très importante dans le réacteur, elles ne sont donc pas utilisées pendant la réaction. En pratique, la perte de charge observée pendant chacune des réactions est négligeable, c'est-à-dire bien inférieure à 3 bar.

Tableau 5.1 Estimation de la perte de charge dans le réacteur selon le diamètre des particules utilisées, au moyen de l'équation d'Ergun.

Taille des particules	Perte de charge (bar)
$0 \text{ } \mu\text{m} < \phi$	11
$38 \text{ } \mu\text{m} < \phi$	3

5.2 Test de ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ à 270 °C : estimation de la production d'eau

En supposant que la WGSR soit à l'équilibre en sortie du réacteur, on obtient :

$$K_{eq} = \frac{P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} * P_{\text{CO}}}$$

On en déduit des données GC :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2} * P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} * K_{eq}(T = 543 \text{ K})} = \frac{9.7 * 2.9}{1.2 * 63} = 0.4 \text{ bar}$$

On en déduit le débit d'eau sortant ; en intégrant sur la durée de réaction, on obtient $V_{\text{total}}(\text{H}_2\text{O}) = 82 \text{ mL}$. Cette valeur représente la quantité minimale théorique d'eau produite lors du test, en supposant que la WGSR est à l'équilibre, c'est-à-dire qu'une quantité maximale de molécules d'eau sont retransformées en hydrogène. Expérimentalement, 53 mL d'eau sont collectés dans le piège à froid après la réaction. L'analyse ne permet donc pas de conclure sur l'état d'équilibre de la WGSR. Il est probable qu'une quantité importante d'eau soit encore contenue dans le lit catalytique à l'issue de la réaction.

5.3 Régénération du catalyseur

Les tests menés à $\tau = 1 \text{ s}$ mènent à une désactivation rapide du catalyseur ${}^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ (Figure 5.1). Dans le cadre du projet d'UMR, il est moins coûteux de régénérer le catalyseur que de le remplacer ; un essai de régénération est donc mené sur le catalyseur ${}^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ après son test à 270°C , $\tau = 1 \text{ s}$.

Dépendamment des conditions de températures et de pression, un catalyseur désactivé par coking peut être régénéré efficacement au moyen de vapeur d'eau [83]. L'oxygène est aussi une solution, ici plus simple à mettre en place. L'élimination de la coke au moyen d'oxygène est démontrée par une analyse TGA d'un échantillon coké du catalyseur ${}^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ (Figure 5.2).

La régénération de l'ensemble du lit catalytique est effectuée pendant 3 h sous débit d'oxygène (400 mL min^{-1} , 30 % O₂, 70 % Ar), à pression atmosphérique. La température est élevée jusque 400°C seulement pour éviter un échauffement trop important.

Lors de la régénération, le carbone inactif déposé sur le catalyseur est converti en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone (Figure 5.3). La température dans le lit catalytique augmente jusque 600°C . Cela cause probablement un frittage du catalyseur : après régénération, la conversion de CO est plus faible qu'avant régénération (Figure 5.4). Cet essai n'est donc pas concluant.

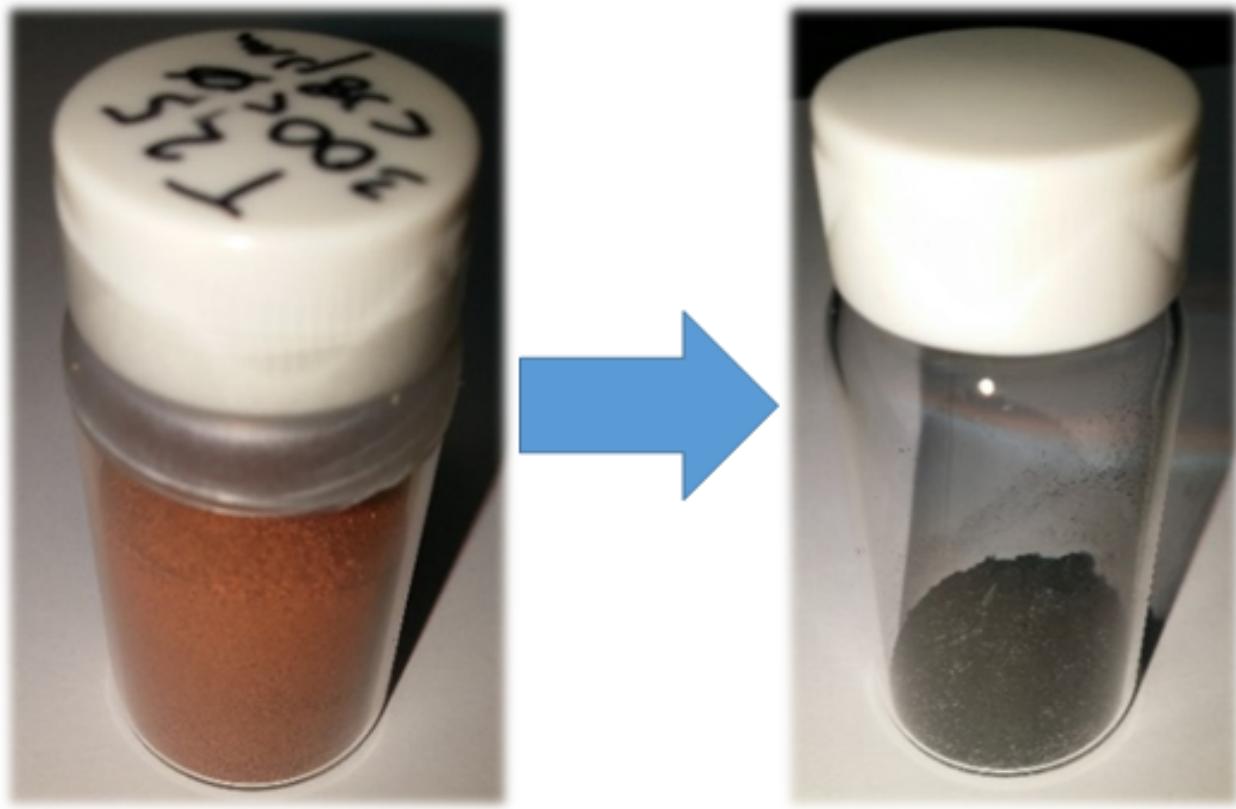


Figure 5.1 Apparence du catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}$ avant et après déposition de carbone par la réaction de Boudouard. La quantité de coke montrée sur la photographie de droite n'est qu'un échantillon de la quantité totale de coke produite (la réaction de Boudouard augmente le volume total du lit catalytique).

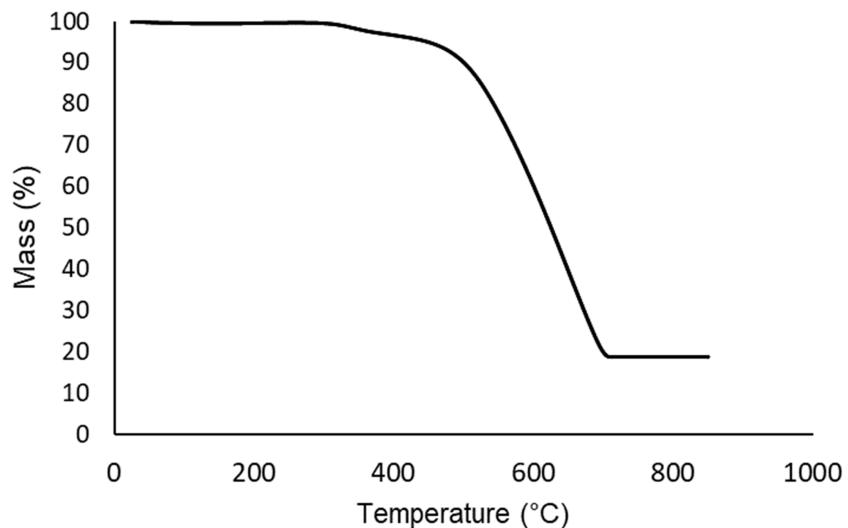


Figure 5.2 Profil TGA du catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}$ après test à $270\text{ }^{\circ}\text{C}$.

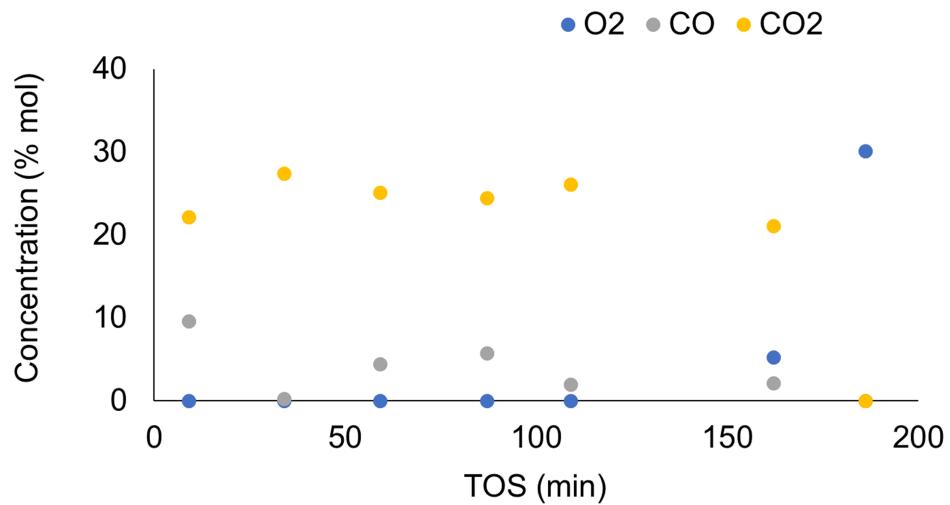


Figure 5.3 Profil de concentration molaire en sortie du réacteur lors de la régénération du catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}$ sous débit d'oxygène. La conversion de O₂ atteint 0% à $t = 180$ min.

