

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° d'ordre : 42500**

**NOM/PRENOM DU CANDIDAT: BENTO CARVALHO Alexandre Antônio**

Ecole doctorale : ED 104 SMRE (Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Laboratoire : UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR 8181

Discipline : Chimie organique, minérale, industrielle

Si cotutelle, établissement partenaire : Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) – Brésil

**JURY :**

- Directeur(s) de thèse : Andrei KHODAKOV ; Nilson R. MARCILIO
- Rapporteurs : Cuong PHAM-HUU ; Luiz Antonio MAZZINI FONTOURA
- Examineurs : Mark SAEYS ; Márcio SCHWAB
- Invité : Vitaly ORDOMSKY

**SOUTENANCE : 23/11/2017 à 10h (horaire Brésil), UFRGS – Porto Alegre - Brésil**

**TITRE DE LA THESE :**

Étude de l'activité intrinsèque des catalyseurs Fischer-Tropsch à base de cobalt et de fer par des méthodes cinétiques transitoires

**RESUME :**

Les travaux exposés dans ce manuscrit portent sur l'étude de l'activité intrinsèque et de la localisation des sites actifs des catalyseurs à base de cobalt et de fer par une combinaison des méthodes cinétiques transitoires telles que le SSITKA, de la caractérisation physico-chimique étendue et des tests catalytiques. La promotion des catalyseurs à base de fer avec des métaux utilisés pour la soudure (Bi et Pb) conduit à une augmentation remarquable de la vitesse de production des oléfines légères avec la possibilité d'effectuer la synthèse Fischer-Tropsch dans des conditions très douces (basse pression) voire pression atmosphérique. Parmi tous les catalyseurs étudiés, les catalyseurs à base de zéolite de type mordenite ont présenté la valeur la plus élevée de la constante de vitesse SSITKA. La localisation des sites actifs de cobalt dans les catalyseurs bifonctionnels à base de zéolite a un impact majeur sur la vitesse de réaction et en particulier sur la sélectivité en hydrocarbures. La proximité entre les sites actifs de cobalt et les sites actifs de Bronsted a été considérée comme un paramètre clef pour obtenir une sélectivité et un rendement plus élevés en hydrocarbures ramifiés. Le SSITKA couplé à des techniques de caractérisation a révélé que le dépôt de carbone et l'agglomération des nanoparticules de cobalt étaient responsables de la désactivation du catalyseur cobalt supporté par la silice. La régénération des catalyseurs sous hydrogène diminue le nombre d'espèces de carbone déposées et libère partiellement les sites les plus actifs d'adsorption dissociative et les sites les plus forts d'adsorption réversible du monoxyde de carbone.

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**N° order: 42500**

**NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE : BENTO CARVALHO Alexandre Antônio**

Doctoral School : ED 104 SMRE (Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Laboratory : UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR 8181

Discipline: Organic, mineral and industrial chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution: Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) - Brazil

**THESIS COMMITTEE :**

- Thesis supervisor(s): Andrei KHODAKOV ; Nilson R. MARCILIO
- Referees : Cuong PHAM-HUU ; Luiz Antonio MAZZINI FONTOURA
- Examiners: Mark SAEYS ; Márcio SCHWAB
- Invited examiner: Vitaly ORDOMSKY

**DEFENSE : 23/11/2017 à 10h (time in Brazil), UFRGS – Porto Alegre - Brazil**

**TITLE OF THE THESIS :**

Investigation of intrinsic activity of cobalt and iron based Fischer-Tropsch catalysts using transient kinetic methods

**ABSTRACT :**

The work exposed in this manuscript concerns the study of the intrinsic activity and localization of active sites in cobalt and iron based catalysts using a combination of transient kinetic methods such as SSITKA, extended physicochemical characterization and catalytic tests under quasi steady state conditions. Promotion of iron catalysts with metals used for soldering (Bi and Pb) results a remarkable increase in the light olefin production rate with the possibility to conduct Fischer-Tropsch synthesis at very mild reaction conditions (low pressure) and even at atmospheric pressure. Transient kinetic experiments showed facilitation of CO dissociation in the presence of promoters by scavenging O atoms from iron carbide. Cobalt catalyst supported by mordenite zeolite presented higher value of SSITKA rate constant. Localization of cobalt active sites in bifunctional cobalt-zeolite catalysts has a major impact on the reaction rate and in particular on the hydrocarbon selectivity. A proximity between the cobalt active site and Bronsted active sites was found to be a key parameter to obtain higher selectivity and yield of isomerized hydrocarbons. SSITKA combined with catalyst characterization revealed that carbon deposition and cobalt nanoparticle agglomeration were responsible for the deactivation of silica supported cobalt catalysts. Catalyst rejuvenation in hydrogen lessened the amounts of deposited carbon species and partially released the most active sites of carbon monoxide dissociative adsorption and stronger sites of carbon monoxide reversible adsorption.