

Titre: Synthèse d'un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine par séchage par atomisation pour la réaction de Fischer Tropsch en lit fluidisé
Title:

Auteur: Jean Guyot
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Guyot, J. (2023). Synthèse d'un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine par séchage par atomisation pour la réaction de Fischer Tropsch en lit fluidisé
Citation: [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/56785/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/56785/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gregory Scott Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Synthèse d'un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine par séchage par
atomisation pour la réaction de Fischer Tropsch en lit fluidisé**

JEAN GUYOT

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie chimique

Décembre 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Synthèse d'un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine par séchage par atomisation pour la réaction de Fischer Tropsch en lit fluidisé

présenté par **Jean GUYOT**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Jean-Philippe HARVEY, président

Gregory PATIENCE, membre et directeur de recherche

François BÉLAND, membre externe

REMERCIEMENTS

Je voudrais en premier lieu remercier le professeur Gregory Patience de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce programme de maîtrise à Polytechnique Montréal au sein de son équipe de recherche. J'ai eu la chance de travailler entouré de personnes brillantes sur un projet non seulement passionnant mais également présentant des enjeux d'une grande importance. Je souhaiterais également remercier l'ensemble des étudiants de l'équipe de recherche Jacopo, Maoline, Adrien, Paula, Dalma, Mina, Dat, Yanfa, Thomas, Fellipy, Madhi, Christian. J'ai beaucoup apprécié le temps passé avec vous à Polytechnique. Je tiens plus particulièrement à exprimer ma gratitude envers Tugce et Nooshin avec qui j'ai travaillé sur ce projet. Votre aide et votre soutien auront été déterminants dans la conduite de ma maîtrise. Je quitte le Canada en étant fier du travail accompli et heureux d'avoir pu contribuer à un projet ambitieux et inspirant. Je finirai en remerciant ma famille et notamment mes parents pour votre soutien tout au long de ces deux années à Montréal.

RÉSUMÉ

Chaque année, le torchage du gaz naturel sur les sites d'extraction pétrolière représentent une quantité de plus de 350 millions de tonnes de CO₂ équivalent émise dans l'atmosphère. Le volume annuel de gaz naturel torché représente une quantité d'énergie gaspillée égale à 1800 TWh. Le torchage consiste à brûler la fraction gazeuse dissoute dans le pétrole brut extrait sans récupération d'énergie. L'intérêt étant d'éviter d'émettre du CH₄ qui possède un pouvoir de réchauffement 28 fois plus élevé. Cette situation s'explique par le fait qu'il n'est pas économiquement rentable de transporter le gaz naturel depuis les sites d'extraction pétrolière généralement situés dans des zones géographiquement isolées. Les technologies Gas à Liquide (GTL) permettent de convertir le gaz naturel en hydrocarbures liquides directement sur le site, néanmoins les usines actuelles ne sont pas rentables pour les faibles volumes de gaz naturel. Des micro unités GTL capable de synthétiser des volumes de 16 m³ d⁻¹ d'hydrocarbures liquides ont ainsi été développés pour pouvoir exploiter le gaz naturel torché.

Ce projet prend place dans le cadre de la conception de l'unité de micro raffinage développée par le Professeur Gregory Patience et son groupe de recherche. L'unité de micro raffinage convertit tout d'abord le gaz naturel issu des sites d'extraction pétrolière en un mélange de H₂ et CO, appelé gaz de synthèse, via la réaction d'oxydation partielle catalytique. Le gaz de synthèse est ensuite convertit en hydrocarbures liquides par la synthèse de Fischer Tropsch. L'unité de micro raffinage est notamment capable de produire 10 bbl/d de combustible liquide. L'objectif de ce projet est de synthétiser un catalyseur pour la réaction de Fischer Tropsch au sein de l'unité de micro raffinage.

La synthèse de Fischer Tropsch s'effectue à 300 °C et 20 bar dans un réacteur à lit fluidisé. Le choix s'est porté sur un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine. On promeut le catalyseur avec du cuivre et du potassium pour améliorer l'activité et la sélectivité du catalyseur. On cherche plus précisément à maximiser la conversion du CO du gaz de synthèse et la sélectivité de la réaction pour les hydrocarbures à longues chaînes tout en ayant un catalyseur suffisamment robuste pour résister aux contraintes mécaniques à l'intérieur du réacteur.

Le réacteur fonctionne avec une quantité de 40 kg de catalyseur, la méthode de synthèse utilisé est le séchage par atomisation. Le séchage par atomisation permet de synthétiser en continu plusieurs dizaines de kilogrammes de catalyseurs tout en diminuant le nombre d'étapes de synthèse comparativement aux méthodes traditionnelles d'imprégnation et coprécipitation. Le séchage par atomisation permet la déposition du fer sur le support d'alumine tout en séchant le catalyseur simultanément.

Les catalyseurs ont été synthétisés avec un séchoir par atomisation à l'échelle pilote, les paramètres étudiés sont la concentration massique en précurseurs et de surfactant dans la suspension ainsi que la pression de l'air d'atomisation. Ils sont caractérisés par PSD, XRF, SEM-EDS, BET, XRD et TPR. Les catalyseurs synthétisés appartiennent au groupe A de la classification de Geldart avec un diamètre moyen environ égal à 73 μm . Le séchage par atomisation produit un catalyseur avec un déficit en fer, cuivre et potassium par rapport aux valeurs théoriques indépendamment des conditions opératoires. En doublant la quantité de précurseurs ajoutés dans la suspension, les concentrations en fer, cuivre et potassium dans le catalyseur sont multipliées par deux pour atteindre respectivement 9.5%, 3,8% et 1%. Le catalyseur présente néanmoins une agglomération plus importante du fer en surface de l'alumine sous la forme d'îlots de fer de 6 μm de longueur.

Les catalyseurs ont été testés dans un réacteur à lit fluidisé pour trois températures successives, 275 °C, 300 °C, 325 °C et une pression de 20 bar. Pour le catalyseur synthétisé avec une concentration en précurseurs doublée dans la suspension atomisée, la conversion moyenne en CO est la plus stable avec la température avec des valeurs comprises entre 62% et 68%. A 300 °C, il présente également la sélectivité pour le méthane la plus faible avec une valeur de 13% ainsi que la sélectivité pour les hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbones la plus élevée avec une valeur de 44%. Le catalyseur préparé dans les mêmes conditions avec une concentration en précurseur deux fois plus faible présente une conversion de 64% à 300 °C. Les sélectivités pour le méthane et les hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbones sont respectivement égales à 17% et 40% à 300 °C. Les catalyseurs testés sont également actifs pour la réaction de conversion de l'eau en gaz, ce qui consomme une partie du CO pour la production de CO₂. La réaction de Boudouard est également active et entraîne le dépôt de carbone sur les sites actifs des catalyseurs.

Pour les tests effectués, le séchage par atomisation produit une quantité de 300 g de catalyseur à partir de 500 g de Al₂O₃ et un volume de suspension égal à 1.25 L. Le rendement du séchage par atomisation est égal à environ 60%. La méthode de synthèse du catalyseur reste donc à appliquer pour la production de plusieurs dizaines de kilogrammes de catalyseurs. Le principal point d'amélioration porte sur l'augmentation du rendement du séchage par atomisation. L'optimisation des conditions d'atomisation de la suspension permettrait notamment de réduire la perte en précurseurs dissous lors du séchage par atomisation.

ABSTRACT

Natural gas flaring at oil extraction sites emits annually more than 350 million tonnes of CO₂ equivalent into the atmosphere. The volume of natural gas flared annually represents a quantity of wasted energy equal to 1800 TWh. Flaring consists of burning off the gaseous fraction dissolved in the extracted crude oil without energy recovery. Flaring produces CO₂ rather than venting CH₄, which has 28 times greater warming power. Oil and gas companies flare natural gas because it is uneconomic to transport natural gas from oil extraction sites, which are generally located in geographically isolated areas. Gas-to-Liquids (GTL) technologies convert natural gas into liquid hydrocarbon onsite, however current plants are unprofitable for small volumes of natural gas. Micro GTL units capable of synthesizing volumes of 16 m³ d⁻¹ liquid hydrocarbons have therefore been developed to exploit flared natural gas.

This project is part of the design of the micro-refining unit developed by Professor Gregory Patience and his research group. The micro-refining unit first converts natural gas from oil extraction sites into a mixture of H₂ and CO, called syngas, via the catalytic partial oxidation reaction. Fischer-Tropsch reaction then synthesis liquid hydrocabons with the syngas. The micro unit produces 10 bbl/d of liquid fuel. The project focus on synthesize a catalyst for Fischer Tropsch reaction within the micro-refining unit.

Fischer Tropsch synthesis operates at 300 °C and 20 bar in a fluidized bed reactor. Iron supported on alumina and promoted by copper and potassium catalyzes the reaction. We want to maximize CO conversion from syngas and reaction selectivity for long-chain hydrocarbons, while at the same time having a catalyst robust enough to withstand the mechanical stresses inside the reactor.

The reactor operates with 40 kg of catalyst, and the synthesis method is spray drying. Spray drying produces continuously dozens of kilograms of catalyst and reduce the number of synthesis steps compared with traditional impregnation and coprecipitation methods. Spray-drying deposits the iron on the alumina support while simultaneously drying the catalyst.

We synthesize the catalysts with a pilot-scale spray dryer, and the parameters studied were precursor and surfactant mass concentration in the suspension, and spray air pressure. They are characterized by PSD, XRF, SEM-EDS, BET, XRD and TPR. The catalysts belong to group A of the Geldart classification, with an average diameter of around 73 μm. Spray-drying produces a catalyst with a deficit of iron, copper and potassium compared with theoretical values, irrespective of the operating conditions. By doubling the amount of precursor added

to the suspension, the concentrations of iron, copper and potassium in the catalyst double to reach 9.5%, 3.8% and 1% respectively. Nevertheless, the catalyst shows greater agglomeration of iron on the surface of alumina surface in the form of 6 μm -long iron islands.

We tested the catalysts in a fluidized bed reactor for three successive temperatures, 275 °C, 300 °C, 325 °C and a pressure equal to 20 bar. For the catalyst synthesized with a precursor concentration doubled in the atomized suspension, the average conversion to CO is most stable with temperature, with values ranging from 62% to 68%. At 300 °C, it has the lowest selectivity for methane, with a value of 13%, as well as the highest selectivity for hydrocarbons with more than 5 carbon atoms, at with a value of 44%. The catalyst prepared under the same conditions with twice the precursor concentration shows a conversion of 64% at 300 °C. The selectivities for methane and hydrocarbons with more than 5 carbon atoms are equal to 17% and 40% respectively at 300 °C. The catalysts are active for the water-gas-shift reaction, which consumes part of the CO to produce CO₂. Carbon layers deposits on the active sites of the catalysts through the Boudouard reaction during the catalytic tests.

In the tests carried out, spray-drying produced a quantity of 300 g with 500 g of Al₂O₃ and a volume of suspension equal to a 1.25 L. Spray drying's yield is around 60%. The catalyst synthesis method therefore remains to be applied for the production of dozens of kilograms of catalysts. The main area for improvement is in increasing the spray-drying yield. In particular, optimizing the conditions under which the suspension is spray-dried would reduce the loss of dissolved precursors during spray-drying.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiv
LISTE DES ANNEXES	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte	1
1.2 Éléments de la problématique	3
1.3 Objectifs de recherche	4
1.4 Plan du mémoire	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	6
2.1 La synthèse de Fischer Tropsch	6
2.1.1 Thermodynamique de la synthèse de Fischer-Tropsch	6
2.1.2 Mécanisme réactionnel	7
2.1.3 Distribution des produits de la réaction	8
2.1.4 Réacteurs pour la synthèse de Fischer Tropsch	9
2.2 Les catalyseurs à base de fer pour la synthèse de Fischer Tropsch	11
2.2.1 Les catalyseurs pour la synthèse de Fischer Tropsch	11
2.2.2 Les phases cristallines du fer pour la synthèse de Fischer Tropsch	11
2.2.3 Promoteurs	12
2.2.4 Supports catalytiques	13
2.2.5 Mécanismes de désactivation	13
2.3 Synthèse de catalyseurs par séchage par atomisation	14
2.3.1 Description du procédé de séchage par atomisation	14

2.3.2	Séchage par atomisation pour la synthèse de catalyseur supporté . . .	18
2.3.3	Influence des conditions opératoires sur le séchage par atomisation d'une suspension	19
CHAPITRE 3 METHODOLOGIE		21
3.1	Réactifs et matériaux	21
3.2	Synthèse des catalyseurs	21
3.2.1	Séchoir par atomisation à l'échelle laboratoire et pilote	21
3.2.2	Synthèse par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire	23
3.2.3	Synthèse par séchage par atomisation à l'échelle pilote	23
3.2.4	Calcination	24
3.3	Caractérisation des catalyseurs	25
3.3.1	Distribution de tailles des particules	25
3.3.2	Aire de la surface spécifique	25
3.3.3	Composition des catalyseurs	25
3.3.4	Caractérisation des phases cristallines	26
3.3.5	Morphologie des catalyseurs et répartition des espèces chimiques . . .	26
3.3.6	Réductibilité des catalyseurs	26
3.3.7	Détermination de la vitesse minimale de fluidisation	26
3.4	Tests en réacteur à lit fluidisé	27
3.4.1	Montage expérimental	27
3.4.2	Conditions opératoires et déroulement des réactions	28
3.4.3	Détermination de la composition des produits de la réaction	29
3.4.4	Bilan de masse de la réaction	31
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		33
4.1	Catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire . .	33
4.2	Catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle pilote	37
4.2.1	Vitesse minimale de fluidisation	37
4.2.2	PSD	39
4.2.3	XRF	42
4.2.4	SEM-EDS	45
4.2.5	BET	50
4.2.6	XRD	52
4.2.7	TPR	53
4.2.8	Réactions en lit fluidisé	55
4.2.9	Analyse des produits liquides de la réaction	62

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ADDITIONNELS	64
5.1 Catalyseurs usés	64
5.2 Rendement du séchage par atomisation	67
CHAPITRE 6 CONCLUSION	69
6.1 Synthèse des travaux	69
6.2 Limitations de la solution proposée	70
6.3 Améliorations futures	71
RÉFÉRENCES	73
ANNEXES	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Plan d'expériences séchage par atomisation à l'échelle pilote.	24
Tableau 4.1	Composition massique des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire.	34
Tableau 4.2	Conversion en CO et sélectivités pour la synthèse de Fischer Tropsch en réacteur à lit fluidisé.	35
Tableau 4.3	Vitesses minimales de fluidisation des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.	39
Tableau 4.4	Paramètres de la distribution de tailles de particules des catalyseurs collectés au bas de la chambre de séchage.	40
Tableau 4.5	Aire de surface spécifique (S_{area}), diamètre moyen des pores (d_{pore}) et volume poreux (V_{pore}) des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation.	50
Tableau 4.6	Masses des produits liquides ($m_{liquide}$) et organiques ($m_{organique}$) synthétisés par la réaction de Fischer Tropsch.	62
Tableau 5.1	Paramètres de la distribution de tailles de particules du catalyseur préparé à partir de la poudre du cyclone.	68
Tableau 5.2	Composition massique du catalyseur préparé à partir de la poudre du cyclone.	68

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Mécanisme carbure pour la synthèse de Fischer Tropsch	8
Figure 2.2	Classification de Geldart	10
Figure 2.3	Mécanisme de formation des carbures de fer lors de la phase d'activation du catalyseur ferrique	12
Figure 2.4	Carte des régimes d'atomisation secondaire	17
Figure 2.5	Déposition phase active catalytique par séchage par atomisation . . .	19
Figure 3.1	Schéma de procédé du séchoir par atomisation TP-S15	22
Figure 3.2	Schéma de procédé du séchoir par atomisation GEA Niro Mobile Minor	23
Figure 3.3	Description montage expérimental.	27
Figure 4.1	Distribution de tailles de particules des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire.	33
Figure 4.2	Spectre XRD du catalyseur préparé par séchage par atomisation avec une concentration massique de 40% de solide dans la suspension. . . .	35
Figure 4.3	Conversion en CO en fonction du temps de réaction pour les trois températures de réaction testées pour le catalyseur synthétisé par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire.	36
Figure 4.4	Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD-base.	38
Figure 4.5	Photographies catalyseurs SD-double (à gauche), SD-base (centre) et poudre du cyclone (à droite).	40
Figure 4.6	Distribution de tailles de particules du catalyseur SD-base.	41
Figure 4.7	Diamètres moyens des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.	42
Figure 4.8	Composition massique du catalyseur SD-base.	43
Figure 4.9	Composition massique des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.	45
Figure 4.10	Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-double.	46
Figure 4.11	Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-base.	47
Figure 4.12	Images SEM du catalyseur SD-double, magnification de 150 (à gauche) et 500 (à droite).	48
Figure 4.13	Images SEM du catalyseur SD-base, magnification de 150 (à gauche) et 1000 (à droite).	48
Figure 4.14	Images SEM du catalyseur SD-P123, magnification de 150 (à gauche) et 1500 (à droite).	49

Figure 4.15	Images SEM du catalyseur SD-sequentiel, magnification de 200 (à gauche) et 500 (à droite).	49
Figure 4.16	Isothermes d'adsorption des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.	51
Figure 4.17	Distribution de tailles de pores des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation.	52
Figure 4.18	Spectre XRD des catalyseurs SD-base et SD-double	53
Figure 4.19	Spectres TPR, SD-base (rouge), SD-double (bleu), SD-sequentiel (vert).	54
Figure 4.20	Conversion moyenne en CO sur 24 h en fonction de la température de réaction.	56
Figure 4.21	Conversion en CO en fonction du temps de réaction.	58
Figure 4.22	Sélectivités moyennes en CH ₄ , CO ₂ , C ₂ -C ₅ et C ₅₊ sur 24 h en fonction de la température de réaction.	59
Figure 4.23	Conversion moyenne en H ₂ sur 24 h en fonction de la température de réaction.	61
Figure 4.24	Composition de la phase organique synthétisée lors de la réaction de Fischer Tropsch.	63
Figure 5.1	Photographie catalyseurs SD-base usé (à gauche) et frais (à droite).	64
Figure 5.2	Comparaison distribution de tailles de particules des catalyseurs frais (rouge) et usés (noir).	65
Figure 5.3	Composition massique des catalyseurs frais (rouge) et usés (noir).	66
Figure 5.4	Plan d'expériences et résultats synthèse des catalyseurs par séchage par atomisation à l'échelle pilote.	68
Figure C.1	Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD double.	82
Figure C.2	Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD-sequentiel.	83
Figure D.1	Distribution tailles de particules du catalyseur SD-2 bar.	84
Figure D.2	Distribution tailles de particules du catalyseur SD-sequentiel.	85
Figure D.3	Distribution tailles de particules du catalyseur SD-double.	85
Figure E.1	Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-P123.	86
Figure E.2	Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-sequentiel.	87

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Théorie de Brunauer-Emmett-Teller
C ₅₊	Hydrocarbures à plus de cinq atomes de carbones
CPOX	Oxydation Catalytique Partielle (Catalytic Partial Oxydation)
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme (Flamme Ionisation Detector)
FT	Fischer-Tropsch
GTL	Gas à Liquide (Gas to Liquid)
PSD	Distribution de tailles de particules (Size Distribution Particles)
SEM	Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscope)
TCD	Détecteur à conductivité Thermique (Thermal Conductivity Detector)
TPR	Réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction)
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation
UMR	Unité de Micro Raffinage
XRD	Diffraction des rayons X (X-Ray Diffraction)
XRF	Spectrométrie par fluorescence de rayons X (X-Ray Fluorescence)

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Calcul des quantités de réactif	80
Annexe B	Calcul de la taille des gouttes lors du séchage par atomisation à l'échelle pilote	81
Annexe C	Vitesse minimale de fluidisation	82
Annexe D	Distribution de tailles de particules	84
Annexe E	SEM-EDS catalyseurs	86
Annexe F	Calcul intervalles de confiance	88

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Le torchage du gaz naturel par les industries pétrolières et gazières est une source importante d'émission de CO₂ avec 357 millions de tonnes de CO₂ équivalent émises en 2022 [1]. Le gaz torché au niveau des sites d'extraction pétrolière est initialement dissous dans le pétrole à haute pression. Lorsque ce dernier est pompé en surface, le gaz, aussi appelé gaz associé, est séparé de la fraction liquide du fait de la chute de pression puis brûlé sans aucune récupération d'énergie de la réaction de combustion. Le gaz naturel torché est principalement constitué de méthane qui possède un pouvoir de réchauffement global 28 fois supérieur à celui du CO₂ [2]. D'un point de vue environnemental le torchage est donc préférable à la libération du gaz naturel sans combustion. Le torchage du gaz naturel représente également un gaspillage important d'une source non renouvelable d'énergie. D'après la Banque Mondiale, en 2021 le volume de gaz naturel torché aurait pu générer 1800 TWh soit pratiquement $\frac{2}{3}$ de la consommation électrique annuelle de l'Union Européenne [3].

Plusieurs raisons expliquent que ce gaz naturel ne soit pas récupéré puis utilisé. Tout d'abord le transport du gaz naturel n'est pas viable économiquement car nombreux puits de pétrole sont situés dans des zones isolées géographiquement. La faible valeur monétaire du gaz associé couplé à une production peu élevée au niveau des puits de pétrole ne permet pas de justifier l'implémentation d'un gazoduc présentant un coût économique élevé. Le gaz naturel torché est également composé de nombreuses impuretés et notamment des composés sulfurés tel que le sulfure d'hydrogène H₂S . Pour pouvoir récupérer ce gaz, une étape de nettoyage (désulfuration) est nécessaire, ce qui augmente considérablement le coût économique de l'opération. Pour diminuer leur empreinte carbone et face à des restrictions plus strictes concernant le torchage et les émissions fugaces de gaz, les entreprises gazières et pétrolières s'intéressent à la valorisation du gaz associé par les technologies Gaz à Liquide (En anglais Gas-to-Liquid, GTL). Les procédés GTL correspondent à l'ensemble des opérations unitaires permettant la conversion du gaz naturel en une coupe pétrolière de type naphta ou diesel [4]. Pour la problématique du torchage, le procédé GTL présente l'avantage de pouvoir convertir le gaz associé en hydrocarbures liquides, méthanol, diméthyl éther qui peuvent être stockés et distribués par des technologies de transport conventionnelles telles que les oléoducs, contrairement au gaz naturel liquéfié nécessitant un système de distribution spécifique.

Les technologies GTL pour la production d'hydrocarbures liquides se composent de trois étapes principales : la génération du gaz de synthèse, la conversion en hydrocarbures liquides

par la synthèse de Fischer Tropsch et leur post-traitement en produits finis. La première étape de la technologie GTL convertit le gaz naturel en un mélange de H_2 et CO appelé gaz de synthèse. Différentes réactions peuvent être envisagées telles que le vaporeformage ou le reformage à sec, l'oxydation partielle catalytique et le reformage autothermique [5]. Le type de réaction utilisé impacte le ratio $\frac{H_2}{CO}$ du gaz de synthèse sortant. La synthèse de FT est optimale pour un ratio $\frac{H_2}{CO}$ égal à 2 et donc selon la réaction utilisée, une opération supplémentaire pour retirer ou enrichir le gaz de synthèse en H_2 peut être nécessaire. Le gaz de synthèse produit par l'étape de reformage est ensuite converti en un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, oléfiniques et de composés oxygénés par la synthèse de Fischer-Tropsch. La dernière étape du procédé GTL correspond et au post-traitement du mélange d'hydrocarbures obtenus par la synthèse de Fischer-Tropsch, et séparé de la fraction aqueuse, par des réactions de craquage, d'hydrogénation ou d'isomérisation. Le but est d'obtenir un produit exempt d'oxygène et composé d'hydrocarbures ayant des longueurs de chaînes uniformes et caractéristiques des coupes pétrolières telles que naphta, diesel et jet fuel. Les carburants produits sont de très bonnes qualités avec l'absence de composés sulfurés et aromatiques et une structure essentiellement paraffinique des chaînes carbonées.

A grande échelle les usines GTL Pearl (Shell) et Oryx (Sasol and Qatar Petroleum) produisent respectivement $22\,000\text{ m}^3\text{ d}^{-1}$ et $5100\text{ m}^3\text{ d}^{-1}$ d'hydrocarbures liquides [6, 7]. La rentabilité de ces usines dépend notamment d'un prix du pétrole élevé sur le marché couplé à l'accès à une source de gaz naturel à bas prix. L'implémentation d'unités de même taille pour exploiter le gaz naturel torché n'est pas rentable économiquement du fait de débits volumiques à traiter beaucoup plus faibles et donc d'une production moins importante d'hydrocarbures par la synthèse de FT. Dans le cas de l'exploitation du gaz associé des gisements de pétrole, les technologies GTL de micro-raffinage sont adaptés aux productions à plus petite échelle et produisent ainsi moins de $16\text{ m}^3\text{ d}^{-1}$ de carburants synthétiques [8]. Cependant le faible volume de pétrole produit associé à des coûts d'investissements et opératoires élevés ont limité le développement de la technologie GTL à petite échelle. De plus le procédé GTL est plus économique avec la synthèse de FT dans le cas d'un gaz naturel fournit à plus de 8 \$/MMBtu, pour un prix inférieur à 3 \$/MMBtu, le diméthyl éther devient plus rentable à produire ce qui a limité l'utilisation de la synthèse de FT dans les micro unités GTL qui utilisent des sources de méthane considérées comme des déchets [9]. Le coût total du procédé diminue en construisant des unités compactes, mettant en place des systèmes de récupération d'énergie et en implémentant un système de contrôle permettant d'opérer l'unité à distance. Pour les micro unités GTL, la perte des économies d'échelles peut être compensée par la production d'un grand nombre d'unités. Les coûts d'investissement de chacune des unités diminuent du fait de l'expérience et de l'apprentissage acquis à la suite de chaque conception [10]. Les entreprises

INFRA et Greyrock ont construit des unités GTL capables de produire respectivement 100 bbl/d et entre 50 bbl/d et 65 bbl/d de carburant synthétique [11]. Gregory Patience et al. [12,13] ont breveté une technologie de micro-raffinerie mobile capable de produire 10 bbl/d de pétrole brut. L'unité étant mobile, elle permet notamment d'exploiter le gaz associé issu de puits de pétrole à courte durée de vie. Les unités GTL de micro-raffinage sont modulables et mobiles et présentent donc une grande versatilité concernant l'utilisation des sources de méthane, elles peuvent notamment convertir le gaz de schiste, le biogaz et le gaz produit au niveau de décharges municipales.

1.2 Éléments de la problématique

Ce projet de maîtrise porte sur l'élaboration d'un catalyseur de fer pour la synthèse de Fischer Tropsch se déroulant au sein de l'unité de micro raffinerie (UMR) développée par Gregory Patience et son groupe de recherche.

L'UMR convertit tout d'abord le méthane issu du gaz associé des gisements de pétrole en gaz de synthèse par la réaction d'oxydation partielle catalytique (En anglais : catalytic partial oxidation, CPOX). Les hydrocarbures sont ensuite produits par la synthèse FT à partir du gaz de synthèse de la réaction CPOX. La réaction CPOX contrairement au reformage à sec ou à la vapeur d'eau, est une réaction exothermique ce qui permet de réaliser des économies par intégration énergétique de la chaleur produite par la réaction. De plus CPOX produit un gaz de synthèse avec un ratio $\frac{H_2}{CO}$ de 2 optimal pour la synthèse de FT. L'UMR utilise de l'air comme source d'oxygène pour oxyder le méthane ce qui permet de diminuer les coûts d'investissement associé aux technologies de séparation de l'oxygène et de l'azote dans l'air. Dans l'UMR les réactions CPOX et FT opèrent à une même pression de 20 bar ce qui permet de diminuer les coûts opératoires associés à la compression du gaz de synthèse entre les deux réacteurs [12, 13]. La réaction CPOX opère à 900 °C tandis que celle de FT opère à 300 °C .

Au sein de l'UMR, la synthèse de FT opère dans un réacteur à lit fluidisé gaz-solide. Il s'agit d'une réaction très exothermique avec une enthalpie standard de réaction égale à -170 kJ mol^{-1} [14], il est donc particulièrement intéressant de la conduire dans un réacteur à lit fluidisé car les taux de transferts de chaleur entre les particules et les échangeurs de chaleur sont significativement plus élevés qu'en lit fixe, ce qui permet une meilleure distribution de la chaleur produite. Le comportement fluide des particules ainsi que leur mélange constant dans le réacteur permet d'approcher un profil isotherme et empêche l'apparition de points chauds désactivant les catalyseurs. Le principal inconvénient des réacteurs à lit fluidisé est la désactivation rapide des catalyseurs par attrition du fait des fortes contraintes mécaniques de la fluidisation des particules. Dans les réacteurs à lit fluidisé triphasique notamment, le

taux d'attrition élevé des catalyseurs de fer et la production de particules fines posent des problèmes quant à la séparation avec la phase liquide du réacteur [15]. La commercialisation de l'UMR nécessite donc l'utilisation d'un catalyseur résistant à l'attrition pour la synthèse de FT pour maintenir une activité élevée au cours de la période de fonctionnement et diminuer les coûts opératoires associés au renouvellement du catalyseur [16]. La synthèse opérant à 300 °C au sein de l'UMR, un catalyseur à base de fer est utilisé plutôt que le cobalt, ce dernier présentant une sélectivité pour le méthane trop élevée pour des températures supérieures à 250 °C pour une synthèse économiquement rentable [17]. Le catalyseur de fer est supporté sur de l'alumine afin d'améliorer sa résistance mécanique et thermique dans le réacteur à lit fluidisé. Il s'agit donc de sélectionner la formulation et de développer la méthode de préparation permettant la synthèse d'un catalyseur optimisant son activité, sa sélectivité pour les hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbones (C_{5+}) (domaine diesel et jet fuel) et sa résistance à l'attrition pour les conditions opératoires de la réaction de FT au sein de l'UMR.

Le réacteur de FT au sein de l'UMR fonctionnant avec 40 kg de catalyseur, la méthode de synthèse doit être applicable à échelle industrielle. Le choix s'est porté sur le séchage par atomisation. En effet, le procédé permet la production continue de plusieurs dizaines de kilogrammes de catalyseurs tout en réduisant le nombre d'étapes de la synthèse comparativement aux méthodes classiques d'imprégnation et de coprécipitation.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif de ce projet de recherche est de synthétiser par séchage par atomisation un catalyseur de fer actif et résistant à l'attrition dans les conditions d'une UMR (300 °C , 300 psi et ratio molaire $\frac{H_2}{CO}$ du gaz de synthèse égal à 2). Le catalyseur doit également maximiser la conversion du CO du gaz de synthèse ainsi que la sélectivité pour les hydrocarbures C_{5+} . Cet objectif principal peut être divisé en quatre sous-objectifs :

- corrélérer l'impact des conditions opératoires du séchage par atomisation avec les propriétés structurales (diamètres et morphologie des particules) du catalyseur à l'échelle laboratoire.
- synthétiser les catalyseurs avec le séchoir par atomisation à l'échelle pilote.
- caractériser les catalyseurs
- tester les catalyseurs synthétisés dans un réacteur à lit fluidisé gaz-solide.

Parmi les paramètres opératoires du séchage par atomisation, on étudiera notamment l'influence de la concentration en solide, en surfactant (Pluronic P123) et en précurseurs dans la suspension atomisée, ainsi que la pression de l'air d'atomisation. Les propriétés structu-

rales d'intérêt pour le catalyseur sont l'aire de la surface spécifique et le diamètre des pores, mesurés par un instrument BET, la taille des particules, mesurée par PSD, la répartition du fer en surface du support, déterminée par SEM-EDS, et les phases cristallines présentes, déterminées par XRD. Dans l'optique d'une application en lit fluidisé on cherche plus particulièrement à synthétiser un catalyseur appartenant au groupe A de la classification de Geldart permettant d'atteindre un régime de fluidisation homogène dans le réacteur.

1.4 Plan du mémoire

Le mémoire se structure en six chapitres. Le deuxième chapitre se consacre à la revue de littérature portant sur la synthèse de Fischer Tropsch et sur le séchage par atomisation pour l'élaboration de catalyseurs. Le troisième chapitre présente le protocole de synthèse des catalyseurs ainsi que les méthodes de caractérisation. Le montage expérimental du réacteur de Fischer Tropsch est également décrit dans ce chapitre. Le quatrième chapitre détaille l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Le cinquième chapitre présente les résultats supplémentaires obtenus lors du projet avec notamment la caractérisation des catalyseurs usés suite aux réactions. Le sixième chapitre correspond à la conclusion du mémoire et récapitule les principaux résultats du projet et précise leurs limitations.

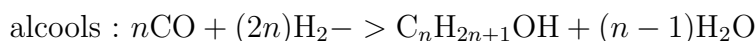
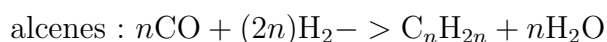
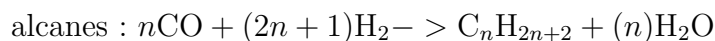
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 La synthèse de Fischer Tropsch

La synthèse de Fischer Tropsch est une réaction de catalyse hétérogène permettant la production d'hydrocarbures paraffiniques, oléfiniques et des composés oxygénés à partir d'un gaz de synthèse. Le procédé a été inventé en 1923 par deux chimistes allemands Franz Fischer et Hans Tropsch. Le regain d'intérêt pour la synthèse de Fischer Tropsch porte notamment sur la volonté de nombreux pays de réduire la part du pétrole dans leur mix énergétique en le substituant par un carburant synthétique propre. La diversité des matières premières pour produire le gaz de synthèse (charbon, biomasse, gaz naturel) offre une grande versatilité au procédé de Fischer Tropsch qui peut être utilisé pour l'exploitation de ressources jusque là gaspillées tel que le gaz associé des sites d'extraction pétrolières.

