



Faculté de Génie

Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique

SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH À PARTIR DE BIOSYNGAS DANS UN
RÉACTEUR TRIPHASIQUE EN UTILISANT DES NANO-CARBURES DE
FER GÉNÉRÉS PAR PLASMA COMME CATALYSEUR

Philosophiæ Doctorat

Spécialité : génie chimique

Jasmin BLANCHARD

Jury : Nicolas ABATZOGLOU (Directeur)

François GITZHOFER (Directeur)

Jean-Michel LAVOIE

Pedro PEREIRA ALMAO

Rapporteur : Nadi Braidy

Sherbrooke (Québec), Canada

Avril 2014

RÉSUMÉ

La recherche sur la synthèse Fischer-Tropsch (FTS) a depuis 20 ans été fortement stimulée par la demande d'énergie croissante. Le projet de ce doctorat vise à élaborer un catalyseur nanométrique hétérogène sans porosité interne qui sera utilisé avec du gaz de synthèse produit par gazéification sous air de matières renouvelables. Les objectifs principaux consistent à valider un protocole de fabrication du catalyseur par plasma, optimiser les conditions d'opération, comparer avec une option commerciale, évaluer le potentiel des additifs et concevoir un modèle cinétique.

Le catalyseur est constitué de nanoparticules de carbure de fer encapsulées dans du carbone devant être au moins partiellement enlevé avant la réaction. Un réacteur a été conçu et les conditions optimales ont été estimées à :

- température inférieure à 250°C pour limiter la réaction de conversion du gaz à l'eau (water-gas-shift; WGS) tout en maintenant une activité optimale pour la FTS;
- pression supérieure à 15 bars pour assurer que le milieu liquide de la réaction soit saturé en réactifs, mais inférieure à 25 bars pour permettre l'évacuation de l'eau;
- une vitesse spatiale de $1\ 200\ \text{ml}_{\text{gaz}}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cata}})$ qui assure une conversion maximale aux autres conditions optimisées.

Du Nanocat, un matériel commercial constitué de nanoparticules d'hématite non-supportées, a été utilisé comme matériel de référence. Il doit toutefois être transformé en carbure de fer par une réaction avec du CO. Dans le système de réaction et les conditions testées, les performances du Nanocat sont très similaires à celle du catalyseur produit par plasma. Du Cu et du K ont été utilisés comme dopants du catalyseur; le dopage est simultané à la fabrication du catalyseur. Une conversion complète et sans désactivation a été obtenue, mais l'étendue de la réaction WGS a été multipliée par 3. Ce dopage s'est avéré bénéfique mais une optimisation de la charge est requise. Le modèle choisi pour simuler la FTS est basé sur une cinétique phénoménologique : les paramètres de la réaction sont réunis en un facteur mis en fonction d'une réponse du système réactionnel. La prédiction du modèle phénoménologique est bonne pour la conversion du CO et pour la WGS, mais pas pour la conversion FTS; il donne aussi de bons résultats avec des données de la littérature.

Mots clés : Fischer-Tropsch, Réacteur tri-phasiques, Carbure de fer, Synthèse par plasma

REMERCIEMENTS

Plusieurs personnes ont contribué au succès de ce projet. Les professeurs Nicolas Abatzoglou et François Gitzhofer de l'Université de Sherbrooke sont les deux codirecteurs de ce projet. Ils ont été d'un grand soutien pour les divers aspects du projet : la catalyse et la cinétique, la caractérisation des matériaux et la génération des poudres par plasma et les petits problèmes de montage. Le professeur Nadi Braidy, qui a grandement contribué pour la caractérisation du catalyseur. Au technicien de laboratoire Henri Gauvin, pour l'assistance et les conseils dans la construction du montage expérimental.

Merci aux organismes qui ont financé le projet, soit Enerkem, le conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada et le Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte et problématique.....	1
1.2 Objectifs du projet	3
CHAPITRE 2 : LITTÉRATURE	4
2.1 Historique	4
2.2 Le catalyseur.....	4
2.2.1 Le mécanisme de réaction	4
2.2.2 Fabrication de catalyseurs	5
2.2.3 Les catalyseurs les plus utilisés	6
2.2.4 Les additifs	7
2.3 Configuration réactionnelle	10
2.3.1 Le réacteur	10
2.3.2 Les conditions de réaction	10
CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE.....	12
3.1 Fabrication du catalyseur.....	12
3.2 Conception du montage pour la synthèse Fischer-Tropsch.....	15
3.2.1 La composition du gaz d'alimentation	15
3.2.2 Simulation du montage.....	17
3.2.3 Le dimensionnement du réacteur.....	19
3.2.4 Les configurations du montage.....	21
3.2.5 La caractérisation du gaz	23
3.2.6 Caractérisation des liquides	24
3.2.7 Protocoles expérimentaux.....	26
3.2.7.1 Protocole de réduction de la matrice de carbone.....	26
3.2.7.2 Protocole d'un test Fischer-Tropsch.....	27
3.3 Calculs	28
3.3.1 Calcul de conversion et du rendement.....	28

3.3.1.1 Explications et hypothèses.....	28
3.3.1.2 Étape des calculs de la conversion et du rendement.....	30
3.3.2 Calcul de la réaction du "water gas shift" versus Fischer-Tropsch.....	32
3.3.2.1 Explications et hypothèses.....	32
3.3.2.2 Variables et paramètres	36
3.3.2.3 Détail du calcul de la conversion WGS et SFT	37
3.3.2.4 Les réponses du modèle.....	39
3.3.3 Calcul de pourcentage des liens C=C par la méthode de Wijs.....	40
3.3.4 Calculs pour la construction du modèle phénoménologique basé sur le facteur de sévérité.....	41
4.1 Avant-propos	45
4.1.1 Résumé de l'article en Français :.....	45
4.2 Article : Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor Using a Nano-iron Carbide Catalyst Produced by a Plasma Spray Technique	46
4.2.1 Abstract.....	46
4.2.2 Introduction	47
4.2.3 Literature review.....	47
4.2.3.1 Introduction to FTS	47
4.2.3.2 Plasma spray technique	50
4.2.4 Experimental & Methodology.....	50
4.2.4.1 Plasma procedure.....	50
4.2.4.2 Pretreatment of the catalyst	51
4.2.4.3 Fischer-Tropsch set-up	52
4.2.5 Calculations Mass Balance.....	54
4.2.6 Results & Discussion.....	56
4.2.6.1 Catalyst characterization prior to reduction.....	56
4.2.6.2 Reduction protocol optimization	57
4.2.6.3 FTS vs WGS Reaction extent.....	59
4.2.7 Conclusion.....	65
4.2.8 Acknowledgments	66
CHAPITRE 5 : MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA CINÉTIQUE D'UN SYSTÈME CATALYTIQUE SOLIDE-LIQUIDE POUR LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH	67
5.1 Avant-propos	67
5.1.1 Résumé en Français :.....	67
5.1.2 Utilité de l'article :.....	68
5.2 Article: Phenomenological kinetics of a solid-fluid catalytic reaction: The case of Fischer-Tropsch Synthesis with plasma spray-derived nano-iron carbides	69
5.2.1 Abstract.....	69

