

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Diego PEÑA ZAPATA

N° d'ordre : 41259

JURY :

Directeur de Thèse : M. Andrei KHODAKOV, Mme. Anne, GRIBOVAL-CONSTANT

Examineurs : M. Fabrice DIEHL, M. Vincent LECOCQ

Rapporteurs : M. Francis BILLAUD, M. Agustín MARTINEZ

Membres : Mme. Dominique DECOTTIGNIES

TITRE DE LA THESE :

**IDENTIFICATION DES MÉCANISMES DE DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS
FISCHER-TROPSCH À BASE DE COBALT DANS REACTERUS SLURRY**

RESUME :

La synthèse Fischer -Tropsch (SFT) produit des carburants liquides ultra-propres, ainsi que des produits chimiques à partir du gaz de synthèse issu d'une large gamme de matières premières : gaz naturel, gaz de schiste, charbon, biomasse. Les catalyseurs supportés à base de cobalt sont la meilleure option pour la SFT à basse température, en raison de leur grande stabilité et leur sélectivité en hydrocarbures lourds. Néanmoins, ces catalyseurs se désactivent avec le temps au cours de la réaction. La désactivation réduit la durée de vie et la productivité de ces catalyseurs. Par conséquent, la désactivation reste un défi majeur de la SFT. Dans ce travail, nous avons identifié les mécanismes les plus pertinents de la désactivation du catalyseur à base de cobalt dans le réacteur slurry : frittage du cobalt, attrition du catalyseur et dépôt de carbone. Il est démontré que la vitesse de désactivation dépend des conditions opératoires.

Les résultats expérimentaux suggèrent que l'attrition du catalyseur est fortement influencée par la pression partielle d'eau dans le réacteur. La pression partielle élevée d'eau favorise la mobilité des nanoparticules de cobalt à la surface et leur frittage. Des agglomérats de cobalt de quelques microns situés sur des grains de catalyseur, ainsi que des particules métalliques de cobalt individuelles ont été observés dans les catalyseurs usés. La formation des agglomérats de cobalt a été favorisée à des vitesses spatiales basses et dans le gaz de synthèse pauvre en hydrogène. La dilution du gaz de synthèse au début de la réaction diminue l'attrition et réduit la formation des agglomérats de cobalt. Des hydrocarbures, des alcools, des cétones, des aldéhydes, des acides organiques ont été détectés dans les catalyseurs usés ; \pm -oléfines étant les espèces les plus abondantes. Les acides carboxyliques et les aldéhydes cinnamiques semblent être le plus néfastes pour les performances catalytiques. Le schéma de la formation de différentes espèces de carbone à la surface des catalyseurs de cobalt dans le réacteur slurry été proposé dans le manuscrit.

**Soutenance le 3 Décembre 2013 à 14 :00 Heures
Lieu : Grand Amphi de l'Ecole Centrale de Lille**