2.1.1 Thermodynamique de la synthèse de Fischer-Tropsch

Les principales réactions de la synthèse FT concernent la formation des alcanes, alcènes et alcools :

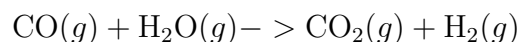


Les réactions se traduisent par une diminution du nombre de moles gazeuses et la synthèse de FT est donc thermodynamiquement favorisée à haute pression, les réacteurs industriels opèrent typiquement à des pressions atteignant 20 bar. La synthèse de FT est un procédé très exothermique avec une enthalpie standard de réaction moyenne égale à -170 kJ mol^{-1} [14]. En plus de la formation des alcanes et alcènes, d'autres réactions peuvent se dérouler lors de la synthèse de FT pour les mêmes conditions réactionnelles. On distingue notamment la réaction de Boudouard consommant une partie du monoxyde de carbone du gaz de synthèse :



Il s'agit d'une réaction très exothermique avec avec une enthalpie standard de réaction moyenne égale à $-172.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. L'équilibre est déplacé vers la formation de CO pour des

températures supérieures à 700 °C [18], dans le cadre de la synthèse de FT on a donc la formation de CO₂ et C qui est thermodynamiquement favorisée. La réaction de Boudouard entraîne le dépôt de carbones sur les sites actifs des catalyseurs ce qui diminue leur activité au cours de la réaction. Lorsque la synthèse de FT est menée avec un catalyseur à base de fer, la réaction de conversion du gaz à l'eau (Water Gas Shift Reaction en anglais) (WGSR) entraîne également une consommation du monoxyde de carbone selon la réaction suivante :



La WGSR peut notamment être utilisée avantageusement avec un catalyseur de fer pour augmenter le ratio $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ et donc réaliser la synthèse de FT avec des gaz de synthèse présentant un déficit d'hydrogène [19]. La réaction est légèrement exothermique avec une enthalpie de réaction standard de -40 kJ mol^{-1} [20]. Elle est thermodynamiquement favorisée à de basses températures (inférieures à 200 °C), néanmoins d'un point de vue cinétique des températures supérieures à 325 °C augmentent le taux de réaction.

2.1.2 Mécanisme réactionnel

La synthèse de FT génère un très grand nombre de produits différents et il est donc particulièrement compliqué de proposer un mécanisme universel rendant compte de la formation de toutes les espèces. La synthèse de FT est une réaction de polymérisation s'effectuant en surface d'un catalyseur métallique. Plusieurs mécanismes ont été proposés et diffèrent au niveau de l'étape d'initiation de la polymérisation et la nature du monomère de base s'insérant dans la chaîne carbonée en croissance. Ce monomère peut être un intermédiaire CH_x (avec x variant de 1 à 3), CO ou bien -CHOH-. Les deux mécanismes principaux proposés sont le mécanisme carbure et le mécanisme d'insertion du monoxyde de carbone [21].

Dans le mécanisme carbure, la chaîne carbonée croît par ajout successifs de monomère CH_x (x variant de 1 à 3). Lors de l'étape d'initiation, le CO est adsorbé en surface du catalyseur, la liaison CO est ensuite rompue pour donner des atomes de carbone et d'oxygène adsorbés en surface du catalyseur. Le carbone est hydrogéné par un atome d'hydrogène issue de l'adsorption dissociative de H₂ pour donner le monomère CH_x [22]. L'oxygène adsorbé est retiré de la surface du catalyseur en réagissant avec l'atome d'hydrogène adsorbé. Lors de l'étape de terminaison, la chaîne carbonée insaturée peut soit subir une réaction de bêta élimination et être désorbée pour donner une oléfine, soit hydrogénée puis désorbée en paraffine.

Dans le mécanisme d'insertion du CO, la chaîne croît par ajout successif de CO, adsorbé non dissociativement, au sein de la liaison métal-carbone de l'intermédiaire [22,23]. Il en résulte un composé acyle qui est ensuite hydrogéné en alcool qui par déshydratation permet la formation

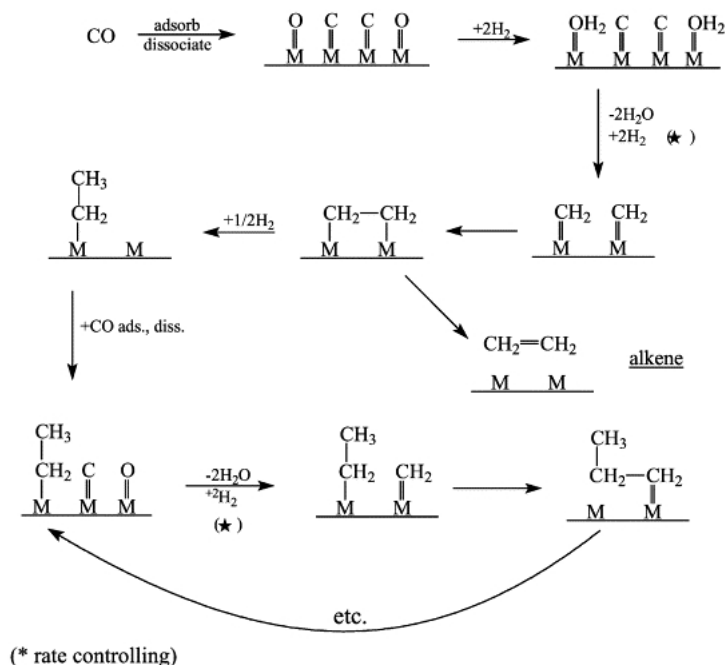


FIGURE 2.1 Mécanisme carbure pour la synthèse de Fischer Tropsch. Reprinted from Davis, B. H. (2001). Fischer-Tropsch synthesis : current mechanism and futuristic needs. Fuel processing technology, 71(1-3), 157-166., Copyright (2001), with permission from Elsevier.

d'un alkyle. Dans ce mécanisme les réactions d'hydrogénation de l'acyle et d'élimination de l'eau sont considérées comme les étapes cinétiquement limitantes [24]. Lors de la phase de terminaison des oléfines et des aldéhydes sont produits et peuvent donner des paraffines et des alcools par hydrogénation.

Dans la réalité, chacun des mécanismes est insuffisant pour décrire la totalité des espèces formées et plusieurs mécanismes réactionnels se dérouleraient simultanément durant la synthèse de Fischer-Tropsch.

2.1.3 Distribution des produits de la réaction

Le modèle Anderson, Schultz et Flurry (ASF) permet de décrire la distribution des hydrocarbures produits lors la synthèse de FT. Elle est représentée par l'équation suivante :

$$\log \frac{w_i}{i} = i \cdot \log \alpha + \log \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \quad (2.1)$$

Avec :

- i la longueur de la chaîne carbonée
- w_i la fraction massique de l'hydrocarbure i

— α la probabilité de croissance de la chaîne carbonée

Selon le modèle ASF la distribution des produits de la synthèse de FT est donc fonction du paramètre α . Il est défini comme le rapport entre la vitesse de propagation de la chaîne et la somme des vitesses de propagation et de terminaison de chaîne [25] :

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.2)$$

La probabilité de croissance de la chaîne carbonée dépend notamment des conditions opératoires du réacteur de FT (températures, pressions), du type et de la composition du catalyseur utilisé, du ratio $\frac{H_2}{CO}$ du gaz de synthèse [26]. La synthèse de Fischer Tropsch présentera une plus grande sélectivité pour les hydrocarbures à longue chaîne carbonée lorsque α tendra vers 1. A l'inverse, une sélectivité plus importante pour le méthane est observée pour α tendant vers 0.

Le modèle ASF décrit une distribution idéale des produits de la synthèse de FT avec l'hypothèse d'une probabilité de croissance de chaîne constante et indépendante de la longueur de la chaîne carbonée lors des mécanismes de polymérisation. Dans la pratique, on observe de nombreuses déviations au modèle ASF. La sélectivité pour le méthane est généralement plus élevée que la valeur prédite par le modèle. Pour les réacteurs à lits fixes, ce type de déviation peut s'expliquer par la formation de points chauds locaux, due à la forte exothermicité de la synthèse de FT, entraînant une diminution du paramètre α . La sélectivité pour les composés C_2 est généralement plus faible, ce s'explique par les réactions de réinsertion de l'éthène dans des chaînes en croissance du fait de sa grande réactivité [26]. Pour finir la sélectivité des hydrocarbures à longues chaînes carbonées (C_{10+}) est plus élevée que celle du modèle ASF du fait des réactions de réadsorption des oléfines. Des modèles utilisant deux paramètres α constant, l'un pour les chaînes courtes et l'autre pour les chaînes longues, ont été développées afin de tenir compte de la déviation observée pour les hydrocarbures à longues chaînes carbonées [27].

2.1.4 Réacteurs pour la synthèse de Fischer Tropsch

Le choix de la technologie de réacteurs pour la synthèse de Fischer Tropsch dépend du type de produits visés. On distingue quatre types de réacteurs industriellement : les réacteurs à lits fixes multitubulaires, les réacteurs de type slurry, les réacteurs à lits fluidisés et à lits fluidisés circulants [28]. A basse température (200 °C - 250 °C), les réacteurs à lit fixes multitubulaires et à lit fluidisé triphasique de type slurry sont utilisés et sont adaptés à la production d'hydrocarbures à longues chaînes carbonées. A haute température (300 °C -

350 °C) les réacteurs à lit fluidisé de type gaz-solide sont utilisés et permettent d'obtenir une meilleure sélectivité pour les oléfines à plus faibles poids moléculaires (C_3 à C_4) et également les produits oxygénés [29].

Le réacteur à lit fluidisé gaz-solide est intéressant pour la synthèse de FT du fait de la forte exothermicité de la réaction. Le coefficient de transfert de chaleur entre le lit de particules et les échangeurs de chaleur est plus élevé comparativement au lit fixe multitubulaire ($700 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ contre $100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) [30]. Les réacteurs à lit fluidisé opèrent pratiquement de manière isothermique et n'entraînent pas de formation de points chauds au cours de la réaction. Des systèmes de transport du catalyseur peuvent être mis en place pour remplacer le catalyseur usé sans interrompre la réaction. Leur principal problème correspond à la désactivation rapide du catalyseur par attrition en raison des contraintes mécaniques à l'intérieur du réacteur. L'attrition des catalyseurs est due aux collisions interparticulaires et entre les particules et les murs du réacteur. Les collisions interparticulaires augmentent la proportion de particules fines tandis que celles avec les murs du réacteur entraînent une perte de surface d'échange par abrasion [15].

Les différents comportements des poudres de catalyseur en lit fluidisé gaz-solide sont catégorisés en quatre groupes par la classification de Geldart selon le diamètre moyen des particules et leur masse volumique apparente. Pour les réacteurs à lit fluidisé gaz-solide, les poudres appartenant au Groupe A sont recherchées. Elles se caractérisent par un diamètre moyen compris entre $30 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$ et une densité inférieure à 1500 kg m^{-3} . La vitesse minimale de bullage est toujours supérieure à celle de fluidisation ce qui permet d'opérer dans un régime de fluidisation particulière assurant une distribution idéale du catalyseur dans le réacteur.

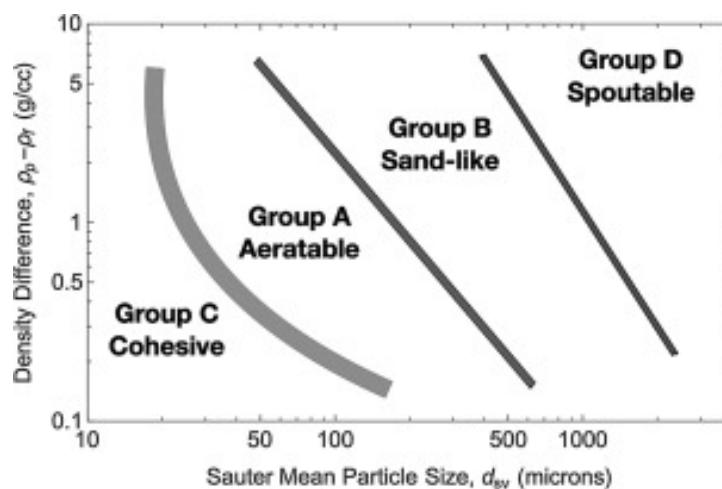


FIGURE 2.2 Classification de Geldart. Reprinted from Cocco, R., & Chew, J. W. (2023). 50 years of Geldart classification. *Powder Technology*, 428, 118861. (Article in open access)

2.2 Les catalyseurs à base de fer pour la synthèse de Fischer Tropsch

2.2.1 Les catalyseurs pour la synthèse de Fischer Tropsch

Les molécules du groupe VIII des métaux de transition catalysent la synthèse de FT. Parmi ces métaux seuls le fer, le cobalt, le nickel et le ruthénium ont une activité suffisante pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone [31]. Les catalyseurs à base de Ruthénium ont une activité plus importante et ceux pour des températures de réaction plus basses (150 °C) mais leur coût est prohibitif pour une application à l'échelle industrielle. Les catalyseurs à base de Nickel ont une sélectivité pour le méthane trop élevée et pour les conditions opératoires industrielles, ils forment des carbonyles de Nickel volatiles entraînant une perte de catalyseur et une diminution du taux de la réaction [32]. De ce fait, seul le fer et le cobalt sont utilisés à l'échelle industrielle. Les catalyseurs de fer sont particulièrement attractifs car ils présentent un prix 1000 fois inférieur à ceux à base de cobalt et peuvent opérer aux deux régimes de températures de la réaction [31]. De plus, contrairement au cobalt, les catalyseurs de fer sont actifs pour la WGSR [33] ce qui permet de travailler avec des gaz de synthèse présentant un déficit d'hydrogène pour la synthèse de FT sans l'implémentation d'une étape subséquente pour obtenir un ratio $\frac{H_2}{CO}$ optimal égal à 2. Comparativement aux catalyseurs de cobalt et de ruthénium, l'intensité des réactions secondaires de la synthèse FT est plus faible pour les catalyseurs de fer ce qui permet d'atteindre des rendements en oléfines plus importants [34].

2.2.2 Les phases cristallines du fer pour la synthèse de Fischer Tropsch

A l'état calciné, le catalyseur de fer est composé essentiellement d'oxydes ferriques, l'hématite (Fe_2O_3) étant l'espèce majoritaire. La réduction du catalyseur de fer s'effectue en deux étapes. L'hématite est réduite successivement en magnétite (Fe_3O_4) et en fer métallique. En présence d'un support la phase métastable wustite (FeO) est stabilisée et la magnétite est d'abord réduite en wustite puis en fer métallique [35]. Préalablement à la réaction, le catalyseur de fer est réduit et carburé par un gaz de synthèse à haute température (350 °C) afin de convertir les oxydes ferriques en espèces actives que sont les carbures de fer. Cependant, après l'étape d'activation, tous les oxydes ferriques n'ont pas été convertis en carbures de fer. Ainsi avec les phénomènes d'interconversions de phases durant la synthèse, les catalyseurs à base de fer se caractérisent par un mélange d'oxydes et carbures de fer et de fer métallique catalysant différentes réactions de la synthèse de FT. Si les carbures de fer catalysent les réactions de formation des hydrocarbures, les oxydes ferriques et notamment la magnétite sont actifs pour la WGSR [36].

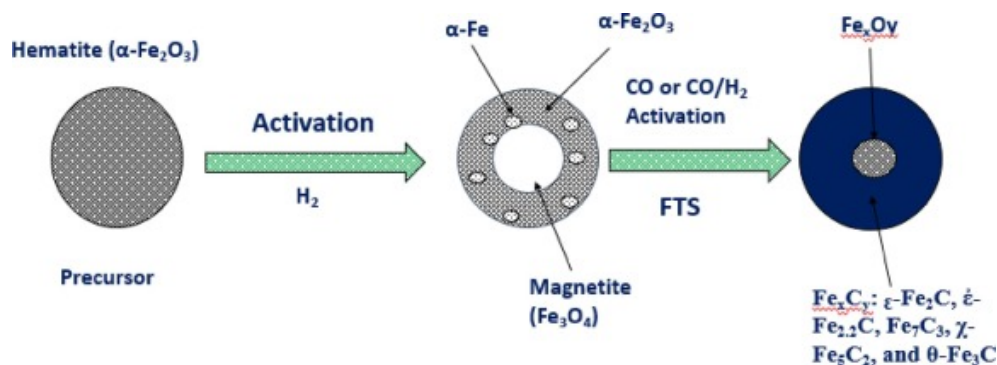


FIGURE 2.3 Mécanisme de formation des carbures de fer lors de la phase d'activation du catalyseur ferrique. Reprinted from Otun, K. O., Yao, Y., Liu, X., & Hildebrandt, D. (2021). Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis : A critical review. Fuel, 296, 120689., Copyright (2021) with permission from Elsevier.

2.2.3 Promoteurs

Le potassium et le cuivre sont utilisés en tant que promoteurs avec les catalyseurs à base de fer afin d'augmenter leur activité et leur stabilité. Le cuivre permet de diminuer la température de réduction des oxydes de fer et facilite donc la réduction de l'hématite en magnétite [37]. Le mécanisme de promotion du cuivre impliquerait la dissociation et migration d'un atome d'hydrogène provenant des sites de cuivre réduit vers les oxydes ferriques [38]. L'addition de cuivre aux catalyseurs de fer réduit donc le temps d'activation. La présence de cuivre dans les catalyseurs de fer augmente leur sélectivité pour les hydrocarbures à haut poids moléculaires. Zhang et al. [39] ont ainsi montré que la sélectivité pour les composés C_{10+} était deux fois supérieure pour le catalyseur $\text{FeMnKCu}/\text{SiO}_2$ comparé à celui sans ajout de cuivre. Ils ont expliqué ces résultats par l'augmentation de la basicité de la surface du catalyseur grâce à l'ajout de cuivre. En effet l'augmentation du nombre de sites basiques en surface du catalyseur améliore la dissociation du monoxyde de carbone et inhibe l'adsorption de l'hydrogène ce qui diminue le taux de réaction de terminaison de chaînes et augmente la sélectivité pour les hydrocarbures à haut poids moléculaire. Le potassium agit comme un donneur d'électrons vis-à-vis des atomes de fer et favorise donc la chimisorption dissociative du monoxyde de carbone (qui accepte les électrons provenant du fer). L'hydrogène agit comme un donneur d'électrons pour les atomes de fer, l'addition de potassium au catalyseur de fer affaiblit la force de la liaison entre les atomes de fer et d'hydrogène et inhibe donc l'adsorption de l'hydrogène sur les sites actifs [40, 41]. L'activité du catalyseur et la sélectivité pour les hydrocarbures à longues chaînes sont donc plus élevées en présence de potassium.

2.2.4 Supports catalytiques

Les catalyseurs à base de fer peuvent être utilisés en vrac ou en présence d'un support. En vrac, ils souffrent d'un taux d'attrition élevé dans les réacteurs à lit fluidisé et peuvent devenir mécaniquement instable pour des températures de réaction supérieures à 300 °C. L'utilisation d'un matériau poreux comme support permet une meilleure dispersion de la phase active et augmente donc la surface d'échange du catalyseur. Le support stabilise également la phase active pour les conditions opératoires, améliore les propriétés mécaniques du catalyseur et diminue donc son taux d'attrition [42].

Néanmoins pour les formulations actuelles, les catalyseurs supportés présentent une activité et sélectivité pour les hydrocarbures à haut poids moléculaires plus faible pour la synthèse de FT ce qui rend plus difficile leur utilisation d'un point de vue économique sur des réacteurs industriels [43]. Ces faibles performances des catalyseurs supportés peuvent notamment s'expliquer par le fait que le support étant actif il promeut une interaction avec la phase active. L'interaction support-métal (ISM) définit les propriétés structurales et les performances (activité, sélectivité, stabilité) du catalyseur [44]. Dans le cas des catalyseurs de fer, une forte interaction entre le support et les oxydes de fer rendra plus difficile leur réduction et carburation en espèces actives. La présence du support entraîne la stabilisation de composés mixtes métal-support difficiles à réduire et qui ne participent pas à la réaction de FT. A l'inverse, une faible ISM ne permet pas une dispersion optimale de la phase active et le catalyseur exhibe également un taux de désactivation rapide par dégradation thermique et frittage.

Pour les catalyseurs de Fischer Tropsch, les supports les plus utilisés sont Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , zéolite. Al_2O_3 est particulièrement attractif du fait de son bas prix, une stabilité thermique élevée et la large gamme d'aire de surface et de diamètres de pores offert par ses différentes phases cristallines. Parmi les phases cristallines de l'alumine, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est la plus utilisée car elle possède une surface d'échange élevée (entre $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ alors que pour $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ elle est inférieure à $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et une excellente stabilité thermique (phase stable de l'alumine pour des températures jusqu'à 900 °C).

2.2.5 Mécanismes de désactivation

L'une des principales sources de désactivation des catalyseurs de fer est l'oxydation des carbures de fer par la vapeur d'eau produite lors de la réaction de FT [44]. Les carbures de fer sont réoxydés en magnétite qui est inactive pour la synthèse de Fischer-Tropsch. La pression partielle de la vapeur d'eau augmente avec la conversion en monoxyde de carbone et donc le taux de la WGSR augmente également. Cette pression partielle est maximale pour une

conversion en CO entre 50% et 60% [45], de ce fait les réacteurs industriels opèrent généralement à des taux de conversions plus faibles avec un système de recyclage des réactifs gazeux dans le but d'éviter une pression partielle en vapeur d'eau trop élevée dans le réacteur [44]. Pour les réacteurs opérant à hautes températures (300 °C- 350 °C), la réaction de Boudouard consomme une partie du monoxyde de carbone du gaz en alimentation et entraîne un dépôt de carbone sur les sites actifs du catalyseur de fer [46]. Les catalyseurs de fer peuvent également se désactiver par attrition. Pour finir, des composés soufrés peuvent être présents dans le gaz de synthèse et agissent comme des poisons catalytiques pour le fer en inhibant l'adsorption du monoxyde de carbone sur les sites actifs [46].

2.3 Synthèse de catalyseurs par séchage par atomisation

La méthode de synthèse définit les propriétés structurales du catalyseur. Elle promeut différentes interactions entre le support, la phase active et les promoteurs. L'objectif est de maximiser la dispersion de la phase active sur le support tout en la stabilisant pour les conditions réactionnelles. Parmi les méthodes généralement utilisées on distingue l'imprégnation, la précipitation ou coprécipitation, sol-gel et le séchage par atomisation.

2.3.1 Description du procédé de séchage par atomisation

Le séchage par atomisation permet l'obtention d'un produit solide sec à partir d'une suspension via l'évaporation du solvant par un courant d'air chaud. Dans la synthèse de catalyseurs, le séchage par atomisation est intéressant pour des applications en lit fluidisé du fait de sa capacité à produire des particules sphériques résistantes à l'attrition [47, 48].

Lors du séchage par atomisation une solution ou une suspension est pompée depuis un réservoir jusqu'à un dispositif d'atomisation où elle est pulvérisée en un brouillard de fines gouttelettes. Un gaz (l'air ou l'azote) porté à des températures entre 50 °C et 300 °C est introduit en même temps que les gouttelettes dans une enceinte de séchage. Les particules solides sont ensuite séparées du gaz de séchage par un système de cyclone. Le séchage par atomisation est ainsi constitué de trois grandes étapes :

- 1. Atomisation
- 2. Séchage
- 3. Séparation Gaz-solide

Atomisation par buse bifluide

L'étape d'atomisation détermine la taille et la morphologie des gouttelettes impactant directement le séchage et les propriétés du solide obtenu. Cette étape consiste à fragmenter un film liquide en un brouillard de fines gouttelettes dont la taille est comprise entre quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres. L'augmentation de la surface d'échange favorise les transferts de matière et de chaleur entre la goutte et le gaz de séchage et donc diminue le temps pour le solvant de s'évaporer. En effet considérant des gouttes sphériques la réduction de leur taille de 1 mm à 1 μm permet d'augmenter leur surface spécifique par 1000. La quantité d'énergie nécessaire pour atomiser le liquide en gouttelettes est donnée par la relation [49] :

$$E_a = a_g \cdot \sigma_L \quad (2.3)$$

Avec :

- a_g la surface spécifique des gouttelettes
- σ_L la tension de surface du solvant

Différents équipements d'atomisation peuvent être utilisés pour former le brouillard de gouttelettes et se distinguent par le type d'énergie apportée. Dans le cas de la buse bifluide, la suspension est atomisée par un gaz injecté sous pression. Les forces de cisaillement exercées par le gaz sur la surface du jet liquide assure la fragmentation en gouttelettes. On distingue principalement deux mécanismes de mise en contact du gaz et du liquide dans la buse. Dans le mélange interne l'air et le liquide sont mis en contact à l'intérieur de la tête de la buse tandis que pour le mélange externe la mise en contact s'effectue à l'extérieur de la tête de la buse.

Pour la buse bifluide, l'atomisation d'un jet liquide se décompose en deux étapes. Lors de l'atomisation primaire, l'interface liquide-gaz est déstabilisée par les forces de cisaillement du gaz conduisant à la fragmentation du jet en ligaments, nappes, paquets ou gouttes liquides de plusieurs centaines de micromètres [49]. Lors de l'atomisation secondaire les nappes de liquides formées lors de l'atomisation primaire sont fragmentées en un brouillard de gouttelettes micrométriques.

Les différents régimes d'atomisation primaires et secondaires sont généralement décrits par les nombres adimensionnels de Weber et Ohnesorge. Le nombre de Weber est défini comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces de tension superficielle s'exerçant à l'interface entre la goutte et le gaz :

$$We = \frac{\rho_G D (U_G - U_L)^2}{\sigma_L} \quad (2.4)$$

Avec :

- ρ_G la masse volumique du gaz pour les conditions d'atomisation
- D le diamètre de l'orifice de l'air dans la buse pour l'atomisation primaire, le diamètre de goutte pour l'atomisation secondaire
- U_G la vitesse de l'air d'atomisation
- U_L la vitesse la suspension atomisée
- σ_L la tension superficielle de la suspension

Le nombre d'Ohnesorge compare les effets visqueux et capillaires à l'interface goutte-gaz.

$$Oh = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L D \sigma_L}} \quad (2.5)$$

Avec :

- ρ_L la masse volumique de la suspension pour les conditions d'atomisation
- μ_L la viscosité de la suspension

On distingue différents régimes d'atomisation primaire selon la valeur du nombre de Weber [50]. Pour des vitesses relatives gaz-liquide faibles (1 m s^{-1}), correspondant à un nombre de Weber typiquement inférieur à 25, l'atomisation primaire suit le régime de Rayleigh. Le jet liquide se déforme en gouttelettes de diamètres uniformes et environ égales à deux fois le diamètre du jet liquide. Le régime d'atomisation se caractérise par un nombre de Weber élevé (supérieur à 150) et des vitesses relatives de l'ordre de 100 m s^{-1} . L'effet des forces d'inertie en surface de la goutte est prépondérant en comparaison à celui des forces visqueuses et de tension superficielles. Il y a désintégration spontanée du jet liquide avec arrachement de gouttelettes à la surface dont le diamètre est inférieur à celui du jet liquide.

Les gouttelettes liquides formées à la suite de l'atomisation primaire peuvent se fragmenter en gouttelettes de plus petites tailles sous l'effet des forces aérodynamiques exercées par le gaz d'atomisation sur la surface des gouttelettes, il s'agit de l'atomisation secondaire. Hsiang et Faeth [51] ont proposé une carte des régimes d'atomisation secondaire en fonction des valeurs du couple de nombres adimensionnels Weber et Ohnesorge.

On remarque que le type de régime dépend uniquement du nombre de Weber lorsque le nombre de Ohnesorge est inférieure à 1 (suspension faiblement visqueuse). Pour un nombre de Weber de l'ordre de l'unité les gouttelettes primaires restent sphériques et il n'y a pas d'atomisation secondaire. A partir d'une valeur critique du nombre de Weber, la goutte se déforme et se fragmente en gouttes secondaires. La corrélation de Pilch et Erdman [52] permet de déterminer la valeur du nombre de Weber critique :

$$We_C = 12(1 + 1,077Oh^{1,6}) \quad (2.6)$$

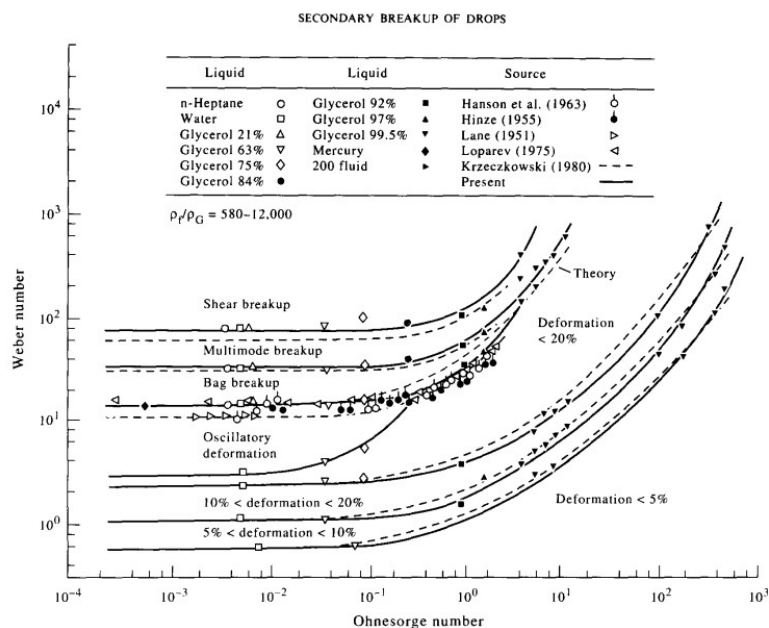


FIGURE 2.4 Carte des régimes d'atomisation secondaire. Reprinted from Hsiang, L. P., & Faeth, G. M. (1995). Drop deformation and breakup due to shock wave and steady disturbances. *International Journal of Multiphase Flow*, 21(4), 545-560., Copyright (1995) with permission from Elsevier.

Séchage des gouttelettes

Après la phase d'atomisation, les gouttelettes liquides sont séchées par entraînement par un gaz entre 100 °C et 300 °C circulant à co-courant ou contre-courant. Les transferts thermiques et massiques entre l'air de séchage et les gouttes sont effectués par convection. L'énergie thermique transférée par l'air de séchage est convertie en chaleur latente pour évaporer l'eau liquide de la gouttelette. Le séchage d'un solide peut être découpé en trois phases. La première phase correspond à une phase transitoire de mise en température du solide humide. La température de l'eau en surface augmente jusqu'à atteindre la température du bulbe humide. Lors de la deuxième phase, la température de l'eau liquide en surface des gouttelettes est constante et égale à celle du bulbe humide. Il s'établit un équilibre thermique avec l'eau gazeuse contenue dans l'air de séchage. La différence d'activité de l'eau dans les deux phases reste donc constante car les températures et les pressions partielles sont fixées par l'équilibre thermodynamique de l'eau, il en résulte donc une évaporation de l'eau à vitesse constante. Lorsque la migration de l'eau vers la surface de la gouttelette n'est plus suffisante pour la maintenir saturée en liquide, la vitesse de séchage diminue du fait des limitations au transfert de matière et la température du solide commence à augmenter.

Le séchage par atomisation est très rapide, de l'ordre de quelques secondes pour les dispo-

sitifs industriels et inférieur à la seconde pour les dispositifs laboratoires. Cela s'explique notamment par d'excellents transferts de matières et de chaleur du fait du ratio surface sur volume très élevé des gouttes, de la température élevée du gaz de séchage et des contraintes de turbulence à l'intérieur de l'enceinte de séchage.

2.3.2 Séchage par atomisation pour la synthèse de catalyseur supporté

Dans le cas de la synthèse de FT en lit fluidisé, le séchage par atomisation est principalement utilisé pour préparer des catalyseurs de fer non supportés de formes sphériques possédant une meilleure résistance à l'attrition. Les études se sont principalement intéressées à l'optimisation de la formulation de catalyseurs de fer avec des promoteurs structurels tel que SiO_2 et Al_2O_3 [53–56]. Dans ces articles, le procédé est utilisé pour sécher le solide humide obtenue à la suite de l'étape de coprécipitation et modeler la forme des particules catalytiques. A notre connaissance, on ne retrouve pas d'articles portant sur la synthèse en une étape par séchage par atomisation de catalyseurs de fer supporté pour la réaction de Fischer Tropsch.

Comparativement aux méthodes traditionnelles d'imprégnation et de coprécipitation, le séchage par atomisation permet de réduire le temps de synthèse du catalyseur supporté en combinant différentes étapes simultanément [57] :

- Dépôt de la phase active métallique et des promoteurs sur le support catalytique
- Séchage du catalyseur
- Granulation correspondant au procédé d'assemblage de particules de faibles tailles en particules de plus grosses tailles par agglomération

La suspension est atomisée en fines gouttelettes contenant des concentrations uniformes de support et de métal. La concentration du métal dans les gouttelettes augmentent au fur et à mesure de l'évaporation du solvant jusqu'à entrainer leur cristallisation sur le support catalytique. La formation de gouttelettes de taille et composition uniformes ainsi que leur séchage rapide du fait de leur ratio surface sur volume élevé permet d'obtenir des catalyseurs avec un haut degré d'homogénéité et une bonne dispersion de la phase active sur le support. Le séchage du catalyseur étant très rapide cela permet de limiter les phénomènes de redistribution des métaux à l'intérieur des pores observable pour la méthode d'imprégnation et un séchage lent. Santiago et al. [58] ont synthétisé un catalyseur de palladium supporté sur de la zéolite ferritite par séchage par atomisation en une étape. Le précurseur de palladium est dissout dans de l'eau distillée puis le support de zéolite est ensuite ajouté, la suspension est ensuite séchée par atomisation. La concentration de palladium dans les gouttelettes est uniforme et permet une meilleure dispersion de la phase active sur le support. Le séchage rapide des gouttelettes uniformise les temps de cristallisation du palladium sur le support.