5.2.2 Introduction and Literature	70
5.2.3 Model Presentation	72
5.2.4 Methodology.....	74
5.2.4.1 Catalyst fabrication and preparation.....	74
5.2.4.2 Fischer-Tropsch experimental set-up	76
5.2.5 Results and Model Application	77
5.2.6 Conclusion.....	83
5.2.7 Acknowledgments	83
CHAPITRE 6 : MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE D’UN RÉACTEUR TRI- PHASIQUE	84
6.1 Avant-propos	84
6.2 Article : Modélisation phénoménologique d’un réacteur triphasique de synthèse Fischer-Tropsch utilisant un catalyseur nanométrique.....	84
6.2.1 Résumé	84
6.2.2 Introduction	85
6.2.3 Méthodologie.....	85
6.2.4 Résultats et Discussion	90
6.2.5 Conclusion.....	93
6.2.6 Remerciements	94
6.2.7. Abstract.....	94
CHAPITRE 7 : LES ADDITIFS, LA VÉLOCITÉ SPACIALE ET LA CHARGE CATALYTIQUE.....	95
7.1 Avant-propos	95
7.1.1 Résumé de l’article en Français :.....	95
7.2 Article: Nano-Iron Carbide Synthesized by Plasma as Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Reactors: The Role of Iron Loading and K, Cu Promoters.....	97
7.2.1 Abstract.....	97
7.2.2 Introduction	98
7.2.3 Methodology.....	99
7.2.4 Results and Discussion	104
7.2.4.1 Role of GHSV and catalysts loading.....	104
7.2.4.2 Role of Cu and K as promoters	108
7.2.5 Conclusion.....	112
7.2.6 Acknowledgements	114
CHAPITRE 8 : RÉSULTATS ET ANALYSE	115
8.1 Les caractéristiques du réacteur.....	115
8.2 Effet de la température	116

8.4 Effet de la pression	118
8.5 Effet de la vitesse spatiale.....	120
8.6 Effet de la charge de catalyseur dans le liquide	121
8.7 Effet du protocole de réduction	122
8.8 Régénération du catalyseur.....	124
8.9 Le liquide porteur	125
8.10 Effets de l'ajout d'additifs	127
8.11 Résultats obtenus comparés à ceux de la littérature	132
8.12 Reproductibilité des tests.....	132
8.13 La caractérisation des liquides.....	134
8.14 Caractérisation du catalyseur.....	136
CHAPITRE 9 : CONCLUSION.....	138
9.1 Conclusion sur les objectifs du projet	138
9.2 Recommandations pour la suite du projet	140
ANNEXE A : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS	142
RÉFÉRENCES	144

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 : Montage pour la synthèse du catalyseur	12
Figure 3.2 : Schéma de la simulation du montage (avant construction).....	18
Figure 3.3 : Première configuration du montage : le mélange des gaz est alimenté par un débitmètre massique, le réacteur est chauffé par un bain de sel fondu et le produit est recueilli dans un condensateur refroidi. Les gaz sont ensuite analysés avec un spectrographe de masse.	21
Figure 3.4 : Configuration finale du montage: le bain de sel a été remplacé par un four fermé, condensateur refroidi a été remplacé avec un bulleur pressurisé et le spectrographe de masse a été retiré.	22
Figure 3.5 : Illustration de la redissolution du gaz réagi dans la suspension par un recycle	34
Figure 3.6 : Algorithme du calcul de la WGS	35
Figure 4.1: Plasma spray reactor set-up.....	51
Figure 4.2 : Catalyst hydrogen pretreatment set-up	52
Figure 4.3: FTS experimental set-up	54
Figure 4.4 : XRD of the catalyst prior to reduction.....	57
Figure 4.5 : TEM of the plasma catalyst prior to reduction	57
Figure 4.6 : Catalyst after reduction at 450°C for 6 h	58
Figure 4.7 : CO conversion under different reduction conditions (250°C, 30 bars, 1800 ml*h ⁻¹ *g ⁻¹)	59
Figure 4.8 : GC analysis of the liquid.....	60
Figure 4.9 : XRD of the catalyst after FTS reaction.....	61
Figure 4.10 : TEM of the catalyst after FTS reaction.....	61
Figure 4.11 : CO/H ₂ conversion and CH ₄ yield over time for the plasma-synthesized catalyst	62
Figure 4.12 : Plasma-synthesized catalyst after 100 h on stream at 220°C.....	63
Figure 4.13 : CO ₂ conversion over time for the plasma-synthesized catalyst.....	63
Figure 4.14 : CO and H ₂ conversion over time (at 220°C, 31 bars, 225 ml of reactant, 7.5 g of catalyst) with the Nanocat catalyst after 24 h of reduction in pure CO.....	64
Figure 5.1 : Experimental set-up of the plasma reactor.....	75
Figure 5.2 : Fischer-Tropsch experimental set-up.....	77
Figure 5.3 : Typical test with nano-carbide generated by plasma	79
Figure 5.4 : Model fitting of results obtained with a plasma-generated catalyst.....	79

Figure 5.5 : Nano-iron carbide recovered from the plasma reactor.....	80
Figure 5.6 : Model fitting of data recovered in the paper by Kuntze et al.[Kuntze et al., 1995]	82
Figure 5.7 : Model fit with data from the paper by Visconti et al. [Visconti et al., 2010].....	82
Figure 6.1 : a)Montage utilisé pour la synthèse du catalyseur et b) Catalyseur obtenu	86
Figure 6.2 : Montage utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch	87
Figure 6.3 : Spectre d'analyse GC d'un produit de SFT	91
Figure 6.4 : a)Conversion du CO pour la WGS et b) pour la SFT et en c) rendement du méthane pour diverses températures en fonction du facteur de sévérité et comparé au résultat du modèle	92
Figure 6.5 : a) α mis en fonction du facteur de sévérité et b) la désactivation du catalyseur ..	93
Figure 7.1 : (a) FTS catalyst production plasma spray set-up; (b) TEM micrograph of catalyst produced in (a).....	100
Figure 7.2 : FTS experimental set-up	101
Figure 7.3 : Reactant conversion as function of GHSV	105
Figure 7.4 : CO conversion versus catalyst loading at constant GHSV of $1800 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	107
Figure 7.5: CO conversion for FTS and WGS before and after reactivation	108
Figure 7.6 : Conversions obtained for a catalyst doped with a) K and Cu, b) K only, and c) not doped at 250°C , $\text{GHSV}=1,800 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ and $P=31 \text{ bars}$	109
Figure 7.7 : Typical GC analysis of FTS liquid product	111
Figure 8.1 : Effet de la température sur les conversions moyennes pour a) le CO et le H_2 et b) Le CO pour la WGS et le CO pour la SFT ($\text{GHSV} = 1800\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ et $P = 15, 30 \text{ et } 60 \text{ bar}$)	116
Figure 8.2 : Les hydrocarbures légers, principalement le CH_4 , sont favorisés à température élevée. Le rendement calculé sans WGS veut dire que le CO converti pour consommer de l'eau n'est pas pris en compte, d'où la valeur plus élevée.	118
Figure 8.3 : La pression influence la conversion en dessous de 30 bars quand la température est élevée. À 280°C , une pression de 15 bar ne suffit pas à solubiliser tout le gaz que le catalyseur pourrait convertir.	119
Figure 8.4 : La conversion du CO augmente quand la charge catalytique diminue (en maintenant la vitesse spatiale constante à $2175 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).....	122
Figure 8.5 : L'optimisation du traitement à l'hydrogène du catalyseur permet de voir que même si la plage des conditions testées est très large, la variation de la conversion du CO est assez faible d'une condition à l'autre. Les conditions de réduction avec la puce rouge sont celles qui ont été conservées pour toute la durée du projet.	123
Figure 8.6 : La régénération du catalyseur doit se faire à sec, donc le liquide porteur doit être vaporisé. Pendant ce test, le catalyseur a été désactivé 3 fois et réactivé 3 fois aussi et à chaque cycle, la conversion obtenue a été à peu près complète. Les conditions de désactivation ont toujours été les mêmes (280°C , avec du liquide porteur).....	125