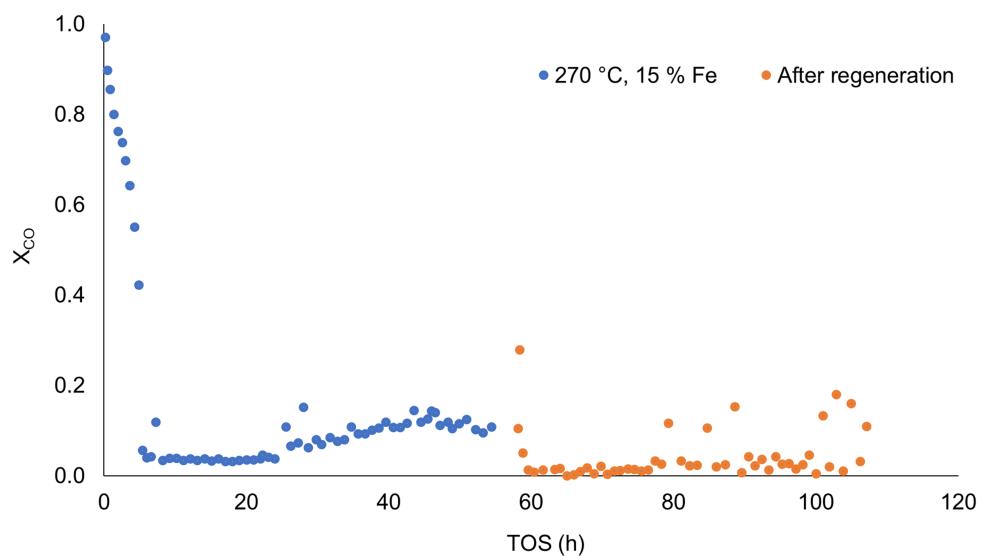


Figure 5.4 Conversion du monoxyde de carbone avant et après régénération, lors du test de $_{10}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}$ à 270 °C, $\tau = 1$ s.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Ce projet présente l'étude de catalyseurs de Fischer-Tropsch synthétisés au moyen d'ultrasons. Pour la première fois, les effets de la cavitation acoustique sont appliqués pendant toute la durée de l'imprégnation. La caractérisation du catalyseur montre que l'ensemble des précurseurs métalliques se retrouve sur le support ; les oxydes sont quant à eux dispersés efficacement. Le barbotage d'argon pendant la synthèse produit des catalyseurs à la surface plus rugueuse que la synthèse sans barbotage. Contrairement à ce qui était attendu, l'utilisation d'argon diminue l'intensité de la cavitation dans la solution pendant l'imprégnation. De ce fait, l'érosion du support est moins importante, et les catalyseurs synthétisés en présence d'argon ont une aire de surface et un diamètre médian plus élevés que ceux synthétisés sous atmosphère d'air. Ces catalyseurs sont ensuite testés dans un réacteur à lit fixe. Les premiers tests mènent à une désactivation rapide du catalyseur par déposition de carbone inactif. En augmentant le temps de résidence, l'activité se stabilise : après 120 h de réaction, la conversion du monoxyde de carbone reste supérieure à 65 %. Les résultats du test sont comparables à une étude récente [54], alors que la durée totale d'imprégnation est six fois plus courte. Les tests se caractérisent également par une conversion envers le monoxyde de carbone et un rendement $Y(C_{2+})$ plus élevés que l'étude de Pirola et coll., la température de réaction étant plus élevée. L'ensemble du travail effectué a donc mené à la synthèse et la caractérisation d'un catalyseur de Fischer-Tropsch, qui a ensuite été testé avec succès, ce qui confirme le potentiel de l'utilisation d'ultrasons comme technique viable de synthèse de catalyseurs de Fischer-Tropsch.

6.2 Limitations de la solution proposée

La solution proposée est limitée dans la mesure où parmi les cinq tests effectués, un seul a été satisfaisant concernant la stabilité du catalyseur. De nombreux paramètres restent à optimiser, en particulier la température de réaction et les conditions de réduction. La section suivante détaille les améliorations potentielles à apporter aux tests catalytiques. D'autre part, même si les conditions de la réaction de Fischer-Tropsch dans le contexte d'une unité de micro-raffinage ne sont pas précisément définies, une température d'eau moins 300 °C serait préférable. La température du test effectué est donc légèrement en deçà de cet objectif. Enfin, les catalyseurs bimétalliques composés de fer et de cobalt en égales proportions (₀₀Ar-

$15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$ et ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$) ont été caractérisés, mais n'ont pas été testés. Le comportement des alliages FeCo à haute température constitue encore un questionnement important, étant donné que ce type de catalyseur n'a à notre connaissance pas été testé dans ces conditions.

6.3 Améliorations futures

L'influence de la durée de l'imprégnation pourrait être étudiée. Il est possible que 4 h d'imprégnation soient plus que nécessaire pour obtenir une bonne dispersion de la phase active sur le support. Il s'agit également de trouver un compromis entre une bonne dispersion, une aire de surface élevée, et une durée d'imprégnation aussi courte que possible. À ce sujet, le type de support employé pourrait également être étudié.

La composition du catalyseur reste à optimiser. Les principaux paramètres à étudier seraient la fraction massique de fer et de promoteurs. Augmenter la quantité de potassium pourrait par exemple favoriser davantage la production de chaînes carbonées C_{7+} .

Comme mentionné au chapitre 4, il serait très intéressant de changer les conditions de réduction et d'employer du gaz de synthèse au lieu de l'hydrogène, à des températures inférieures à 350°C .

En ce qui concerne le test en lui-même, le paramètre le plus important à étudier est sans doute l'influence de la température sur la sélectivité et le rendement du catalyseur, et en particulier, il serait souhaitable de tester le catalyseur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ dans la gamme élevée de température ($> 300^\circ\text{C}$). Si la WGSR est trop active, l'utilisation de CO_2 comme réactif pourrait être envisagée.

Il pourrait être intéressant d'analyser la quantité d'alcools et de cétones dilués dans la phase liquide collectée dans le piège à froid.

L'essai de régénération mené sur ${}_{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})$ mène probablement à un frittage du catalyseur en raison d'une augmentation importante de la température. De futurs tests pourraient être menés en réduisant le débit d'oxygène, ou même en diminuant la température de consigne du réacteur.

Les tests menés à bas temps de résidence mènent à une désactivation rapide du catalyseur. Le débit trop important de réactif induit une augmentation importante de la température, ce qui favorise la réaction de Boudouard. Pour pouvoir travailler tout de même à haut débit, une solution pourrait être de changer de technologie de réacteur et d'employer un réacteur à lit fluidisé, qui permet un meilleur contrôle du profil de température dans le lit catalytique. Cette solution est d'autant plus intéressante que les catalyseurs synthétisés appartiennent au

groupe A de la classification de Geldart, et possèdent donc de bonnes propriétés de fluidisation [74].

Le réacteur expérimental pourrait également être amélioré en effectuant un recyclage du gaz sortant du réacteur, après avoir séparé les produits — en particulier, l'eau — du gaz de synthèse non converti. Cette pratique est courante dans l'industrie. Elle fournit un moyen supplémentaire de prévenir la formation de points chauds dans le lit catalytique. Le recyclage est souvent associé à un contrôle de la conversion du monoxyde de carbone, qui est maintenue à des niveaux faibles pour diminuer la pression partielle de vapeur d'eau dans le réacteur, et ainsi limiter la désactivation du catalyseur.