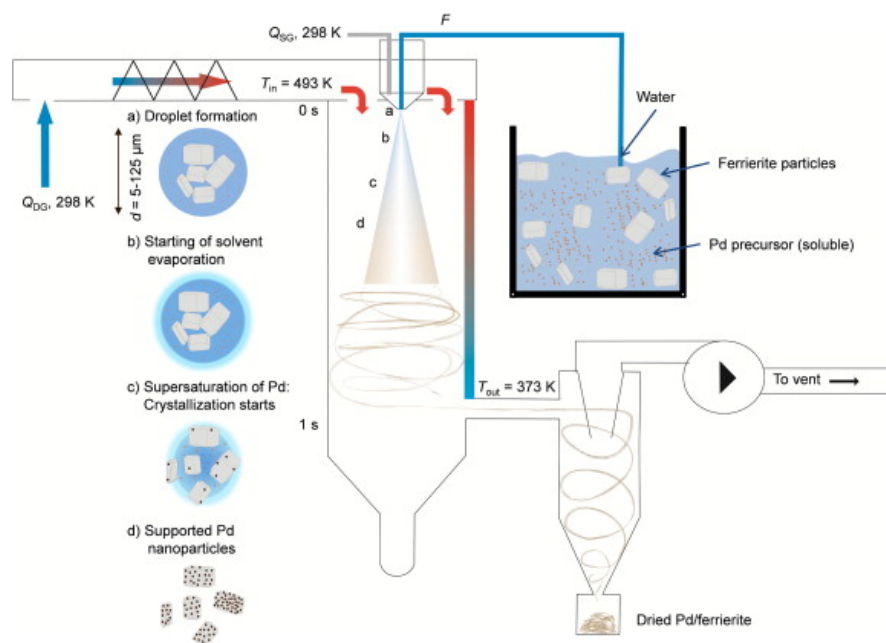


FIGURE 2.5 Déposition phase active catalytique par séchage par atomisation. Reprinted from Santiago, M., Restuccia, A., Gramm, F., & Pérez-Ramírez, J. (2011). Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion. *Microporous and mesoporous materials*, 146(1-3), 76-81., Copyright (2011) with permission from Elsevier.

2.3.3 Influence des conditions opératoires sur le séchage par atomisation d'une suspension

Dans le cas de la synthèse de catalyseurs supportés par séchage par atomisation, le support est présent sous forme de particules solides en suspension dans un solvant (généralement de l'eau). Contrairement à un liquide pur, l'énergie d'atomisation de la suspension nécessite de briser les forces capillaires entre les particules solides en plus des forces de tension superficielle. L'atomisation d'une suspension dépend des propriétés physico-chimiques tel que sa viscosité, sa densité et la taille des particules solides en suspension.

Plus précisément, la taille des particules solides influe sur la taille des gouttelettes produites par l'atomisation par une buse bifluide. Mulhem et al. [59] ont montré que dans le cas d'une suspension composée de particules avec un diamètre volumique moyen supérieur à $50\ \mu\text{m}$, l'atomisation par une buse bifluide produit une distribution de diamètre de gouttes bimodale. Le premier pic représente les gouttes de plus petites tailles et ne contenant que du liquide pur, tandis que le deuxième pic représente les gouttes contenant les particules solides, le diamètre moyen des gouttes est environ égal à celui des particules en suspension. Mulhem et al. [60] ont ensuite étudié l'influence des conditions d'atomisation tel que la vitesse du gaz d'atomisation

sur la distribution de taille des gouttes. Ils ont ainsi montré que la taille moyenne des gouttes de liquide pure (le premier pic de la distribution bimodale des gouttes issues de l'atomisation de la suspension) diminuait avec la vitesse d'atomisation du gaz tandis que pour les gouttes contenant les particules solides, leur diamètre restait inchangé avec la vitesse d'atomisation.

Le séchage par atomisation offre une grande versatilité sur le contrôle de la morphologie et la taille des particules de catalyseur obtenues. La morphologie des particules dépend des conditions de séchage, à savoir la température d'entrée du gaz de séchage, le temps de rétention des gouttelettes, la configuration du séchoir. Si des particules de forme sphériques sont généralement obtenues, en modifiant les taux de transfert de chaleur et de masse associés à l'évaporation du solvant, le séchage par atomisation permet également la production de particules de morphologie spécifiques [30, 61–64].

CHAPITRE 3 METHODOLOGIE

3.1 Réactifs et matériaux

Les produits utilisés pour préparer le catalyseur de fer sont du nitrate de fer nonahydraté (98%, bioreagent), nitrate de potassium (Reagent Plus $\geq 98\%$), acétate de cuivre monohydraté (ACS Reagent $\geq 98\%$), pluronic P123 (block polymer-poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol)). Les nitrates de fer sont utilisés pour la synthèse car ils présentent l'avantage d'avoir une toxicité plus faible comparé à d'autres pré-curseurs ferriques et également un prix relativement faible couplé à une solubilité élevée dans l'eau [65]. Ces produits ont été obtenus avec Sigma Aldrich et utilisés tel que reçu. De l'acétate de cuivre monohydraté (ACS Reagent $\geq 98\%$) fourni par ChemImpex et du nitrate de fer nonahydraté (98%, metals basis) obtenu auprès de Fischer Scientific ont été utilisés pour le catalyseur préparé à l'échelle pilote. Les supports d'alumine Catalox ®SCCa5/110 alumina et Puralox ®SCCa5/90 alumina ont été acquis avec l'entreprise Sasol Chemicals (USA) LLC.

3.2 Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs de fer supportés sur de l'alumine sont préparés avec un séchoir par atomisation à l'échelle laboratoire et pilote. La méthode de synthèse consiste à déposer le fer et les promoteurs de cuivre et de potassium sur le support d'alumine en une seule étape par séchage par atomisation.

3.2.1 Séchoir par atomisation à l'échelle laboratoire et pilote

A l'échelle laboratoire, le séchoir par atomisation est un modèle TP-S15. L'atomisation est réalisée par une buse bifluide avec un orifice de diamètre interne de 0.508 mm pour l'eau, 1.27 mm pour l'air et 1.626 mm pour l'orifice de sortie du spray. L'air d'atomisation circule dans la buse à une pression de 3 bar. La suspension circule jusqu'à l'atomiseur grâce à une pompe péristaltique dont le débit est fixé à 20 mL min^{-1} . Les températures d'entrée et de sortie du gaz de séchage sont respectivement égales à 200°C et 100°C . Le gaz de séchage circule à co-courant des gouttelettes dans l'enceinte de séchage. Avant l'atomisation de la suspension, le séchoir est utilisé avec de l'eau distillée pendant 30 min dans les conditions de la synthèse afin d'atteindre l'état stationnaire.

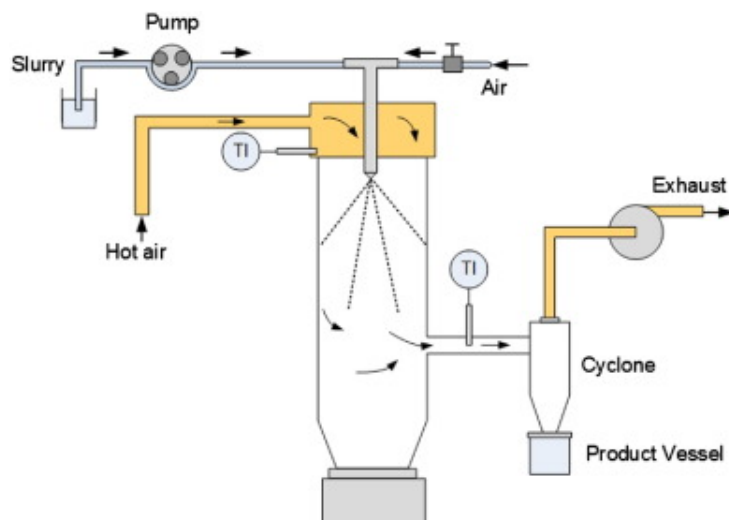


FIGURE 3.1 Schéma de procédé du séchoir par atomisation TP-S15. Reprinted from Saadatkhah, N., Rigamonti, M. G., Boffito, D. C., Li, H., & Patience, G. S. (2017). Spray dried SiO₂ WO₃/TiO₂ and SiO₂ vanadium pyrophosphate core-shell catalysts. *Powder Technology*, 316, 434-440., Copyright (2017) with permission from Elsevier.

A l'échelle pilote, le séchoir par atomisation est un modèle GEA Niro Mobile Minor. La chambre de séchage possède un diamètre interne de 0.8 m et une hauteur de 0.8 m. L'atomisation est réalisée par une buse bifluide avec un orifice de diamètre interne de 1 mm pour l'eau, 3.1 mm pour l'air et 5 mm pour l'orifice de sortie du spray. L'air d'atomisation circule dans la buse à une pression de 3 bar. L'air de séchage circule à co-courant avec un débit de 90 kg h⁻¹. La suspension circule jusqu'à l'atomiseur grâce à une pompe périslatique possédant une gamme de débit comprise entre 10 mL min⁻¹ et 170 mL min⁻¹. Dans le cas de la synthèse des catalyseurs, le débit est fixé à 60 mL min⁻¹. Les températures d'entrée et de sortie du gaz de séchage sont respectivement égales à 300 °C et 115 °C. Avant l'atomisation de la suspension, le séchoir est utilisé avec de l'eau distillée pendant 1 h dans les conditions de la synthèse afin d'atteindre l'état stationnaire.

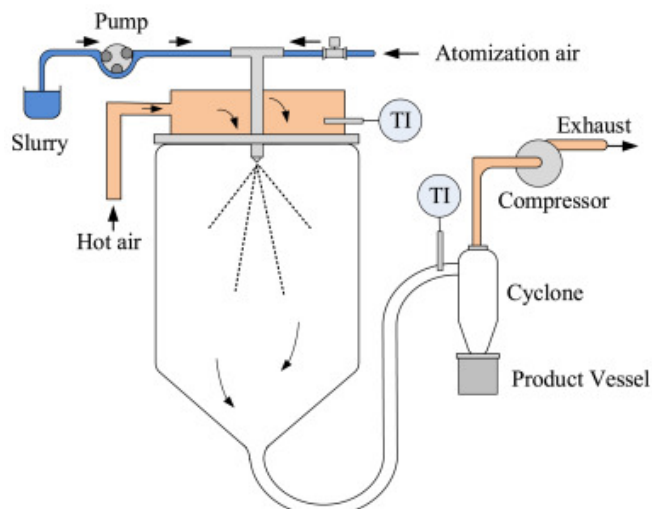


FIGURE 3.2 Schéma de procédé du séchoir par atomisation GEA Niro Mobile Minor. Reprinted from Rigamonti, M. G., Chavalle, M., Li, H., Antitomaso, P., Hadidi, L., Stucchi, M., ... & Patience, G. S. (2020). LiFePO₄ spray drying scale-up and carbon-cage for improved cyclability. *Journal of Power Sources*, 462, 228103., Copyright (2020) with permission from Elsevier.

3.2.2 Synthèse par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire

A l'échelle laboratoire, le support d'alumine Catalox ®SCCa5/110 alumina est utilisé pour l'élaboration du catalyseur. La suspension est formée tout d'abord en ajoutant 20 g de support d'alumine et 14.48 g de nitrate de fer dans de l'eau distillée. Le volume d'eau distillée est fixé par la concentration en solide souhaitée dans la suspension. Dans l'étude, on teste deux concentrations en solide, 12% et 40% soit des volumes d'eau distillée respectif de 167 mL et 50 mL. Après 30 min de mélange, 2.36 g d'acétate de cuivre et 1.034 g de nitrate de potassium sont ajoutés à la suspension. La suspension est agitée toute la nuit avant d'être atomisée. On teste également une formulation avec le polymère pluronic P123 et une concentration en solide dans la suspension égale à 40%. Il s'agit d'un agent porogène sacrificiel, il permet d'obtenir un matériau mésoporeux, il est éliminé lors de l'étape de calcination (il se dégrade pour des températures supérieures à 450 °C). Pour cette configuration, 0.75 g de pluronic P123 est dissous pendant deux heures dans l'eau distillée avant l'ajout du support d'alumine et du nitrate de fer.

3.2.3 Synthèse par séchage par atomisation à l'échelle pilote

Pour la synthèse à l'échelle pilote, le support d'alumine Puralox ®SCCa5/90 alumina est utilisé. Ce support d'alumine possède un diamètre moyen de particules de 70 µm contre 50 µm

pour le support Catalox utilisé à l'échelle laboratoire. Les supports d'alumine Puralox et Catalox sont respectivement préparés à partir de boémite et de bayérite. Pour les tests à l'échelle pilote, on étudie l'influence des concentrations en précurseurs (fer, cuivre et potassium) et en surfactant P123 dans la suspension, de la pression d'atomisation et du nombre de séquence de séchage par atomisation. Pour chaque test, on utilise 500 g de support d'alumine Puralox ®SCCa5/90 alumina. Le support d'alumine est ajouté dans l'eau distillé en même temps que le nitrate de fer. Après 30 min de mélange, l'acétate de cuivre et le nitrate de potassium sont ajoutés à la suspension. La suspension est agitée pendant quatre heures avant d'être atomisée. Les conditions opératoires du séchoir par atomisation et les quantités de réactifs utilisés pour chaque test sont présentés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 Plan d'expériences séchage par atomisation à l'échelle pilote. m_{Fe} , m_{Cu} , m_K représentent les masses de nitrate de fer, d'acétate de cuivre et de nitrate de potassium. P_{air} la pression de l'air d'atomisation. C_{P123} la concentration massique du surfactant dans la suspension.

Nomenclature	m_{Fe} (g)	m_{Cu} (g)	m_K (g)	P_{air} (bar)	C_{P123} (% w.t)
SD-base	362	58.95	25.86	3	0
SD-2 bar	362	58.95	25.86	2	0
SD-P123	362	58.95	25.86	3	3
SD-double	724	117.9	51.72	3	0

La concentration en solide dans la suspension est fixée à 40% pour tous les tests. En plus des tests présentés dans le tableau, on synthétise un catalyseur en deux étapes de séchage par atomisation, que l'on nomme SD-sequentiel. Dans une première étape, le catalyseur est synthétisé dans les mêmes conditions que l'échantillon 1. La poudre obtenue au bas de la chambre de séchage est ensuite remise en suspension avec la même quantité de nitrates de fer que dans la première étape. La suspension est mélangée pendant 30 min puis l'acétate de cuivre et le nitrate de potassium sont ajoutés à la suspension dans les mêmes quantités que pour la première étape de séchage. La suspension est agitée pendant quatre heures avant d'être atomisée.

3.2.4 Calcination

Le solide obtenu après séchage par atomisation est ensuite calciné à 600 °C pendant 10 heures avec un taux de chauffage de 1 °C min⁻¹ sous une atmosphère d'air statique. Le but de cette étape est ici de convertir les précurseurs métalliques (hydroxides) présents dans le catalyseur après le séchage par atomisation pour former les oxydes métalliques (hématite pour le fer par exemple) qui seront ensuite réduits pour former les espèces actives (carbures de fer).

3.3 Caractérisation des catalyseurs

Parmi les propriétés d'intérêt, on s'intéressera à la distribution de tailles des particules, l'aire de surface, la morphologie et répartition des différentes espèces du catalyseur ainsi que les phases cristallines en présence.

3.3.1 Distribution de tailles des particules

Le diffractomètre laser Horiba LA-950 mesure la distribution volumique de tailles des particules des catalyseurs. Parmi les grandeurs d'intérêts pour caractériser la granulométrie du catalyseur, le diffractomètre laser Horiba LA-950 donne accès au diamètre médian, moyen, d_{10} et d_{90} .

3.3.2 Aire de la surface spécifique

L'analyseur Autosorb-1 de Quantachrome Instruments permet de mesurer l'aire de surface spécifique et la distribution de tailles des pores des catalyseurs à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77 K. L'aire de surface spécifique est déterminée en appliquant la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) sur la branche de désorption. La distribution de la taille des pores est déterminée par la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Avant chaque analyse, l'échantillon est exposé à un courant de N_2 à 250 °C pendant une nuit. L'objectif de ce prétraitement est de retirer les contaminants et l'eau adsorbés en surface et dans les pores de l'échantillon solide.

3.3.3 Composition des catalyseurs

La composition atomique du catalyseur est déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Contrairement à la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS) qui quantifient les éléments en surface du catalyseur, les analyses XRF permettent de mesurer la concentration des différents atomes dans tout l'échantillon (surface et coeur). L'appareil est utilisé avec un voltage de 50 kV. Le temps de mesure est de 60 s et les mesures sont réalisées dans une atmosphère d'hélium. L'analyse XRF consiste à bombarder l'échantillon analysé par des rayons X de haute énergie. L'interaction entre les rayons X et les atomes composant l'échantillon entraîne l'émission de rayons X secondaires. L'énergie associée à ces rayons X secondaires est caractéristique d'un atome. La hauteur du pic de réponse du détecteur est proportionnelle à la quantité de l'élément dans l'échantillon analysé.

3.3.4 Caractérisation des phases cristallines

Les phases cristallines présentes dans les catalyseurs sont déterminées à partir d'un diffractomètre à rayons X (Philips XPERT). Le diffractomètre effectue les mesures pour des angles de diffraction compris entre 10° et 90° . De plus les valeurs des angles de diffraction correspondent à des valeurs de 2θ en radian. Le voltage et le courant utilisés sont respectivement 40 kV et 40 mA. Le taux d'acquisition lors de l'analyse est de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$.

3.3.5 Morphologie des catalyseurs et répartition des espèces chimiques

Un microscope électronique à balayage (FE-SEM-JEOL JSM-7600F) permet l'obtention des images des particules catalytiques. Le microscope est utilisé avec des voltages de 5 kV et 15 kV. La spectrométrie des rayons X à dispersion des énergies (EDS) est utilisée pour détecter et quantifier les différentes espèces chimiques en surface des particules catalytiques.

3.3.6 Réducibilité des catalyseurs

La technique de réduction en température programmée (Temperature programmed reduction)(TPR) est utilisée pour analyser la réducibilité des catalyseurs. Un réacteur de type U en quartz est chargé avec 50 mg de catalyseurs. Un débit de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de mélange gazeux de H_2 et Ar (10% volumique de H_2) traverse le lit catalytique et un thermocouple mesure la température en continu dans le lit catalytique. Un détecteur TCD mesure en continu la composition du gaz en sortie du réacteur lors de l'analyse. Le taux de chauffage est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et la température augmente de 70°C jusqu'à 1000°C . Les catalyseurs n'ont pas été analysés directement après l'étape de calcination, il convient donc d'effectuer une étape de prétraitement afin de retirer les impuretés et l'eau qui ont pu s'adsorber. Le catalyseur est prétraité avec un débit d'Argon de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ pendant 3 h à 200°C . Le taux de chauffage est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et la température augmente jusqu'à 300°C où elle est maintenue pendant une heure.

3.3.7 Détermination de la vitesse minimale de fluidisation

Pour déterminer la vitesse minimale de fluidisation des catalyseurs testés, on charge 2 g de catalyseur dans un tube en verre dont une extrémité est bloquée par un coton. L'extrémité supérieure du lit catalytique étant exposée à l'air libre, on peut mesurer la différence de pression à travers le lit pour différents débits volumiques d'argon injecté par le bas du lit catalytique. Le débit d'argon injecté est contrôlé par un débitmètre Brooks associé à une boîte de contrôle. La pression est monitorée par un manomètre. Connaissant le diamètre du

tube, on peut alors tracer l'évolution de la différence de pression à travers le lit catalytique en fonction de la vitesse du gaz traversant le lit catalytique. La vitesse telle que l'on observe une transition entre la partie où la différence de pression augmente linéairement et celle où elle est constante correspond à la vitesse minimale de fluidisation.

3.4 Tests en réacteur à lit fluidisé

3.4.1 Montage expérimental

Le montage expérimental pour le réacteur à lit fluidisé réalisant la synthèse de FT est présenté en figure 3.3.

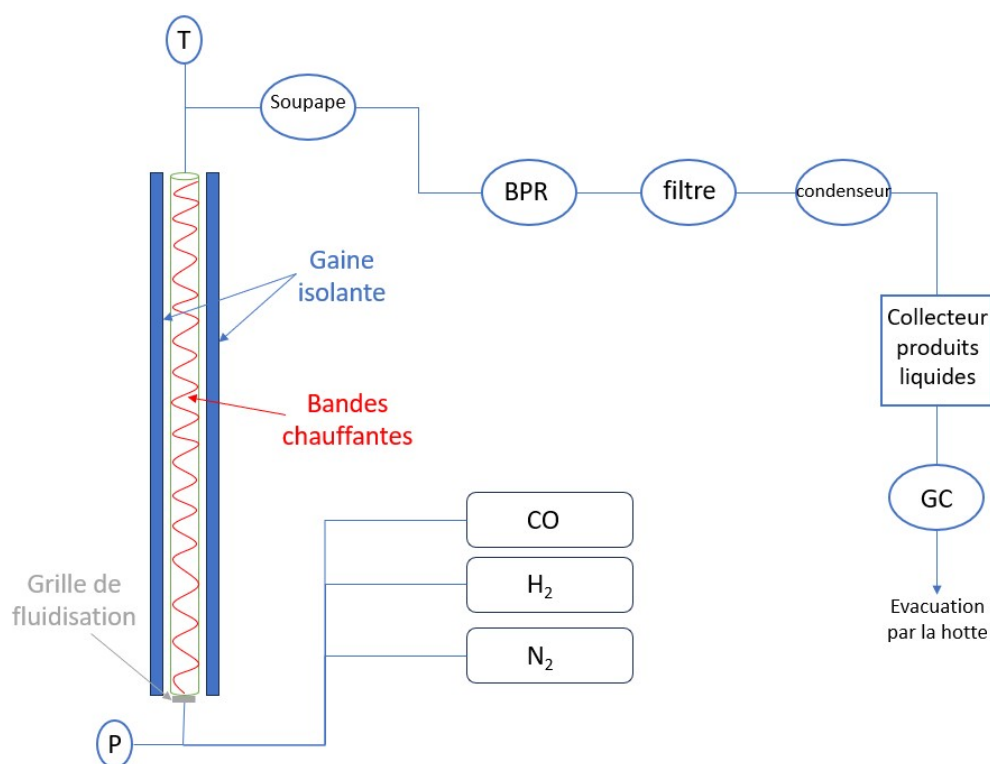


FIGURE 3.3 Description montage expérimental.

Le réacteur correspond à un tube en acier inoxydable de longueur 91.4 cm, de diamètre interne 0.9348 cm et de diamètre externe 1.27 cm. Il est alimenté par du H₂ (99% pureté), du CO (99%) et du N₂ (99%). Les trois bouteilles sont séparées et les gaz sont mélangés avant d'entrer dans le réacteur. Des régulateurs de débits massiques permettent de contrôler le débit des gaz entrant dans le réacteur. Le montage présente également trois clapets anti-retours pour éviter le reflux des gaz individuels. Un quatrième clapet anti-retour empêche le

reflux du mélange gazeux.

Une grille de distribution située au bas du réacteur distribue le mélange gazeux en entrée du réacteur, elle possède un quadrillage de 20 μm . Le réacteur est chauffé par des bandes chauffantes enroulées tout autour. Un thermocouple introduit par le haut du réacteur mesure la température du lit catalytique en continu lors de la réaction. Un panneau de contrôle permet de fixer la température et les débits de gaz voulus pour la réaction. Deux manomètres sont situées respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur pour mesurer la pression. Un régulateur de contre-pression (Back Pressure Regulator (BPR)) fixe la pression du réacteur à 300 psi tandis qu'une soupape de sécurité évacue les gaz du système lorsque la pression du réacteur dépasse 24 bar.

Les produits de la réaction circulent ensuite à travers un filtre pour piéger les plus petites particules de catalyseur qui auraient pu léviter en dehors du lit catalytique. Le mélange gazeux passe ensuite dans un condenseur où les hydrocarbures les plus lourds (C_{5+}) condensent et sont collectés. Les autres produits gazeux n'ayant pas condensés passent ensuite à travers un débit mètre à bulle, permettant de déterminer le débit gazeux sortant du réacteur. Pour finir, ils circulent jusqu'au chromatographe en phase gazeuse qui va permettre de déterminer la composition du mélange gazeux.

3.4.2 Conditions opératoires et déroulement des réactions

On charge le réacteur avec 10 g de catalyseur et 1.35 g de sable pour chaque réaction. Le sable est utilisé comme médium de fluidisation (il favorise une fluidisation homogène des particules catalytiques). Préalablement à la réaction, un débit de gaz de synthèse de 150 mL min^{-1} active le catalyseur afin de réduire les oxydes ferriques en carbures de fer catalysant la synthèse de FT. La composition molaire du gaz de synthèse est $2\text{H}_2 : 1\text{CO} : 2\text{N}_2$. L'introduction de l'inerte N_2 permet d'éviter un emballement thermique de la réaction. La réduction du catalyseur est effectuée pendant quatre heures à 300 psi et à une température de 350 °C. Pour chaque catalyseur les réactions sont menées à 300 psi et pour un débit de gaz de synthèse de 150 mL min^{-1} avec une composition molaire égale à $2\text{H}_2 : 1\text{CO} : 2\text{N}_2$. On choisit le débit volumique de réactifs de telle sorte que la vitesse du gaz en entrée de réacteur soit entre 2 et 3 U_{mf} , avec U_{mf} la vitesse minimale de fluidisation du catalyseur. Cela permet de s'assurer que l'on soit dans un régime de fluidisation homogène et également assez éloigné du régime de fluidisation à bulle (correspondant généralement à 5 U_{mf}). Pour chaque catalyseur, la réaction est menée successivement à trois températures différentes, 275 °C, 300 °C, 325 °C. Pour chaque température la réaction est menée pendant 24 h. On commence par tester le catalyseur à 275 °C pendant 24 h puis on monte la température du réacteur à 300 °C et

enfin à 325 °C. Les produits liquides sont collectés une fois les tests aux trois températures terminés.

3.4.3 Détermination de la composition des produits de la réaction

Les compositions des produits liquides et gazeux de la réaction sont déterminées par un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7898B). La composition du gaz en sortie du réacteur est analysée toutes les 10 min par le chromatographe en phase gazeuse. L'analyse des produits liquides de la réaction s'effectue séparément après la réaction. Les composés CO, H₂, N₂, CO₂ sont détectés par des détecteurs à conductivité thermique TCD (en anglais, Thermal Conductivity Detector). Les hydrocarbures présents dans la phase gazeuse et liquide sont détectés par un détecteur à ionisation de flamme (en anglais, Flamme Ionisation Detector). La température de l'injecteur est maintenue à 250 °C. L'injection fonctionne en mode split avec un split ratio de 10. Le chromatographe opère en mode gradient pendant l'analyse. Le four du chromatographe est ainsi maintenu à une température de 40 °C pendant 6 min, la température du four augmente ensuite avec un gradient de 25 °C min⁻¹ jusqu'à atteindre 100 °C puis elle est maintenue à cette température pendant 2 min. Les températures des détecteurs FID et TCD sont respectivement maintenues à 300 °C et 150 °C. La colonne chromatographique associée au détecteur FID est un modèle HP1, 1909Z-411E avec une longueur de 15 m, un diamètre interne de 0.32 mm et une épaisseur de film de 0.25 µm. Pour le détecteur TCD(back), il s'agit d'un modèle HP-PLOT Molsieve 19095P-MS0E avec une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0.53 mm et une épaisseur de film de 30 µm. Pour le détecteur TCD(aux), la colonne associée est un modèle Restrictor, FST, 160-2255-5 avec une longueur de 5 m, un diamètre interne de 0.25 mm et un diamètre externe de 0.35 mm.

Un chromatogramme donne deux informations essentielles pour déterminer la composition d'un mélange, l'aire de surface des pics chromatographiques et le temps de rétention. Le temps de rétention désigne le temps mis par une molécule pour traverser la colonne et atteindre le détecteur. Pour une même colonne et des conditions opératoires identiques, le temps de rétention est caractéristique d'une molécule. L'aire de la surface des pics chromatographiques est proportionnelle à la quantité de moles de l'espèce considéré dans l'échantillon injecté. Pour déterminer la relation entre l'aire de surface des pics et la concentration de la molécule dans l'échantillon à analyser, il convient de calibrer le chromatographe.

Calibration des produits gazeux de la réaction

La calibration a été effectuée sur CO, H₂, N₂, CH₄, CO₂, C₂ à C₁₆. Pour les composés CO, H₂, N₂, CH₄, CO₂ des bouteilles contenant les gaz purs sont utilisées. Pour chacun des gaz

purs, on envoie un mélange du gaz pur avec du N_2 tel que le débit gazeux total envoyé est égal au débit total de réactif qui sera utilisé pour la réaction (ici 150 mL min^{-1}). On va ensuite modifier la proportion molaire du gaz pur dans le mélange en variant les débits du gaz pur et de N_2 de sorte que l'analyse soit réalisée pour différentes compositions du mélange du gaz pur et N_2 . Pour chaque composition du mélange on réalise 5 analyses avec le GC et on considère la valeur moyenne de l'aire de surface du pic associé à l'espèce gazeuse. On trace ensuite la valeur moyenne de l'aire de surface du pic en fonction de la concentration molaire du gaz pur dans le mélange gazeux pour obtenir la courbe et l'équation de calibration permettant de déterminer la concentration molaire du gaz considéré dans un mélange gazeux grâce à l'aire de surface du pic donné par le chromatogramme. Dans le cas des composés C_2 à C_5 , on réalise la calibration en utilisant une bouteille gazeuse contenant les différents hydrocarbures gazeux en concentration connue.

Calibration des produits liquides de la réaction

On dispose de trois solutions commerciales d'hydrocarbures en concentrations connues. La première contient les hydrocarbures de C_5 à C_8 , la deuxième les hydrocarbures de C_7 à C_{10} et la troisième les hydrocarbures C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} . On effectue ainsi quatre solutions en mélangeant en quantités différentes les 3 solutions commerciales, connaissant les concentrations des hydrocarbures dans les solutions commerciales ainsi que la quantité ajoutée, on a accès aux concentrations des différents hydrocarbures dans les solutions de calibration. Le toluène est utilisé comme étalon interne pour chaque solution de calibration où il est ajouté tel que sa concentration massique dans la solution est égale à 90%. En effet, il est difficile d'ajouter la même quantité d'échantillon dans l'injecteur du chromatographe entre chaque mesure. La quantité d'analytes détectée étant proportionnelle à la quantité d'échantillon cela diminue la répétabilité des mesures. L'utilisation d'un étalon interne permet de s'affranchir de cette contrainte. En effet, même si la quantité d'échantillon ajoutée est différente entre les mesures, le rapport des concentrations des analytes et du toluène reste identique. On ne reporte ainsi plus l'aire de surface du pic des analytes en fonction de leur concentration massique dans l'échantillon mais le rapport des aires de surface des pics des analytes et du toluène en fonction de la concentration massique des analytes dans l'échantillon. On obtient ainsi à partir des quatre solutions de calibrations les équations de calibrations des hydrocarbures sous la forme :

$$\frac{A_{hydrocarbure}}{A_{toluène}} = aC_{hydrocarbure} + b \quad (3.1)$$

Avec :

— $A_{hydrocarbure}$ l'aire de surface de pic de l'hydrocarbure

- $A_{toluène}$ l'aire de surface de pic du toluène
- $C_{hydrocarbure}$ la concentration massique de l'hydrocarbure dans l'échantillon analysé
- a et b respectivement le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite de calibration

Chaque solution commerciale est analysée deux fois, les valeurs moyennes du rapport des aires de surface des pics des hydrocarbures et du toluène entre les deux mesures sont considérées pour établir les droites de calibration. Pour l'analyse on injecte 1 μ L de l'échantillon.

3.4.4 Bilan de masse de la réaction

La première étape consiste à déterminer le débit total de gaz en sortie du réacteur. N_2 est inerte, il ne réagit pas lors de la réaction, en faisant un bilan de matière on a donc :

$$F_{N_2,e} = F_{N_2,f} \quad (3.2)$$

Soit :

$$F_{N_2,e} = x_{N_2,f} F_{total,f} \quad (3.3)$$

On connaît le débit volumique de N_2 ajouté au réacteur, en utilisant la loi des gaz parfaits on a donc accès au débit molaire de N_2 entrant dans le réacteur. La fraction molaire de N_2 dans le gaz en sortie est déterminée grâce à l'aire de surface du pic sur le chromatogramme et l'équation de calibration associé à N_2 . On a donc accès au débit molaire total de gaz en sortie du réacteur pour chaque analyse avec le GC au cours de la réaction.

Pour chaque analyse, le GC nous donne l'aire de surface des pics associés à chaque molécule présente dans le mélange gazeux. Connaissant leur équation de calibration, on a accès à la fraction molaire de ces molécules dans le mélange gazeux sortant du réacteur. Avec le débit molaire total du gaz sortant on a donc accès aux débits molaires de chaque molécule dans la phase gazeuse en sortie du réacteur :

$$F_{i,f} = x_{i,f} F_{total,f} \quad (3.4)$$

La conversion en monoxyde de carbone est calculée par l'équation suivante :

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,e} - F_{CO,f}}{F_{CO,e}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

La sélectivité des produits de la réaction est calculée par rapport à la quantité de mole

d'atomes de carbone consommée provenant de CO :

$$S_i = \frac{F_{i,f}}{F_{CO,e} - F_{CO,f}} \cdot 100 \quad (3.6)$$

Pour les produits liquides, on mesure la masse totale de produits liquides collectés. La phase organique est ensuite séparée de la phase aqueuse puis diluée avec du toluène pour avoir un pourcentage massique de toluène égal à 90% dans l'échantillon. L'analyse avec le GC nous donne le pourcentage massique des molécules dans l'échantillon analysé, pour remonter au pourcentage massique dans le mélange liquide initial produit par la réaction, on utilise l'équation suivante :

$$x_{i,1}m_{total,1} = x_{i,2}m_{total,2} \quad (3.7)$$

Le bilan de matière de la réaction est effectué sur les atomes de carbones, on a l'équation suivante :

$$n_{c,in} = n_{c,out} \quad (3.8)$$

Soit :

$$n_{CO,entrée} = n_{CO,sortie} + n_{C_1-C_5} + n_{C_6-C_{16}} + n_{C,Boudouard} \quad (3.9)$$

La quantité de carbone produite par la réaction de Boudouard est déterminée en supposant que le différentiel de masse entre le catalyseur chargé dans le réacteur et celui collecté après la réaction correspond uniquement aux couches de graphites déposées sur le catalyseur.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire

Avant de synthétiser le catalyseur avec le séchoir par atomisation à l'échelle pilote, les tests ont été menés avec le séchoir par atomisation à l'échelle laboratoire. L'influence de la concentration massique en solide dans la suspension a été étudiée en utilisant deux concentrations différentes, à savoir 12% et 40%. Le catalyseur est collecté en bas du cyclone.