Figure 8.7 : Les conversions du CO pour la SFT et la WGS à 250°C et 15 bars ont été calculées séparément pour montrer l'évolution de chacune de ces réactions pendant le processus de réactivation du catalyseur. L'erreur est l'addition de toutes les erreurs mesurées en pourcentage entre les observations et les calculs et elle a servi à faire le calcul de minimisation.	126
Figure 8.8 : La conversion du CO a été calculée pour la SFT et la WGS à 280°C et 28 bars pour montrer l'évolution de chaque réaction pendant le processus de régénération du catalyseur. L'erreur est l'addition de toutes les erreurs mesurées en pourcentage entre les observations et les calculs et elle a servi à faire le calcul de minimisation. L'erreur plus élevée à 550 minutes est due à un événement qui est passé inaperçu sur le coup et donc ne peut pas être pris en compte dans le calcul.	127
Figure 8.9 : La DRX du catalyseur enrichi au potassium montre que le potassium est très probablement sous la forme de K_3FeO_4	128
Figure 8.10 : Le catalyseur enrichi au potassium montre une courbe de désactivation considérablement plus lente que le catalyseur au fer seul, ainsi qu'une grande disparité entre la conversion du CO et de l' H_2 , ce qui indique un taux élevé de WGS. Le rendement sur le méthane est également très bas.....	129
Figure 8.11 : L'analyse du liquide produit par le catalyseur enrichi au K par GC montre des pics d'alcènes plus grands que ceux des alcanes. Un exemple de pic d'heptane serait celui à 22.2 minutes et le pic de l'heptène correspondant est à 21.8 minutes.....	130
Figure 8.12 : Le catalyseur dopé au Cu et K montre une très faible désactivation dans les 15 premières heures. De 15 heures à 17 heures, les conditions ont été de 220°C et 31 bar, de 18h à 20h, elles étaient 250°C et 16 bar et de 21h à 24h elles étaient 250°C et 56 bar.	131
Figure 8.13 : Ceci est un catalyseur qui ne se désactive presque pas, quel que soit les conditions qui lui ont été imposées : 220°C, 30 bar jusqu'à 450min, 250°C et diminution progressive de la pression 30 bar jusqu'à 5 bar entre 500 et 750min et 280°C et 16 bar de 780 à 960 minutes.....	134
Figure 8.14 : Analyse des liquides typique	135
Figure 8.15 : Diffraction des rayons X sur un catalyseur après utilisation, seul de l'oxyde est visible et un peu de fer, qui vient des billes μ métriques qui n'ont pas réagi dans le plasma.	137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Concentration des composés du syngaz obtenu par gazéification de la biomasse	16
Tableau 3.2 : Concentration des composés du syngaz obtenu par reformage du biogaz de site d'enfouissement.....	16
Tableau 4.1 : Conversion in the tested reduction protocols	58
Tableau 5.1 : Data used in the model	78
Tableau 7.2: Explanation of decreasing Co conversion	107
Tableau 7.3: Catalyst doped with K And Cu tested at different pressures at 250°C and GHSV=1,800 ml*h ⁻¹ *g _{cat} ⁻¹	110
Tableau 8.1 : Conversion en fonction de l'alimentation	120
Tableau A.1 : Résumé des résultats.....	142

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte et problématique

Les pressions sur les ressources énergétiques au niveau mondial sont continues et grandissantes. Combinées à l'instabilité politique des régions productrices, elles ont poussé les prix du brut à des sommets inégalés depuis les chocs pétroliers de 1973 et 1979. Le développement des pays émergents, comptant 5 milliards de personnes, maintiendra une forte demande pour le pétrole et les autres ressources. Les prix ne seront pas seulement élevés, mais également instables, ce qui constitue une source d'incertitude ainsi qu'une limite à la croissance économique, tant que cette dernière sera tributaire de la disponibilité des ressources fossiles. Cette situation préserve l'intérêt porté à la synthèse Fischer-Tropsch de carburants, qui avait été réanimé par l'augmentation des prix du pétrole à la fin des années 90, ainsi qu'à toutes les autres alternatives à l'utilisation du pétrole. Ce procédé et ses variantes est le seul qui permet, à partir de gaz de synthèse, la production de carburants liquides. L'origine traditionnelle du gaz de synthèse étant le charbon et le gaz naturel, les procédés FT sont de grands émetteurs de gaz à effet de serre et il importe de les rendre moins polluants pour l'environnement. Une origine biologique du gaz de synthèse (déchets organiques et biomasse) permettrait de produire un carburant renouvelable dont l'utilisation serait neutre du point de vue émission de gaz à effet de serre. Le développement récent de l'exploitation des gaz de schiste à grande échelle a permis de diviser par 2 le prix du méthane, ce qui rend le gaz de synthèse moins compétitif. Par contre, la technique de libération du gaz est controversée dans plusieurs régions en raison des coûts environnementaux et humains élevés que cette industrie occasionne dans les états américains où la réglementation est plus légère. De plus, une certaine partie des déchets organiques reste très difficile à récupérer et la solution de l'enfouissement perd de ses adeptes. La solution étudiée ici reste donc d'intérêt. Toutefois, les capacités de production de biogaz de synthèse biologique seront toujours limitées en raison des quantités de matière premières disponibles et donc, cette solution ne sera jamais plus qu'une parmi plusieurs.

Comparé à son homologue fossile, le gaz de synthèse produit par une conversion thermique de biomasse (ex. gazéification autothermique) contiendrait une quantité d'azote significative. Cet azote viendrait de l'air ou de l'air enrichi en oxygène utilisé pour la gazéification. Lorsque ce gaz (biosyngas) est utilisé comme réactif pour de la synthèse Fischer-Tropsch (FT), la concentration des réactifs est plus faible à cause de l'effet de dilution de l'azote et par conséquent, les taux des réactions qui ont lieu lors de la synthèse sont inférieurs. Également, la présence de gaz inerte (ex. N_2) dans l'alimentation rend le recycle des réactifs non-réagis difficile en raison de l'accumulation d'inertes dans le circuit. Les caractéristiques ci-haut mentionnées obligent une adaptation et optimisation du procédé de synthèse FT. Dans le cas de cette étude, un catalyseur nanométrique permettant d'accélérer le processus, via l'élimination du contrôle diffusionnel, qui s'accroît quand la concentration des réactifs en phase gazeuse diminue, fut conçu et testé.

