

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42377****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : BRABANT Cathy**

Ecole doctorale : EDSMRE

Laboratoire : UCCS

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : A. Griboval-Constant, A. Khodakov (co-directeur)
- Rapporteurs : C. Batiot-Dupeyrat, P. Fongarland
- Membre invité : A.-S. Mamède

SOUTENANCE : 26 juin 2017, 14h, IUT A (amphi 1A14)**TITRE DE LA THESE :****Promotion par le lanthane des catalyseurs à base de cobalt pour la réaction Fischer-Tropsch****RESUME :**

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur l'étude de catalyseurs à base de cobalt supporté sur une alumine modifiée par ajout de lanthane pour la synthèse Fischer-Tropsch (FT). Les supports modifiés sont préparés par imprégnation à sec de l'alumine par une solution de nitrate de La (teneur de 0 à 20% en masse). Après une étape de calcination, le support modifié est imprégné par une solution de nitrate de cobalt (teneur de 10% en masse) suivie par une calcination sous air à 400°C. Les catalyseurs sont ensuite activés par réduction sous hydrogène à 400°C afin d'évaluer leurs performances catalytiques en réaction FT. L'effet du rapport La/Co et des conditions de calcination des supports modifiés (400°C ou 800°C, sous air ou sous vide) sur la nature et dispersion des espèces avant et après réduction a été étudié. Ainsi la thèse porte principalement sur la caractérisation des supports et catalyseurs à différentes étapes de leurs préparations par différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et spectroscopiques. Les résultats ont montré qu'une calcination à 800°C du support modifié ne permet pas de limiter l'interaction du cobalt avec le support et conduit à une faible activité. La formation d'une structure de type pérovskite de lanthane est proposée. Pour les catalyseurs préparés à partir des supports modifiés calcinés à 400°C, un impact fort du rapport La/Co sur la structure et la réductibilité des phases est observé. Une analyse de surface par XPS et LEIS a permis de proposer un schéma de répartition des espèces oxyde en surface. Une teneur de 10% de lanthane permet de réduire la formation d'aluminate de cobalt et d'obtenir une faible sélectivité en méthane.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42377

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : BRABANT Cathy

Doctoral School : EDSMRE

Laboratory : UCCS

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : A. Griboval-Constant, A. Khodakov (co-directeur)
- Referees : C. Batiot-Dupeyrat, P. Fongarland
- Guest member : A.-S. Mamède

DEFENSE: 26/06/2017, 14h, IUT A (amphi 1A14)

TITLE OF THE THESIS :

Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer-Tropsch reaction

ABSTRACT :

The work exposed in this manuscript concerns the study of cobalt supported catalysts on alumina modified by lanthanum addition for Fischer-Tropsch synthesis (FT). Modified supports are prepared by wetness impregnation of alumina with a lanthanum nitrate solution (La: 0-20 wt%). After a calcination step, modified support is impregnated with a cobaltous nitrate solution (Co: 10 wt%) followed by a calcination step at 400°C in air. The catalysts were then activated by reduction in hydrogen at 400°C and the catalytic performance was evaluated. The effect of the La/Co ratio and calcination conditions of the modified supports (400°C or 800°C, in air or under vacuum) on the nature and dispersion of species before and after reduction has been studied. Then the major part of this study concerns the characterization of supports and catalysts at each preparation step by various physicochemical and spectroscopic techniques. The results showed that a calcination at 800°C of the modified support does not limit the interaction of cobalt with the support and leads to low activity. The formation of a perovskite structure is proposed. For the catalysts prepared from modified supports calcined at 400°C, a strong impact of the La/Co ratio on the structure and the reducibility of the phases is observed. A surface analysis by XPS and LEIS leads to propose a distribution scheme of oxide species on the surface. A content of 10% of lanthanum allows to reduce the formation of cobalt aluminate and get a low methane selectivity.