PSD

La diminution de la concentration en solide dans la suspension s'accompagne du décalage de la distribution de tailles de particules vers de plus faibles diamètres. Les diamètre médian et moyen sont multipliés par deux lorsque la concentration en solide dans la suspension augmente de 12% à 40% pour atteindre respectivement 46 μm et 50 μm .

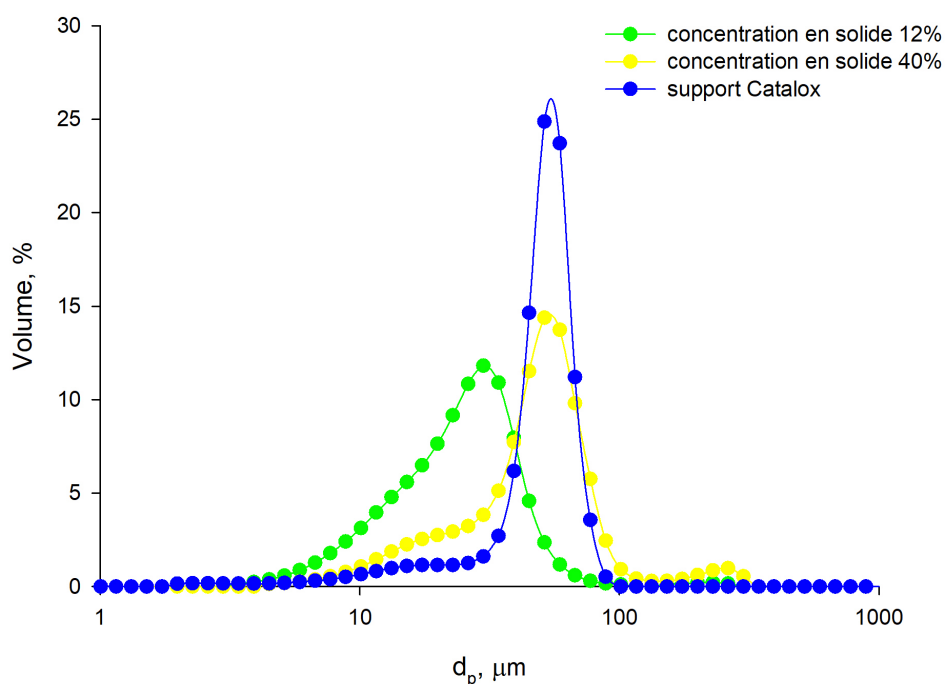


FIGURE 4.1 Distribution de tailles de particules des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire.

L'observation des catalyseurs au microscope digitale montre la présence de deux phases so-

lides. On retrouve ainsi les particules sphériques d'alumine imprégnées de fer et des agglomérats de fer dans l'espace interparticulaire. Ces agglomérats sont responsables du décalage de la distribution de tailles de particules vers de plus faibles diamètres comparativement à celle du support d'alumine utilisée pour la synthèse du catalyseur.

Un catalyseur préparé avec le surfactant Pluronic P123 à la concentration massique de 3% dans l'eau a également été testé. Néanmoins l'essentiel des particules était perdu au niveau des parois de l'enceinte de séchage et du cyclone, aucune poudre n'a ainsi pu être collectée.

Détermination composition du catalyseur

La composition massique des catalyseurs est présentée dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 Composition massique des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire.

Concentration en solide(%)	Fe(%)	Cu(%)	K(%)
12	12.4	5.0	2.4
40	9.6	5.2	2.5

Phases cristallines

Sur le spectre XRD, on retrouve les pics représentatifs de α -Fe₂O₃ pour des angles de 2θ de 24.4°, 33.2°, 35.6°, 49.5°, 54.1°, 62.5°, 64.2°. Le pic à 67.5° représente la phase γ -Al₂O₃. Les valeurs des pics pour les deux phases cristallines sont en accord avec d'autres études portant sur les catalyseurs de fer supportés sur de l'alumine [66–68]. Les pics de l'hématite sont de fortes intensités et nets, néanmoins du fait de l'aspect inhomogène du catalyseur, ces pics représentent vraisemblablement l'hématite des agglomérats de fer situés dans l'espace interparticulaire plutôt que celui en surface des particules d'alumine.

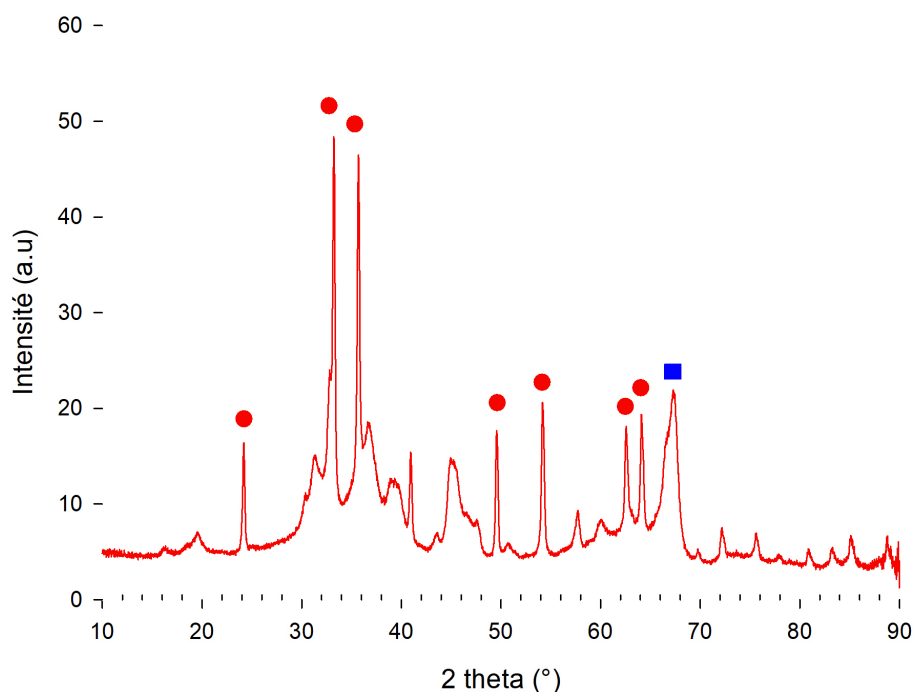


FIGURE 4.2 Spectre XRD du catalyseur préparé par séchage par atomisation avec une concentration massique de 40% de solide dans la suspension. Les carrés bleus représentent la phase γ - Al_2O_3 et les ellipsoïdes rouges la phase Fe_2O_3 .

Réaction en lit fluidisé

Le catalyseur préparé avec une concentration en solide dans la suspension égale à 40% est testé dans le réacteur à lit fluidisé. La conversion moyenne en CO et les sélectivités moyennes sur 24 h pour les trois températures de réaction sont présentées dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 Conversion en CO et sélectivités pour la synthèse de Fischer Tropsch en réacteur à lit fluidisé.

Température (°C)	X_{CO} (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{C_2-C_5}$ (%)	S_{C_5+} (%)	S_{CO_2} (%)
275	26.6	10.1	13.4	19.1	57.4
300	17.7	13.6	8.6	49.5	28.3
325	66.1	16.2	11.8	27.9	44.1

A 275 °C et 300 °C, la conversion en CO est faible avec des valeurs inférieures à 30%. Dans le cas de la réaction à 275 °C, on observe que pour les six premières heures de la réaction, la conversion est très faible avec une valeur inférieure à 15%. On observe ensuite un pic sur la courbe avec un maximum à 86%. Le pic aux hautes conversions ne dure que 5 h puis la

conversion en CO rediminue ensuite rapidement pendant 3 h jusqu'à atteindre une valeur de 10%. Lorsque l'on augmente la température de 300 °C à 325 °C, la conversion augmente progressivement pendant les 5 premières heures de réaction passant de 28% à 66%. Elle reste ensuite stable autour de cette valeur pendant 9 h.

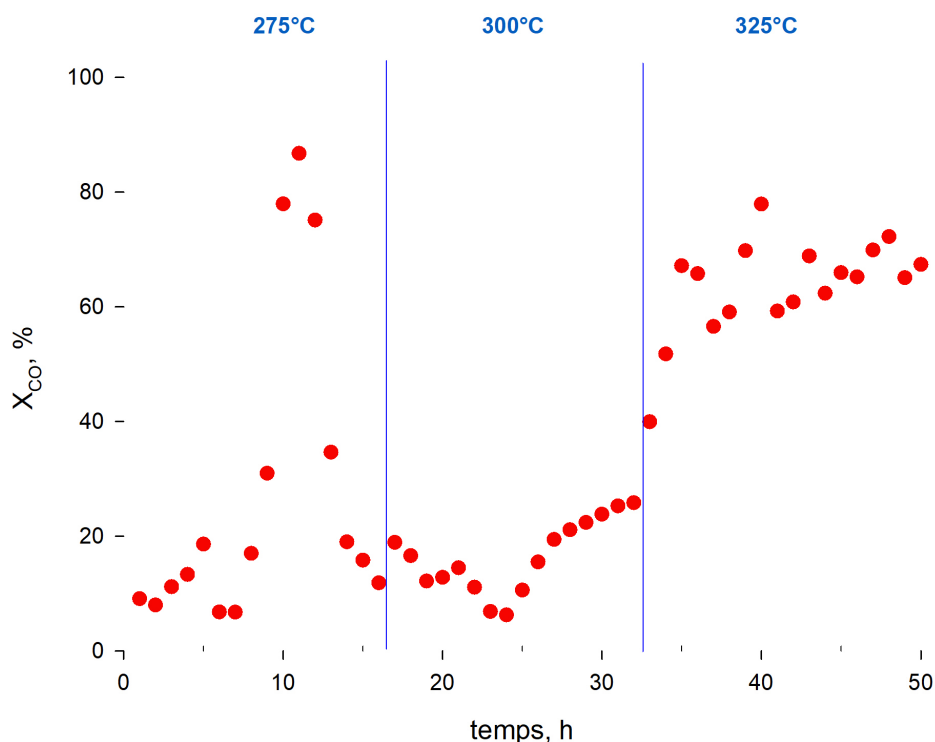


FIGURE 4.3 Conversion en CO en fonction du temps de réaction pour les trois températures de réaction testées pour le catalyseur synthétisé par séchage par atomisation à l'échelle laboratoire. Les lignes bleues verticales indiquent le changement de température dans le réacteur au cours de la réaction.

Le caractère instable de l'activité du catalyseur peut s'expliquer à partir des résultats de la caractérisation. En effet le catalyseur est inhomogène, les réactifs gazeux réagissent soit en surface de particules de fer agglomérées et non supportées soit sur des particules d'alumine imprégnées de fer. Du fait de l'interaction avec le support catalytique, le fer en surface de l'alumine catalysera différemment la réaction de Fischer Tropsch par rapport au fer composant les agglomérats. En particulier les catalyseurs non supportés présentent généralement une activité plus élevée par rapport à ceux utilisant un support. De plus contrairement aux particules d'alumine sphériques, les agglomérats de fer présents dans le catalyseur fluidisent différemment. Cela peut notamment entraîner une ségrégation du catalyseur dans le réacteur avec les plus petites particules se trouvant en haut du lit et les plus grosses dans le bas. La distribution des particules n'est donc pas uniforme dans le réacteur ce qui peut entraîner

une conversion en CO instable au cours de la réaction. Il est également possible que le temps d'activation du catalyseur n'était pas suffisant pour convertir tous les oxydes ferriques en carbures de fer. Les différentes espèces du fer catalysent différentes réactions lors de la synthèse de Fischer-Tropsch. Si on a un mélange de différentes phases ferriques dans le catalyseur, selon le contact des particules avec le gaz réactif, la conversion en CO pourra donc être instable au cours du temps de réaction.

4.2 Catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation à l'échelle pilote

4.2.1 Vitesse minimale de fluidisation

Pour tous les catalyseurs testés, on note la présence de deux régimes distincts sur le graphique représentant la perte de charge dans le lit catalytique en fonction de la vitesse en entrée du gaz. Pour les vitesses inférieures à celles au minimum de fluidisation, la perte de charge dans le lit augmente de manière linéaire avec la vitesse superficielle du gaz en entrée du réacteur. Pour ce régime, le lit catalytique est à l'état lit fixe et la perte de charge linéique à travers le lit catalytique peut être décrite par la loi d'Ergun :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{Z_{mf}} = h_K \left(\frac{6}{d_p}\right)^2 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \mu U_{mf} + h_B \frac{6}{d_p} \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} p_f U_{mf}^2 \quad (4.1)$$

Avec :

- ΔP_{mf} la perte de pression à travers le lit catalytique
- Z_{mf} la hauteur du lit catalytique
- h_K la constante de Kozeny
- h_B la constante de Burke-Plummer
- d_p le diamètre moyen volumique des particules de catalyseur

Le deuxième régime sur le graphique se caractérise par une perte de charge constante à travers le lit catalytique avec la vitesse du gaz en entrée. Le catalyseur est à l'état fluidisé. Au minimum de fluidisation, la perte de pression à travers le lit de particules catalytiques est égal à la pression exercée par le lit catalytique sur le support sur lequel il repose. Cette deuxième composante correspond au poids du lit catalytique diminué de la poussée d'Archimède. On a alors l'équation suivante :

$$\Omega \Delta P_{mf} = \Omega Z_{mf} (1 - \varepsilon_{mf}) (p_p - p_f) g \quad (4.2)$$

Avec :

- Ω l'aire de la section du lit catalytique

- ε_{mf} la porosité du lit au minimum de fluidisation
- p_p la masse volumique des particules
- p_f la masse volumique du gaz de fluidisation

Sur la branche ascendante, on observe que la perte de charge à travers le lit dépasse la pression exercée par le lit sur le support au niveau de la vitesse minimale de fluidisation. La perte de charge revient ensuite à la valeur du plateau pour une vitesse supérieure à celle du minimum de fluidisation. Cette observation expérimentale correspond à la transition entre le lit catalytique tassé, le tassement des particules limitant l'écoulement du flux gazeux, et le lit fluidisé.

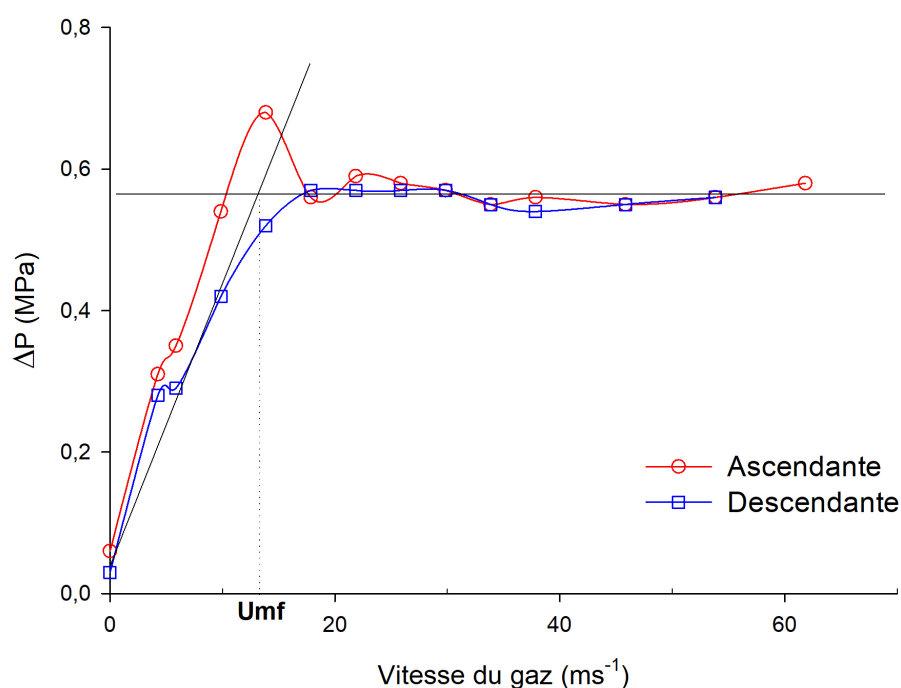


FIGURE 4.4 Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD-base.

Les autres courbes pour les catalyseurs sont présentées en annexe C. Pour déterminer la vitesse minimale de fluidisation, on utilise la branche descendante plutôt que la branche ascendante. En effet pour un même catalyseur, le tassement des particules dans le lit est aléatoire et donc différent entre chaque mesure ce qui affecte sa répétabilité. La vitesse minimale de fluidisation est déterminée par intersection de la droite affine de la partie lit fixe et la droite horizontale représentant la régime fluidisé. Les valeurs de vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) pour les différents catalyseurs sont présentés dans le tableau 4.3.

Connaissant le diamètre interne du réacteur, on a accès à l'aire de la section du réacteur et

TABLEAU 4.3 Vitesses minimales de fluidisation des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.

Catalyseur	U_{mf} (cm min ⁻¹)
SD-base	13
SD-sequentiel	16
SD-double	14

donc au débit volumique correspondant à la vitesse minimale de fluidisation :

$$Q = U_{mf} \pi \frac{d_{réacteur}^2}{4} \quad (4.3)$$

Le débit ainsi obtenu permet de fluidiser les particules aux conditions normales de température et pression.

4.2.2 PSD

Avec le séchoir par atomisation à l'échelle pilote, on collecte deux types de poudres au bas de la chambre de séchage et au bas du cyclone.

Au bas de la chambre de séchage, la poudre présente une couleur allant d'orange clair à rouge foncé lorsque l'on double la concentration des précurseurs dans la suspension. La couleur est homogène dans toute la fraction collectée pour toutes les conditions opératoires testées. Dans le cas de la poudre collectée au bas du cyclone, on obtient une poudre de couleur inhomogène, avec une fraction marron claire et une autre marron noir. De plus la poudre est globalement plus cohésive que celle en bas de la chambre de séchage avec la présence d'agglomérats solides friables. La visualisation des poudres obtenues aux deux endroits du séchoir permet de déterminer qualitativement si le fer a été déposé sur le support. L'intensité de la couleur du catalyseur peut être liée à la quantité de fer adsorbé sur le support, bien qu'il ne s'agit pas d'une méthode quantitative pour évaluer sa concentration dans le catalyseur.

Au-delà de leur aspect, les deux types de poudre se distinguent par leur distribution de tailles de particules. Le catalyseur étant synthétisé par déposition de la phase active et des promoteurs sur le support par séchage par atomisation, il n'y a pas de granulation ou de modifications de formes (par compaction de nanoparticules par exemple). Le catalyseur ainsi synthétisé doit présenter une distribution de taille de particules similaire à celle du support.

On observe qu'indépendamment des conditions opératoires utilisées, le solide collecté en bas de la chambre de séchage présente une distribution identique à celle du support. Pour la poudre collectée en bas du cyclone, cette distribution est décalée vers des diamètres plus



FIGURE 4.5 Photographies catalyseurs SD-double (à gauche), SD-base (centre) et poudre du cyclone (à droite).

faibles. Pour le catalyseur SD-base, le diamètre médian est notamment plus élevé de $13\ \mu\text{m}$ pour le catalyseur collecté au niveau de la chambre de séchage avec une valeur de $73\ \mu\text{m}$ contre $60\ \mu\text{m}$ pour celui collecté en bas du cyclone, après calcination. Le d_{10} est également trois fois plus faible pour le catalyseur collecté en bas du cyclone.

Dans la suite on s'intéresse uniquement aux catalyseurs collectés en bas de la chambre de séchage. On remarque que les paramètres de la distribution de tailles de particules sont relativement similaires indépendamment des conditions opératoires utilisées lors du séchage par atomisation. Les grandeurs caractérisant la granulométrie des catalyseurs synthétisés pour différents paramètres opératoires du séchage par atomisation sont renseignées dans le tableau 4.4.

TABLEAU 4.4 Paramètres de la distribution de tailles de particules des catalyseurs collectés au bas de la chambre de séchage.

Catalyseur	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{moyen} (μm)
SD-base	59.3	72.8	87.3	71.9
SD-2 bar	59.5	73.3	90.0	72.4
SD-P123	52.8	68.8	86.8	68.4
SD-sequentiel	64.8	78.8	96.9	83.2
SD-double	56.1	70.9	87.1	76.1
Support Al_2O_3	56.0	71.1	87.1	71.7

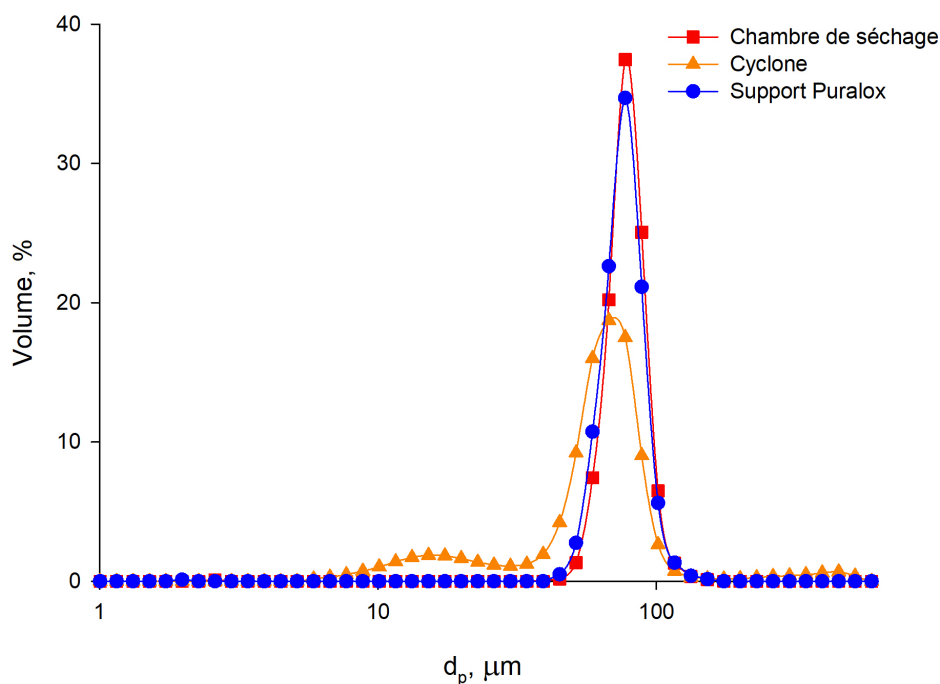


FIGURE 4.6 Distribution de tailles de particules du catalyseur SD-base.

Chaque mesure de distribution de tailles de particules a été réalisée 5 fois, les intervalles de confiance associés à chaque mesure ont été calculés à partir de la loi de Student avec un niveau de confiance de 95%. La méthode de calcul des intervalles de confiance est présentée en annexe F. Pour les catalyseurs SD-base, SD-double et SD-2 bar les intervalles de confiances sur le diamètre moyen des particules se recourent. On en déduit donc que la différence n'est pas statistiquement significative et que les diamètres moyens pour ces trois catalyseurs peuvent être considérés comme identique pour un niveau de confiance de 95%.

Dans le cas des catalyseurs SD-sequentiel et SD-P123 les intervalles de confiances ne se recourent pas avec les autres catalyseurs. Le catalyseur synthétisé en deux étapes de séchage par atomisation présente une distribution déplacée vers des diamètres de particules plus élevés comparativement aux autres configurations. Les diamètres médians et moyens sont notamment plus élevés respectivement de $6\ \mu\text{m}$ et $10\ \mu\text{m}$. Cela peut s'expliquer par une certaine agglomération de particules du fait d'une étape supplémentaire de séchage par atomisation. Des particules se fragmentent du fait des contraintes de turbulence et ces particules peuvent ensuite s'agglomérer pour donner des particules de plus grandes tailles.

D'après les mesures réalisées pour obtenir la vitesse minimale de fluidisation, les catalyseurs atteignent un régime de fluidisation homogène. Tous les catalyseurs ont un diamètre moyen

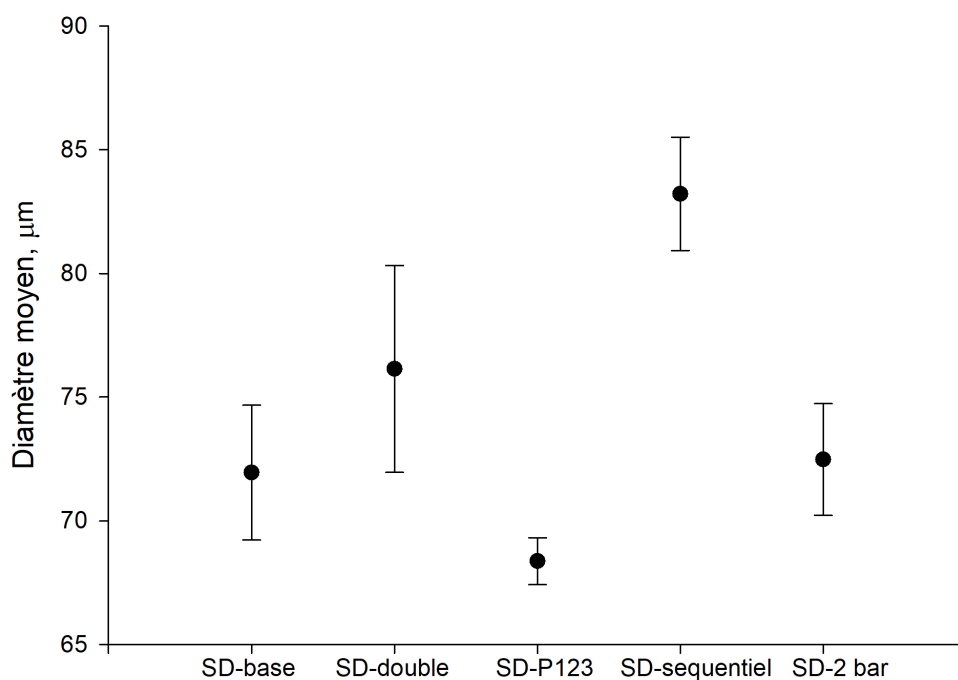


FIGURE 4.7 Diamètres moyens des catalyseurs préparés par séchage par atomisation.

compris entre 30 μm et 150 μm ainsi qu'une masse volumique environ égale à 0.9 g cm^{-3} , on en déduit qu'il s'agit de poudres appartenant au groupe A de la classification de Geldart.

4.2.3 XRF

Les analyses XRF permettent de déterminer la composition massique atomique du catalyseur. A l'instar de la distribution de taille de particules, la composition des catalyseurs diffère selon l'endroit de collecte dans le séchoir. Indépendamment des conditions opératoires utilisées pour synthétiser le catalyseur, la poudre collectée en bas de la chambre de séchage présente un déficit de fer, cuivre et potassium par rapport à celle collectée en bas du cyclone. Pour le catalyseur SD-base par exemple, la fraction collectée en bas du cyclone présente une concentration massique en fer, cuivre et potassium respectivement quatre, cinq et six fois supérieure à celle en bas de la chambre de séchage.

On peut expliquer ces résultats d'après les observations de Mulhem et al. [59]. Dans le cas de l'atomisation de suspension contenant des particules de diamètre moyen supérieur à 50 μm , le brouillard de gouttelettes présente une distribution de diamètres de gouttes bimodale. Le pic aux plus faibles diamètres de la distribution correspond aux gouttes contenant uniquement du

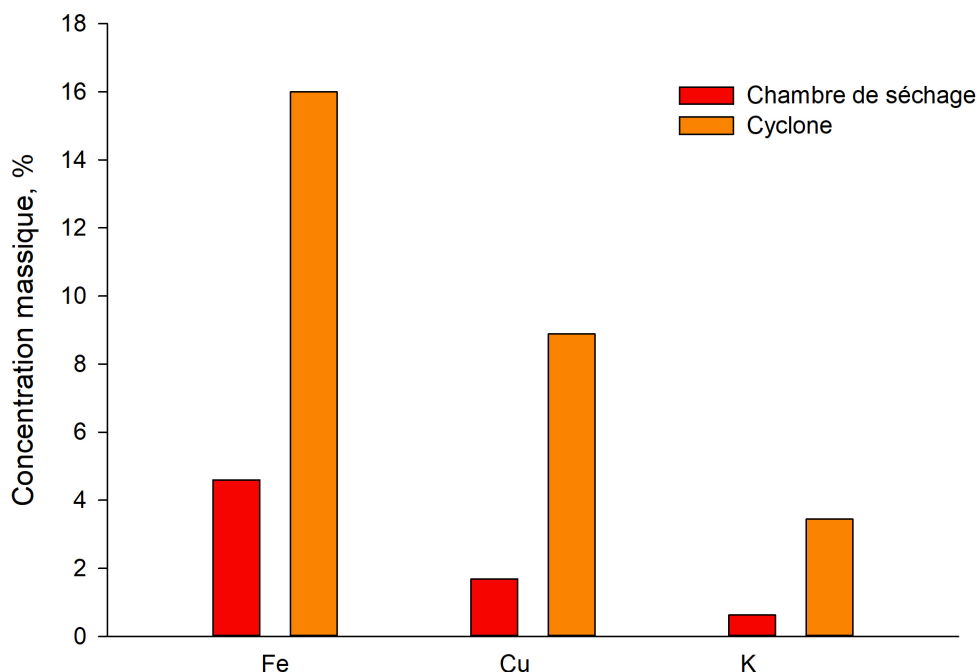


FIGURE 4.8 Composition massique du catalyseur SD-base.

liquide avec les espèces dissoutes (ici le fer, le cuivre et le potassium). Le pic aux diamètres les plus élevées correspond aux gouttes contenant les particules en suspension (ici les particules d'alumine).

Ainsi une partie des espèces dissoutes n'ayant pas diffusées dans les pores du support se concentrent dans des gouttes sans particules d'alumine après l'étape d'atomisation. Lors du séchage de ces gouttes, le fer, le cuivre et le potassium précipitent et forme des agglomérats qui se retrouvent dans l'espace interparticulaire du catalyseur collecté en bas du cyclone, ce qui explique l'aspect bicolore de la poudre et une distribution de tailles de particules déplacée vers de plus faibles diamètres. Les particules de plus petits diamètres (inférieures à $40\ \mu\text{m}$) de ces distributions, correspondent aux agglomérats de fer, cuivre et potassium et non à des particules d'alumine imprégnées.

Dans la suite, on s'intéresse aux catalyseurs collectés en bas de la chambre de séchage. On cherche à obtenir un catalyseur présentant des concentrations massiques en fer, cuivre et potassium respectivement égales à 10%, 3,75% et 2% pour être dans les mêmes ordres de grandeur que suggérer dans la littérature [33,35,69–71]. Le calcul des quantités de précurseurs ajoutés à la suspension pour atteindre ces valeurs théoriques est détaillé en annexe A. Chaque analyse XRF a été répétée trois fois et les intervalles de confiance ont été calculés à partir

de la loi de Student pour un niveau de confiance de 95%, les résultats sont illustrées dans la figure 4.9.

On observe tout d'abord que les catalyseurs SD-base, SD-2 bar et SD-P123 présentent des concentrations massiques en fer, cuivre et potassium plus faibles que les valeurs théoriques visées. En effet durant le séchage par atomisation, une partie des précurseurs dissous ne cristallisent pas sur le support d'alumine et se retrouvent sous forme d'agglomérats dans la fraction collectée dans le cyclone. Dans le cas du catalyseur SD-base, les concentrations en fer et cuivre sont deux fois plus faibles que les valeurs théoriques tandis que celle du potassium est trois fois plus faible.

Pour le catalyseur synthétisé avec une pression d'atomisation de 2 bar, les concentrations en fer, cuivre et potassium diminuent respectivement de 1%, 0.2% et 0.1% par rapport à celles du catalyseur SD-base. Les barres d'erreur ne se recoupant pas, la différence est considérée comme significative pour un niveau de confiance de 95%. La pression d'atomisation affecte la vitesse de l'air d'atomisation influençant directement la taille des gouttes produites lors de l'atomisation. La diminution de la pression d'atomisation de 3 bar à 2 bar entraîne une diminution de la vitesse de l'air d'atomisation de 174 m s^{-1} à 126 m s^{-1} . De ce fait la taille des gouttes produites lors de l'atomisation de la suspension augmentent de $128 \mu\text{m}$ à $197 \mu\text{m}$. Le calcul de la taille des gouttes est présenté en annexe B. D'après Mulhem et al. [60], dans le cas de l'atomisation d'une suspension contenant des particules dont le diamètre moyen est supérieur à $50 \mu\text{m}$, la pression d'atomisation n'affecte pas la taille des gouttes contenant les particules solides. On en déduit donc que la diminution de la pression d'atomisation augmente la taille des gouttes contenant uniquement les précurseurs dissous. De ce fait, par rapport à une pression d'atomisation de 3 bar, une plus grande quantité de précurseurs de fer, cuivre et potassium ne cristalliseront pas sur le support, diminuant ainsi leurs concentrations massiques dans le catalyseur collecté en bas de la chambre de séchage. L'utilisation de pression d'atomisation plus élevée et donc de tailles de gouttes plus faibles permet également de limiter l'agglomération du fer, cuivre et potassium en surface de l'alumine à mesure que l'eau s'évapore. Pour le catalyseur SD-P123, les concentrations en fer et en cuivre sont respectivement 1.5% et 0.5% plus élevées que celles du catalyseur SD-base.