Un nouveau concept sera exploré tout au long de ce projet pour la fabrication d'un catalyseur nanométrique non-poreux : les poudres générées par plasma. Ce mode de production pour un catalyseur est une première pour la synthèse FT et il présente un potentiel intéressant par rapport aux catalyseurs classiques. Cette nouvelle méthode de production permet d'éliminer complètement la période d'activation où les catalyseurs classiques passent de leur état initial d'oxyde à l'état de carbure pour le fer et, qui au final, produit un catalyseur hétérogène dont les caractéristiques (porosité, distribution de taille des grains et composition) ne sont pas vraiment connues. L'absence complète de porosité permet d'éliminer la diffusion interne, qui peut faire varier grandement le temps qu'un produit passe en contact avec le catalyseur. Ceci permet donc de réduire l'exposition du catalyseur aux agents oxydants comme l'eau, un produit de la réaction. Un autre avantage est qu'il n'y a pas d'accumulation de cire ou de carbone à l'intérieur des particules, donc la surface spécifique reste constante et si les sites sont quand-même bloqués par l'un ou par l'autre, il est plus facile de les nettoyer.

Dans ce projet, le procédé utilisé sera le suivant : un gaz de synthèse sera injecté dans un réacteur tri-phasique (le liquide porteur, le catalyseur, qui est solide, et le gaz constituent les trois phases) à une pression de 10 à 50 bars et à une température de 200 à 280°C. Pour faire la réaction, le gaz est injecté dans le réacteur où il est partiellement dissout dans le liquide

porteur par une agitation intense. Le gaz dissout entre ensuite en contact avec le catalyseur, en suspension dans le liquide où il peut ensuite réagir. Les gaz non-convertis, l'eau produite et les hydrocarbures légers seront évacués au fur et à mesure de leur production tandis que les produits liquides seront analysés à la fin du test lors de l'ouverture du réacteur. Le produit visé est le green-diesel; les alcanes C12 à C24 linéaires et saturés.

1.2 Objectifs du projet

À partir de la problématique expliquée au point 1.1, il est nécessaire de satisfaire à certains objectifs pour compléter le projet :

1. Valider un protocole de fabrication du catalyseur par plasma.
2. Optimiser les conditions d'opération du réacteur en fonction du catalyseur produit par plasma, c'est-à-dire :
 - a. La pression,
 - b. La charge de catalyseur dans le liquide,
 - c. La quantité de gaz alimenté par rapport au catalyseur,
 - d. La température.
3. Vérifier la différence de performance entre un catalyseur produit par plasma et un catalyseur de fer nanométrique non-supporté et dont la composition finale est obtenue in situ par un traitement de réduction et carburisation.
4. Tester diverses compositions de gaz de synthèse :
 - a. Le gaz origine du reformage d'un biogaz composé de CH₄, CO₂ et eau,
 - b. Le gaz origine du reformage d'un biogaz contenant de 50% d'azote.
5. Suivre l'évolution de la composition et de la morphologie du catalyseur de plasma jusqu'à l'atteinte d'un plateau de conversion du CO ou jusqu'à sa désactivation complète.
6. Évaluer le potentiel de l'ajout d'additifs pour améliorer la conversion et/ou la durée de vie.
7. Mieux comprendre le catalyseur en concevant un modèle basé sur la cinétique.

CHAPITRE 2 : LITTÉRATURE

2.1 Historique

La synthèse Fischer-Tropsch (SFT) a été élaborée entre les années 1910 et 1926 en Allemagne par les chercheurs qui lui ont donné leur nom en parallèle du procédé de liquéfaction directe du charbon (par Bergius) [N.Stranges, 2007]. Le pic de production de carburant synthétique (surtout par liquéfaction directe du charbon et un peu par FT) a été atteint en 1944 avec une capacité de 23 millions de barils/année. Après la guerre, l'approvisionnement de pétrole bon marché d'outre-mer a été préféré à une production domestique onéreuse, ce qui a mené le FT à être très marginal. Les recherches sur ces procédés ont donc été pratiquement arrêtées (à l'exception de la construction d'une usine commerciale en Afrique du Sud en 1955 par le groupe SASOL). Les chocs pétroliers de 1973-74 et 1979-83 ont amené les gouvernements à encourager les efforts de recherche, ce qui fonctionna, mais dans les années 90, les recherches ont commencé à diminuer [N.Stranges, 2007]. Une usine a été construite en 1993 par Shell en Malaisie et une autre, basée sur le même modèle mais 10 fois plus grande, est entrée en service en 2011 au Qatar. C'est donc surtout le prix du brut et la stabilité de l'approvisionnement qui commande l'intérêt pour ces technologies. Depuis 2003 l'attention pour ce procédé, qui suit toujours le prix du brut, est plus d'actualité que jamais.

2.2 Le catalyseur

2.2.1 Le mécanisme de réaction

La synthèse FT est une réaction de surface qui nécessite absolument un catalyseur. L'équation générale de la réaction est celle-ci :



Il y a 2 chemins réactionnels qui sont majoritairement proposés pour la SFT dans la littérature : le premier est via la dissociation directe du CO à la surface du catalyseur et le 2^e est la dissociation assistée via la formation d'un complexe HCOH [Ojeda et al., 2010]. Pour le chemin de la dissociation du CO, ce dernier commence par perdre son oxygène pour former un carbone lié au catalyseur. L'hydrogène se lie également au catalyseur et se dissocie en 2 H* qui vont ensuite s'associer au carbone et à l'oxygène de façon indépendante. Le 2^e chemin implique que le CO reste entier une fois lié au catalyseur et que les radicaux H vont s'associer

d'abord au C et ensuite au O, ce qui forme un complexe HCOH. Ce dernier se sépare en un radical CH et un OH, qui s'associeront avec d'autres radicaux H pour former le monomère CH₂, qui va se lier à une chaîne (ou terminer en CH₄) et un H₂O. Pour que le monomère puisse se lier à une autre chaîne, cette dernière doit former un complexe H-Fe=CH₂-R tandis que le monomère sera lié au fer comme suit Fe=CH₂ [Gaube et al., 2008a]. Les 2 CH₂ liés au fer formeront d'abord un lien entre eux et le H saturera le CH₂-R, qui se détachera du premier Fe. Selon [Ojeda et al., 2010], la dissociation du CO par la formation d'un complexe HCOH est la plus probable étant donné les barrières énergétiques plus faibles pour les différentes étapes de ce chemin réactionnel. Cela dit, il existe plusieurs variantes de ces deux propositions [Davis, 2009 ; Teng et al., 2006] et un chemin réactionnel peut également devenir plus important que l'autre en fonction de la température [Fazlollahi et al. 2013]. La distribution des produits suit généralement le modèle connu comme modèle Anderson-Schulz-Flory (ASF) [Bartholomew et al., 2006]. L'équation de la distribution est la suivante :

$$w_n / n = \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad (2)$$

où $\alpha = m_{n+1} / m_n = r_p / (r_p + r_t)$ (3)

et n est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule, w_n est la fraction massique, m_n est la fraction molaire et α est la probabilité que la chaîne s'allonge plutôt que de se terminer. Dans l'équation (3), le r_p est le taux de propagation et r_t est le taux de d'arrêt des chaînes.