RÉFÉRENCES

- [1] “Methane mitigation”, Actualité Chimique Canadienne, Winter 2017, p.17.
- [2] “Cop21 : soutien massif aux efforts d'élimination du torchage de gaz”, Banque Mondiale, 2015, disponible en ligne sur <http://www.banquemondiale.org/fr/news/press-release/2015/12/07/bid-to-end-routine-gas-flaring-gets-huge-boost-at-cop21>.
- [3] “Le premier ministre canadien et le président du groupe de la banque mondiale se sont entretenus des grands enjeux mondiaux”, Banque Mondiale, 2016, disponible en ligne à <http://www.banquemondiale.org/fr/news/press-release/2016/03/11/canadian-prime-minister-trudeau-and-world-bank-group-president-kim-discuss-global-challenges>.
- [4] “Émissions annuelles de co2”, banque Mondiale, <https://donnees.banquemondiale.org/indicateur/EN.ATM.CO2E.KT>.
- [5] “Prelude flng”, Shell, disponible en ligne à l'adresse <http://www.shell.com/about-us/major-projects/prelude-flng.html>.
- [6] “World energy outlook executive summary”, Agence Internationale de l'Énergie, 2016.
- [7] M. Abdollahifar, M. Haghghi, A. A. Babaluo, et S. K. Talkhoncheh, “Sono-synthesis and characterization of bimetallic ni–co/al 2 o 3–mgo nanocatalyst : effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via co 2 reforming of ch 4”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 31, pp. 173–183, 2016.
- [8] S. Abelló et D. Montané, “Exploring iron-based multifunctional catalysts for fischer–tropsch synthesis : A review”, *ChemSusChem*, vol. 4, no. 11, pp. 1538–1556, 2011.
- [9] S. S. Ail et S. Dasappa, “Biomass to liquid transportation fuel via fischer tropsch synthesis–technology review and current scenario”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 267–286, 2016. En ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115015269>
- [10] M. Ameen, M. T. Azizan, A. Ramli, S. Yusup, et M. Yasir, “Physicochemical properties of ni-mo/γ-al 2 o 3 catalysts synthesized via sonochemical method”, *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 64–71, 2016.
- [11] H. Arai, K. Mitsuishi, et T. Seiyama, “Tio2-supported fe–co, co–ni, and ni–fe alloy

- catalysts for fischer-tropsch synthesis”, *Chemistry Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 1291–1294, 1984.
- [12] D. ASTM, “5134-98 : Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography”, *1993 Annual Book of ASTM Standards*, vol. 5, p. 03, 1998.
- [13] J. H. Bang et K. S. Suslick, “Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials”, *Advanced materials*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, 2010.
- [14] P. J. Boogaard, J.-C. Carrillo, L. G. Roberts, et G. F. Whale, “Toxicological and ecotoxicological properties of gas-to-liquid (gtl) products. 1. mammalian toxicology”, *Critical reviews in toxicology*, vol. 47, no. 2, pp. 121–144, 2017.
- [15] L. Braganca, M. Ojeda, J. Fierro, et M. P. da Silva, “Bimetallic co-fe nanocrystals deposited on sba-15 and hms mesoporous silicas as catalysts for fischer–tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 423, pp. 146–153, 2012.
- [16] D. B. Bukur et C. Sivaraj, “Supported iron catalysts for slurry phase fischer–tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 231, no. 1, pp. 201–214, 2002.
- [17] B. Buzco-Guven et R. Harriss, “Gas flaring and venting : extent, impacts, and remedies”, Energy Market Consequences of an Emerging U.S Carbon Management Policy, September 2010.
- [18] V. R. Calderone, N. R. Shiju, D. C. Ferré, et G. Rothenberg, “Bimetallic catalysts for the fischer–tropsch reaction”, *Green Chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 1950–1959, 2011.
- [19] C. A. Callaghan, “Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction : A microkinetic and graph theoretic approach”, Thèse de doctorat, Worcester Polytechnic Institute Worcester, MA, 2006.
- [20] Y. Cheng, *Multiphase reactor engineering for clean and low-carbon energy applications*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- [21] A. Comazzi, C. Pirola, C. L. Bianchi, F. Galli, M. Longhi, et F. Manenti, “High-loaded fe-supported catalyst for the thermochemical btl-ft process : Experimental results and modelling”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, pp. 696–702, 2015.
- [22] A. Comazzi, C. Pirola, M. Longhi, C. L. Bianchi, et K. S. Suslick, “Fe-based heterogeneous catalysts for the fischer-tropsch reaction : Sonochemical synthesis and bench-scale

- experimental tests”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 34, pp. 774–780, 2017.
- [23] G. Cravotto et P. Cintas, “Power ultrasound in organic synthesis : moving cavitation chemistry from academia to innovative and large-scale applications”, *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 2, pp. 180–196, 2006.
- [24] B. H. Davis, “Fischer-tropsch synthesis : Comparison of performances of iron and cobalt catalysts”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 26, pp. 8938–8945, 2007.
- [25] V. de la Peña O’Shea, M. C. Álvarez-Galván, J. M. Campos-Martín, et J. Fierro, “Fischer–tropsch synthesis on mono-and bimetallic co and fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 326, no. 1, pp. 65–73, 2007.
- [26] M. W. Dlamini, D. O. Kumi, T. N. Phaahlamohlaka, A. S. Lyadov, D. G. Billing, L. L. Jewell, et N. J. Coville, “Carbon spheres prepared by hydrothermal synthesis—a support for bimetallic iron cobalt fischer–tropsch catalysts”, *ChemCatChem*, vol. 7, no. 18, pp. 3000–3011, 2015.
- [27] M. E. Dry, “The fischer–tropsch process : 1950–2000”, *Catalysis today*, vol. 71, no. 3, pp. 227–241, 2002. En ligne : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>
- [28] M. Dry, “Predict carbonation rate on iron catalyst”, *Hydrocarbon Process. ;(United States)*, vol. 59, 1980.
- [29] D. Duvenhage et N. Coville, “Fe : Cotio2 bimetallic catalysts for the fischer-tropsch reaction i. characterization and reactor studies”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 153, no. 1-2, pp. 43–67, 1997.
- [30] ——, “Fe : Co/tio 2 bimetallic catalysts for the fischer–tropsch reaction : Part 2. the effect of calcination and reduction temperature”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 233, no. 1, pp. 63–75, 2002.
- [31] C. D. Elvidge, M. Zhizhin, K. Baugh, F.-C. Hsu, et T. Ghosh, “Methods for global survey of natural gas flaring from visible infrared imaging radiometer suite data”, *Energies*, vol. 9, no. 1, p. 14, 2015.
- [32] H. M. T. Galvis, J. H. Bitter, C. B. Khare, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan, et K. P. de Jong, “Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins”, *Science*, vol. 335, no. 6070, pp. 835–838, 2012.

- [33] O. Glebova, “Gas to liquids—historical development and future prospects”, The Oxford Institute For Energy Studies, Rapp. tech., 2013.
- [34] A. Griboval-Constant, A. Butel, V. V. Ordomsky, P. A. Chernavskii, et A. Khodakov, “Cobalt and iron species in alumina supported bimetallic catalysts for fischer–tropsch reaction”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 481, pp. 116–126, 2014.
- [35] H. Hayakawa, H. Tanaka, et K. Fujimoto, “Studies on precipitated iron catalysts for fischer–tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 310, pp. 24–30, 2006.
- [36] M. Howels et T. Fleisch, “Mini-gtl technology bulletin”, World Bank Group, Rapp. tech., February 2017, available online at <http://documents.worldbank.org/curated/en/692951495705070472/MINI-GTL-technology-bulletin>.
- [37] F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li *et al.*, “Selective conversion of syngas to light olefins”, *Science*, vol. 351, no. 6277, pp. 1065–1068, 2016.
- [38] Y. Jin et A. K. Datye, “Phase transformations in iron fischer–tropsch catalysts during temperature-programmed reduction”, *Journal of Catalysis*, vol. 196, no. 1, pp. 8–17, 2000.
- [39] V. Kazak, G. Pankina, P. Chernavskii, et V. Lunin, “Dynamics of carbide formation in iron-supported catalysts of the fischer–tropsch process promoted by copper and potassium”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 91, no. 5, pp. 822–830, 2017.
- [40] A. Y. Khodakov, W. Chu, et P. Fongarland, “Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels”, *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 5, pp. 1692–1744, 2007.
- [41] G. Khoroshev, “Collapse of vapor-air cavitation bubbles(collapse of single spherical vapor-air cavitation bubble, computing bubble movement and pressure as function of air content)”, *Soviet Physics-Acoustics*, vol. 9, pp. 275–279, 1964.
- [42] J. Li, X. Cheng, C. Zhang, J. Wang, W. Dong, Y. Yang, et Y. Li, “Alkalis in iron-based fischer–tropsch synthesis catalysts : distribution, migration and promotion”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 6, pp. 1472–1480, 2017.
- [43] C. López et A. Corma, “Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins”, *ChemCatChem*, vol. 4, no. 6, pp. 751–752, 2012.