Pour compenser le déficit en fer, cuivre et potassium dans le catalyseur, deux méthodes ont été testées, à savoir doubler la concentration en précurseurs dans la suspension et synthétiser le catalyseur de manière séquentielle par deux étapes de séchage par atomisation. Les analyses XRF montrent que pour le catalyseur synthétisé en deux étapes, les concentrations des espèces restent environ les mêmes que celles du catalyseur SD-base. Dans le cas du catalyseur SD-double, on observe que les concentrations en fer et en cuivre sont multipliées par deux et sont

environ égales aux concentrations théoriques visées. La concentration massique en potassium est également multipliée par deux pour atteindre 1% mais reste deux fois plus faible que la concentration théorique visée.

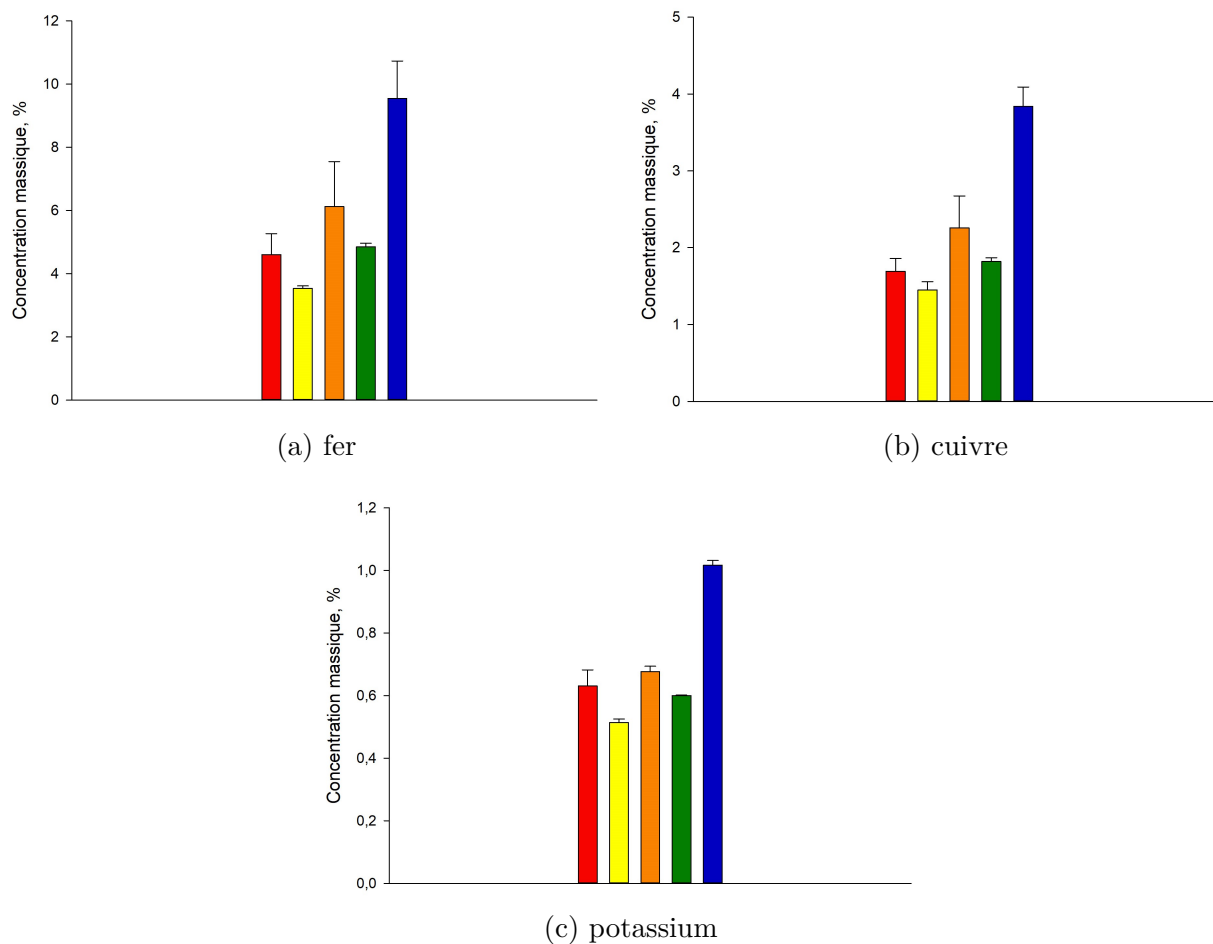


FIGURE 4.9 Composition massique des catalyseurs préparés par séchage par atomisation (rouge : SD-base; jaune : SD-2 bar; orange : SD-P123; vert : SD-sequentiel; bleu : SD-double).

4.2.4 SEM-EDS

L'analyse EDS permet de déterminer la répartition des éléments chimiques en surface des particules. L'aluminium, le fer, le cuivre et le potassium sont respectivement représentés en bleu ciel, orange, violet et vert. L'analyse EDS a été effectuée sur les catalyseurs SD-base, SD-double, SD-sequentiel et SD-P123.

Pour les quatre catalyseurs, on observe que les promoteurs de cuivre et de potassium sont

répartis uniformément en surface des particules catalytiques. Leur concentration massique étant relativement faible dans le catalyseur (inférieure à 5%), les images sont plus sombres comparativement à celle représentant la répartition de l'aluminium. Dans le cas du catalyseur SD-double, on distingue également des îlots de cuivre en faible proportion en surface des particules. En se basant sur l'intensité de la couleur de l'image, on en déduit que pour les catalyseurs, le fer est principalement localisé dans le coeur des particules d'alumine. Le fer visible en surface est réparti de manière plutôt uniforme également sur les particules. On distingue cependant pour tous les catalyseurs analysés, un nombre important d'îlots de fer en surface des particules. Dans le cas du catalyseur préparé avec une quantité de précurseurs de fer deux fois plus élevée, ces îlots sont présents en plus grand nombre et leur longueur est plus grande également. La longueur de ces îlots est de l'ordre de quelques micromètres pour le catalyseur SD-double alors qu'elle est de l'ordre du micromètre pour les trois autres types de catalyseur.

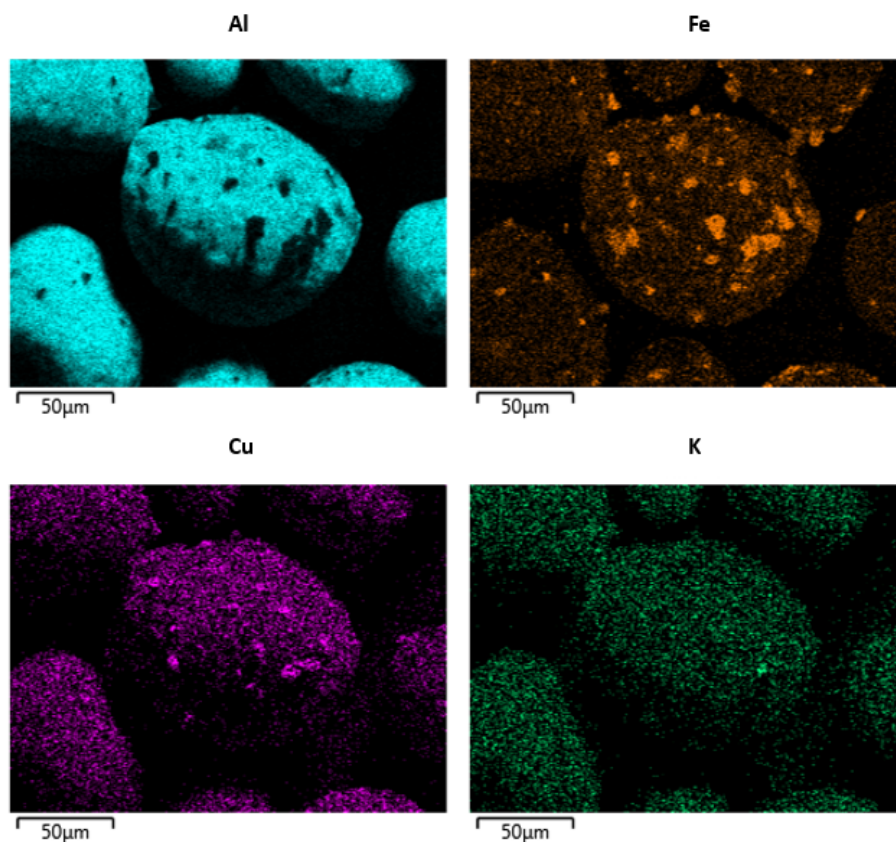


FIGURE 4.10 Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-double.

Dans le cas du catalyseur préparé avec le surfactant P123, on observe la présence d'agglomérats, principalement composés de fer, dans l'espace interparticulaire. On note également la

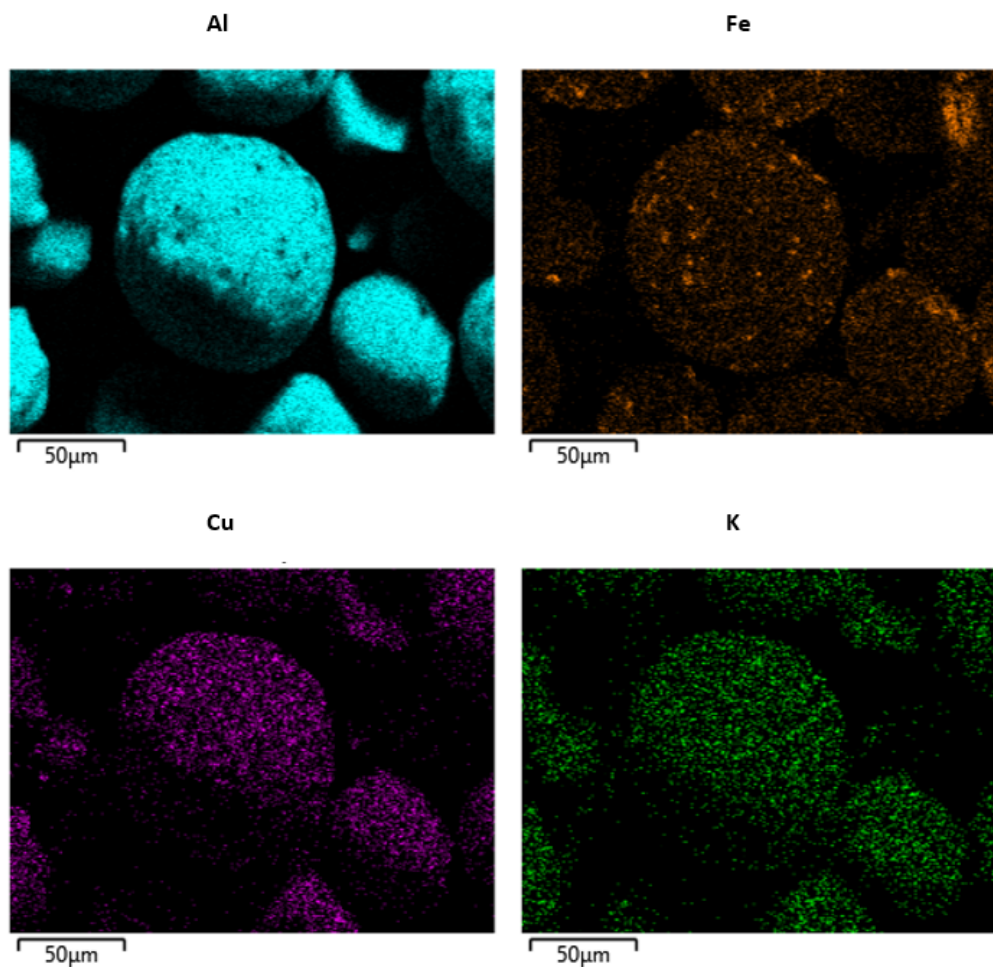


FIGURE 4.11 Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-base.

présence en plus faible quantité (selon l'intensité des couleurs) des promoteurs de cuivre et de potassium dans ces agglomérats. Les photographies SEM-EDS des catalyseurs SD-P123 et SD-sequentiel sont présentés en annexe E.

Les images SEM montrent tout d'abord que les particules catalytiques sont majoritairement de forme sphérique, la forme des particules d'alumine est donc conservée suite à la déposition du fer et des précurseurs de cuivre et potassium par séchage par atomisation. On distingue également la présence d'invaginations au centre de certaines particules, ainsi que des particules fracturées. Lors de l'opération de séchage, les particules peuvent se déformer sous l'influence du gradient de pression interne provoqué par l'évaporation de l'eau du solide. Les fractures ont pour origine les collision interparticulaires et entre les particules d'alumine et les parois de la chambre de séchage. La surface des particules est lisse, on distingue néanmoins des globules en surface des particules qui peuvent atteindre respectivement jusqu'à 3 μm et 6 μm pour les catalyseurs SD-base et SD-double. D'après les images obtenues par EDS, ces

globules sont essentiellement composés de fer. Les cristaux de fer ont pu s'agglomérer au cours du séchage à mesure que l'eau s'évaporait ou au cours de la calcination. En effet lors de traitement thermique à haute température (supérieure à 500 °C), le frittage thermique peut provoquer la migration des cristaux de fer qui s'agglomèrent pour former des cristaux de plus grandes tailles en surface des particules d'alumine [72, 73]. Les diamètres des particules catalytiques sur les photographies SEM concordent avec les diamètres moyens mesurés par PSD.

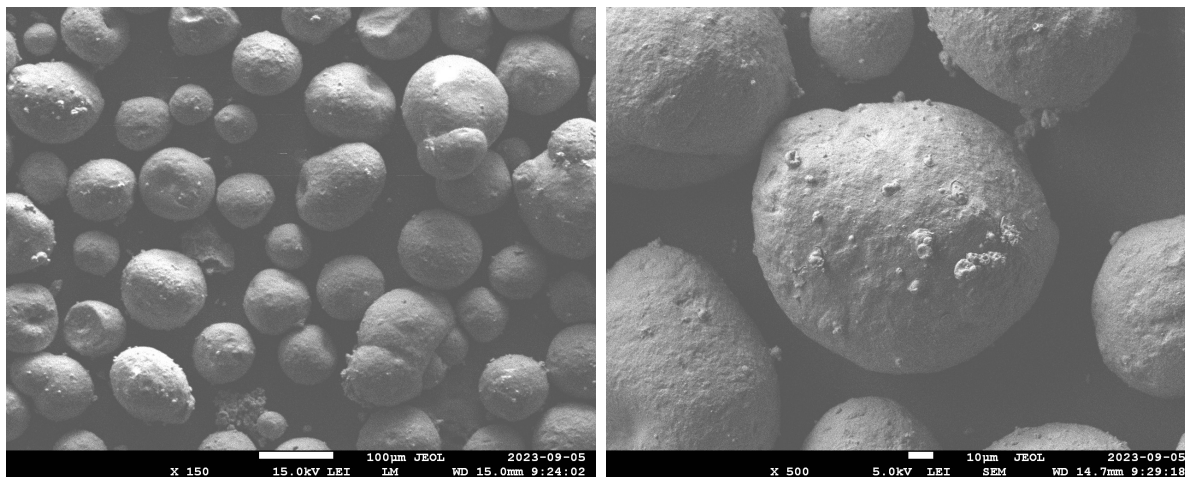


FIGURE 4.12 Images SEM du catalyseur SD-double, magnification de 150 (à gauche) et 500 (à droite).

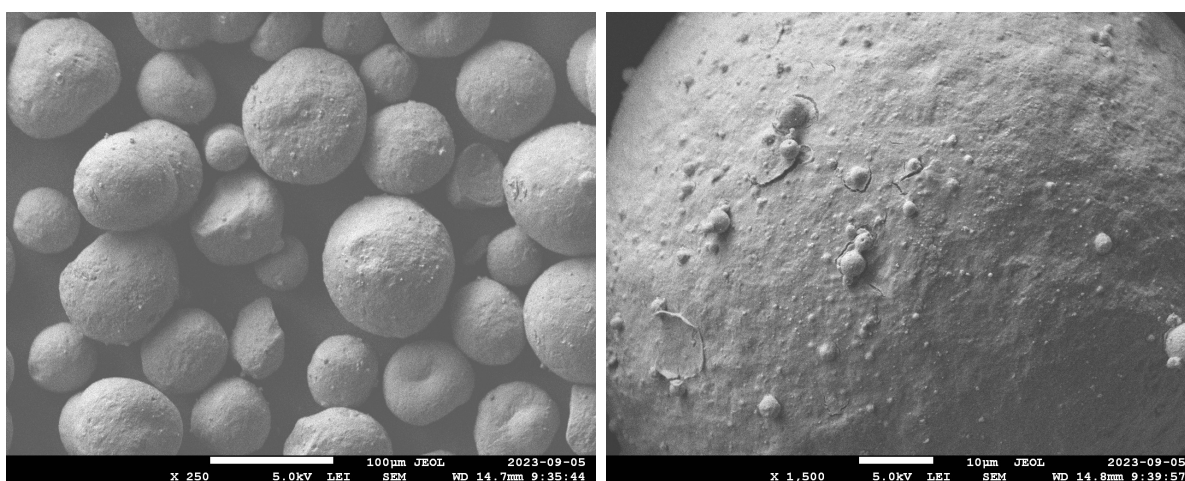


FIGURE 4.13 Images SEM du catalyseur SD-base, magnification de 150 (à gauche) et 1000 (à droite).

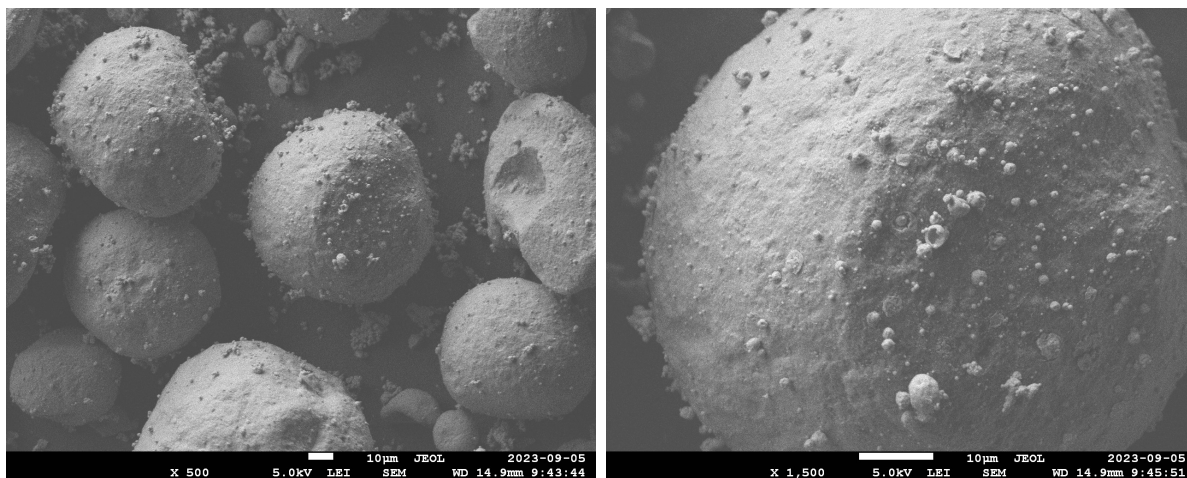


FIGURE 4.14 Images SEM du catalyseur SD-P123, magnification de 150 (à gauche) et 1500 (à droite).

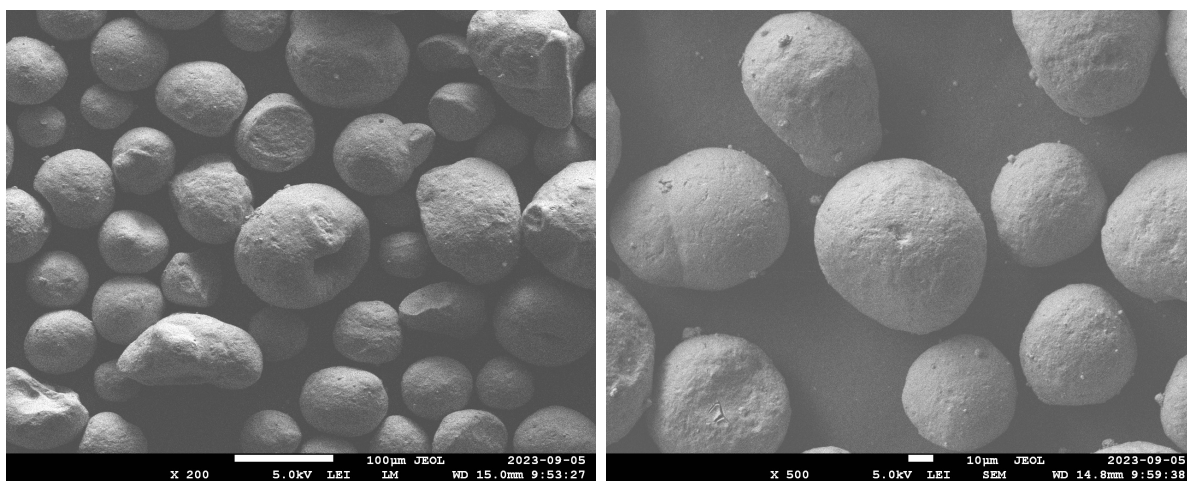


FIGURE 4.15 Images SEM du catalyseur SD-sequentiel, magnification de 200 (à gauche) et 500 (à droite).

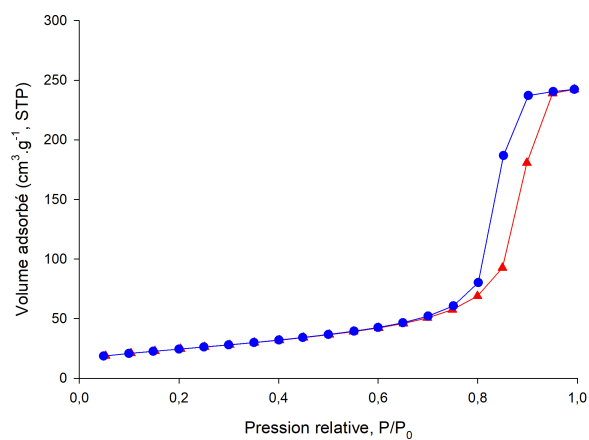
4.2.5 BET

Le calcul de l'aire de la surface spécifique a été effectué sur les catalyseurs SD-base, SD-double, SD-sequentiel et SD-P123. Tous les catalyseurs présentent une isotherme d'adsorption de type IV(a), selon la classification IUPAC, caractéristique des matériaux mésoporeux ($2\text{ nm} < d_{pore} < 50\text{ nm}$). Ce type d'isotherme se caractérise par un palier de saturation aux hautes pressions relatives ainsi que d'une hystérèse dont la forme de la boucle dépend principalement de la forme des pores (cylindres, sphères, bouteilles) et de leur structuration dans le matériel. La boucle d'hystérèse est caractéristique d'un phénomène de condensation capillaire se déroulant dans les pores. La vapeur se trouvant dans les pores condense à une pression plus faible que sa pression de vapeur saturante, la pression de condensation est ainsi calculée par la loi de Kelvin. Pour les isothermes d'adsorption des quatre catalyseurs testés, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles et verticales ce qui indique qu'il s'agit d'une hystérèse de type H1, selon la classification IUPAC. Ce type d'hystérèse est caractéristique de matériaux présentant une distribution uniforme et très étroite de mésopores de forme sphériques et cylindriques.

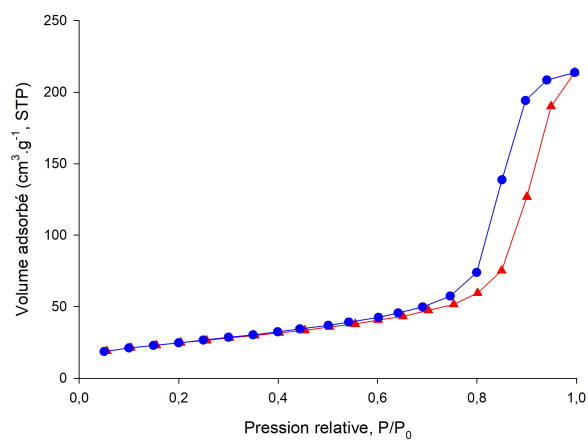
TABLEAU 4.5 Aire de surface spécifique (S_{area}), diamètre moyen des pores (d_{pore}) et volume poreux (V_{pore}) des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation.

Catalyseur	S_{area} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_{pore} (nm)	V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, STP)
SD-double	86.7	6.22	0.39
SD-base	86.7	6.16	0.33
SD-P123	92.5	6.22	0.42
SD-sequentiel	93.2	6.21	0.42
Support	97.0	4-10	0.35-0.50

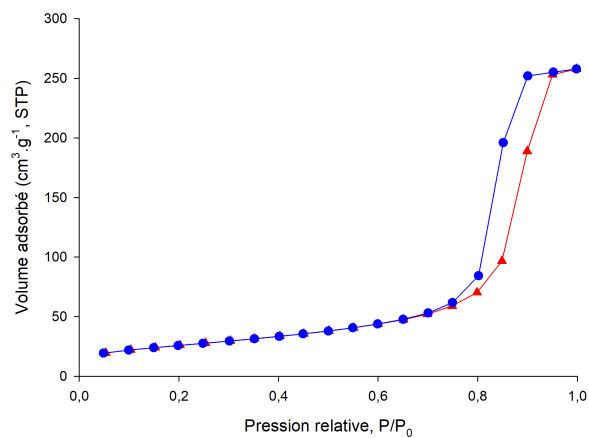
Les catalyseurs SD-double et SD-base présentent une aire de surface spécifique identique et égale à $86.7\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ tandis que celle des catalyseurs SD-sequentiel et SD-P123 est supérieure et environ égale à $93\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. L'aire de la surface spécifique des catalyseurs SD-base et SD-double est inférieure de $10\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ à celle du support d'alumine utilisée ce qui peut s'expliquer par le blocage de certains pores par la phase active de fer (principalement localisée à l'intérieur des pores d'après les analyses EDS). Le diamètre moyen des pores est identique pour les différents catalyseurs et égal à 6.2 nm . En accord avec le type d'isotherme des catalyseurs, la distribution volumique de taille des pores est très resserrée pour les différents catalyseurs avec plus de 90% de la distribution représenté par des pores de tailles comprises entre 4 nm et 10 nm pour SD-double, SD-sequentiel et SD-P123 et plus de 90% pour SD-base.



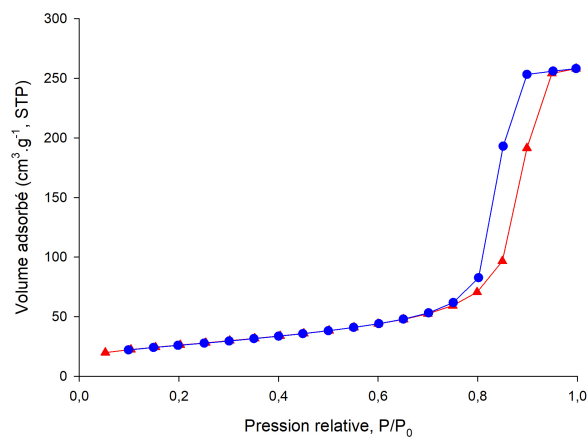
(a) SD-double



(b) SD-base



(c) SD-P123



(d) SD-sequentiel

FIGURE 4.16 Isothermes d'adsorption des catalyseurs préparés par séchage par atomisation. La courbe rouge correspond à la phase d'adsorption et la bleue à la phase de désorption du N₂.

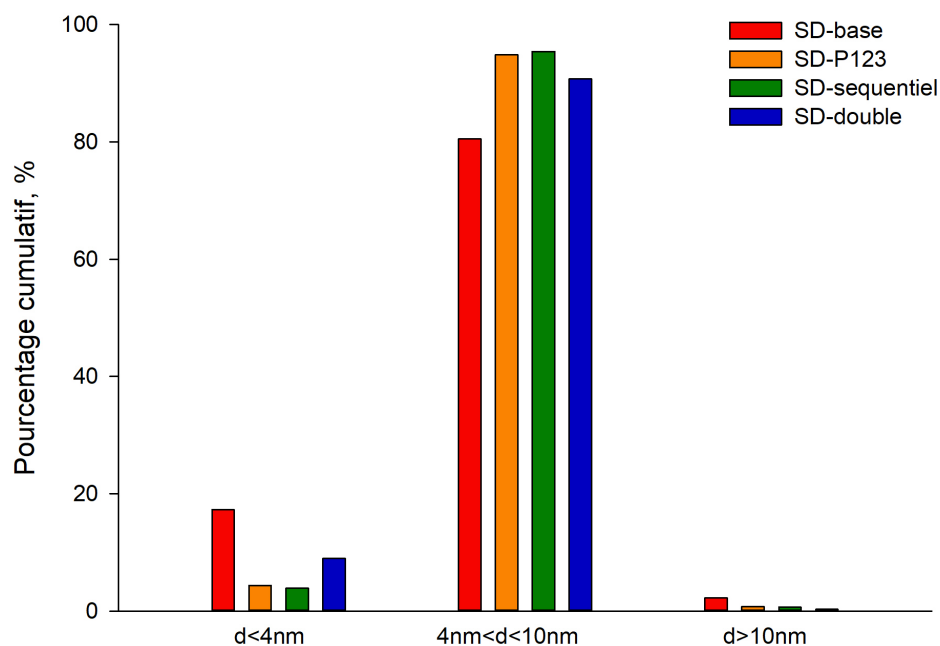


FIGURE 4.17 Distribution de tailles de pores des catalyseurs synthétisés par séchage par atomisation.

4.2.6 XRD

L'analyse XRD a été effectuée sur les catalyseurs SD-base et SD-double. L'identification des phases a été réalisée à partir de la base de données cristallographiques ICDD. En première observation, le spectre présente des pics qui se recouvrent ce qui est normal étant donné que les catalyseurs sont composés de différents oxydes métalliques. Les diffractogrammes des deux catalyseurs sont quasiment identiques. On retrouve les pics représentatifs de Fe_2O_3 sous forme d'hématite pour des angles de 2θ de 33° , 34.9° , 48.5° , 64.2° . À l'exception du pic à 33° , la faible intensité des pics sur le spectre indique une structure amorphe du fer en surface de l'hématite. Le pic à 20° représente K_3FeO_2 , la faible intensité indique une structure principalement amorphe. De plus le pic à 36.8° représente le composé mixte métal-support FeAl_2O_4 . Les pics à haute intensité à 44.8° et 67.3° représentent la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les valeurs des pics pour les deux phases cristallines du fer et de l'alumine sont en accord avec d'autres études portant sur les catalyseurs de fer supportés sur de l'alumine [66–68].

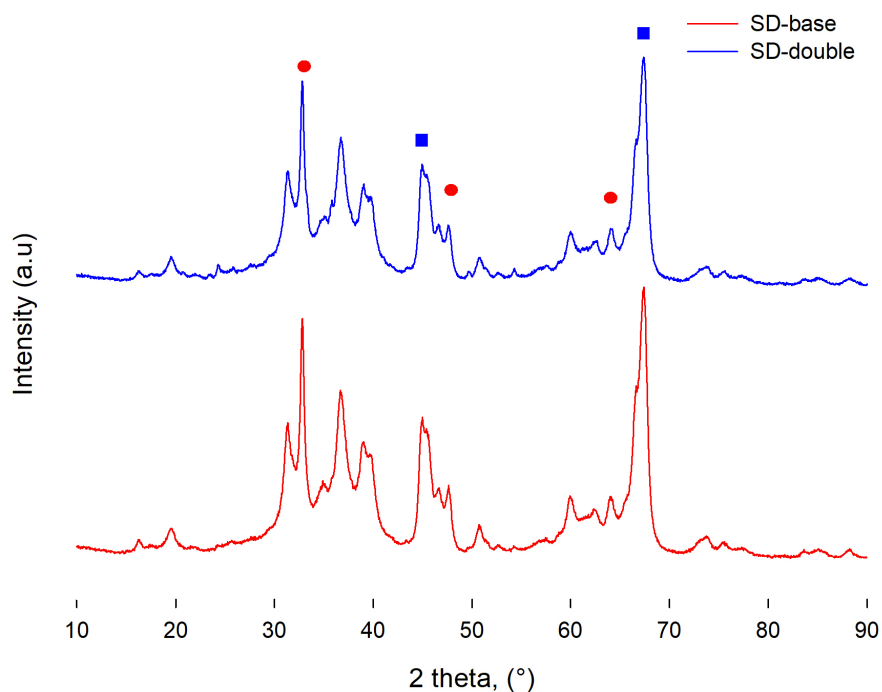


FIGURE 4.18 Spectre XRD des catalyseurs SD-base et SD-double. Les carrés bleus représentent la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les ellipsoïdes rouges la phase Fe_2O_3 .

4.2.7 TPR

Pour déterminer la réductibilité des catalyseurs, on effectue une analyse H_2 -TPR. Un détecteur à conductivité thermique mesure la composition du gaz en sortie du réacteur tout au long de l'analyse. Les variations du signal indiquent un changement du niveau d'oxydation du catalyseur. En particulier, les températures caractéristiques de réduction du catalyseur sont localisés aux valeurs maximum du signal TCD et se présentent sous la forme de pics [38]. Dans le cas des catalyseurs de fer, la réduction s'effectue en deux étapes et on retrouve donc généralement deux pics lors de l'analyse H_2 -TPR. La première étape de la réduction correspond à la transformation de l'hématite en magnétite, tandis que la deuxième étape est la réduction de la magnétite en wustite puis en fer métallique [37, 74].

Les spectres de l'analyse H_2 -TPR sont présentés dans le graphique 4.19.