2.2.2 Fabrication de catalyseurs

Les modes de fabrication du catalyseur pour le FT sont les mêmes que pour les autres type de catalyseur. L'imprégnation, la coprécipitation et le spray-drying sont les principales méthodes de production utilisées. Le protocole de fabrication aura une influence sur la morphologie et sur la chimie du catalyseur [Sarkar et al., 2007a]. La morphologie du catalyseur est aussi importante que sa composition pour obtenir les produits voulus. Les paramètres morphologiques qui sont importants pour le déroulement de la réaction sont la taille des pastilles de catalyseur, la taille des particules actives [Abrevaya et al., 1988], la disposition et la taille des particules d'additifs (si elles ne sont pas chimiquement liées) et la taille des pores (quand il y en a). Les préoccupations par rapport à la taille des pastilles en termes de design sont la diffusion interne et pour les réacteurs tubulaires est ajoutée la perte de charge et les

échanges de chaleur et finalement, pour les réacteurs tri-phasiques, la séparation catalyseur-produit doit aussi être considérée.

2.2.3 Les catalyseurs les plus utilisés

En Afrique du Sud, Sasol utilise un catalyseur à base de fer, tandis qu'en Malaisie, Shell utilise du cobalt. Dans la littérature, ces deux métaux sont de très loin les plus étudiés pour la SFT, mais d'autres métaux peuvent être utilisés. Le nickel en est un, mais en plus d'être plus dispendieux que le fer, sa sélectivité envers le méthane est très élevée [Dry, 1996], il est donc peu attrayant. Le ruthénium [Abrevaya et al., 1988] est une autre possibilité offrant de très hautes performances (surtout pour la sélectivité) comparé aux autres métaux mentionnés. Par contre, il est de 25000 à 80000 fois plus cher que le fer, les réserves mondiales sont limitées à 5000 tonnes et la production annuelle est de 12 tonnes; il est donc inimaginable de l'utiliser dans un contexte industriel comme métal principal.

La différence de prix entre le cobalt et le fer est considérable toutefois, les performances du premier par rapport au deuxième compensent en partie pour cette faiblesse [Demirbas, 2007; Dry, 1996]. Par conséquent, le choix dépend d'un ensemble de facteurs, parmi lesquelles le ratio hydrogène-monoxyde de carbone est l'un des plus importants. En effet, le fer favorise la réaction de la transformation de l'eau en gaz (Water Gas Shift Reaction) contrairement au cobalt [Dry, 1996]. Cette réaction réversible sera favorisée par un excès de CO et d'eau par rapport à l'hydrogène (et une température élevée). Quand le ratio hydrogène sur CO est près de deux, qui est le ratio optimal pour le FT, la WGS devient nuisible puisque du CO est consommé pour produire de l'hydrogène qui sera inutilisé. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un catalyseur de cobalt. Si le ratio H_2/CO est inférieur à 1.5, la WGS devient nécessaire puisque le CO en excès serait de toute façon inutile, ce qui représente une perte. Pour notre projet, le ratio H_2/CO varie de 1 à 1.4 et le fer a été choisi, en conséquence le reste de l'étude littéraire se concentrera particulièrement sur ce métal. Un autre facteur important est le type de liquide désiré. Le cobalt produit une grande proportion de chaînes de carbone (saturées ou non) tandis que le fer va produire une plus grande variété de molécules en raison des multiples formes de carbures et oxydes possibles [Iglesia, 1997]. Le réacteur utilisé aura également un impact sur la façon dont le catalyseur désactive et donc, ce dernier sera choisi en

fonction des installations [De Klerk, 2010]. Par exemple, un réacteur tri-phasique a besoin d'un catalyseur robuste pour ralentir la désagrégation de ses particules.

Le carbure de fer est le principal agent actif d'un catalyseur à base de fer [Sarkar et al., 2007a; Sarkar et al., 2007b], mais les carbures n'ont pas tous la même activité catalytique en SFT. Établir l'ordre d'activité est difficile parce qu'un carbure peut se transformer en un autre [Qing-Lan Hao et al., 2006], toutefois, des études démontent que le carbure le plus actif serait le Fe_7C_3 , suivi du groupe $\varepsilon\text{-Fe}_{2,2}\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_{2,5}\text{C}$ et Fe_3C tandis que le moins actif serait le $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ [Mahajan et al., 2003a]. Une étude rapporte des taux de conversion semblables pour un catalyseur de fer nanométrique contenant 12% de carbure et le reste en magnétite à celui d'un catalyseur plus classique [Mahajan et al., 2003b]. Le catalyseur utilisé pour ce projet étant constitué de près de 100% de carbure, il devrait présenter une bonne performance.

2.2.4 Les additifs

Les additifs ont plusieurs rôles dont l'un consiste à servir de support pour le métal. Le support disperse le métal en augmentant le nombre de sites propices à la nucléation. Dans les réacteurs à lit fluidisé, le support sert également à augmenter la résistance des particules aux chocs afin de réduire les pertes de catalyseur par la génération de particules fines [Sudsakorn et al., 2001]. Tous les supports n'aident pas à réduire l'attrition comme le montre cette étude [Jothimurugesan et al., 2000], qui compare la performance de différents mélanges silice-kaolin en tant que support.

Pour le fer, le support le plus rapporté dans la littérature est la silice tandis que pour le cobalt, il s'agirait de l'alumine. Il existe toutefois de nombreuses possibilités : la zircone, l'oxyde de titane, le ZSM (un mélange de silicate et d'aluminium auquel d'autres métaux peuvent être ajoutés), le carbone (charbon activé [Ma et al., 2006], filaments, nanotubes [Bahome et al., 2005]), la bentonite (une sorte d'argile), les coquilles de noix ou du kieselguhr (des algues fossiles). Outre la dureté et les sites de cristallisation du métal, leur effet chimique entre aussi en ligne de compte quand vient le temps d'en choisir un. Un support acide comme la silice limitera l'accès du CO au catalyseur et un support très acide comme le ZSM-5 favorisera des chaînes très branchées, tandis que les autres produiront des chaînes linéaires.

