

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (EDSMRE)

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS)

Discipline : Molécules et matière condensée (MMC)

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Majid Sadeqzadeh

N° d'ordre : 40965

JURY :

Directeurs de Thèse : Andrei Khodakov, Pascal Fongarland

Rapporteurs : Daniel Bianchi, Enrico Tronconi

Membres : Francis Luck, Guy B. Marin, Daniel Schweich, Daniel Curulla Ferre

TITRE DE LA THESE :

Modélisation des phénomènes de désactivation des catalyseurs à base de cobalt utilisés dans différents réacteurs de synthèse Fischer-Tropsch

RESUME :

La synthèse Fischer-Tropsch (FT) produit des carburants ultra-propres à partir de ressources fossiles et renouvelables comme le gaz naturel, le charbon et la biomasse. Les catalyseurs supportés à base de cobalt sont souvent choisis pour la synthèse FT à basse température en raison de leur haute sélectivité en paraffines. Ils présentent en revanche l'inconvénient d'une désactivation qui limite leur durée de vie, ainsi que leur productivité.

La désactivation du catalyseur lors de la synthèse Fischer-Tropsch à basse température peut être liée à différents phénomènes, par exemple, au frittage, à l'oxydation du métal actif, à l'interaction entre le métal et le support et au dépôt de carbone. Il a été démontré que le frittage pourrait être la source principale de la désactivation initiale, qui se poursuit à long terme avec le phénomène de cokage.

Cette thèse propose ainsi des outils quantitatifs pour améliorer la compréhension des phénomènes de désactivation des catalyseurs FT à base de cobalt. Le but est de développer des modèles mécanistiques capables de prédire l'évolution d'activité catalytique dans le temps. Un modèle de frittage à trois étapes est développé ; il inclut l'effet accélérateur de l'eau grâce à la formation d'une couche d'oxyde de cobalt à la surface des particules métalliques. L'analyse d'oxydation à la surface est appuyée par des méthodes de caractérisation de catalyseurs, ainsi que par des études thermodynamiques. Le mécanisme de frittage nous permet de lier l'agglomération des particules de cobalt à des conditions opératoires, notamment à des rapports molaires de H_2O/H_2 dans le milieu réactionnel. Nous avons aussi développé un mécanisme de désactivation à long-terme par dépôt de carbone. Ce mécanisme permet d'évaluer le changement de la concentration des sites actifs avec le temps, ainsi que les vitesses de réaction.

Ces deux phénomènes microscopiques (frittage et cokage) sont ensuite intégrés dans les modèles des réacteurs pour coupler les propriétés des catalyseurs et l'activité catalytique. L'effet des conditions opératoires sur la taille des cristallites, la concentration des sites actifs et la conversion est considéré par simulation. Les modèles sont ensuite confrontés aux résultats expérimentaux obtenus dans les réacteurs à lit fixe et slurry.

Soutenance le 6 décembre 2012 à 14H00 Heures

Lieu : Amphi Boda, Ecole Centrale de Lille