Pour les trois catalyseurs, on retrouve la même allure de graphiques ainsi que trois pics de températures. La position des pics ainsi que leur intensité diffèrent entre les trois catalyseurs. Pour le catalyseur SD-double, on a un premier pic net centré à 230°C suivi d'un deuxième pic plus large entre 330°C et 470°C . Pour finir on observe une large zone de réduction entre

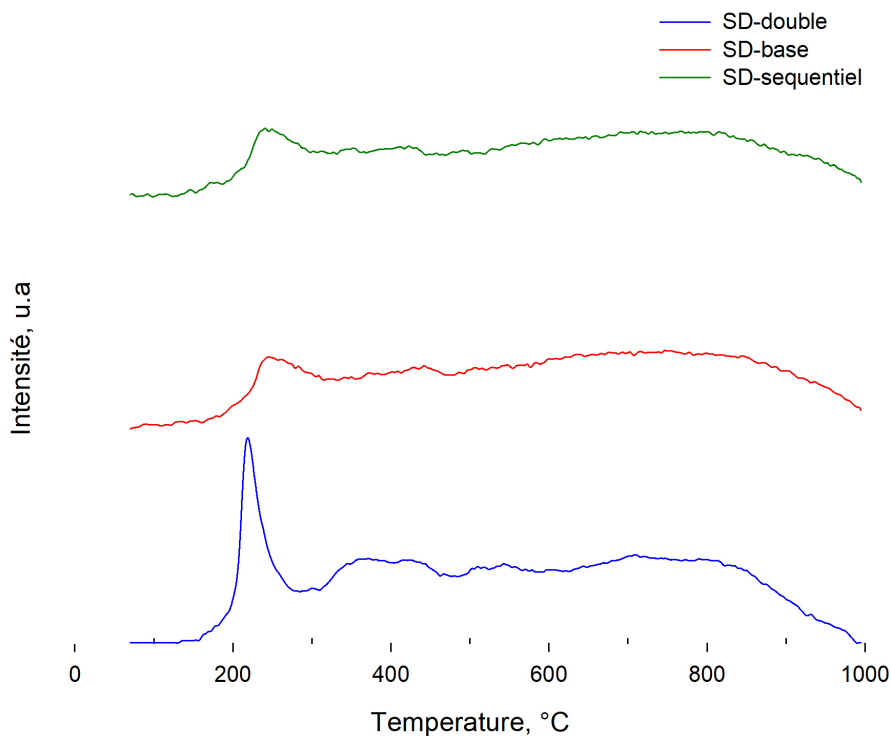


FIGURE 4.19 Spectres TPR, SD-base (rouge), SD-double (bleu), SD-sequentiel (vert).

500 °C et 820 °C.

D'après la littérature, la réduction du fer s'effectue en deux étapes. Le premier pic correspondrait à la réduction de l'hématite en magnétite tandis que le deuxième pic correspondrait à la réduction de la magnétite en fer métallique. La deuxième étape de réduction inclut plusieurs réactions et notamment la réduction préalable de la magnétite en wustite, ce qui peut expliquer l'élargissement du pic (les réductions à plusieurs étapes présentent généralement des pics plus élargis) [75]. La dernière zone de réduction pourrait correspondre à la réduction de composés mixtes d'oxydes de fer et d'alumine. Ces composés sont difficiles à réduire et leur réduction se produit pour des températures élevées supérieures à 500 °C du fait d'une interaction métal-support plus forte. Ce phénomène a notamment été observé dans d'autres articles portant sur l'étude de la réductibilité de catalyseurs de fer supporté sur de l'alumine et de l'oxyde de silicium [35, 68, 76]. C'est également appuyé par l'analyse XRD, en effet le spectre obtenu montrait la présence de nombreux pics de faible intensité attestant d'une structure amorphe du fer dans le catalyseur. Les particules de fer de plus petite tailles interagissent plus facilement avec le support d'alumine pour former les oxydes mixtes fer-alumine.

Pour les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel, le premier pic est légèrement décalé à plus haute température, il est centré à 250 °C. Le décalage du pic à plus basse température pour

le catalyseur SD-double indique une réduction facilitée de l'hématite en magnétite. Cela peut s'expliquer par le fait que la concentration massique en cuivre dans ce catalyseur est deux fois plus élevée que dans les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel. En effet le cuivre facilite la réduction de l'hématite en magnétite et celle de la magnétite en fer métallique à un degré moindre. Avec l'augmentation de la concentration en cuivre on aurait un meilleur contact entre le fer et le cuivre dans le catalyseur. Le mécanisme de promotion impliquerait la dissociation puis migration d'un atome d'hydrogène provenant des sites de cuivre réduit vers les oxydes ferriques [38].

L'intensité du premier et deuxième pic de réduction est respectivement trois et deux fois plus élevée pour le catalyseur SD-double par rapport aux catalyseurs SD-base et SD-sequentiel. Cela indique une réduction plus favorable pour le catalyseur SD-double. L'intensité des pics de température dans l'analyse H₂-TPR dépend notamment de la taille et la dispersion des oxydes ferriques dans le catalyseur. Pour une concentration plus élevée de fer dans le catalyseur on a généralement une augmentation de la taille des agrégats de fer sur le support [77], cela est notamment confirmé par l'analyse EDS des particules catalytiques. Cela change ainsi l'interaction entre le fer et le support et favorise ainsi la réduction des oxydes ferriques [38].

4.2.8 Réactions en lit fluidisé

On effectue les tests en réacteurs à lit fluidisé sur les catalyseurs SD-base, SD-double et SD-sequentiel. Les catalyseurs synthétisés respectivement avec une pression d'atomisation de 2 bar et le surfactant Pluronic P123 ne sont pas testés. En effet pour le catalyseur synthétisé avec la pression d'atomisation de 2 bar, les compositions massiques en fer, cuivre et potassium sont les plus faibles et éloignées des valeurs visées. Pour le catalyseur préparé avec le surfactant Pluronic P123, l'utilisation du surfactant donne un matériau inhomogène d'après les images SEM-EDS avec la présence d'agglomérats de fer dans l'espace interparticulaire du catalyseur (affectant ainsi notamment les propriétés de fluidisation du catalyseur).

Dans un premier temps on présente les conversions moyennes en CO sur 24 h pour chacune des trois températures de réaction dans la figure 4.20. Après 4 h d'activation, le catalyseur SD-base présente une conversion moyenne en CO de 42% pour la température 275 °C. Cette dernière augmente de 22% pour atteindre 64% lorsque la température augmente à 300 °C. La conversion moyenne en CO rediminue ensuite de 20% pour atteindre 49% à 325 °C. L'activité est la plus élevée pour le catalyseur SD-sequentiel pour les températures 275 °C et 300 °C. En effet à 275 °C, le catalyseur exhibe une conversion moyenne de 76% qui diminue ensuite à 70% à 300 °C. De même que pour le catalyseur SD-base, l'augmentation de la température à 325 °C s'accompagne d'une diminution de 13% de la conversion en CO pour atteindre 57%.

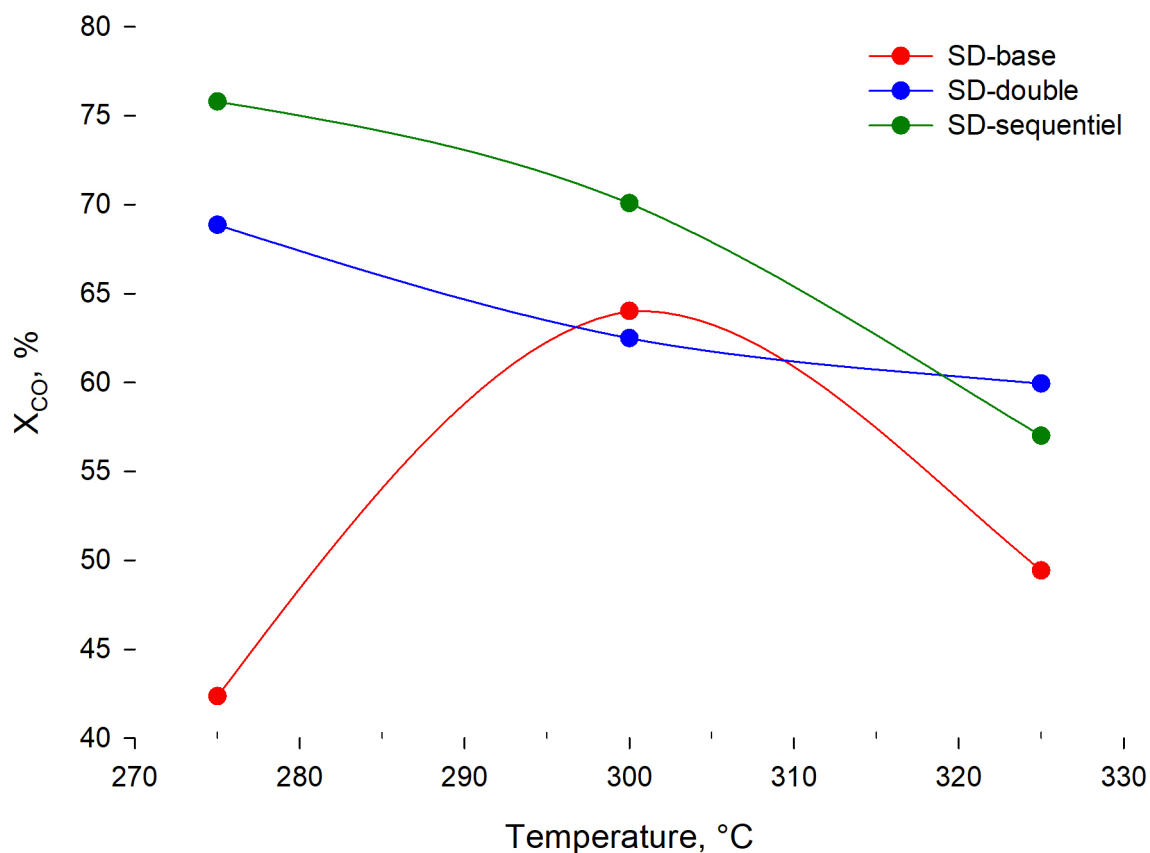


FIGURE 4.20 Conversion moyenne en CO sur 24 h en fonction de la température de réaction.

Le catalyseur SD-double suit la même tendance que le catalyseur SD-sequentiel, cependant la diminution de la conversion avec la température de réaction est moins marquée et la conversion moyenne en CO est plus stable. A 275 °C, la conversion est de 69%, elle diminue ensuite de 6% pour atteindre 63% à 300 °C. A 325 °C, la conversion moyenne en CO atteint 62%.

On remarque donc qu'à 275 °C et 300 °C, le catalyseur SD-sequentiel présente une activité plus élevée que le catalyseur SD-double malgré une concentration en fer deux fois plus faible. L'activité d'un catalyseur est proportionnelle au nombre de sites actifs et également à leur dispersion. D'après les résultats SEM-EDS, le catalyseur SD-double présente une moins bonne dispersion du fer en surface de l'alumine avec la présence d'îlots de fer de plusieurs micromètres. Une distribution homogène des sites actifs favorisent notamment le contact entre les carbures de fer en surface de l'alumine et les réactifs gazeux. De plus la surface spécifique

du catalyseur SD-sequentiel est plus élevée que celle du catalyseur SD-double ($93.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contre $86.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Pour les trois catalyseurs, il est surprenant de constater une diminution de la conversion avec l'augmentation de la température de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ à $325 \text{ }^\circ\text{C}$. C'est notamment très marquée pour les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel avec une diminution d'environ 20%, tandis que pour le catalyseur SD-double, elle atteint que 1%. Le passage de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ à $325 \text{ }^\circ\text{C}$ se fait après 48 h de réaction, cela peut correspondre à une certaine désactivation des catalyseurs. Cela pourrait notamment être dû à l'oxydation des carbures de fer par la vapeur d'eau produite par la synthèse de FT ou bien par le CO_2 produit par la WGS et la réaction de Boudouard [44,78]. L'oxydation des carbures de fer diminue avec la concentration massique de potassium dans le catalyseur [41,79]. Le catalyseur SD-double ayant une concentration massique en potassium deux fois plus élevée que celle des catalyseurs SD-base et SD-sequentiel, cela expliquerait sa plus grande stabilité au cours de la réaction.

On présente maintenant dans la figure 4.21 l'évolution de la conversion en CO avec le temps de réaction pour les trois températures de réaction testées successivement. Pour le catalyseur SD-base, on observe que la conversion à $275 \text{ }^\circ\text{C}$ est initialement stable à 30% pour les 15 premières heures de réaction. Elle augmente ensuite pendant 3 h pour atteindre une valeur maximale de 90%. On observe ensuite une réduction progressive de la conversion jusqu'à 60% après 40 h de réaction. Suite à l'augmentation de la température à $325 \text{ }^\circ\text{C}$, la conversion en CO continue à diminuer pour atteindre une valeur de 40%.

Dans le cas du catalyseur SD-double, la conversion en CO est stable à 55% pour les six premières heures de réaction. Elle augmente ensuite pendant 3 h pour atteindre une valeur maximale de 90%. La conversion en CO se caractérise ensuite par des variations d'amplitudes pouvant atteindre 20% entre mesures successives pour le reste de la réaction à $275 \text{ }^\circ\text{C}$. Après 20 h de réaction, la conversion est de 70% et suite au passage à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, elle diminue progressivement jusqu'à atteindre 60%. Après 40 h de réaction, la température est augmentée à $325 \text{ }^\circ\text{C}$, comparativement aux autres températures la conversion présente des variations d'amplitudes plus faibles (environ 10%) entre deux mesures successives. La conversion en CO reste ainsi stable dans l'intervalle 50%-70%.

Pour le catalyseur SD-sequentiel, on observe que l'évolution de la conversion en CO est plus progressive et les variations entre deux mesures successives sont nettement plus faibles comparativement aux catalyseurs SD-base et SD-sequentiel. Après une période d'induction de 3 h, la conversion augmente brusquement pour atteindre un maximum à 90%, elle reste ensuite stable autour de cette valeur pendant 10 h. L'augmentation de la température à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ s'accompagne d'une diminution progressive de la conversion jusqu'à atteindre 60%.

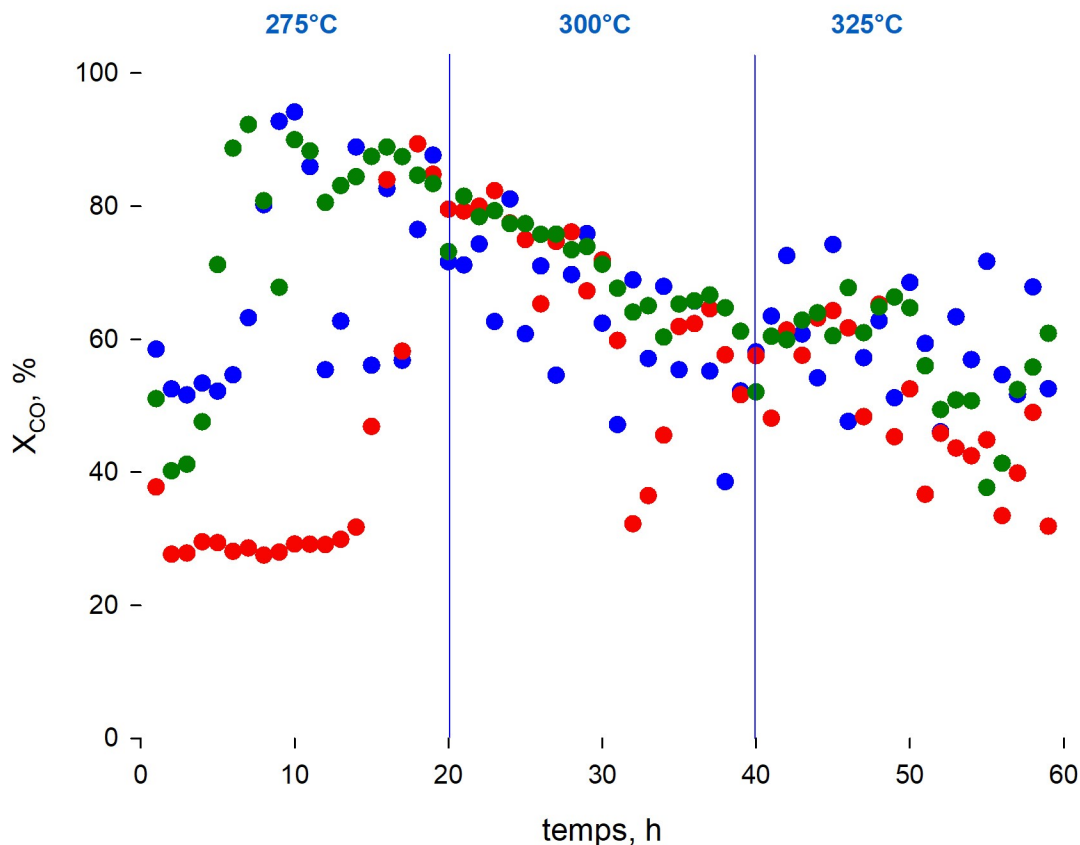


FIGURE 4.21 Conversion en CO en fonction du temps de réaction (rouge : SD-base ; vert : SD-sequentiel ; bleu : SD-double). Les lignes bleues verticales indiquent le changement de température dans le réacteur au cours de la réaction.

La conversion reste ensuite stable pendant 10 h à 60% pour la température de 325 °C avant de diminuer jusqu'à atteindre 40%. Lors des quatre dernières heures de réaction, elle réaugmente jusqu'à atteindre 60%.

Pour les catalyseurs SD-double et SD-base, la conversion moyenne en CO pour chaque heure reste instable durant la réaction avec des variations pouvant atteindre jusqu'à 10% entre deux valeurs moyennes successives. Cela peut être dû à une mauvaise distribution des particules par la fluidisation. Au lieu d'avoir une distribution homogène grâce à la fluidisation particulière et donc les réactifs rencontrent un catalyseur de composition uniforme, ils seraient en contact successivement avec des particules fraîches et usés, expliquant ces oscillations de la conversion en CO.

En plus de la conversion en monoxyde de carbone, les sélectivités des produits de la réaction sont des paramètres importants pour caractériser les performances du catalyseur. L'évolution des sélectivités en CH₄, CO₂, C₂-C₅, C₅₊ en fonction de la température de réaction est ainsi

présentée dans la figure 4.22. On présente les sélectivités moyennes sur 24 h pour chacune des trois températures de réaction testées.

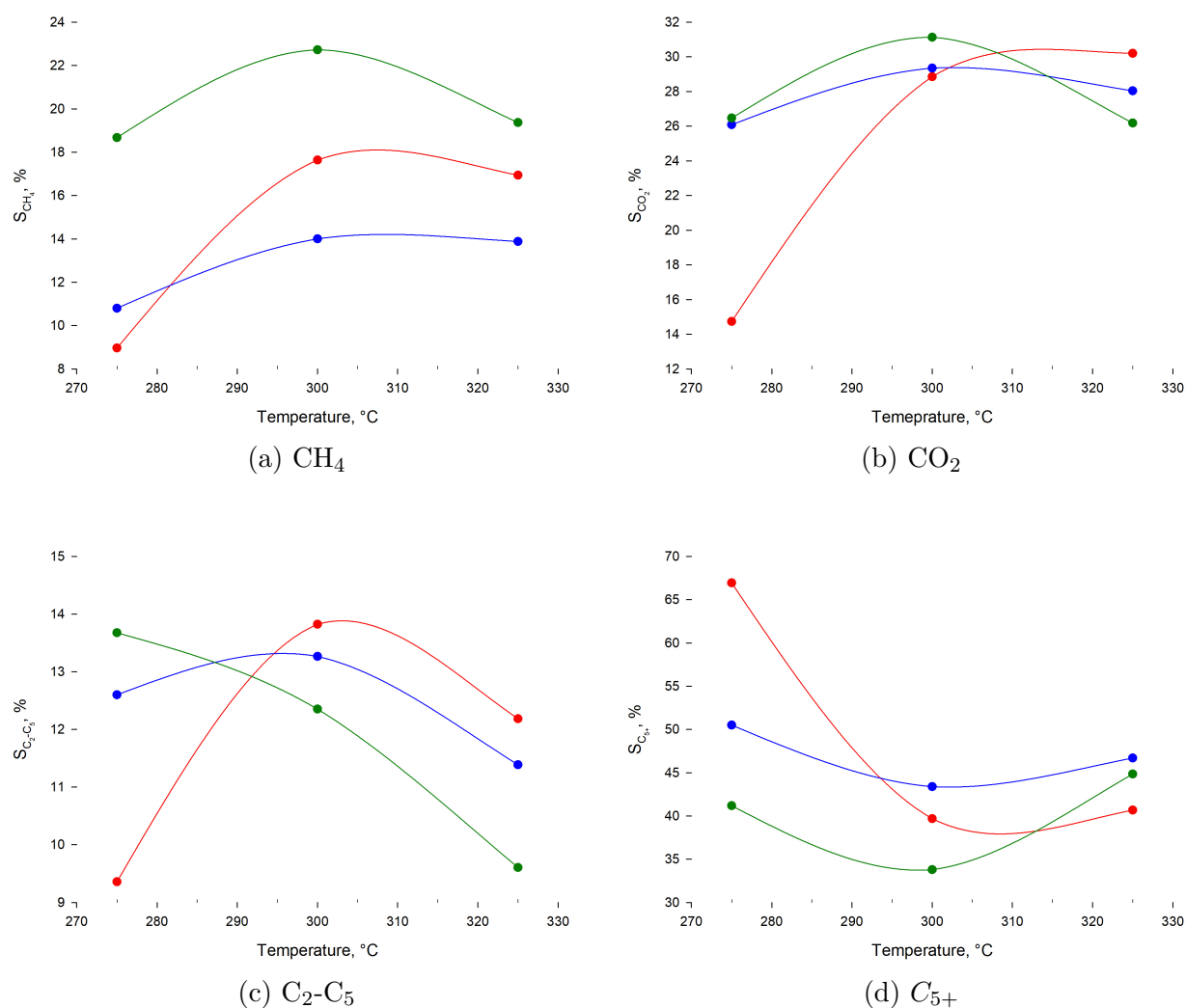


FIGURE 4.22 Sélectivités moyennes en CH_4 , CO_2 , C_2-C_5 et C_{5+} sur 24 h en fonction de la température de réaction (rouge : SD-base ; vert : SD-sequentiel ; bleu : SD-double).

Dans le cadre de la réaction, CH_4 et CO_2 sont des produits secondaires indésirables, on cherche à diminuer la sélectivité de la réaction pour ces produits. Pour la sélectivité moyenne en méthane, les trois catalyseurs suivent la même tendance. Dans le cas du catalyseur SD-base, on a une augmentation de 8% de la sélectivité du méthane lorsque la température augmente de 275 °C à 300 °C. Pour les trois températures testées, le catalyseur SD-sequentiel présente la sélectivité moyenne en CH_4 la plus élevée. A 300 °C, la conversion moyenne en CO est la plus élevée pour les trois catalyseurs, la sélectivité en CH_4 pour le catalyseur

SD-sequentiel est égale à 22% et est respectivement supérieure de 5% et 10% par rapport aux catalyseurs SD-base et SD-double. Dans le cas du catalyseur SD-double, la sélectivité moyenne pour CH_4 est plus stable. Elle est égale à 11% à 275 °C et reste ensuite stable à 13% à 300 °C et 325 °C.

Pour les catalyseurs SD-double et SD-sequentiel, la sélectivité en CO_2 est maximale à 300 °C et respectivement égale à 28% et 31%. De même que pour CH_4 , la sélectivité moyenne du CO_2 pour le catalyseur SD-double est la plus stable avec des valeurs comprises entre 26% et 28% entre 275 °C et 325 °C. Le catalyseur SD-base présente une sélectivité moyenne pour le CO_2 moins stable que les deux autres catalyseurs. L'augmentation de la température à 300 °C s'accompagne d'une augmentation de 14% de la sélectivité passant de 14% à 28%. Elle est maximale à 325 °C avec une valeur de 30%.

Les hydrocarbures à longues chaînes carbonées avec plus de cinq atomes de carbones sont les produits d'intérêts de la synthèse de Fischer-Tropsch. On cherche à maximiser la sélectivité de la réaction pour ces produits. Le catalyseur SD-double présente la $S_{C_{5+}}$ moyenne la plus stable avec des valeurs comprises entre 44% et 51% pour une température comprise entre 275 °C et 325 °C. A 300 °C, la conversion moyenne en CO est maximale pour les catalyseurs, le catalyseur SD-double présente la $S_{C_{5+}}$ la plus élevée avec une valeur respectivement 10% et 5% supérieure à celles des catalyseurs SD-sequentiel et SD-base.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que le catalyseur SD-double présente une concentration massique en potassium et cuivre deux fois plus importantes que les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel. Le potassium promeut l'adsorption du CO et inhibe celle du H_2 ce qui permet d'augmenter la sélectivité des hydrocarbures à longues chaînes carbonées et diminuer celle du méthane [40,80]. La concentration plus élevée du cuivre dans le catalyseur SD-double permet également d'augmenter la basicité de la surface et donc l'adsorption du CO. En effet le cuivre interagit avec le support d'alumine, on a donc un nombre plus élevé d'atomes de potassium interagissant avec le fer plutôt qu'avec le support catalytique, augmentant l'effet promotionnel du potassium [39].

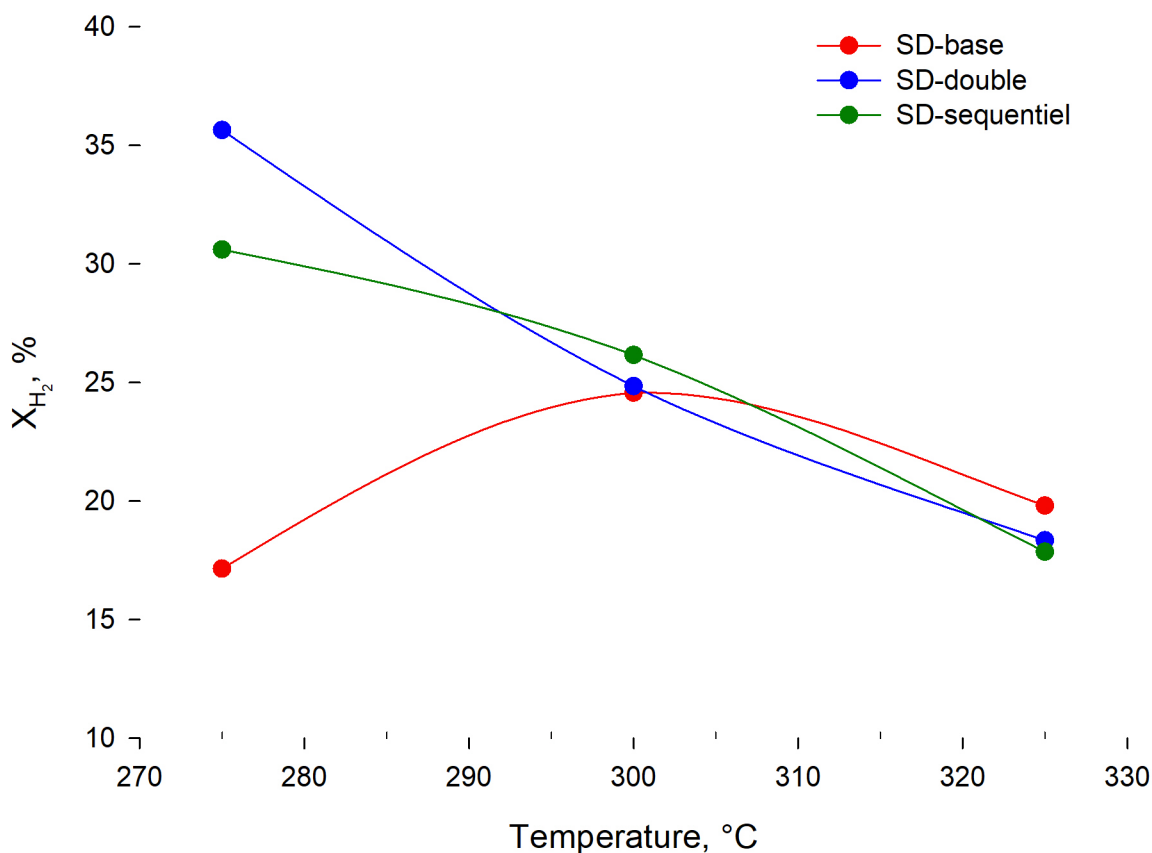


FIGURE 4.23 Conversion moyenne en H_2 sur 24 h en fonction de la température de réaction.

La conversion moyenne en H_2 sur 24 h pour chacune des trois températures de réaction est présentée dans la figure 4.23. Il est intéressant de noter que la conversion moyenne en H_2 est très différente de celle en CO pour les trois températures de réaction. Par exemple, à 275 °C , pour le catalyseur SD-double, l'écart entre les conversions moyennes en H_2 et CO est d'environ 30%, il augmente ensuite à 43% à 325 °C . Pour le catalyseur SD-base, cet écart est respectivement égal à 30% et 27% à 275 °C et 325 °C .

Cette différence entre les deux conversions peut s'expliquer par l'existence de la WGSR. En effet les catalyseurs de fer catalysent la WGSR, et pour des températures supérieures à 275 °C , l'équilibre est déplacé vers la formation de CO_2 et H_2 . On a donc une partie de l'eau produite lors des réactions de synthèse des hydrocarbures qui est reconvertie en H_2 expliquant ainsi une conversion en H_2 deux fois plus faible que celle en CO . De plus une partie du CO est utilisée pour la synthèse de CO_2 plutôt que pour la synthèse d'hydrocarbures. On observe

que pour les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel, la sélectivité en CO_2 est environ 1.5 fois plus élevée que celle en CH_4 . Pour le catalyseur SD-double qui possède une concentration massique en potassium deux fois plus élevée, la sélectivité en CO_2 est plus de deux fois plus élevée que celle en CH_4 .

Le potassium permet d'augmenter l'activité de la synthèse de FT et également celle de la WGSR. Notamment, à partir d'une certaine concentration dans le catalyseur (qui diffère selon sa composition et la méthode de synthèse), le potassium favorisera d'avantage l'activité de la WGSR plutôt que celle de la synthèse de FT [81, 82]. Cela peut notamment expliquer ce décalage de la sélectivité en CH_4 vers celle en CO_2 pour le catalyseur SD-double.

4.2.9 Analyse des produits liquides de la réaction

Les quantités de produits liquides collectés à l'issue des réactions sont présentées dans le tableau 4.6.

TABLEAU 4.6 Masses des produits liquides ($m_{liquide}$) et organiques ($m_{organique}$) synthétisés par la réaction de Fischer Tropsch.

Catalyseur	$m_{liquide}$ (g)	$m_{organique}$ (g)	$C_{organique}$ (% w.t.)
SD-base	4.65	0.58	12.5
SD-double	4.69	0.80	17.0
SD-sequentiel	4.52	0.36	7.9

La composition de la phase organique a ensuite été déterminée par chromatographie en phase gazeuse. Dans le cas du catalyseur SD-sequentiel, l'analyse n'a pas permis de détecter d'hydrocarbures. On remarque que les concentrations des hydrocarbures dans l'échantillon sont très faibles (inférieures à 4%), la somme des concentrations de tous les hydrocarbures détectés n'excède pas 21% dans la phase organique. De plus la proportion massique de la phase organique dans les produits liquides collectés est inférieure à 17% pour tous les catalyseurs testés. Le chromatographe en phase gazeuse utilisé ne permet pas de détecter les hydrocarbures avec plus de 16 atomes de carbones, la colonne chromatographique n'est pas assez longue et le temps de rétention des composés excèdent la durée de l'analyse même en augmentant la température du four à 300°C. Les hydrocarbures C_{11} , C_{13} , C_{15} ont également été détectés mais l'absence d'équations de calibration ne permet pas de déterminer leur concentration dans la phase organique.

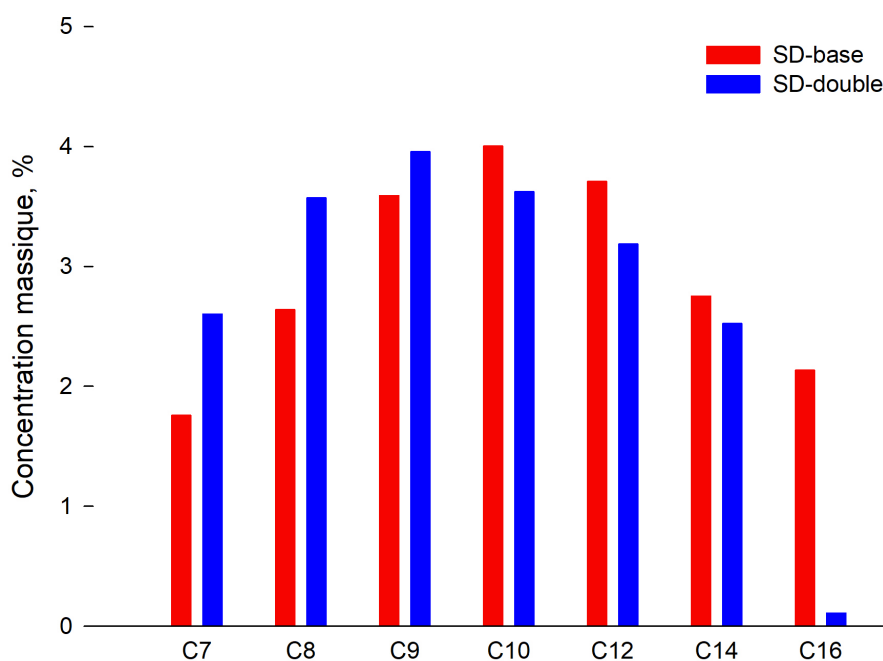


FIGURE 4.24 Composition de la phase organique synthétisée lors de la réaction de Fischer Tropsch.

Le bilan de masse de la réaction est réalisé sur les atomes de carbone. Pour les réactions effectuées avec les catalyseurs SD-base, SD-double et SD-sequentiel, le rapport de la différence entre la quantité de moles de carbone entrantes et sortantes du réacteur avec la quantité de moles entrante dans le réacteur est respectivement égal à 16.3%, 22.1% et 19.7%.