Le potassium (K) est le principal additif utilisé avec le fer dans la littérature. Sa fonction principale est de rendre le catalyseur plus alcalin afin d'améliorer son affinité avec le CO. Mais si le K augmente la force des liens Fe-C, il réduit la force des liens Fe-H [Yang et al., 2004]. Le résultat de cet effet est que la concentration du CO sur la surface du catalyseur augmente et donc, les chaînes longues sont favorisées (puisque'il y a moins d'hydrogène pour saturer la chaîne) et une conversion du CO plus élevée est observée. La moins grande affinité pour l'hydrogène provoquera également une augmentation des oléfines [Duvenhage et al., 2005], qui elles, peuvent se réadsorber et former des chaînes plus longues [Sung-Chul et al., 2004]. La réaction WGS est également favorisée quand on ajoute du K en raison des liens CO-Fe plus forts [Yang et al., 2004]. Le dosage du potassium est très délicat et doit être optimisé pour chaque catalyseur et chaque condition expérimentale. L'effet du potassium est relié à l'excès de réactifs par rapport au catalyseur disponible : trop de potassium peut mener à un excès de réactif qui mènera à des dépôts de carbone puisque le CO prendra toute la place disponible et fera du Boudouard [Yang et al., 2004]. La quantité de potassium ajouté au catalyseur dépendra donc de la vitesse spatiale qu'on veut utiliser, du ratio H₂/CO et de la géométrie du catalyseur et des particules de potassium. Moins il y aura d'hydrogène disponible, moins il faudra de potassium. Le mélange gazeux qui sera utilisé dans ce projet contient un ratio H₂/CO particulièrement bas et donc, à priori, les gains potentiels anticipés pour l'ajout du potassium sont faibles. La sévérité des effets du potassium sont très dépendants du procédé de fabrication et des autres composés présents [Yang et al., 2004]. Les optimums de potassium par rapport au fer varient donc beaucoup d'une publication à l'autre [Duvenhage et al., 2005; Yang et al., 2004]. Les additifs modifient les mécanismes en fonction de leurs interactions avec l'élément actif. Le potassium, qui sera testé comme additif pour ce projet, est habituellement déposé sous la forme K₂CO₃ ou K₂O. L'effet le plus important du K (ou des autres additifs alcalins) est l'augmentation drastique de la réaction WGS. Le K va d'abord former un lien avec le fer : Fe-O⁻K⁺ et de l'eau va venir s'y lier pour former les 2 complexes Fe-OH et K-OH [Gaube et al., 2008b]. Ensuite, un CO associé à un fer pourra prendre le O du Fe-OH et former du CO₂, tandis qu'un H associé au fer récupérera le H du K-OH. Un autre effet très important du potassium, et qui est recherché, est l'augmentation de la dissociation du CO qui se ferait via la réaction de Boudouard [Lohitharn et al., 2008]. Les autres effets sont la formation de davantage d'alcènes et aldéhydes [Gaube et al., 2008b].

Le cuivre est un autre additif très utilisé avec le fer et son rôle consiste à permettre au catalyseur de se réduire plus facilement [Zhang et al., 2006]. Une fois réduit, le fer peut se transformer en carbure et devenir actif. L'augmentation de la sélectivité sur les chaînes longues rapportée par certains auteurs [Zhang et al., 2006; O'Brien et al., 2004] est due à la présence de potassium et de silice. Les interactions Si-K réduisent fortement l'efficacité du K [Wan et al., 2006b]; quand on ajoute du Cu au mélange, des interactions K-Cu se font, ce qui réduit ou supprime les liens K-SiO₂ [Zhang et al., 2006]. Si le gaz de synthèse est réducteur pour le catalyseur, le cuivre aura de l'effet pour l'activation du catalyseur [Zhang et al., 2006]. Si le gaz de synthèse est oxydant en raison de beaucoup d'eau ou de CO₂, le cuivre pourrait allonger la durée de vie du catalyseur. Le cuivre va pour l'essentiel dissocier l'hydrogène, ce qui en augmente la concentration et favorise la méthanisations, mais n'a pas d'effet particulier sur les mécanismes réactionnels [Li et al., 2002]. Il a également un effet structurant sur les particules de carbure de fer lors de leur formation à partir des particules d'oxyde de fer en favorisant une dispersion plus fine [Li et al., 2002].

Plusieurs métaux (utilisés en présence d'un support) ont également un effet de dispersion sur le fer comme le magnésium, molybdène et le manganèse, toutefois ces derniers ont également un effet chimique [Yang et al., 2006; Ma et al., 2006; Tingzhen et al., 2007]. La dispersion du métal sur son support est un paramètre important : quand elle est trop faible, la surface active est réduite et quand elle est trop élevée le métal crée des liaisons trop fortes avec son support et l'adsorption des gaz sur le catalyseur devient plus difficile [Wan et al., 2006b]. D'autres métaux ont des effets chimiques qui permettent d'augmenter la durée de vie du catalyseur (Zn, Cu) [Wan et al., 2006b] ou la sélectivité et l'activité (Pd [Luo et al., 2004], Ru Lee et al., 2004], Ce [Pérez-Alonso et al., 2006], Cu, K, Mg [Yang et al., 2006], Mn [Tao et al., 2007]). L'action de ces métaux change les liens entre le fer, le CO et l'H₂. Cette liste d'éléments n'est pas exhaustive et les effets des composés varient grandement en fonction du protocole de fabrication, mais plus spécifiquement en fonction des quantités ajoutées.

2.3 Configuration réactionnelle

2.3.1 Le réacteur

Deux types de réacteurs sont généralement employés pour la synthèse FT : le réacteur à lit fixe et le réacteur tri-phasique de type CSTR. Le réacteur à lit fixe nécessite un catalyseur offrant une faible perte de charge et une bonne résistance au frittage puisque les particules sont fixes et donc en contact permanent. Le réacteur à lit fixe présente certains avantages par rapport au réacteur tri-phasique. Dans un premier temps, la vitesse spatiale par rapport au catalyseur peut être beaucoup plus élevée étant donné que le contact gaz-catalyseur est bien meilleur. La conversion des gaz au premier passage est plus élevée, ce qui nécessite des recycles moins importants. Un désavantage du réacteur à lit fixe est que la chaleur générée par la réaction est difficile à évacuer ce qui limite la taille maximale de chaque tube et provoque des gradients de température dans le lit de catalyseur (donc il y a déviation des conditions optimales de la réaction et le catalyseur vieillit plus rapidement) [Dry, 1996]. Aussi, le refroidissement doit être surveillé de près pour éviter une augmentation incontrôlée de la température. Un autre désavantage est que l'évacuation des produits est compliquée s'ils sont à l'état liquide et aux conditions de réaction, les longues chaînes sont dans cet état à partir de C_8H_{18} . Quand une chaîne est à l'état solide, elle reste prise dans le catalyseur et il faut un solvant pour les récupérer [Biales et al., 1999]. Finalement, la composition du gaz change tout au long du lit du catalyseur. La concentration d'eau augmente, ce qui provoque l'oxydation du catalyseur, raccourcit la durée de vie et diminue la conversion des gaz.

2.3.2 Les conditions de réaction

Les conditions de réaction comprennent la température, la pression, la vitesse spatiale et la composition du gaz. La température de réaction varie entre 180° et $280^\circ C$ pour la FTS à basse température et de 300° à $380^\circ C$ pour le FT à haute température. La FTS à haute température n'est pratiquement pas étudiée dans la littérature en raison de sa plus grande sélectivité pour les hydrocarbures légers et des conditions plus difficiles à soutenir pour le catalyseur [Shulz, 1999].

La pression utilisée pour le FT varie de 100 kPa jusqu'à plus de 7 MPa [Bukur et al., 2007; Kuntze et al., 1995]. L'effet de la haute pression est de favoriser les longues chaînes [Kuntze

et al., 1995]. Il semblerait par contre que l'effet bénéfique d'ajouter davantage de pression devient limité au-delà de 1MPa et qu'au-delà de 2MPa, l'avantage incrémentiel est négligeable car une fois la surface catalytique saturée, le procédé FTS est contrôlé par la cinétique des réactions de surface [Kuntze et al., 1995]. Ainsi, dans un tel cas les sites actifs du catalyseur seront tous occupés, donc forcer la dissolution de plus de gaz dans le liquide ne permettrait pas d'augmenter le taux de réaction. Ceci est, néanmoins, très peu probable puisque normalement, c'est le passage gaz-liquide qui est de loin l'étape limitant le taux de réaction.