- [44] X. Ma, Q. Sun, F. Cao, W. Ying, et D. Fang, “Effects of the different supports on the activity and selectivity of iron-cobalt bimetallic catalyst for fischer-tropsch synthesis”, *Journal of natural gas chemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 335–339, 2006.
- [45] T. J. Mason, *Applied sonochemistry : the uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim : Wiley-VCH, 2002.
- [46] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, et N. C. Panagiotopoulos, “Standard x-ray diffraction pattern - powder patterns - nbs monograph 25 - section 18 - page 37”, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE, Rapp. tech., October 1981, nBS Monograph 25 - Section 18 - page 37.
- [47] S. Mousavi, A. Zamaniyan, M. Irani, et M. Rashidzadeh, “Generalized kinetic model for iron and cobalt based fischer-tropsch synthesis catalysts : Review and model evaluation”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 506, pp. 57 – 66, 2015. DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.020>
- [48] C. Neagoe, D. C. Boffito, Z. Ma, C. Trevisanut, et G. S. Patience, “Pt on fecralloy catalyses methane partial oxidation to syngas at high pressure”, *Catalysis Today*, vol. 270, pp. 43–50, 2016.
- [49] R. J. O’Brien, L. Xu, S. Bao, A. Raje, et B. H. Davis, “Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron fischer-tropsch catalysts”, *Applied Catalysis A : General*, vol. 196, no. 2, pp. 173–178, 2000.
- [50] P. N. Panahi, A. Niaezi, D. Salari, S. M. Mousavi, et G. Delahay, “Ultrasound-assistant preparation of cu-sapo-34 nanocatalyst for selective catalytic reduction of no by nh 3”, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 35, pp. 135–143, 2015.
- [51] G. Patience et D. Boffito, “Method and apparatus for producing chemicals from a methane-containing gas”, Jan. 26 2016, uS Patent 9,243,190, Available at <https://www.google.ca/patents/US9243190>.
- [52] G. S. Patience, B. Srinivisan, M. Perrier, D. C. Boffito, et P. A. Patience, “How do you write and present research well? 9—show and state what error bars represent”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, no. 7, pp. 1221–1224, 2016.
- [53] N. Pernicone et F. Traina, “Catalyst activation by reduction”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 50, no. 9-10, pp. 1169–1191, 1978.

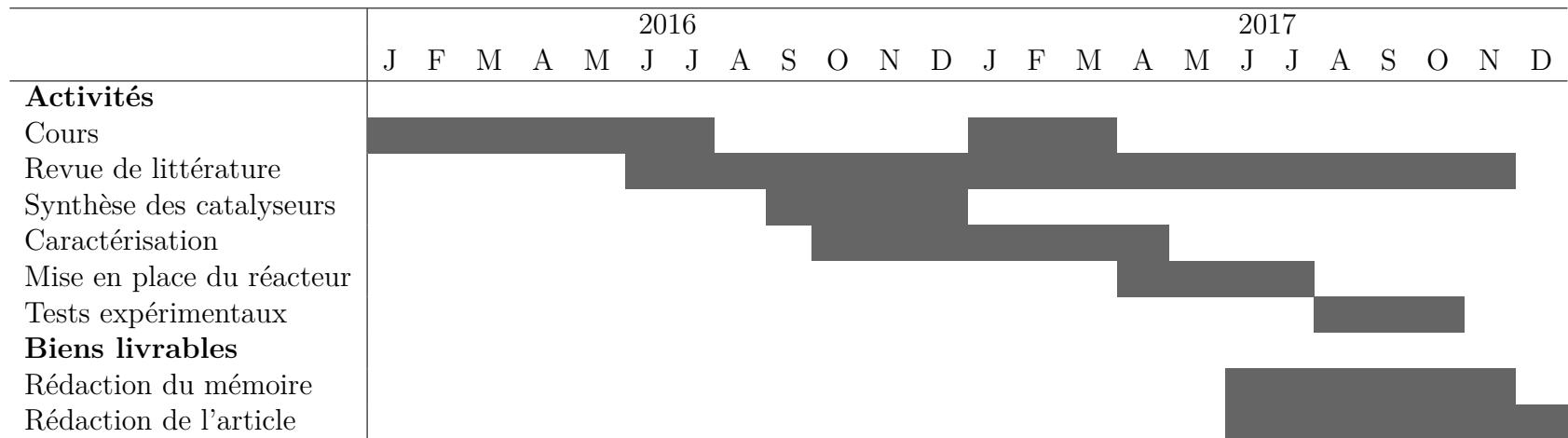
- [54] C. Pirola, C. Bianchi, A. Di Michele, P. Diodati, S. Vitali, et V. Ragaini, “High loading fe-supported fischer–tropsch catalysts : optimization of the catalyst performance”, *Catalysis letters*, vol. 131, no. 1-2, pp. 294–304, 2009.
- [55] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, et N. Pala, “Sonochemistry : science and engineering”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 104–128, 2016.
- [56] A. N. Pour, M. R. Housaindokht, S. F. Tayyari, et J. Zarkesh, “Kinetics of the water-gas shift reaction in fischer-tropsch synthesis over a nano-structured iron catalyst”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 19, no. 4, pp. 362–368, 2010.
- [57] V. Ragaini, “Sonochemistry and applications in organic synthesis, catalysis, nanomaterials and environmental engineering”.
- [58] A. Raje et R. Espinoza, “Method for improved fischer-tropsch catalyst stability and higher stable syngas conversion”, Mai 16 2006, uS Patent 7,045,554 Available online at <https://www.google.com/patents/US7045554>.
- [59] J. Richardson, *Principles of Catalyst Development*. Boston, MA : Springer US Imprint Springer, 1989.
- [60] J. G. Rivera de la Cruz, M. K. Sabbe, et M.-F. Reyniers, “First principle study on the adsorption of hydrocarbon chains involved in fischer-tropsch synthesis over iron carbides”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017.
- [61] Z. Rui, P. A. Metz, D. B. Reynolds, G. Chen, et X. Zhou, “Historical pipeline construction cost analysis”, *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 244–263, 2011.
- [62] S. V. Sancheti et P. R. Gogate, “A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 36, pp. 527–543, 2017.
- [63] D. G. Shchukin, E. Skorb, V. Belova, et H. Möhwald, “Ultrasonic cavitation at solid surfaces”, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 17, pp. 1922–1934, 2011.
- [64] K. S. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984)”, *Pure and applied chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

- [65] E. V. Skorb, H. Möhwald, et D. V. Andreeva, “Effect of cavitation bubble collapse on the modification of solids : Crystallization aspects”, *Langmuir*, vol. 32, no. 43, pp. 11 072–11 085, 2016.
- [66] R. Snel, “Olefins from syngas”, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 29, no. 4, pp. 361–445, 1987.
- [67] M. Soltanieh, A. Zohrabian, M. J. Gholipour, et E. Kalnay, “A review of global gas flaring and venting and impact on the environment : Case study of iran”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 49, pp. 488–509, 2016.
- [68] *General Ultrasonic Processing Information and Techniques for Disrupting Cells*, Sonics & Materials, 2017.
- [69] A. Steynberg, *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152, ch. Chemical concepts used for engineering purposes, pp. 196–198.
- [70] ——, *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152, ch. Chemical concepts used for engineering purposes, p. 216.
- [71] ——, *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152, ch. Introduction To Fischer-Tropsch Technology, p. 5.
- [72] ——, *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152, ch. Fischer-Tropsch Reactors, p. 151.
- [73] ——, *Fischer-Tropsch technology*. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152, ch. Chemical concepts used for engineering purposes, p. 245.
- [74] ——, *Fischer-Tropsch technology*, A. Steynberg et M. Dry, éds. Amsterdam Boston : Elsevier, 2004, vol. 152.
- [75] A. Steynberg, M. Dry, B. Davis, et B. Breman, “Fischer-tropsch reactors”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 152, pp. 64–195, 2004.
- [76] F. Sunderman, B. West, J. KINCAID *et al.*, “A toxicity study of iron pentacarbonyl.” *Arch. Indust. Health*, vol. 19, no. 1, pp. 11–13, 1959.
- [77] K. S. Suslick, T. Hyeon, et M. Fang, “Nanostructured materials generated by high-intensity ultrasound : sonochemical synthesis and catalytic studies”, *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 8, pp. 2172–2179, 1996.

- [78] L. Thompson et L. Doraiswamy, “Sonochemistry : science and engineering”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, no. 4, pp. 1218–1219, 1999.
- [79] H. M. Torres Galvis et K. P. de Jong, “Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas : a review”, *ACS catalysis*, vol. 3, no. 9, pp. 2130–2149, 2013.
- [80] C. Trevisanut, S. M. Jazayeri, S. Bonkane, C. Neagoe, A. Mohamadalizadeh, D. C. Boffito, C. L. Bianchi, C. Pirola, C. G. Visconti, L. Lietti *et al.*, “Micro-syngas technology options for gtl”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016.
- [81] T. Uchida et T. Kikuchi, “Ultrasonic power measurement by calorimetric method using water as heating material”, dans *Ultrasonics Symposium (IUS), 2013 IEEE International*. IEEE, 2013, pp. 1657–1660.
- [82] D. A. Wood, C. Nwaoha, et B. F. Towler, “Gas-to-liquids (gtl) : A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 9, pp. 196–208, 2012.
- [83] H. A. Wright, “Regeneration procedure for fischer-tropsch catalyst”, Nov. 26 2002, uS Patent 6,486,220.
- [84] H. Xu, B. W. Zeiger, et K. S. Suslick, “Sonochemical synthesis of nanomaterials”, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 7, pp. 2555–2567, 2013.