Les rapports obtenus sont donc supérieures à 0, le bilan de matière n'est pas complet. Plusieurs raisons peuvent expliquer les valeurs obtenues. Tout d'abord la composition de la phase organique n'a pas pu être déterminée entièrement et la quantité de moles de carbones associée n'a pas pu être considéré dans le bilan de matière. La réaction de Fischer-Tropsch permet également la synthèse de composés oxygénés de types alcools, aldéhydes ou acides carboxyliques qui sont dissous dans la phase aqueuse. La composition de la phase aqueuse des produits liquides collectés n'a pas été analysée et donc la quantité de moles de carbones associée n'a pas pu être considérée dans le bilan de matière. Pour finir, il est également probable qu'une partie des hydrocarbures liquides produits lors de la réaction ait été perdue dans le systèmes de tubes métalliques du montage expérimental et n'ait pas rejoint le condenseur.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ADDITIONNELS

5.1 Catalyseurs usés

Les catalyseurs frais et usés se distinguent tout d'abord par leur couleur. La couleur noire du catalyseur usé après la réaction indique le dépôt de couche de carbone sur les particules d'alumine du fait de la réaction de Boudouard.



FIGURE 5.1 Photographie catalyseurs SD-base usé (à gauche) et frais (à droite).

La distribution de tailles de particules ainsi que la composition des catalyseurs après réaction ont été déterminées notamment pour évaluer leur résistance à l'attrition dans le réacteur à lit fluidisé. Deux indicateurs sont généralement calculés pour évaluer la résistance à l'attrition au cours d'une réaction, à savoir les variations du diamètre moyen des particules catalytiques et de la proportion de fines particules (ie. diamètres inférieures à $20\ \mu\text{m}$). Pour les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel, on observe que les distributions de tailles de particules des catalyseurs frais et usés se superposent. Le diamètre moyen de particules entre les catalyseurs frais et usés est identique et égal respectivement à $72\ \mu\text{m}$ et $80\ \mu\text{m}$ pour les catalyseurs SD-base et SD-sequentiel. Dans le cas du catalyseur SD-double, la distribution de tailles de particules

est déplacée vers de plus faibles diamètres, le diamètre moyen diminue de $76\ \mu\text{m}$ à $70\ \mu\text{m}$. Pour les trois catalyseurs il n'y a pas de production de particules fines pendant la réaction.

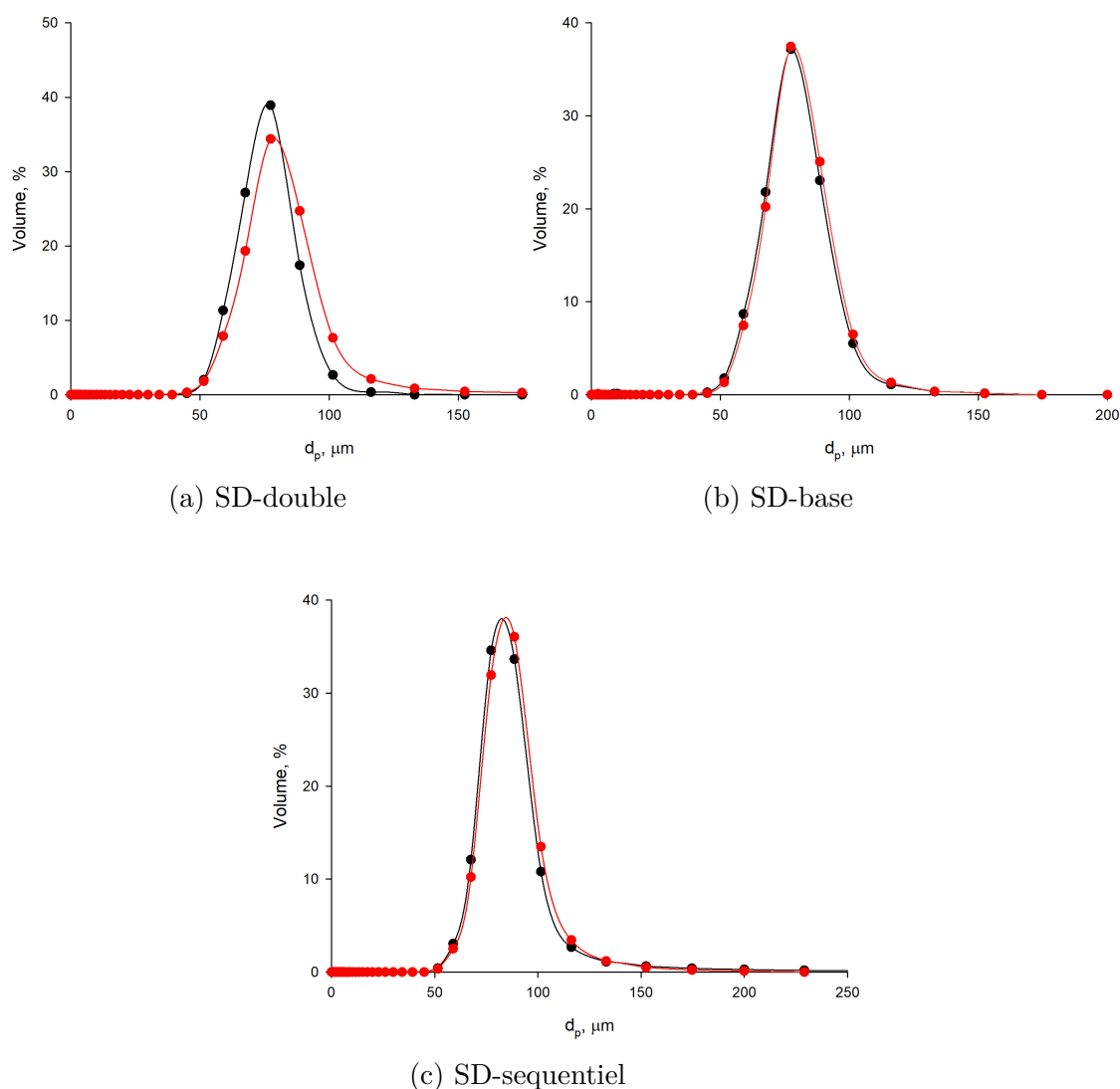


FIGURE 5.2 Comparaison distribution de tailles de particules des catalyseurs frais (rouge) et usés (noir).

La composition des catalyseurs usés a été déterminée par XRF. Dans le cas du catalyseur SD-double, on observe une diminution des concentrations massiques en fer, cuivre et potassium après la réaction. La concentration en fer notamment diminue de 2% passant de 10 à 8%. D'après les analyses SEM-EDS, le fer était localisé en surface et formé des îlots de plusieurs micromètres. La diminution de la concentration en fer dans le catalyseur peut s'expliquer par l'abrasion du catalyseur sous l'effet des contraintes mécaniques associées à la fluidisation des

particules. Les îlots de fer se fracturent pour donner des particules individuelles expliquant la réduction de la concentration du fer dans le catalyseur. Pour le cuivre la réduction observée est de 0,4% tandis que celle du potassium reste identique après la réaction.

Pour les catalyseur SD-base et SD-sequentiel, les concentrations en fer, cuivre et potassium restent les mêmes après la réaction. Les barres d'erreur se recoupant on peut considérer que les concentrations sont identiques dans les catalyseurs usés et frais pour un niveau de confiance de 95%.

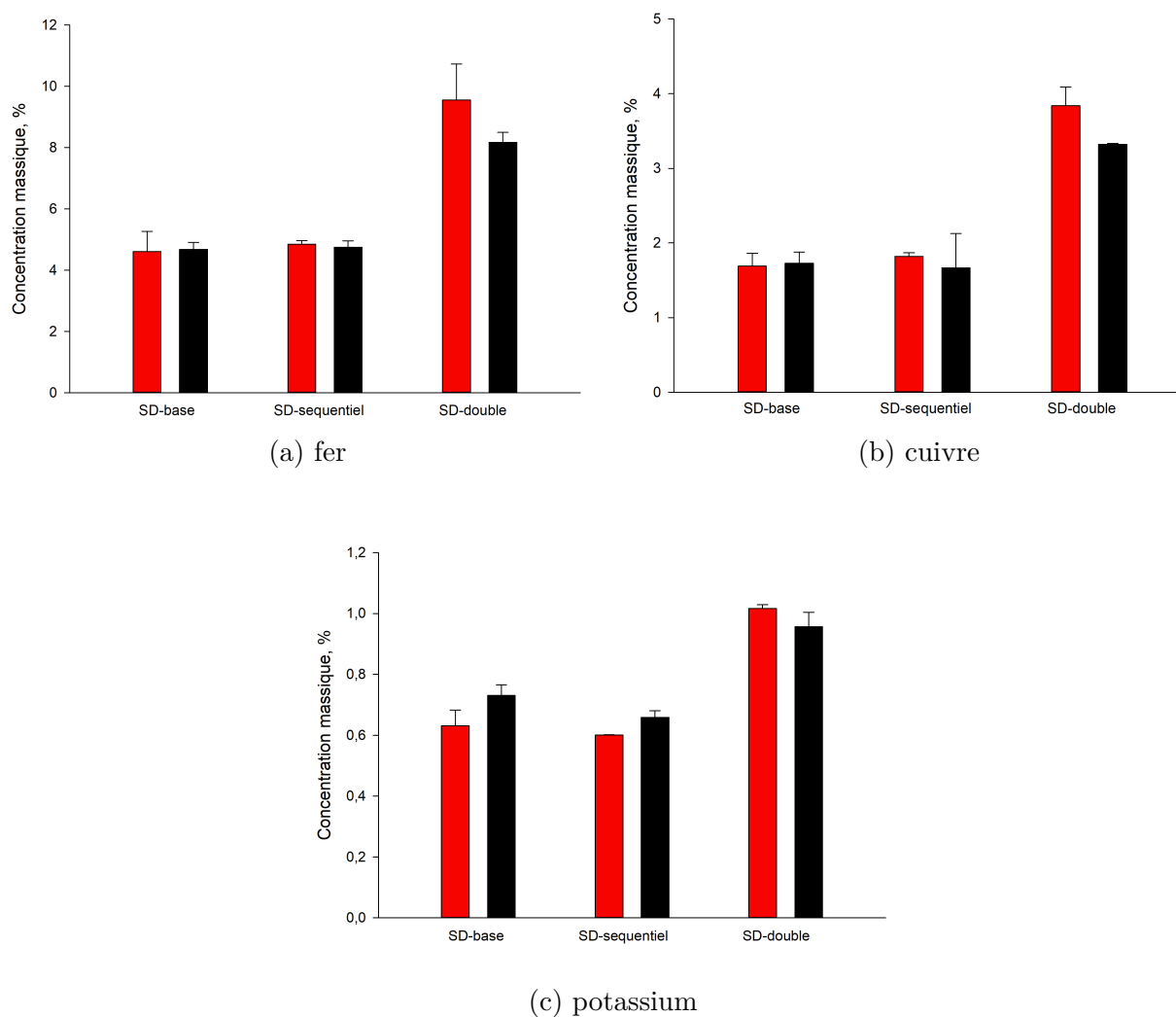


FIGURE 5.3 Composition massique des catalyseurs frais (rouge) et usés (noir).

5.2 Rendement du séchage par atomisation

Le rendement du séchage par atomisation se définit comme le rapport entre la masse de catalyseur collectée au bas de la chambre de la séchage et la masse de réactifs utilisée. Pour les précurseurs de fer, cuivre et potassium, les sels sont dissous dans la suspension et se décomposent lors du séchage. Pour calculer le rendement, on considère donc la masse réelle d'atomes de fer, cuivre et potassium dans les précurseurs plutôt que les masses totales de précurseurs (le calcul est présenté en annexe A).

Pour le catalyseur SD-base, le rendement est de 60%, tandis que pour les catalyseurs SD-double et SD-2 bar il est égal à 55%. Il diminue à 43% et 44% respectivement pour les catalyseurs SD-P123 et SD-sequentiel. Avec l'utilisation d'un surfactant, l'eau présente dans les particules solides humides est plus difficile à évaporer du fait des forces de capillarité, on a donc une perte plus importante du catalyseur au niveau des parois de l'enceinte de séchage et du cyclone.

On remarque que pour les différentes configurations, une partie des réactifs est perdue au niveau de la poudre collectée au bas du cyclone. Dans le cas du catalyseur SD-base par exemple, la poudre collectée au bas du cyclone représente 26% de la masse totale des réactifs.

Afin de récupérer les particules d'alumine imprégnées de fer, la poudre collectée au niveau du cyclone peut être remise en suspension puis séchée par atomisation. Pour effectuer le test on utilise la poudre obtenue pour les catalyseurs SD-basis et SD-2 bar. Le solide est mis en suspension avec une concentration massique de 40% dans de l'eau distillée sans ajout supplémentaires de précurseurs de fer, potassium et cuivre. On agite la suspension pendant 2 h avant l'opération de séchage. Les conditions opératoires du séchage par atomisation sont identiques à celles des catalyseurs préparés. La pression d'atomisation est égale à 3 bar et le débit d'air de séchage est égal à 90 kg h^{-1} . Le débit de suspension atomisée est égale à 60 mL min^{-1} . Les températures d'entrée et de sortie de l'air de séchage sont respectivement $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le rendement obtenu est ainsi égal à 25%. La quantité de catalyseur récupérée au bas de la chambre de séchage est environ trois fois plus faible que dans le cas du catalyseur SD-base. Cela peut s'expliquer par la composition de la poudre collectée au bas du cyclone. D'après les analyses XRF, cette poudre se caractérise par un excès de fer, cuivre et potassium par rapport à celle collectée en bas de la chambre de séchage. De ce fait, la concentration massique réelle de Al_2O_3 utilisée est plus faible que dans le cas des opérations de séchage précédentes et donc la quantité de catalyseurs récupérée au bas de la chambre de séchage est également plus faible. Les paramètres de la distribution granulométrique du catalyseur synthétisé ainsi

que sa composition sont présentés dans les tableaux 5.1 et 5.2.

TABLEAU 5.1 Paramètres de la distribution de tailles de particules du catalyseur préparé à partir de la poudre du cyclone.

d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{moyen} (μm)
56.8	70.1	84.3	70.0

TABLEAU 5.2 Composition massique du catalyseur préparé à partir de la poudre du cyclone.

Fe (%)	Cu (%)	K (%)
5.03	2.49	0.70

La distribution granulométrique du catalyseur est ainsi identique à celle du catalyseur SD-base collecté au bas de la chambre de séchage à l'issue de la première opération de séchage par atomisation. En revanche la composition massique du catalyseur diffère avec une concentration en cuivre 0,8% supérieure. Les concentrations en fer et potassium restent sensiblement identiques.

		SD-base	SD-2bar	SD-P123	SD-sequentiel	SD-double	SD-cyclone
Paramètres de la suspension	masse Al_2O_3 / masse catalyseur (kg)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,48
	masse de précurseur de fer (kg)	0,362	0,362	0,362	0,29	0,724	0
	masse de précurseur de cuivre (kg)	0,059	0,059	0,059	0,047	0,118	0
	masse de précurseur de potassium (kg)	0,026	0,026	0,026	0,021	0,052	0
	concentration massique en solide (%)	40	40	40	40	40	40
	Volume d'eau (L)	1250	1250	1250	1000	1250	1250
Conditions opératoires de l'atomisation	Concentration massique en P123 (%)	0	0	3	0	0	0
	débit pompe périslatique (mL/min)	60	60	60	60	60	60
	Pression gaz d'atomisation (bar)	3	2,2	3	3	3	3
	Vitesse du liquide dans la buse (m/s)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
	Vitesse du gaz d'atomisation dans la buse (m/s)	174	126	174	174	174	174
	Diamètre des gouttes liquides (μm)	128	197	128	128	128	128
Conditions opératoires du séchage	Température air de séchage en entrée ($^{\circ}\text{C}$)	300	300	300	300	300	300
	Température de l'air de séchage en sortie ($^{\circ}\text{C}$)	115-120	115-120	115-120	115-120	115-120	115-120
	Débit gaz de séchage (kg/h)	90	90	90	90	90	90
	Configuration du séchoir	co-courant	co-courant	co-courant	co-courant	co-courant	co-courant
Rendement	Masse collectée au bas de la chambre de séchage (kg)	0,35	0,32	0,25	0,24	0,36	0,12
	Masse collectée au bas du cyclone (kg)	0,15	0,25	0,1	0,2	0,44	0,26
	Rendement (%)	60,5	55,3	43,2	44,7	54,9	25,1
PSD	Diamètre moyen (μm)	71,9	72,4	68,4	83,2	76,1	70
	D_{10} (μm)	59,3	59,5	52,8	64,8	56,1	56,8
	D_{50} (μm)	72,8	73,3	68,8	78,8	70,9	70,1
	D_{90} (μm)	87,3	90	86,8	96,9	87,1	84,3
Composition massique du catalyseur	Fe (%)	4,60	3,53	6,13	4,85	9,55	5,03
	Cu (%)	1,69	1,45	2,26	1,82	3,84	2,49
	K (%)	0,63	0,51	0,68	0,60	1,02	0,70

FIGURE 5.4 Plan d'expériences et résultats synthèse des catalyseurs par séchage par atomisation à l'échelle pilote.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

6.1 Synthèse des travaux

Ce travail présente la synthèse d'un catalyseur à base de fer supporté sur de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et promu avec du cuivre et du potassium. L'originalité du projet porte sur la méthode de synthèse utilisée pour préparer le catalyseur. Le fer et les promoteurs sont déposés sur le support d'alumine en une étape par séchage par atomisation. Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse de catalyseur à grande échelle pour la réaction de Fischer Tropsch au sein de l'UMR. En effet la déposition de la phase active sur le support et le séchage du catalyseur sont effectués en une étape lors du séchage par atomisation ce qui permet de diminuer le temps de synthèse par rapport aux méthodes traditionnelles d'imprégnation et de coprécipitation.

Indépendamment des conditions opératoires, le catalyseur présente une distribution de tailles de particules unimodale avec un diamètre volumique moyen d'environ $73\ \mu\text{m}$. Les catalyseurs appartiennent au groupe A de la classification de Geldart. Pour tous les catalyseurs préparés, les concentrations en fer et cuivre sont deux fois plus faible et celle du potassium quatre fois plus faible que les valeurs théoriques attendues. Cela peut s'expliquer par la séparation de phase entre les particules d'alumine et la fraction liquide de la suspension contenant les précurseurs dissous lors de l'atomisation. Une partie des précurseurs cristallise dans des gouttes individuelles produites par l'atomisation de la suspension et forment des agglomérats de taille inférieure à $20\ \mu\text{m}$ collectés au bas du cyclone. Pour compenser les pertes et augmenter les concentrations en fer, cuivre et potassium dans le catalyseur, la quantité des précurseurs ajoutée à la suspension a été doublée. Les concentrations massiques en fer, cuivre et potassium ont ainsi doublées pour atteindre respectivement 9.5%, 3.8% et 1% ce qui est proche de la composition optimisée dans la littérature. Le catalyseur ainsi synthétisé présente néanmoins une moins bonne dispersion du fer en surface du support d'alumine avec la prédominance d'îlots de fer de $6\ \mu\text{m}$ de longueurs.

Les catalyseurs ont ensuite été testés en réacteur à lit fluidisé pour trois régimes de température ($275\ ^\circ\text{C}$, $300\ ^\circ\text{C}$, $325\ ^\circ\text{C}$). Le catalyseur préparé avec une concentration deux fois plus élevée de précurseurs de fer, cuivre et potassium dans la suspension présente les meilleures performances pour la réaction. La conversion moyenne en CO est la plus stable pour les trois températures testées avec des valeurs comprises entre 62% et 68%. Pour les températures $300\ ^\circ\text{C}$ et $325\ ^\circ\text{C}$, le catalyseur présente également la sélectivité moyenne pour le méthane la plus faible avec des valeurs inférieures à 14%. La sélectivité moyenne pour les hydrocarbures

à plus de 5 atomes de carbones est la plus élevée pour ce catalyseur avec des valeurs supérieures à 45%. Le catalyseur préparé avec une concentration en précurseur deux fois plus faible présente une conversion en CO de 64% à 300 °C. Les sélectivités pour le méthane et les hydrocarbures à plus de 5 atomes de carbones sont respectivement égales à 17% et 40% à 300 °C. Ces résultats s'expliquent notamment par la concentration plus élevée en promoteurs de cuivre et de potassium dans le catalyseur. Le potassium favorise l'adsorption du CO, inhibe celle du H₂ et augmente la sélectivité pour les hydrocarbures à longues chaînes carbonées. Le cuivre facilite la réduction des oxydes ferriques en carbures de fer, ce qui permet de diminuer le temps d'activation du catalyseur. Les catalyseurs testés présentent une sélectivité en CO₂ supérieure à 26% à 300 °C et à 325 °C. Les catalyseurs sont actifs pour la WGSR et la réaction de Boudouard, une partie du CO du gaz d'alimentation est consommée pour la production de CO₂ plutôt que pour la synthèse d'hydrocarbures.

6.2 Limitations de la solution proposée

Une première limitation du projet provient de l'étude de l'atomisation de la suspension. En effet, le calcul de la taille des gouttes produites lors du séchage par atomisation a été effectué à partir d'une corrélation empirique et aucune observation directe de l'atomisation n'a été réalisée. Cela limite l'interprétations des données provenant des analyses PSD et XRF notamment pour expliquer les différences entre la poudre collectée au bas de la chambre de séchage et au bas du cyclone. Ces interprétations ayant été faites principalement à partir des observations effectuées dans des articles traitant de l'atomisation de suspension.

Concernant la synthèse du catalyseur, de nombreux paramètres pourraient être optimisés notamment au niveau des conditions d'atomisation (pression d'atomisation, débit de suspension) et de la formulation de la suspension (concentration en précurseurs, durée d'agitation). L'étude menée ne s'intéresse qu'à certains paramètres d'intérêt du séchage par atomisation néanmoins un plan d'expériences complet à plusieurs facteurs et niveaux serait pertinent afin d'optimiser la méthode de synthèse au regard de la composition du catalyseur, ses paramètres physiques (aire de surface spécifique, volume poreux, taille de particules) et du rendement du procédé.

Pour la partie sur le test des catalyseurs en réacteur à lit fluidisé, certains résultats demeurent incomplets. La composition de la phase organique produite lors de la synthèse de Fischer-Tropsch a été déterminée qu'à hauteur de 20% tandis que la phase aqueuse n'a pas été caractérisée. Les conversions en CO des catalyseurs testés restent instables au cours du temps de réaction avec notamment des amplitudes de variations d'environ 10% entre deux mesures successives. Pour compléter les résultats, d'autres tests de réactions des catalyseurs sont

nécessaires notamment pour déterminer le temps requis pour stabiliser l'activité. La relative instabilité de la conversion en CO des catalyseurs préparés par séchage par atomisation peut également provenir des conditions d'activation ou de fluidisation.

Concernant les tests catalytiques, il conviendrait également d'effectuer les réactions sur un catalyseur de référence, par exemple un catalyseur de fer supporté sur de l'alumine préparé par une méthode d'imprégnation ou de coprécipitation. De cette façon les résultats pourraient être comparés à ceux du catalyseur préparé dans ce projet et on pourrait mieux évaluer les performances du procédé de séchage par atomisation pour la synthèse du catalyseur de fer supporté.

Les mesures à prendre pour améliorer les résultats obtenus sont ainsi détaillées dans la partie suivante.

6.3 Améliorations futures

De nombreux aspects du projet pourraient être approfondis pour améliorer le processus de synthèse du catalyseur. L'étude de l'étape d'atomisation de la suspension est nécessaire afin d'améliorer l'imprégnation des particules d'alumine et le rendement du séchage par atomisation. L'idéal serait de pouvoir photographier les gouttelettes produites lors de l'atomisation avec une caméra. Avec un logiciel de traitement d'images, les photographies des gouttes seraient analysées afin de déterminer leur taille en fonction des différentes pression d'atomisation utilisée. Dans la littérature, on trouve également des montages expérimentaux permettant de déterminer la taille des gouttes produites par l'atomisation d'une suspension à partir de diffractométrie laser. L'intérêt est de corréliser la concentration en fer, cuivre et potassium dans le catalyseur synthétisé avec la distribution de tailles des gouttes produites lors de l'atomisation.

Parmi les paramètres du séchage par atomisation pouvant être optimisés, ceux relatifs à la formulation de la suspension sont particulièrement intéressants. En effet dans la présente étude on a constaté que la concentration de précurseurs dissous en solution avait un grand impact sur la composition finale du catalyseur. L'influence de la durée d'agitation de la suspension sur la composition du catalyseur pourrait également être étudiée. Il y a notamment un compromis entre un temps d'agitation suffisamment long pour permettre la diffusion du fer, cuivre et potassium dans les pores de l'alumine et le temps total de la synthèse du catalyseur que l'on cherche à minimiser.

Des tests avec des temps de réaction plus long (typiquement une semaine) permettrait d'évaluer la résistance du catalyseur aux phénomènes de désactivation lors de la réaction. De plus

les analyses de résistance à l'attrition des catalyseurs seraient plus pertinentes pour des temps de réaction plus long, notamment les comparaisons de distributions de tailles de particules, d'aire de surface spécifique et de composition entre les catalyseurs frais et usés. On pourrait également utiliser différents débits de réactifs gazeux afin d'étudier la cinétique de la réaction avec le catalyseur synthétisé. Pour compléter l'analyse des produits de réaction, il serait intéressant de déterminer la composition de la phase aqueuse notamment pour mesurer les concentrations en composés oxygénés dissous (alcools, aldéhydes, acides organiques).

Il aurait également été intéressant d'effectuer une analyse XRD sur les catalyseurs usés après la réaction, notamment pour déterminer les phases du fer présentes dans le catalyseur et notamment les carbures de fer. Plus généralement il serait judicieux de déterminer les phases cristallines du fer, cuivre et potassium présentes dans le catalyseur aux différentes étapes de la synthèse, à savoir après le séchage par atomisation et la calcination puis après la phase d'activation et la réaction. Des tests additionnels de réaction pourraient également être effectués sur les catalyseurs usagés notamment pour déterminer si à conditions opératoires identiques, on retrouve des conversions en réactifs et des sélectivités similaires à celles des catalyseurs frais.

La synthèse des catalyseurs par séchage par atomisation a été réalisée en utilisant 500 g de support d'alumine pour chaque test. La quantité de catalyseurs synthétisée était approximativement de 300 g. Le point d'amélioration final du projet concerne donc la manufacture de plusieurs dizaines de kilogrammes de catalyseurs par jour. En effet pour l'UMR à l'échelle pilote, une quantité de 40 kg est nécessaire et l'objectif pour le futur est de synthétiser des catalyseurs de manière industrielle pour des centaines d'UMR.

RÉFÉRENCES

- [1] La Banque Mondiale, “Global gas flaring reduction partnership, <https://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction/global-flaring-data> (accessed : October 2023),” 2023.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, “The earth’s energy budget, climate feedbacks and climate sensitivity, <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/chapter-7/> (accessed : October 2023),” 2021.
- [3] La Banque Mondiale, “2022 global gas flaring tracker report, <https://blogs.worldbank.org/voices/boost-energy-security-and-cut-methane-emissions-reducing-gas-flaring-and-venting> (accessed : January 2023),” 2022.
- [4] F. T. Alsudani, A. N. Saeed, N. S. Ali, H. S. Majdi, H. G. Salih, T. M. Albayati, N. M. C. Saady et Z. M. Shakor, “Fisher–tropsch synthesis for conversion of methane into liquid hydrocarbons through gas-to-liquids (gtl) process : A review,” *Methane*, vol. 2, n^o. 1, p. 24–43, 2023.
- [5] R. Mansoor et M. Tahir, “Recent developments in natural gas flaring reduction and reformation to energy-efficient fuels : a review,” *Energy & Fuels*, vol. 35, n^o. 5, p. 3675–3714, 2021.
- [6] P. Romeo, “Pearl-gtl, la plus grande usine au monde pour la transformation de gaz naturel en hydrocarbures liquides,” *Responsabilité et environnement*, n^o. 4, p. 55–59, 2011.
- [7] “Greenhouse gas emission reduction and tailgas maximization at oryx gtl,” dans *IPTC 2014 : International Petroleum Technology Conference*. European Association of Geoscientists & Engineers, 2014, p. cp–395.
- [8] G. S. Patience et D. C. Boffito, “Gas-to-liquids processes : Preface,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, n^o. 4, p. 605–606, 2016.
- [9] C.-J. Lee et C. Han, “Comparative economic analysis of gas-to-liquid processes for optimal product selection,” dans *Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium*. Elsevier, 2009, p. 354–361.
- [10] G. Pauletto, F. Galli, A. Gaillardet, P. Mocellin et G. S. Patience, “Techno economic analysis of a micro gas-to-liquid unit for associated natural gas conversion,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 150, p. 111457, 2021.
- [11] W. Bank, “Ggfr technology overview–utilization of small-scale associated gas,” 2018.

- [12] G. Patience et D. C. Boffito, “Method and apparatus for producing chemicals from a methane-containing gas,” 2016, uS Patent 9,243,190.
- [13] Z. Ma, C. Trevisanut, C. Neagoe, D. C. Boffito, S. M. Jazayeri, C. Jagpal et G. S. Patience, “A micro-refinery to reduce associated natural gas flaring,” *Sustainable cities and society*, vol. 27, p. 116–121, 2016.
- [14] R. M. de Deugd, F. Kapteijn et J. A. Moulijn, “Trends in fischer–tropsch reactor technology—opportunities for structured reactors,” *Topics in Catalysis*, vol. 26, p. 29–39, 2003.
- [15] T.-j. Lin, X. Meng et L. Shi, “Attrition studies of an iron fischer–tropsch catalyst used in a pilot-scale stirred tank slurry reactor,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, n^o. 40, p. 13 123–13 131, 2012.
- [16] A. Thon, A. Püttmann, E.-U. Hartge, S. Heinrich, J. Werther, G. S. Patience et R. E. Bockrath, “Simulation of catalyst loss from an industrial fluidized bed reactor on the basis of lab-scale attrition tests,” *Powder technology*, vol. 214, n^o. 1, p. 21–30, 2011.
- [17] J. Yang, W. Ma, D. Chen, A. Holmen et B. H. Davis, “Fischer–tropsch synthesis : A review of the effect of co conversion on methane selectivity,” *Applied Catalysis A : General*, vol. 470, p. 250–260, 2014.
- [18] P. Lahijani, Z. A. Zainal, M. Mohammadi et A. R. Mohamed, “Conversion of the greenhouse gas co₂ to the fuel gas co via the boudouard reaction : A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, p. 615–632, 2015.
- [19] A. V. Karre et D. B. Dadyburjor, “Review of iron-based catalysts with and without zeolite supports used in fischer-tropsch processes,” *Chemical Engineering Communications*, vol. 209, n^o. 7, p. 967–987, 2022.
- [20] E. Baraj, K. Ciahotný et T. Hlinčík, “The water gas shift reaction : Catalysts and reaction mechanism,” *Fuel*, vol. 288, p. 119817, 2021.
- [21] M. Claeys et E. van Steen, “Basic studies,” *Studies in surface science and catalysis*, vol. 152, p. 601–680, 2004.
- [22] H. Mahmoudi, M. Mahmoudi, O. Doustdar, H. Jahangiri, A. Tsolakis, S. Gu et M. LechWyszynski, “A review of fischer tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation,” *Biofuels Engineering*, vol. 2, n^o. 1, p. 11–31, 2017.
- [23] R. G. dos Santos et A. C. Alencar, “Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by fischer tropsch synthesis : A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, n^o. 36, p. 18 114–18 132, 2020.
- [24] B. H. Davis, “Fischer–tropsch synthesis : current mechanism and futuristic needs,” *Fuel processing technology*, vol. 71, n^o. 1-3, p. 157–166, 2001.

- [25] 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, p. 267–286, 2016.
- [26] D. Förtsch, K. Pabst et E. Groß-Hardt, "The product distribution in fischer–tropsch synthesis : An extension of the asf model to describe common deviations," *Chemical Engineering Science*, vol. 138, p. 333–346, 2015.
- [27] A. N. Pour, H. Khodabandeh, M. Izadyar et M. R. Housaindokht, "Mechanistic double asf product distribution study of fischer–tropsch synthesis on precipitated iron catalyst," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 15, p. 53–58, 2013.
- [28] A. Steynberg, M. Dry, B. Davis et B. Breman, "Fischer–tropsch reactors," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 152, p. 64–195, 2004.
- [29] L. Dancuart, R. De Haan et A. De Klerk, "Processing of primary fischer-tropsch products," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 152, p. 482–532, 2004.
- [30] N. Saadatkhan, M. G. Rigamonti, D. C. Boffito, H. Li et G. S. Patience, "Spray dried $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and SiO_2 vanadium pyrophosphate core-shell catalysts," *Powder Technology*, vol. 316, p. 434–440, 2017.
- [31] M. Dry, "Chemical concepts used for engineering purposes," dans *Studies in surface science and catalysis*. Elsevier, 2004, vol. 152, p. 196–257.
- [32] B. C. Enger et A. Holmen, "Nickel and fischer-tropsch synthesis," *Catalysis Reviews*, vol. 54, n^o. 4, p. 437–488, 2012.
- [33] P. Louyot, C. Neagoe, F. Galli, C. Pirola, G. S. Patience et D. C. Boffito, "Ultrasound-assisted impregnation for high temperature fischer-tropsch catalysts," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 48, p. 523–531, 2018.
- [34] G. P. v. d. Laan et A. Beenackers, "Kinetics and selectivity of the fischer-tropsch synthesis : a literature review," *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, vol. 41, n^o. 3, 1999.
- [35] K. Cheng, M. Virginie, V. V. Ordonsky, C. Cordier, P. A. Chernavskii, M. I. Ivantsov, S. Paul, Y. Wang et A. Y. Khodakov, "Pore size effects in high-temperature fischer–tropsch synthesis over supported iron catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 328, p. 139–150, 2015.
- [36] P. Thune, P. Moodley, F. Scheijen, H. Fredriksson, R. Lancee, J. Kropf, J. Miller et J. Niemantsverdriet, "The effect of water on the stability of iron oxide and iron carbide nanoparticles in hydrogen and syngas followed by in situ x-ray absorption spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n^o. 13, p. 7367–7373, 2012.

