



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **6 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **KOCIC Stefan**

Titre de la thèse : « *La perte d'activité et de sélectivité des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de Cobalt* ».



Résumé

La perte d'activité et de sélectivité en fonction du temps sous charge du catalyseur de Fischer-Tropsch (FT) à base de cobalt constituent les principales limitations pour l'industrialisation de ce procédé. La bibliographie montre qu'il n'y a pas de consensus. Différentes causes sont proposées pour expliquer la désactivation du catalyseur et plusieurs voies vers ces phénomènes inévitables ont été discutées. Parmi celles-ci, les hypothèses les plus répandues sont l'oxydation et la carburation de la phase active. De plus, la baisse d'activité des catalyseurs en fonction du temps ne présente pas un comportement uniforme, indiquant que ce phénomène est probablement dû à plusieurs voies concurrentielles.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse aux voies relatives à la phase active, plus particulièrement au dépôt des espèces hydrocarbonées, à la reconstruction de surface induite par celles-ci, ainsi qu'à l'oxydation de la phase active en fonction des effets de recouvrement en H, O et C. En utilisant les calculs DFT périodiques, nous déterminons l'énergie libre de Gibbs pour un large panel de réactions clés qui forment les espèces de surface $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ dans les conditions de FT. Nous identifions les intermédiaires et les états de transitions qui conduisent à la perte d'activité et de sélectivité du catalyseur. De ce fait, nous proposons dans ce travail d'étudier l'évolution de la structure de la surface en fonction des potentiels chimiques du C, de H et de O dans les conditions opératoires du procédé FT. La prise en compte de l'H et l'O en tant qu'espèces de surface a été intégrée à nos calculs et a permis de modéliser la structure des précurseurs du coke identifiés expérimentalement ainsi que d'identifier les conditions opératoires favorables à leur formation.

En fonction du recouvrement (C,H,O), nous identifions trois domaines structurels contenant les espèces de surface liées aux tendances d'évolution de l'activité et de la sélectivité discutées dans la bibliographie: tout d'abord, dans un domaine de faible recouvrement en C, où les monomères CH_β sont formés, l'impact des atomes d'O est le plus important et mène aux CO, OH et H₂O adsorbés, ainsi qu'à l'oxydation des sites actifs Co. Un deuxième domaine de recouvrement moyen en C, où des hydrocarbures linéaires et ramifiés sont formés, et où la reconstruction de Co peut avoir lieu lors de la migration du C vers la sous-surface. Enfin un domaine de recouvrement élevé en C a été identifié, où de plus longues chaînes d'hydrocarbures ramifiées sont formées. Dans ce domaine, c'est la formation d'une surcouche de C (similaire à du coke graphitique) qui devrait être la raison principale de la désactivation. Concernant le recouvrement intermédiaire et élevé en C, l'impact des atomes d'oxygène sur la surface est plus faible, et son dépôt se produit sur C sans contact direct avec les sites actifs du cobalt.

En s'appuyant sur les calculs DFT périodiques et la modélisation micro-cinétique, nous proposons de nouvelles visions et idées relatives aux mécanismes de désactivation dus au C. Notre travail montre que les espèces de surface CCH peuvent être considérées comme les précurseurs de désactivation les plus plausibles d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Par ailleurs, nous

proposons la cycloaddition 2+2+2 et quelques réactions de couplage CH_β/CH_β comme mécanismes parasites pour la formation du coke, conduisant à la désactivation progressive par blocage des sites actifs. Le mécanisme de désactivation proposé a été intégré dans un modèle micro-cinétique initialement dépourvu de la prise en compte de ces phénomènes. Le modèle complet comprenant deux sites actifs a été optimisé et comparé à des observations expérimentales.

Ainsi, cette étude apporte un point de vue nouveau sur des questions complexes et débattues au sein de la communauté FT. Une cinétique de désactivation est proposée, et permet de donner des pistes de développement de nouveaux catalyseurs industriels.