ANNEXE A CHRONOLOGIE DU CURSUS

Tableau A.1 Chronologie du cursus



ANNEXE B IMPRÉGNATION DU SUPPORT — CALCUL DE LA MASSE DES RÉACTIFS

La fraction massique w_i de l'atome i s'exprime selon :

$$w_i(\%) = \frac{m_i}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{K}}}$$

Masses molaires des réactifs :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} M(\text{Al}_2\text{O}_3) & = & 101.96 \text{ g/mol} \\ M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}) & = & 404.00 \text{ g/mol} \\ M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) & = & 291.03 \text{ g/mol} \\ M(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) & = & 187.56 \text{ g/mol} \\ M(\text{K}_2\text{CO}_3) & = & 138.21 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

Masse molaire des atomes :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} M(\text{Al}) & = & 26.98 \text{ g/mol} \\ M(\text{Fe}) & = & 55.85 \text{ g/mol} \\ M(\text{Co}) & = & 58.93 \text{ g/mol} \\ M(\text{Cu}) & = & 63.54 \text{ g/mol} \\ M(\text{K}) & = & 39.10 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

La quantité de précurseurs est fixée selon l'optimisation menée par Pirola et coll. [54] :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} w_{\text{Cu}} & = & 0.04 * w_{\text{Fe}} \\ w_{\text{K}} & = & 0.02 * w_{\text{Fe}} \end{array} \right.$$

Les fractions massiques des réactifs s'expriment selon :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} w_{\text{Fe}} & = & \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{K}}} \\ w_{\text{Co}} & = & \frac{m_{\text{Co}}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{K}}} \\ w_{\text{Cu}} & = & \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{K}}} \\ w_{\text{K}} & = & \frac{m_{\text{K}}}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Fe}} + m_{\text{Co}} + m_{\text{Cu}} + m_{\text{K}}} \end{array} \right.$$

C'est un système de la forme $A * X = B$, où

$$A = \begin{pmatrix} 1 - w_{\text{Fe}} & -w_{\text{Fe}} & -w_{\text{Fe}} & -w_{\text{Fe}} \\ -w_{\text{Co}} & 1 - w_{\text{Co}} & -w_{\text{Co}} & -w_{\text{Co}} \\ -w_{\text{Cu}} & -w_{\text{Cu}} & 1 - w_{\text{Cu}} & -w_{\text{Cu}} \\ -w_{\text{K}} & -w_{\text{K}} & -w_{\text{K}} & 1 - w_{\text{K}} \end{pmatrix}, \quad X = \begin{pmatrix} m_{\text{Fe}} \\ m_{\text{Co}} \\ m_{\text{Cu}} \\ m_{\text{K}} \end{pmatrix} \text{ et } B = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} * \begin{pmatrix} w_{\text{Fe}} \\ w_{\text{Co}} \\ w_{\text{Cu}} \\ w_{\text{K}} \end{pmatrix}$$

Une fois les masses de chaque élément m_i déterminées, les masses des réactifs R_i sont calculées par :

$$m_{R_i} = m_i * \frac{M_{R_i}}{M_i}$$

ANNEXE C PROCÉDURE DE CALIBRATION DE LA SONDE À ULTRASONS

Les ondes ultrasoniques délivrées par une sonde à ultrasons dans un liquide augmentent la température de celui-ci. Lorsque l'on effectue le calibrage d'une sonde, on fait l'hypothèse que l'intégralité de l'énergie délivrée par la sonde est convertie en énergie thermique. En mesurant la variation de température du fluide, on peut calculer l'énergie thermique reçue par celui-ci et en déduire la puissance de la sonde. Ici on travaille à amplitude constante.

$$E_{th} = m_f * c_f * \frac{\Delta_T}{\Delta_t}$$

où m_f est la masse de fluide utilisé, c_f sa chaleur massique, et $\frac{\Delta_T}{\Delta_t}$ est la variation de température sur un intervalle de temps Δ_t . C'est cette variation qui est estimée lors de la calibration.

Exemple

En relevant la température d'une masse d'eau de 500 g, on obtient un profil de température en fonction du temps. On suppose que cette augmentation de température est linéaire en temps, et on néglige les pertes de chaleur du bêcher. Par régression linéaire, on obtient :

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_t} = 0.012 \text{ K J}^{-1}$$

On en déduit :

$$P_{sonde} = 500 * 4.185 * 0.012 = 25 \text{ Watt}$$

On peut alors exprimer la dissipation de puissance calorimétrique en rapportant P_{sonde} au volume d'eau utilisé pour la calibration :

$$P_{dissipation} = 0.05 \text{ W mL}^{-1}$$

ANNEXE D MESURES D'INCERTITUDES

Intervalle de confiance de la moyenne

Lors d'une expérience répétée un faible nombre de fois ($n < 30$), on suppose que l'erreur sur la mesure suit une loi de Student.

La marge d'incertitude est déterminée de la manière suivante :

$$\Delta_x = \frac{s * t(\alpha, n - 1)}{\sqrt{n}}$$

où n est le nombre de répétitions, $t(\alpha, n - 1)$ est la valeur du test de Student pour $n - 1$ degrés de libertés avec un risque d'erreur α , et s est l'écart-type de la série de données.

On en déduit l'intervalle de confiance pour la valeur moyenne \bar{x} : $[\bar{x} - \Delta_x; \bar{x} + \Delta_x]$.

Propagation d'incertitudes

Soit une fonction dépendant de plusieurs variables selon :

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = x_1^{\alpha_1} * x_2^{\alpha_2} * x_3^{\alpha_3} * \dots * x_n^{\alpha_n}$$

L'incertitude sur la valeur de la fonction f en un point donné est déterminée selon :

$$\Delta_f^2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} * \Delta_{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} * \Delta_{x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} * \Delta_{x_3} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} * \Delta_{x_n} \right)^2$$

Exemple :

L'estimation du débit volumique lors d'une réaction en phase gazeuse peut s'effectuer au moyen d'un débitmètre à bulle de gaz (*bubblemeter*) et d'un chronomètre. L'opérateur mesure la durée d nécessaire à une bulle de savon pour parcourir un volume fixé V , et le débit volumique Q s'estime selon :

$$Q = V/d$$

L'incertitude sur la mesure du débit s'exprime selon :

$$\Delta_Q^2 = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} * \Delta_V \right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial d} * \Delta_d \right)^2 = \left(Q * \frac{\Delta_V}{V} \right)^2 + \left(-Q * \frac{\Delta_d}{d} \right)^2$$

d'où

$$\frac{\Delta_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_d}{d}\right)^2}$$

L'incertitude sur la valeur de d est obtenue en répétant plusieurs fois la mesure du débit et en utilisant la distribution t de Student présentée plus haut.

ANNEXE E ANALYSE STATISTIQUE D'UNE DIFFÉRENCE DE MOYENNES

Pour déterminer si deux échantillons sont significativement différents, on détermine la *p*-valeur du test *t* associé aux mesures expérimentales [52].

Cette *p*-valeur indique la probabilité que deux mesures soient issues de la même population. Si cette valeur est inférieure ou égale au seuil choisi, cela implique de rejeter l'hypothèse nulle, c'est-à-dire que les mesures sont différentes.

La valeur du test *t* est déterminée grâce à l'équation suivante :

$$t(\alpha, df) = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{2}{n}} s^2}$$

où $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ est la valeur absolue de la différence des deux moyennes, *s* est l'écart-type et *n* est le nombre de répétitions.

La *p*-valeur est ensuite obtenue à partir de la valeur du test *t*, au moyen de tables ou de calculateurs en ligne (<http://www.socscistatistics.com/pvalues/tdistribution.aspx>).

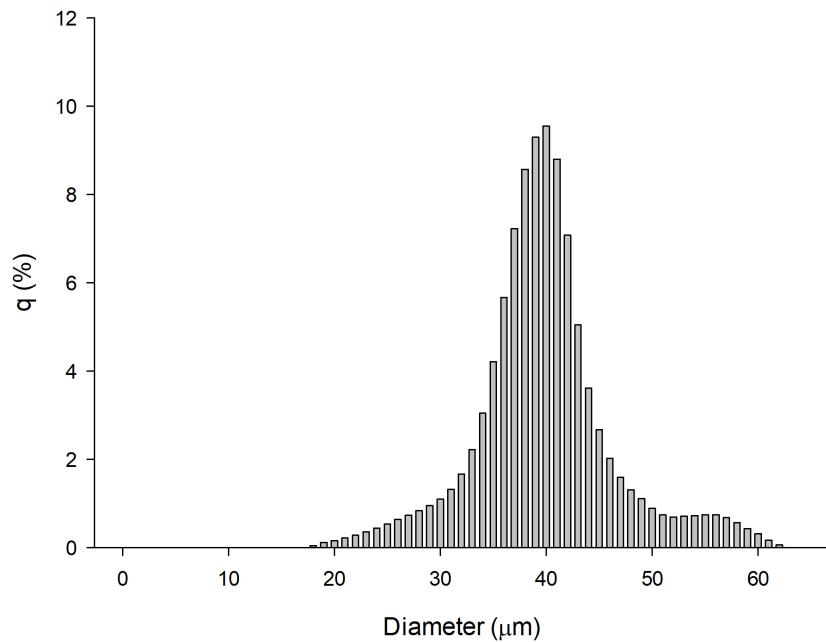
ANNEXE F RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES AUX ANALYSES PSD

Figure F.1 Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{00}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$.