La vitesse spatiale varie beaucoup selon les autres conditions. Le plus important facteur est le type de réacteur. Par exemple, pour une même vitesse spatiale de $2 \text{ l}_{\text{STP}} / \text{h-g}_{\text{cat}}$, le réacteur à lit fixe donne 57% de conversion des réactifs et le réacteur tri-phasique donne 39% [Bukur et al., 2007]. La raison de cette différence est la difficulté de solubiliser le gaz dans le liquide avant qu'il n'entre en contact avec le catalyseur.

CHAPITRE 3 : MÉTHODOLOGIE

3.1 Fabrication du catalyseur

Le procédé de fabrication du catalyseur utilisé pour le projet a été conçu par un étudiant de maîtrise, Roham Eslahpazir-Esfandabadi, qui était dirigé par les professeurs François Gitzhofer et Nicolas Abatzoglou. Le procédé de fabrication a par la suite été optimisé et amélioré dans le cadre de cette thèse. Le procédé de fabrication est la synthèse de nano-poudre par plasma à induction. Le montage utilisé pour la synthèse est présenté à la figure 3.1.

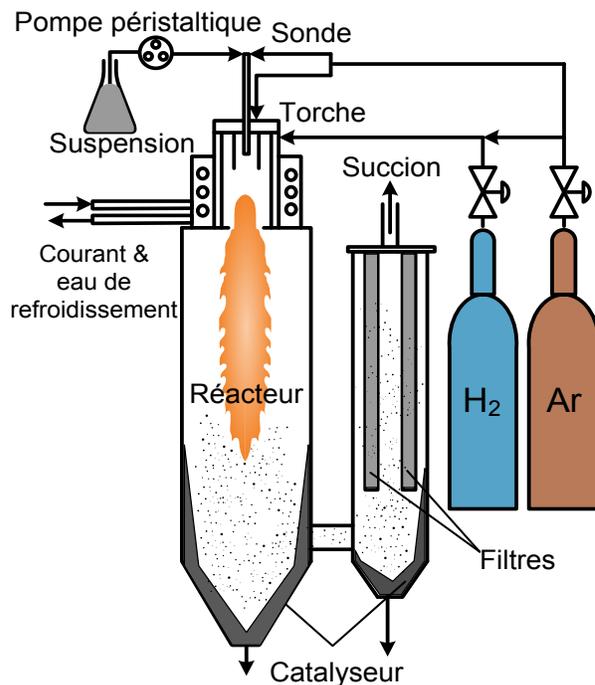


Figure 3.1 : Montage pour la synthèse du catalyseur

Le plasma est généré par induction et le champ magnétique est obtenu à l'aide d'une bobine faite d'un tuyau en cuivre dans lequel passe un courant d'environ 4 ampères pour une tension de 5 à 12 kV. Le tuyau et la torche sont refroidis par de l'eau déionisée (qui circule dans le tuyau). Le fer utilisé pour la synthèse est une poudre dont les particules mesurent de 3 à 4 μm . Cette poudre est mélangée à un liquide porteur (de l'huile minérale qui ne contient pas d'oxygène) qui sert également de source de carbone. La raison de ce choix est que l'oxygène va oxyder le fer plutôt que le carbone et donc va limiter la formation du carbure. Pour rendre le plasma encore plus réducteur et en augmenter un peu la température, de l'hydrogène est ajouté à l'argon.

La suspension se prépare avec 300 ml d'huile (dont la formule moyenne est estimée 4 C pour 7 H) et 60 grammes de fer, ce qui donne un ratio atomique de 16.67 C : 1 Fe. C'est un gros excès de carbone par rapport à la phase visée (Fe_3C), mais une partie du surplus est méthanisé avec l'hydrogène venant de l'huile et du plasma tandis que le reste a pour rôle de former une matrice protectrice essentielle à l'entreposage et manutention du catalyseur sur une longue période.

Une fois la suspension préparée, elle doit être agitée fortement par un rotor et un circuit de recirculation afin d'éviter la décantation du fer. La décantation du fer amène le risque de boucher les tuyaux ainsi que générer un surplus de fer dans le plasma en début de test. Comme il y a plus de matière dans le plasma, il n'y a plus assez d'énergie disponible pour tout vaporiser. La synthèse est donc incomplète en raison du mauvais ratio Fe : C et du manque d'énergie, ce qui rend le plasma instable.

Ce problème résolu, la suspension est pompée au rythme de 6 ml/min. Le gaz porteur, de l'argon, sert à l'atomisation de la suspension en fine gouttelettes afin de faciliter la vaporisation du fer et la décomposition de l'huile. La quantité de gaz alimentée est importante : pas assez, provoque la formation de grosses gouttes ou la pyrolyse de la suspension sur l'extrémité de la sonde d'alimentation, ce qui la bouche. Trop de gaz porteur peut rendre le plasma instable parce qu'il y a beaucoup plus de gaz à ioniser. Le gaz central et le gaz de gainage sont tous deux de l'argon et servent respectivement à la formation du plasma et à protéger la torche de la chaleur du plasma. Finalement, de l'hydrogène est ajouté au gaz de gainage générant un mélange à la sortie de la torche et permettant une flamme plus longue et plus chaude. Ceci permet d'augmenter le temps de résidence des particules en formation dans un milieu à la température élevée. Le temps de résidence dépend également de la puissance.

Plus de puissance réduit le temps de résidence, parce que les particules et le gaz se déplacent plus rapidement, et augmente le taux de réaction. Dans le cadre de ce projet, il n'y a pas de réaction à proprement dit à l'intérieur du plasma. Le plasma sert à vaporiser les particules de

fer. La synthèse du carbure est une solubilisation du carbone dans le fer et cela se produit à la sortie du plasma, à une température inférieure à 2750°C (la température d'ébullition du fer). À partir du moment où tout le fer est vaporisé, un surplus de puissance ne permet pas de gains et réduit la part du volume réactionnel qui permet la solubilisation du carbone. Quand les particules touchent la paroi du réacteur, refroidie à l'eau, elles « gèlent » et le carbone ne peut plus entrer ou sortir de la particule. Si la puissance n'est pas assez élevée, l'effet est le même que quand le débit de la suspension est trop élevé, le plasma devient instable parce qu'il n'y a pas suffisamment d'énergie pour le maintenir et une plus grande partie des particules passe sans avoir le temps de se vaporiser.

La pression à l'intérieur du réacteur a aussi une influence sur le temps de résidence. Si la pression est plus basse, les particules voyagent plus rapidement et la flamme est plus longue. Une pression plus basse permet donc un taux de conversion plus élevé sans avoir à augmenter l'énergie dans le système, mais une pression basse est plus difficile à maintenir. Pour la production du carbure, les pressions testées n'ont pas permis de mesurer une différence significative.