- [37] P. A. Chernavskii, V. O. Kazak, G. V. Pankina, Y. D. Perfiliev, T. Li, M. Virginie et A. Y. Khodakov, "Influence of copper and potassium on the structure and carbidisation of supported iron catalysts for fischer–tropsch synthesis," *Catalysis Science & Technology*, vol. 7, n° 11, p. 2325–2334, 2017.
- [38] C. Pirola, F. Galli et G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering : Temperature programmed reduction—tpr," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, n° 11, p. 2317–2320, 2018.
- [39] C.-H. Zhang, Y. Yang, B.-T. Teng, T.-Z. Li, H.-Y. Zheng, H.-W. Xiang et Y.-W. Li, "Study of an iron-manganese fischer–tropsch synthesis catalyst promoted with copper," *Journal of Catalysis*, vol. 237, n° 2, p. 405–415, 2006.
- [40] C. Zhang, G. Zhao, K. Liu, Y. Yang, H. Xiang et Y. Li, "Adsorption and reaction of co and hydrogen on iron-based fischer–tropsch synthesis catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 328, n° 1-2, p. 35–43, 2010.
- [41] V. R. R. Pendyala, U. M. Graham, G. Jacobs, H. H. Hamdeh et B. H. Davis, "Fischer–tropsch synthesis : Deactivation as a function of potassium promoter loading for precipitated iron catalyst," *Catalysis letters*, vol. 144, p. 1704–1716, 2014.
- [42] R. J. O'Brien, L. Xu, S. Bao, A. Rajee et B. H. Davis, "Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron fischer–tropsch catalysts," *Applied Catalysis A : General*, vol. 196, n° 2, p. 173–178, 2000.
- [43] H.-J. Wan, B.-S. Wu, Z.-C. Tao, T.-Z. Li, X. An, H.-W. Xiang et Y.-W. Li, "Study of an iron-based fischer–tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO_2 ," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 260, n° 1-2, p. 255–263, 2006.
- [44] D. B. Bukur, B. Todice et N. Elbasher, "Role of water-gas-shift reaction in fischer–tropsch synthesis on iron catalysts : A review," *Catalysis Today*, vol. 275, p. 66–75, 2016.
- [45] B. H. Davis, "Fischer-tropsch synthesis : relationship between iron catalyst composition and process variables," *Catalysis Today*, vol. 84, n° 1-2, p. 83–98, 2003.
- [46] E. de Smit et B. M. Weckhuysen, "The renaissance of iron-based fischer–tropsch synthesis : on the multifaceted catalyst deactivation behaviour," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, n° 12, p. 2758–2781, 2008.
- [47] D. Cui, J. Liu, J. Yu, F. Su et G. Xu, "Attrition-resistant $\text{Ni-Mg/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for fluidized bed syngas methanation," *Catalysis Science & Technology*, vol. 5, n° 6, p. 3119–3129, 2015.
- [48] S. Aghamohammadi, M. Haghghi et A. Ebrahimi, "Fabrication of attrition-resistant nanostructured catalyst by spray dryer for methanol to light olefins reaction in a fluid

- bed reactor and coke formation,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 279, p. 371–386, 2019.
- [49] F. GOMEZ et K. SALEH, “Mise en forme des poudres séchage par atomisation. principes,” *Techniques de l’ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique*, 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-evaporation-et-sechage-42316210/mise-en-forme-des-poudres-j2256/>
- [50] N. Chigier et Z. Farago, “Morphological classification of disintegration of round liquid jets in a coaxial air stream,” *Atomization and sprays*, vol. 2, n°. 2, 1992.
- [51] L.-P. Hsiang, “Drop deformation and breakup due to shock wave and steady disturbances,” *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 21, n°. 4, p. 545–560, 1995.
- [52] A. Omidvar, “Development and assessment of an improved droplet breakup model for numerical simulation of spray in a turbulent flow field,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 156, p. 432–443, 2019.
- [53] R. Zhao, J. G. Goodwin, K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal et J. J. Spivey, “Spray-dried iron fischer- tropsch catalysts. 1. effect of structure on the attrition resistance of the catalysts in the calcined state,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 40, n°. 4, p. 1065–1075, 2001.
- [54] Q. Lin, M. Cheng, K. Zhang, W. Li, P. Wu, H. Chang, Y. Lv et Z. Men, “Development of an iron-based fischer—tropsch catalyst with high attrition resistance and stability for industrial application,” *Catalysts*, vol. 11, n°. 8, p. 908, 2021.
- [55] H.-J. Wan, B.-S. Wu, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li, B.-F. Xu et F. Yi, “Study on fe-al₂o₃ interaction over precipitated iron catalyst for fischer–tropsch synthesis,” *Catalysis Communications*, vol. 8, n°. 10, p. 1538–1545, 2007.
- [56] K. Sudsakorn, J. G. Goodwin, K. Jothimurugesan et A. A. Adeyiga, “Preparation of attrition-resistant spray-dried fe fischer- tropsch catalysts using precipitated sio₂,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 40, n°. 22, p. 4778–4784, 2001.
- [57] A. H. Øygarden, J. Pérez-Ramírez, D. Waller, K. Schöffel et D. Brackenbury, “Method for producing supported oxide catalysts,” Brevet WO2004110622A1, 13 jun. 2003. [En ligne]. Disponible : <https://patents.google.com/patent/WO2004110622A1/en>
- [58] M. Santiago, A. Restuccia, F. Gramm et J. Pérez-Ramírez, “Spray deposition method for the synthesis of supported catalysts with superior metal dispersion,” *Microporous and mesoporous materials*, vol. 146, n°. 1-3, p. 76–81, 2011.
- [59] B. Mulhem et G. Schulte, “Effect of solid particle characteristics on suspension atomization,” *Atomization and Sprays*, vol. 13, n°. 2&3, 2003.

- [60] B. Mulhem, G. Schulte et U. Fritsching, "Solid-liquid separation in suspension atomization," *Chemical engineering science*, vol. 61, n° 8, p. 2582-2589, 2006.
- [61] R. Vehring, "Pharmaceutical particle engineering via spray drying," *Pharmaceutical research*, vol. 25, n° 5, p. 999-1022, 2008.
- [62] P. Biswas, D. Sen, S. Mazumder, C. Basak et P. Doshi, "Temperature mediated morphological transition during drying of spray colloidal droplets," *Langmuir*, vol. 32, n° 10, p. 2464-2473, 2016.
- [63] J. A. Ahumada-Lazo et R.-H. Chen, "Effects of nanoparticle concentration and peclet number on nanofluid droplet evaporation behavior," *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 178, p. 107582, 2022.
- [64] M. Yang et M. Ripoll, "Thermophoretically induced flow field around a colloidal particle," *Soft Matter*, vol. 9, n° 18, p. 4661-4671, 2013.
- [65] H. M. T. Galvis, A. C. Koeken, J. H. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A. I. Dugulan et K. P. de Jong, "Effect of precursor on the catalytic performance of supported iron catalysts for the fischer-tropsch synthesis of lower olefins," *Catalysis today*, vol. 215, p. 95-102, 2013.
- [66] K. Keyvanloo, B. Huang, T. Okeson, H. H. Hamdeh et W. C. Hecker, "Effect of support pretreatment temperature on the performance of an iron fischer-tropsch catalyst supported on silica-stabilized alumina," *catalysts*, vol. 8, n° 2, p. 77, 2018.
- [67] K. Pansanga, N. Lohitharn, A. C. Chien, E. Lotero, J. Panpranot, P. Prasertthdam et J. G. Goodwin Jr, "Copper-modified alumina as a support for iron fischer-tropsch synthesis catalysts," *Applied Catalysis A : General*, vol. 332, n° 1, p. 130-137, 2007.
- [68] J.-Y. Park, Y.-J. Lee, P. K. Khanna, K.-W. Jun, J. W. Bae et Y. H. Kim, "Alumina-supported iron oxide nanoparticles as fischer-tropsch catalysts : Effect of particle size of iron oxide," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 323, n° 1-2, p. 84-90, 2010.
- [69] T. N. Eran, F. Galli, F. Mazzoni, M. Longhi, A. Grainca, G. Patience et C. Pirola, "Metallosilicates as an iron support to catalyze fischer-tropsch synthesis," *Catalysis Today*, vol. 404, p. 132-141, 2022.
- [70] 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, p. 294-304, 2009.
- [71] 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, p. 774-780, 2017.

- [72] Y. Chen, Y. Ni, Y. Liu, H. Liu, X. Ma, S. Liu, W. Zhu et Z. Liu, "Sintered precipitated iron catalysts with enhanced fragmentation-resistance ability for fischer-tropsch synthesis to lower olefins," *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, n^o. 22, p. 5943–5954, 2018.
- [73] K. Kraffert, M. Karg, R. Schmack, G. Clavel, C. Boissiere, T. Wirth, N. Pinna et R. Kraehnert, "Stabilization of mesoporous iron oxide films against sintering and phase transformations via atomic layer deposition of alumina and silica," *Advanced materials interfaces*, vol. 5, n^o. 14, p. 1800360, 2018.
- [74] Y. Jin et A. K. Datye, "Phase transformations in iron fischer-tropsch catalysts during temperature-programmed reduction," *Journal of Catalysis*, vol. 196, n^o. 1, p. 8–17, 2000.
- [75] L. Sharma, S. C. Purdy, K. Page, S. Rangarajan, H. Pham, A. Datye et J. Baltrusaitis, "Sulfur tolerant subnanometer fe/alumina catalysts for propane dehydrogenation," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n^o. 10, p. 10 055–10 067, 2021.
- [76] S. Ali, N. A. Mohd Zabidi et D. Subbarao, "Correlation between fischer-tropsch catalytic activity and composition of catalysts," *Chemistry Central Journal*, vol. 5, n^o. 1, p. 1–8, 2011.
- [77] A. A. Ibrahim, A. S. Al-Fatesh, W. U. Khan, M. A. Soliman, R. L. Al Otaibi et A. H. Fakeeha, "Influence of support type and metal loading in methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 62, n^o. 7, p. 592–599, 2015.
- [78] S. Li, R. J. O'Brien, G. D. Meitzner, H. Hamdeh, B. H. Davis et E. Iglesia, "Structural analysis of unpromoted fe-based fischer-tropsch catalysts using x-ray absorption spectroscopy," *Applied Catalysis A : General*, vol. 219, n^o. 1-2, p. 215–222, 2001.
- [79] W. Ning, N. Koizumi, H. Chang, T. Mochizuki, T. Itoh et M. Yamada, "Phase transformation of unpromoted and promoted fe catalysts and the formation of carbonaceous compounds during fischer-tropsch synthesis reaction," *Applied Catalysis A : General*, vol. 312, p. 35–44, 2006.
- [80] G. Zhao, C. Zhang, S. Qin, H. Xiang et Y. Li, "Effect of interaction between potassium and structural promoters on fischer-tropsch performance in iron-based catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 286, n^o. 1-2, p. 137–142, 2008.
- [81] W. Ma, G. Jacobs, U. M. Graham et B. H. Davis, "Fischer-tropsch synthesis : effect of k loading on the water-gas shift reaction and liquid hydrocarbon formation rate over precipitated iron catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 57, p. 561–571, 2014.
- [82] Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, L. Bai et Y.-W. Li, "Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for fischer-tropsch synthesis," *Applied Catalysis A : General*, vol. 266, n^o. 2, p. 181–194, 2004.

ANNEXE A CALCUL DES QUANTITÉS DE RÉACTIF

On souhaite un catalyseur de fer présentant un taux de recouvrement du support de 10% soit 0.1 g de Fe par g de Al_2O_3 pour être dans les mêmes ordres de grandeurs que ce qui est suggéré dans la littérature. Les promoteurs sont ajoutés tel que l'on est 2% et 3,7% respectivement de potassium et de cuivre relativement à la masse de Al_2O_3 . Ainsi connaissant la masse de support d'alumine utilisée pour synthétiser le catalyseur, on a accès à aux masses théoriques de fer, de cuivre et de potassium dans le catalyseur. La masse de précurseur à ajouter pour atteindre ces concentrations théoriques est déterminée par l'équation suivante :

$$m_{\text{precurseur}} = m_{\text{metal}} \frac{M_{\text{precurseur}}}{M_{\text{metal}}} \quad (\text{A.1})$$

Avec $M_{\text{precurseur}}$ et M_{metal} les masse molaires respectives des précurseurs métalliques et des métaux.

ANNEXE B CALCUL DE LA TAILLE DES GOUTTES LORS DU SÉCHAGE PAR ATOMISATION À L'ÉCHELLE PILOTE

Pour calculer le diamètre moyen des gouttes produites lors du séchage par atomisation, on utilise la corrélation de Basel Lehman et al. [59]. La corrélation a été développée pour des suspensions contenant des particules de taille moyenne allant jusqu'à 50 μm et pour des buses bifluïdes à mélange externe.

$$D_{gouttes} = 0,21d_L(Oh)^{0,0622}(We_{aero}\frac{m_g}{m_l})^{-0,4} \quad (\text{B.1})$$

Avec :

- d_L le diamètre interne de l'orifice de l'air
- Oh le nombre d'ohnesorge de la suspension
- We_{aero} le nombre de Weber avec d_L comme diamètre caractéristique
- m_g le débit massique d'air d'atomisation
- m_l le débit massique de liquide

Pour déterminer les différentes grandeurs de l'équation, on fait l'hypothèse que les paramètres physico-chimiques de la suspension atomisée correspondent à ceux de l'eau (masse volumique égale à 1000 kg m^{-3} , viscosité égale à $0,001 \text{ Pa/s}$, tension superficielle égale à $71,99 \text{ N/s}$). Le séchoir par atomisation est muni d'un rotamètre pour calculer le débit volumique de gaz d'atomisation à une pression donnée. En imposant la pression d'atomisation, on connaît le débit volumique d'air d'atomisation et donc la vitesse d'atomisation du gaz. Le débit volumique de la suspension est imposé par la pompe périslatique.

ANNEXE C VITESSE MINIMALE DE FLUIDISATION

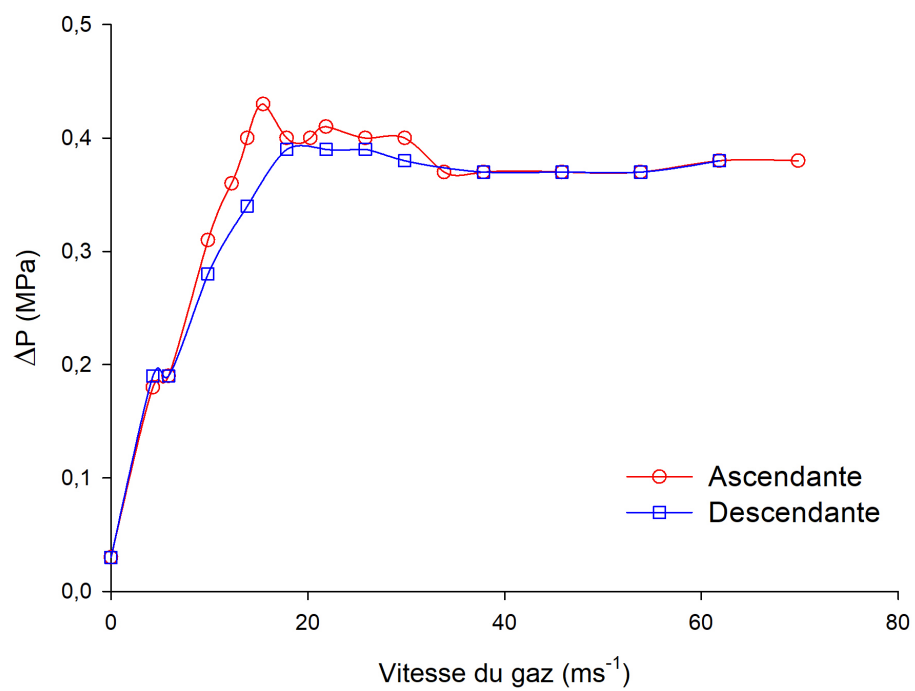


FIGURE C.1 Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD double.

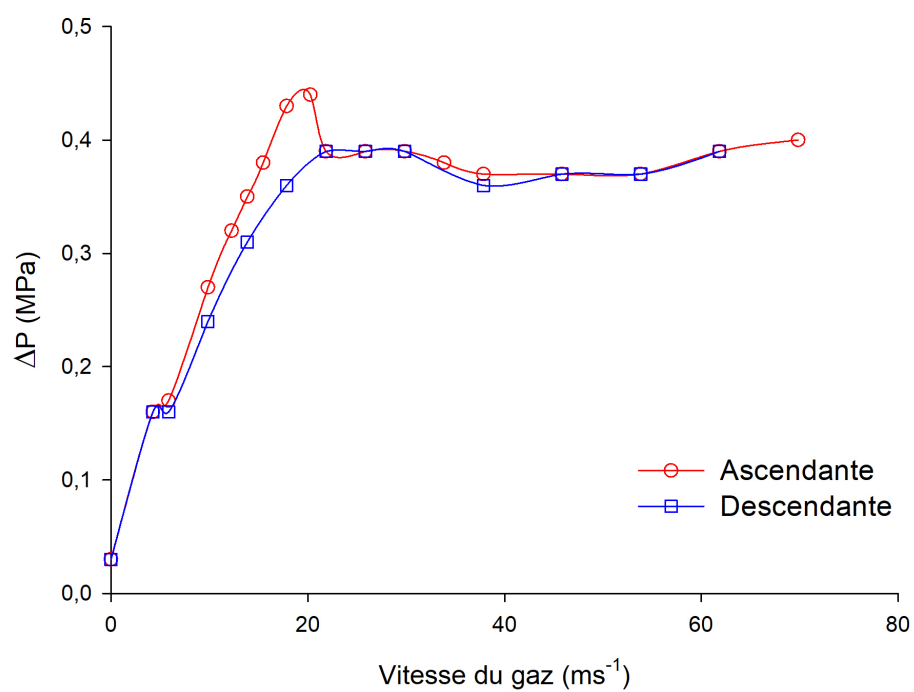


FIGURE C.2 Vitesse minimale de fluidisation du catalyseur SD-sequentiel.

ANNEXE D DISTRIBUTION DE TAILLES DE PARTICULES

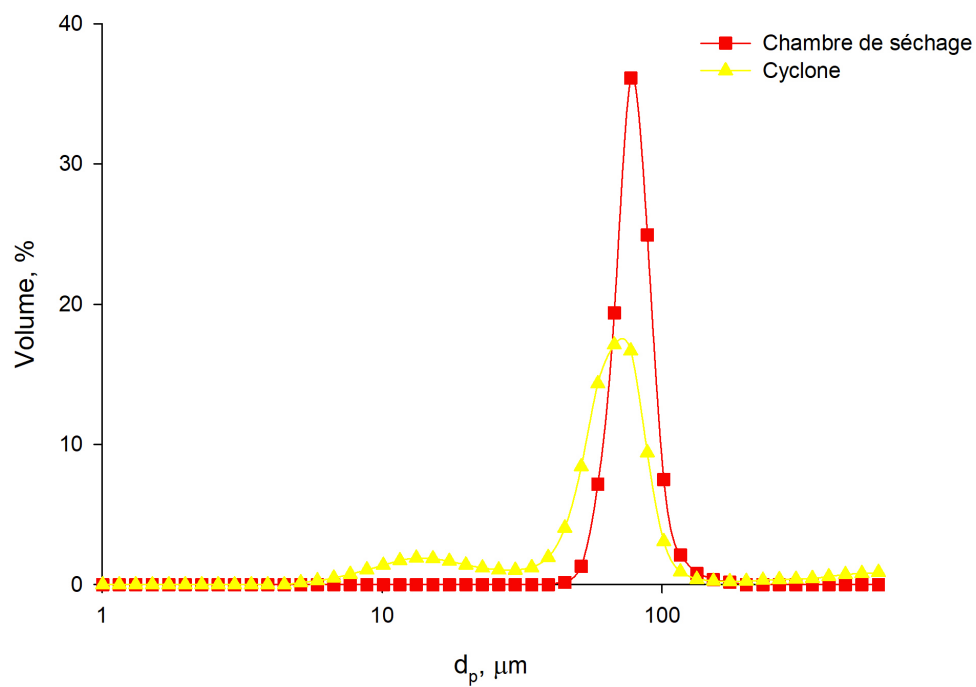


FIGURE D.1 Distribution tailles de particules du catalyseur SD-2 bar.

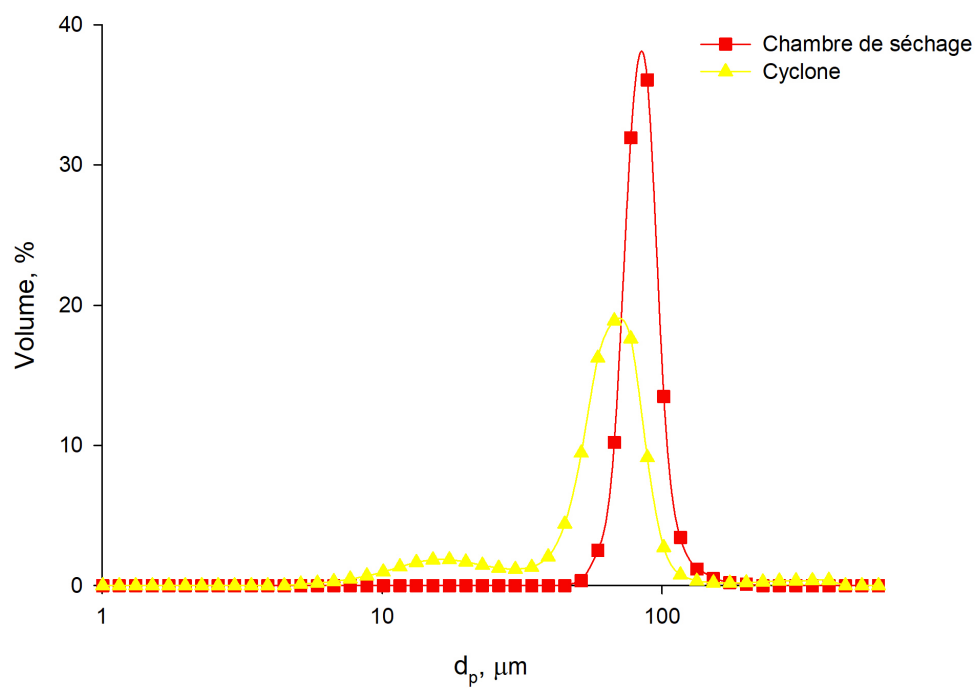


FIGURE D.2 Distribution tailles de particules du catalyseur SD-sequentiel.

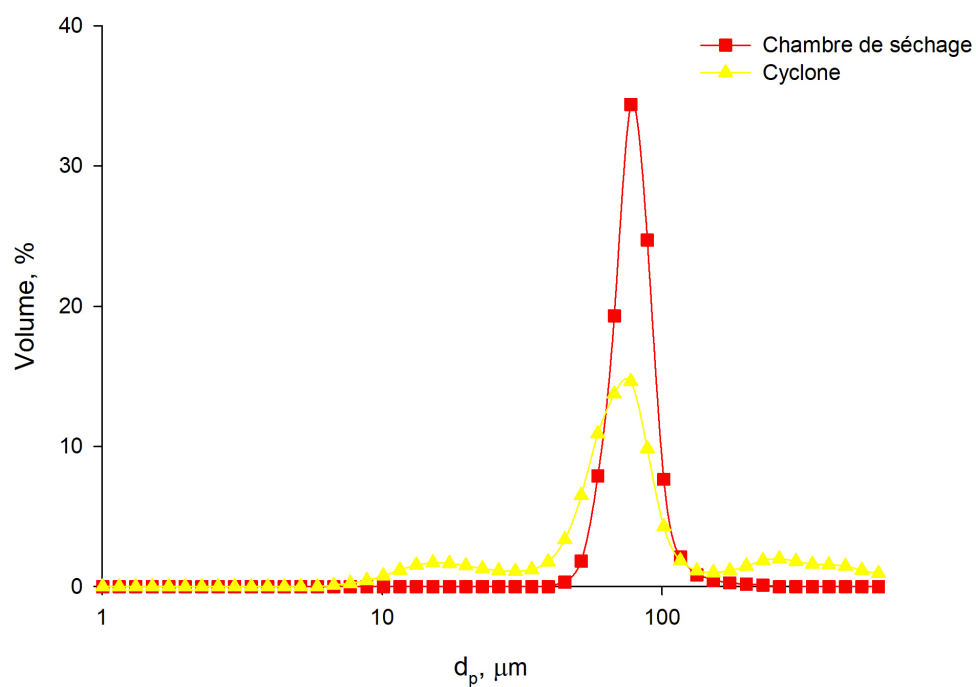


FIGURE D.3 Distribution tailles de particules du catalyseur SD-double.

ANNEXE E SEM-EDS CATALYSEURS

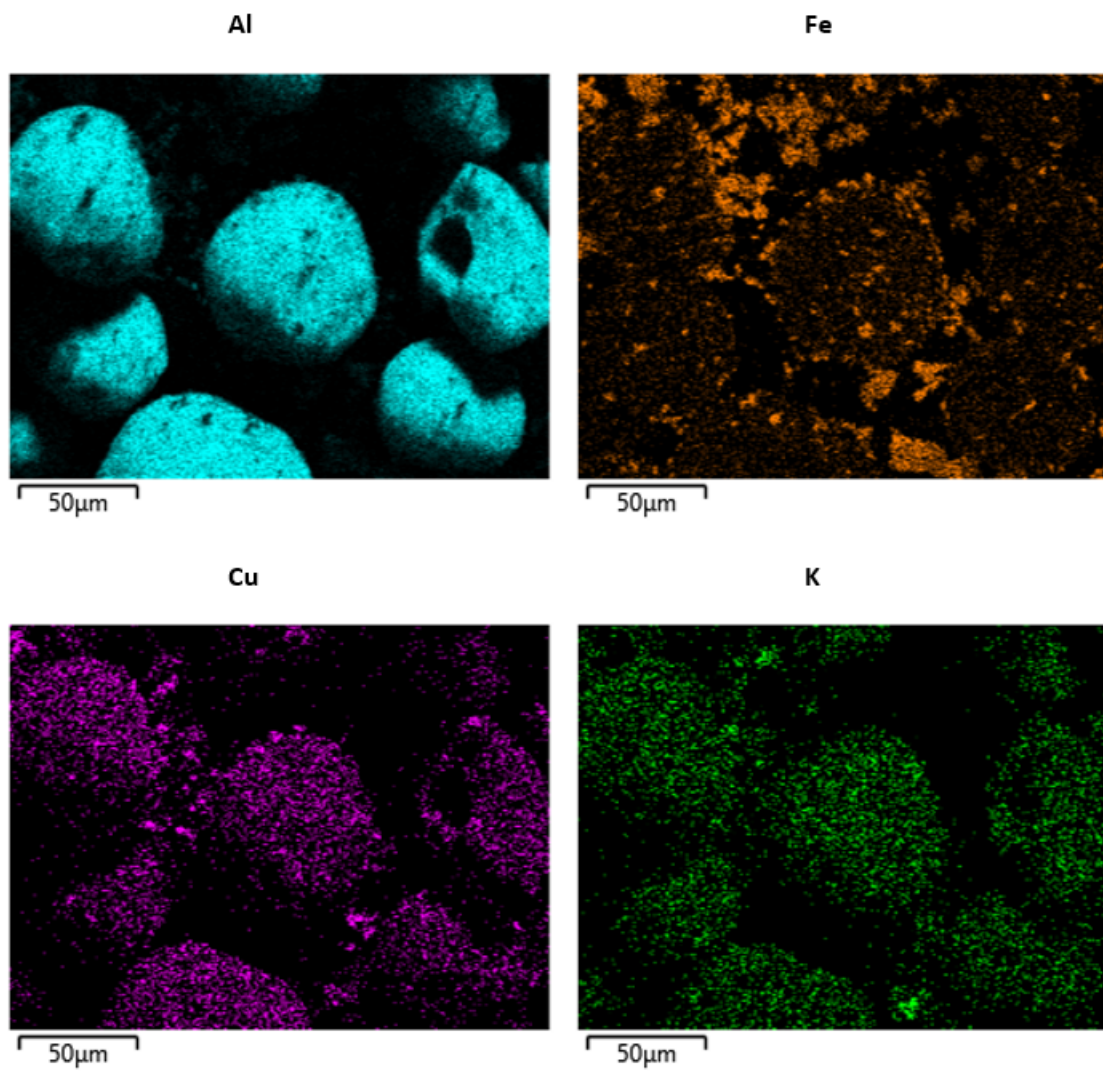


FIGURE E.1 Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-P123.

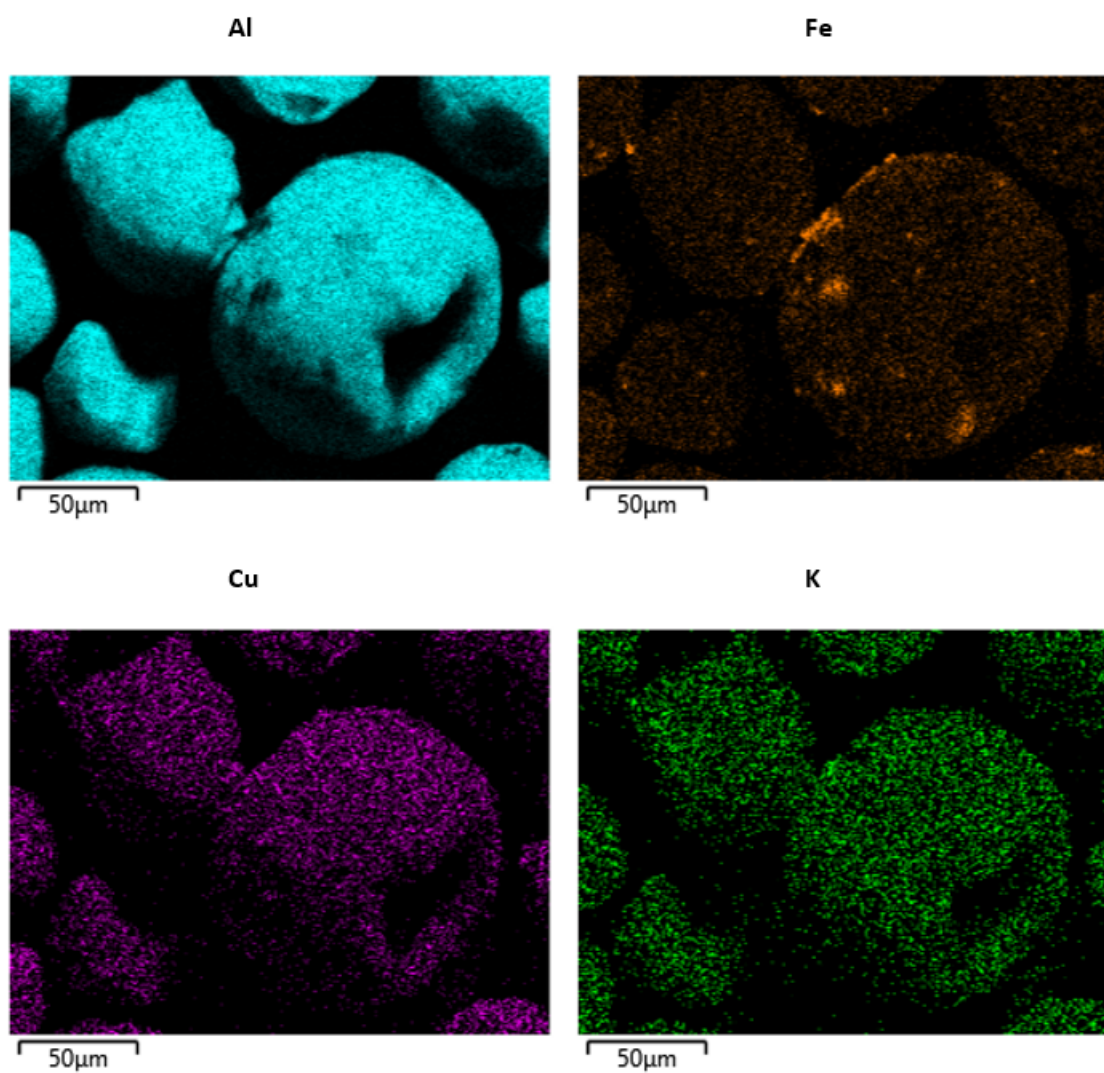


FIGURE E.2 Représentation SEM-EDS du catalyseur SD-sequentiel.

ANNEXE F CALCUL INTERVALLES DE CONFIANCE

Dans le cas d'une mesure avec un nombre de répétition inférieur à 30, la loi de Student est utilisée pour calculer l'intervalle de confiance associé à la mesure. L'intervalle de confiance associé à un risque α (et donc à un niveau de confiance $1 - \alpha$) pour une mesure répétée n fois est donnée par la relation :

$$\left[\bar{x} - t_{n-1; \frac{\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n}}; \bar{x} + t_{n-1; \frac{\alpha}{2}} \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (\text{F.1})$$

Avec :

- \bar{x} la moyenne de la série statistique
- s l'écart type de la série statistique
- $t_{n-1; \frac{\alpha}{2}}$ le quantile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ avec $n - 1$ degrés de liberté de la loi de Student

On peut considérer deux mesures répétées n fois significativement différentes pour un niveau de confiance $1 - \alpha$ si les intervalles de confiance ne se chevauchent pas. Dans le cas contraire, les deux mesures sont considérées comme identiques. Pour les mesures PSD et XRF, les intervalles de confiance ont été calculés pour un niveau de confiance de 95% avec respectivement 5 et 3 répétitions pour chaque mesure.