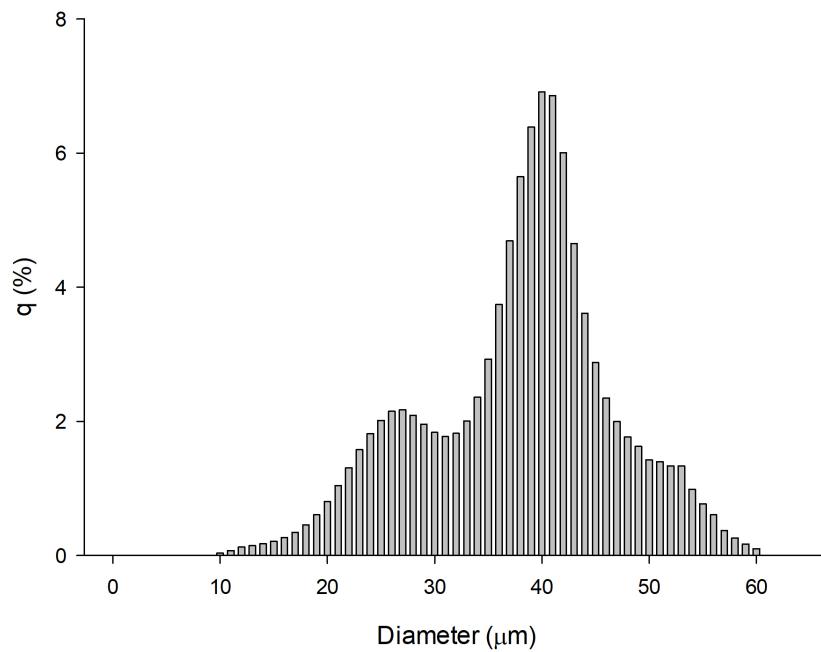


Figure F.2 Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{90}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}15\%\text{(Co)}$.

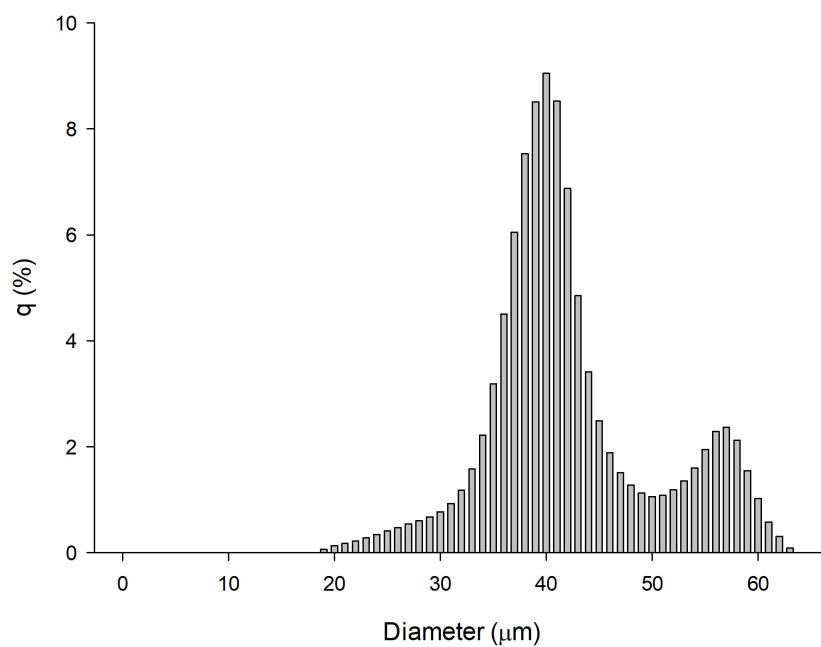


Figure F.3 Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $_{10}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}3\%\text{(Co)}$.

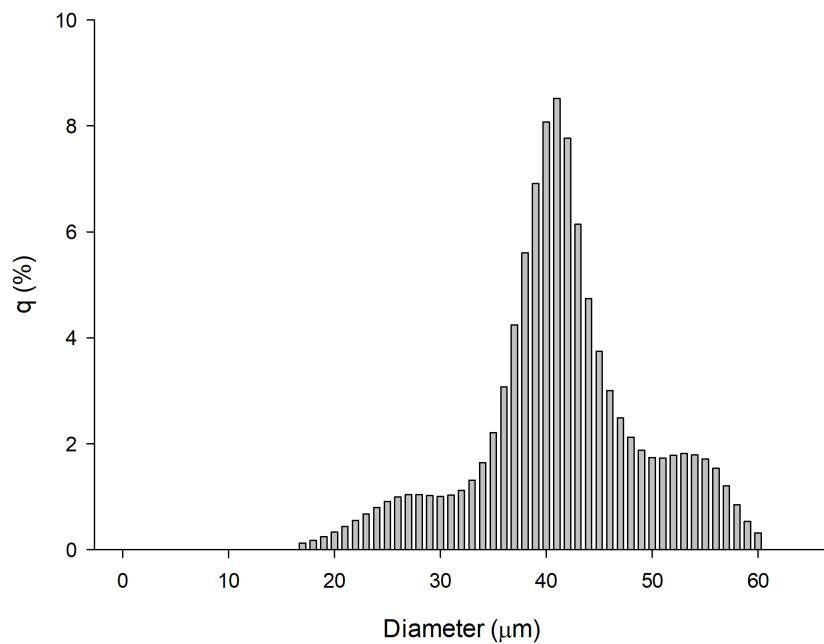


Figure F.4 Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur $^{10}\text{Ar}-15\%(\text{Fe})15\%(\text{Co})$.

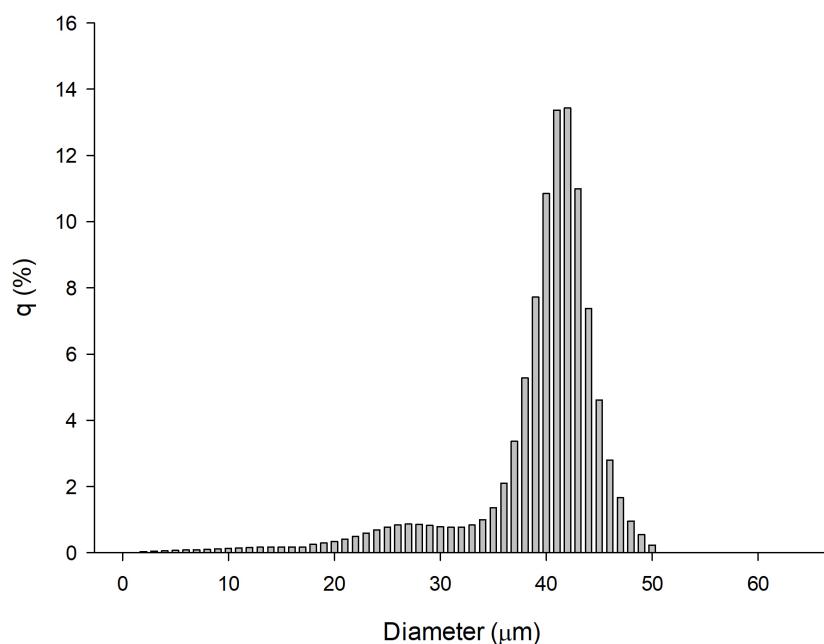


Figure F.5 Distribution des quartiles en fonction du diamètre (μm) pour le catalyseur blanc, $15\%(\text{Fe})3\%(\text{Co})$.

ANNEXE G RÉSULTATS DES ANALYSES XPS

Tableau G.1 Résultats complets de l'analyse XPS.

Catalyseur	Analyse XPS	Pourcentage atomique (%)
blanc,15%(Fe)3%(Co)	Co 2p Fe 2p F 1s O 1s Na a Ti 2p C 1s Al 2p	0.996 4.701 1.334 51.757 0.37 0.185 15.984 24.673
₀₀ Ar-15%(Fe)3%(Co)	O 1s C 1s Al 2p Fe 2p Co 2p	54.058 14.447 26.106 4.416 0.973
₀₀ Ar-15%(Fe)15%(Co)	Fe 2p F 1s O 1s Na a Al 2p Co 2p C 1s	3.923 1.615 52.085 0.492 21.307 2.439 18.138
₁₀ Ar-15%(Fe)3%(Co)	Co 2p Fe 2p O 1s C 1s Al 2p	0.836 4.069 53.589 14.642 26.863
₁₀ Ar-15%(Fe)15%(Co)	Fe 2p O 1s C 1s Al 2p Co 2p	4.34 53.574 16.661 23.104 2.321

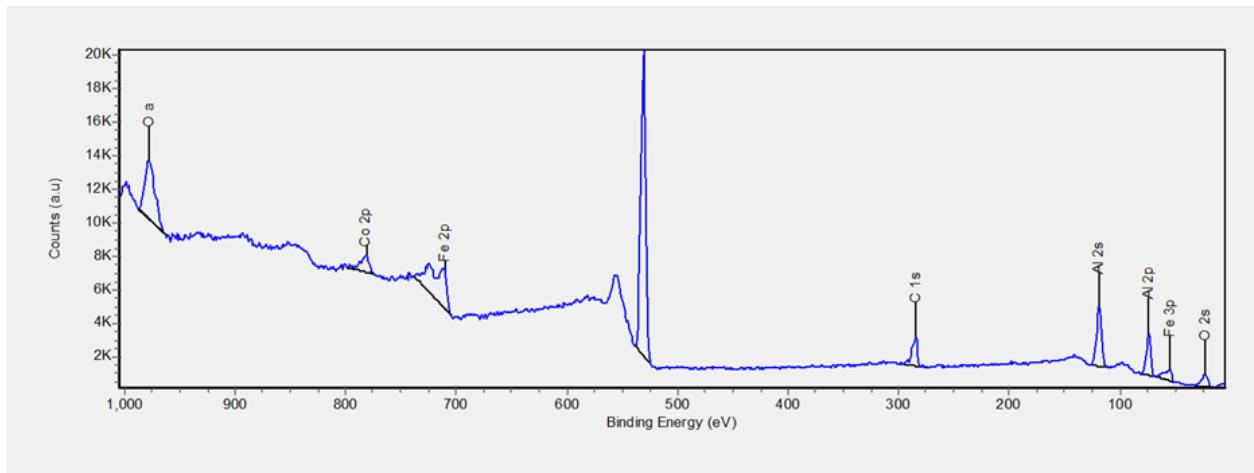


Figure G.1 Spectre d'énergie de liaison obtenu lors de l'analyse XPS de $_{00}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}3\%\text{(Co)}$.

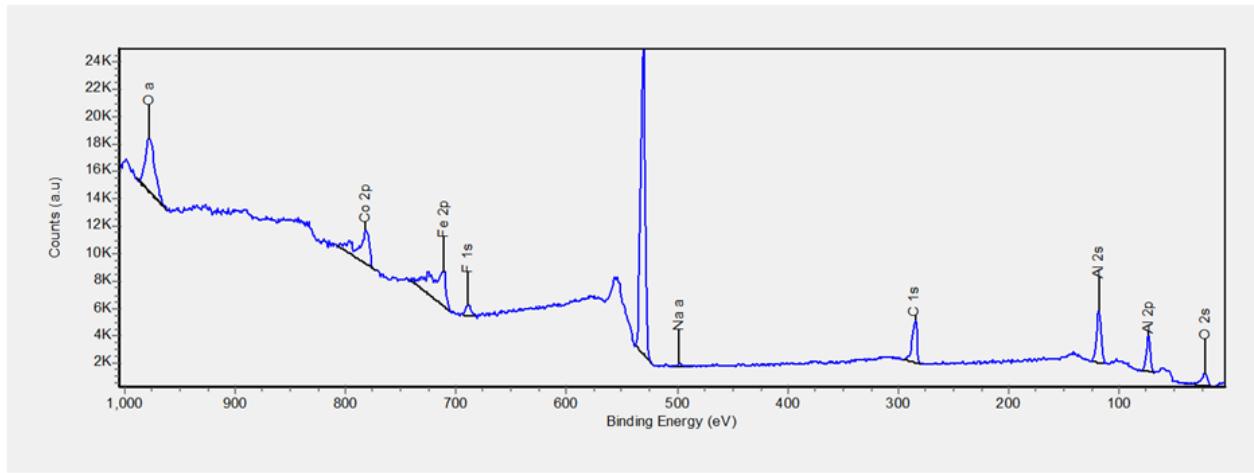


Figure G.2 Spectre d'énergie de liaison obtenu lors de l'analyse XPS de $_{00}\text{Ar}-15\%\text{(Fe)}15\%\text{(Co)}$.

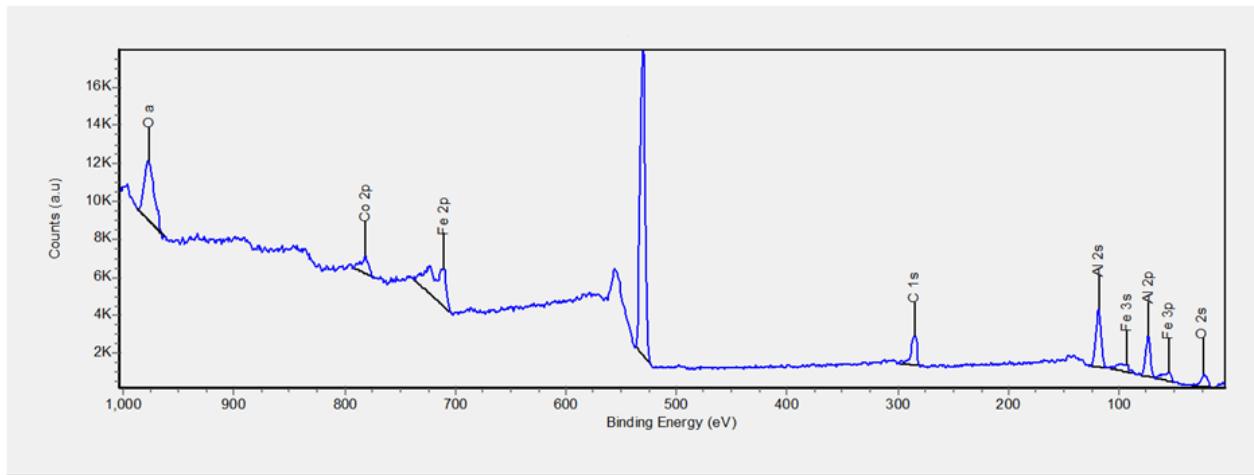


Figure G.3 Spectre d'énergie de liaison obtenu lors de l'analyse XPS de ${}_{10}\text{Ar}$ -15% (Fe)3% (Co).

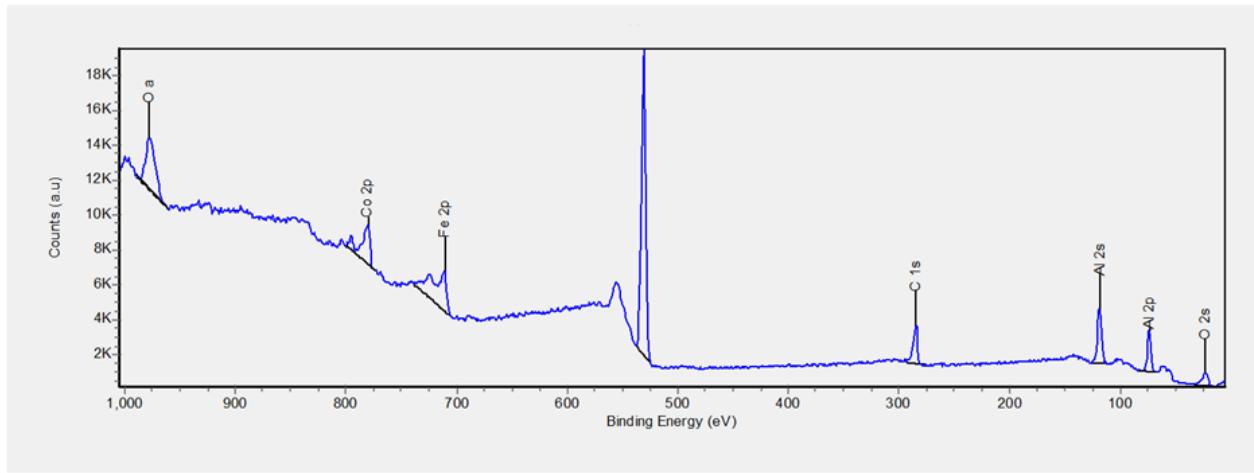


Figure G.4 Spectre d'énergie de liaison obtenu lors de l'analyse XPS de ${}_{10}\text{Ar}$ -15% (Fe)15% (Co).

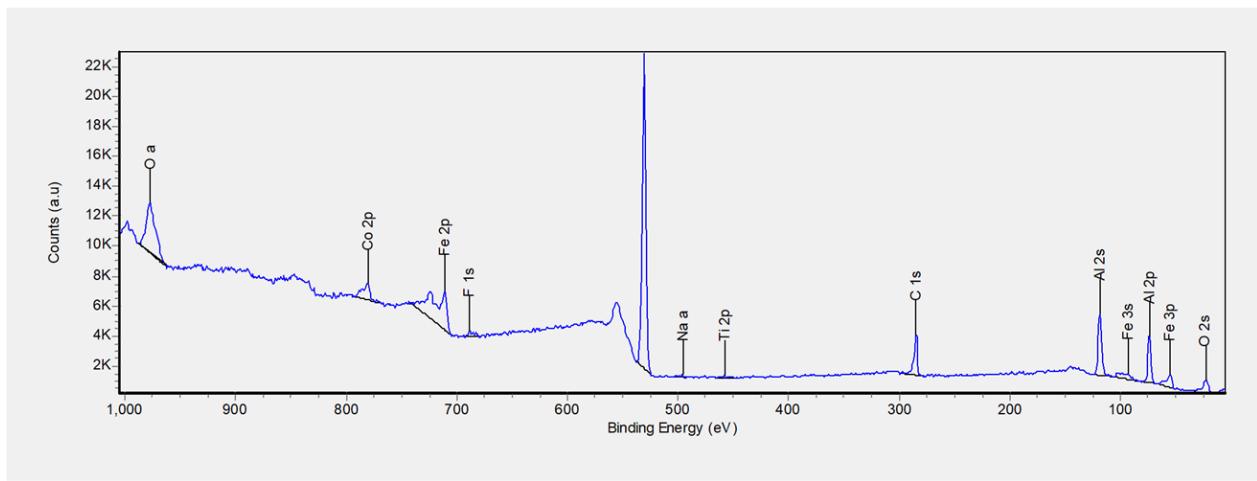


Figure G.5 Spectre d'énergie de liaison obtenu lors de l'analyse XPS du blanc, 15% (Fe)3% (Co)

ANNEXE H CALIBRATION DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

La calibration est effectuée uniquement pour les chaînes carbonées C₂₋₇ et pour les composés H₂, CO, CO₂ et CH₄.

Pour la calibration des chaînes carbonées, on dispose de bonbonnes contenant les composés C₂, C₃ et C₄ en concentrations connues. On peut donc faire correspondre l'aire de surface donnée par le GC à une concentration, et ainsi obtenir la courbe de calibration. En diluant les mélanges de calibration, on obtient plusieurs points de calibration à partir d'une seule bonbonne. Les courbes de calibration obtenues pour les composés C₂₋₄ sont des droites affines.

La suite de la procédure de calibration consiste à supposer que la quantité d'ions générée par le FID lors de la combustion d'un hydrocarbure est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de cet hydrocarbure. Cette hypothèse permet d'extrapoler la valeur des pentes des droites de calibration aux composés C₅₋₇ à partir des données obtenues pour les composés C₂₋₄ (Figure H.1).

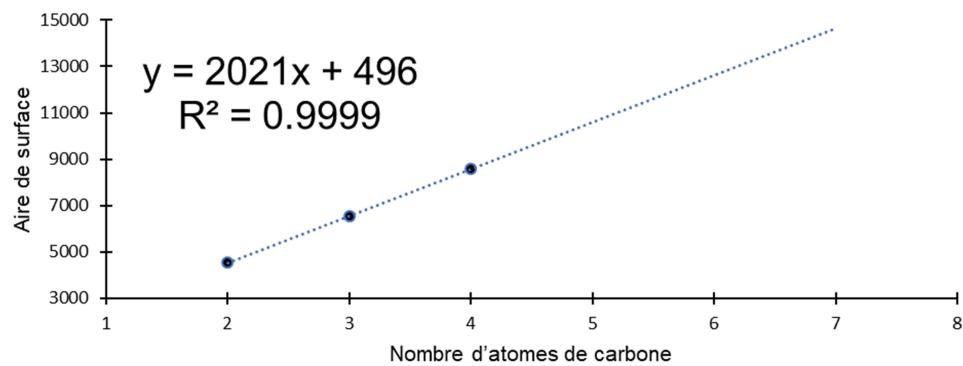


Figure H.1 Extrapolation de la pente de calibration des composés C₂₋₄ aux composés C₅₋₇. La pente désignée est la pente de l'équation : Aire de surface = pente * concentration (mol %).

ANNEXE I ANALYSE DE DONNÉES GC : CODE VBA

```

Sub analyse_GCreport()
'

' This macro sorts the surface areas of the peaks associated
' with each compounds in the C2-C7 range (detected by FID),
' and calculates the associated molar concentration.
' It also recovers the molar concentration of H2, CO, CO2 and CH4
' as given by the TCD detector.

Dim data_sheet As String
Dim calculator As String

' /////////////////////////////////
' SPECIFY NAME OF EXCEL FILE WHERE SURFACE AREAS ARE CONVERTED INTO MOLAR CONCENTRATIONS
calculator = "molar percent calculator"
' /////////////////////////////////

' /////////////////////////////////
' SPECIFY NAME OF EXCEL FILE WHERE MOLAR CONCENTRATIONS ARE STORED
data_sheet = "FT test 2 data"
' /////////////////////////////////

GC_report = ActiveWorkbook.name

' GC report formatting
Columns("A:AK").Select
range("A2").Activate
Selection.UnMerge
Columns("K:K").ColumnWidth = 6.29
Columns("Q:Q").ColumnWidth = 10.14
Columns("R:R").ColumnWidth = 2.29

'

' the browse variable goes through the names of all the chemical
' species shown by the GC report
Dim browse As range
' the org variable specifies the location where the different
' surface areas are sorted
Dim org As range
' debut sets the beginning of the range of surface areas to sort
Dim debut As range
' fin sets the end of the range of surface areas to sort
Dim fin As range
' name specifies which compound needs to be recovered
Dim name As String

' the methane concentration given by the FID detector is ignored
Call skip_methane

' INITIALIZATION
'

```

```

' just after the FID-methane concentration, the browse variable
' is initialized
Set browse = ActiveCell

compound = "C2H6"
' the location of the cell where the surface areas are sorted is specified
Set org = range("AQ27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

compound = "n-C3"
Set org = range("AR27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

compound = "n-C4"
Set org = range("AS27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

compound = "n-C5"
Set org = range("AT27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

compound = "n-Hexane"
Set org = range("AU27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

compound = "Toluene"
Set org = range("AV27")
Call writef(browse, org, compound, debut, fin)

' once the surface areas are sorted, the molar concentration
' given by the TCD detector are recovered
compound = "H2"
Set org = range("AM27")
Call write_single(compound, browse, org)

compound = "CH4"
Set org = range("AP27")
Call write_single(compound, browse, org)

compound = "CO"
Set org = range("AN27")
Call write_single(compound, browse, org)

compound = "CO2"
Set org = range("AO27")
Call write_single(compound, browse, org)

range("AM27", "AV100").Select
Selection.Copy
' all the data is pasted in an excel file which contains the calibration
' data, and which converts the surface areas into molar concentrations
Windows(calculator).Activate
range("B4").Select

ActiveSheet.Paste

```

```

ActiveCell.range("A1:D1").Select
Application.CutCopyMode = False
Selection.Cut
ActiveCell.Offset(-1, 0).range("A1").Select
ActiveSheet.Paste

' Each cell of the range B3:K3 converts the sum of the surface areas below it into
' the molar concentration of Ci compounds via the calibration data
range("B3", "K3").Select

' This data is then copied into an other excel file storing the molar concentrations
' of reagents and products over time
Selection.Copy
Windows(data_sheet).Activate
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks :=
:=False, Transpose:=False
ActiveCell.Offset(1, 0).Select

' The macro ends by closing the GC report
Windows(GC_report).Close savechanges:=False

End Sub

'-----
'-----

Sub skip_methane()

' The list of retention times and associated surface areas starts at the line on 27
range("E27").Select
' the macro skips the line where the FID concentration of methane is stored
While InStr(ActiveCell.Value, "CH4") = 0
ActiveCell.Offset(1, 0).range("A1").Select
Wend

' then the macro goes to the next cell
ActiveCell.Offset(1, 0).range("A1").Select

End Sub

'-----
'-----

Sub set_debut(browse, debut)
' this function initializes the value of the "debut" variable

ActiveCell.Offset(0, 12).Select
Set debut = ActiveCell
browse.Select

End Sub

'-----
'-----

```

```

Sub while_loop(compound)

' this function assumes the existence of the given compound in the report and goes through
' each line
' of the GC reports until it finds the matching compound

While InStr(ActiveCell.Value, compound) = 0
ActiveCell.Offset(1, 0).Select
Wend

End Sub

'-----
'-----

Sub set_fin(browse, fin)
' this function updates the value stored in the "browse" variable
' and sets the value of the "fin" variable
Set browse = ActiveCell
ActiveCell.Offset(0, 12).Select
Set fin = ActiveCell

End Sub

'-----
'-----

Sub paste_range(debut, fin, org)
' all the surface areas between the "debut" and "fin" variables
' are pasted at the location defined by the "org" variable

range(debut, fin).Select
Selection.Copy
org.Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks :=
:=False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.TextToColumns Destination:=ActiveCell, DataType:=xlDelimited, _
TextQualifier:=xlDoubleQuote, ConsecutiveDelimiter:=False, Tab:=True, _
Semicolon:=False, Comma:=False, Space:=False, Other:=False, FieldInfo :=
:=Array(1, 1), TrailingMinusNumbers:=True

End Sub

'-----
'-----

Sub writef(browse, org, compound, debut, fin)

' set beginning of range to paste
Call set_debut(browse, debut)
' go down until matching compound is found
Call while_loop(compound)
' set end of range to paste
Call set_fin(browse, fin)

```

```
' paste the desired range at the org location
Call paste_range(debut, fin, org)
' go to the next line
Set browse = browse.Offset(1, 0)
browse.Select

End Sub

'-----
'-----

Sub write_single(compound, browse, org)

Call while_loop(compound)
Set browse = ActiveCell
ActiveCell.Offset(0, 14).Select
Selection.Copy
org.Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks :=
:=False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.TextToColumns Destination:=ActiveCell, DataType:=xlDelimited, _
TextQualifier:=xlDoubleQuote, ConsecutiveDelimiter:=False, Tab:=True, _
Semicolon:=False, Comma:=False, Space:=False, Other:=False, FieldInfo :=
:=Array(1, 1), TrailingMinusNumbers:=True
browse.Select

End Sub
```