Le protocole expérimental utilisé (à partir du moment où le réacteur est installé) est présenté dans les étapes qui suivent :

1. L'agitation de la suspension est démarrée;
2. Le vide est fait dans le réacteur afin d'atteindre 50 torrs;
3. Le système de refroidissement à l'eau déionisée est démarré;
4. L'argon du central est alimenté à 23 L/min et celui du gainage à 75 L/min;
5. La tension est ajustée à 4 kV et le courant à 4 ampères pour une puissance de 16 kW;
6. Une fois le plasma stabilisé, la pression du réacteur est ajustée à la pression d'opération, 250 torrs;
7. L'hydrogène est ensuite ajouté au gaz de gainage à raison de 10 L/min;
8. Le courant est réajusté à 4.1 A et le voltage à 6.2 kV. Le courant du grid est, quant à lui, ajusté à 13.25 A;
9. La suspension peut ensuite être alimentée à un débit de 6 ml/min avec le gaz porteur à 11 L/min;

10. Après une durée de 10 à 30 minutes, l'injection de la suspension est arrêtée, ainsi que l'alimentation en puissance et que celle des gaz;
11. Le réacteur est gardé scellé sous argon contenant 1% d'air à pression ambiante pour une autre période de 40 minutes afin de passiver les nano-grains de carbure qui n'ont pas de protection de carbone;

3.2 Conception du montage pour la synthèse Fischer-Tropsch

Le montage ayant été fabriqué sur mesure, il est nécessaire de décrire les raisons de sa configuration.

3.2.1 La composition du gaz d'alimentation

Comme Enerkem ne faisait pas le reformage de son syngas au début du projet, la composition du gaz d'alimentation n'était pas connue. Comme expliqué précédemment, il est considéré que le biosyngas issu de la gazéification sera réformé pour augmenter la teneur en hydrogène et monoxyde de carbone, permettant d'améliorer le rendement global. Le reformage du biosyngas ne fait pas parti de cette étude et ce volet n'était couvert par aucune partie du projet. La composition du gaz d'alimentation a donc été calculée par une minimisation de Gibbs à l'aide du logiciel de thermodynamique FactSage.

Pour l'avancement du projet, Enerkem a fourni les compositions de biosyngas obtenus avec a) de l'air ordinaire (21 % d'oxygène et 79 % d'azote) et b) avec de l'air enrichi (40 % d'oxygène et 60 % d'azote). Les deux compositions ont été mises dans le logiciel FactSage et le résultat est présenté dans le Tableau 3.1. Le rôle d'Enerkem était un support financier pour un éventuel développement des technologies développées et le suivi était assuré par Esteban Chornet et David Lynch.

Le volume réactionnel étant très limité, il a été décidé de trouver un cas sans azote, afin d'éliminer les effets de dilution. Le cas du biogaz obtenu de site d'enfouissement ne contient que du méthane et du dioxyde de carbone avec un ratio d'environ 50-50. Ce gaz est plus difficile à reformer, mais en ajoutant de la vapeur d'eau, l'opération devient très similaire au vapo-reformage classique. À nouveau, FactSage a été utilisé pour le calcul et la composition

de biogaz utilisée a été de 33 % d'eau, 33 % de méthane et 33 % de CO₂. Le calcul d'équilibre a été fait à différentes températures. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

TABLEAU 3.1 : CONCENTRATION DES COMPOSÉS DU SYNGAZ OBTENU PAR GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE

Syngaz fabriqué avec air contenant X% d'O ₂	21 %		40 %	
	avant	après	avant	après
Reformage				
Volume de gaz	1 m ³	1.22m ³	1m ³	1.33m ³
N ₂	50.90 %	41.40 %	34.14 %	25.47 %
H ₂ O	13.20 %	4.70 %	17.71 %	6.16 %
CO ₂	12.30 %	5.80 %	16.50 %	6.67 %
CO	7.90 %	21.00 %	10.60 %	26.24 %
H ₂	7.40 %	26.60 %	9.93 %	34.83 %
CH ₄	4.40 %	0.50 %	5.90 %	0.63 %
C ₂	2.80 %	0.00 %	3.76 %	0.00 %
C ₃	1.10 %	0.00 %	1.48 %	0.00 %
Ratio H ₂ /CO	0.94	1.27	0.94	1.33

TABLEAU 3.2 : CONCENTRATION DES COMPOSÉS DU SYNGAZ OBTENU PAR REFORMAGE DU BIOGAZ DE SITE D'ENFOUISSEMENT

Température	680°C	700°C	730°C
Conversion	85 %	90 %	95 %
CH ₄	3 %	2 %	1 %
CO ₂	12.5 %	11.5 %	10 %
H ₂ O	12 %	11.5 %	11 %
H ₂	45.5 %	47 %	48 %
CO	27 %	28 %	30 %

Une conversion de 95 % est fréquemment rapportée dans la littérature pour du reformage de méthane et donc c'est l'équilibre à 730°C qui a été choisi. L'eau est retirée du gaz et le méthane résiduel est négligé. Le méthane est inerte dans les conditions étudiées et comme il est un produit indésirable dont le rendement doit être comptabilisé, il est mieux d'éviter d'ajouter des traces de méthane qui biaiserait les calculs. Ramenée sur 100, la composition du gaz de synthèse devient 55 % pour l'hydrogène, 34 % pour le CO et 11 % pour le CO₂. La

composition du gaz commandé a par contre été définie comme 56 % de H₂, 33 % de CO et 11 % de CO₂. Il a été déterminé plus tard que Enerkem pouvait obtenir un ratio H₂:CO:CO₂ très similaire à la dernière composition directement du gazogène et il a donc été décidé de la garder constante pour tout le projet.

3.2.2 Simulation du montage

La simulation du montage (sur le logiciel HYSYS) avait pour principal objectif d'aider au design et de déterminer de quelle façon le produit serait analysé. La simulation ayant été faite avant la construction du montage, certains éléments étaient inconnus et la forme finale du montage est différente de ce qui a été simulé. La séparation des produits à la sortie du réacteur en fonction de la pression et de la température et l'effet des trappes de froids sur les gaz sont les deux choses étudiées. L'hydrocarbure le plus lourd disponible dans le logiciel est le C₃₀H₆₂. Cela n'a pas été considéré comme un biais trop important dans la mesure où il était anticipé que le catalyseur ne favoriserait pas la formation de longues molécules. L'expérience a démontré que cette hypothèse est correcte : les molécules synthétisées étaient encore plus courtes que ce qui a été considéré dans la simulation.

La figure 3.2 présente la simulation du montage. L'alimentation « Production réacteur » est le mélange anticipé des produits qui seraient obtenus par la synthèse. Il n'a pas été jugé utile de faire une simulation de réacteur utilisant un catalyseur inconnu. La branche « liquide du réacteur » n'existe pas dans la réalité. La raison de sa présence est qu'en régime permanent (sur HYSYS), il ne peut pas y avoir d'accumulation ou de variation. Pour inclure des variations en fonction du temps, il faut simuler en mode dynamique, qui permet d'utiliser des semi-batch, mais ce dernier dépassait les objectifs de cette thèse. La branche « liquide du réacteur » est donc conservée dans le réacteur tout au long du test et est analysé une fois l'expérience terminée.

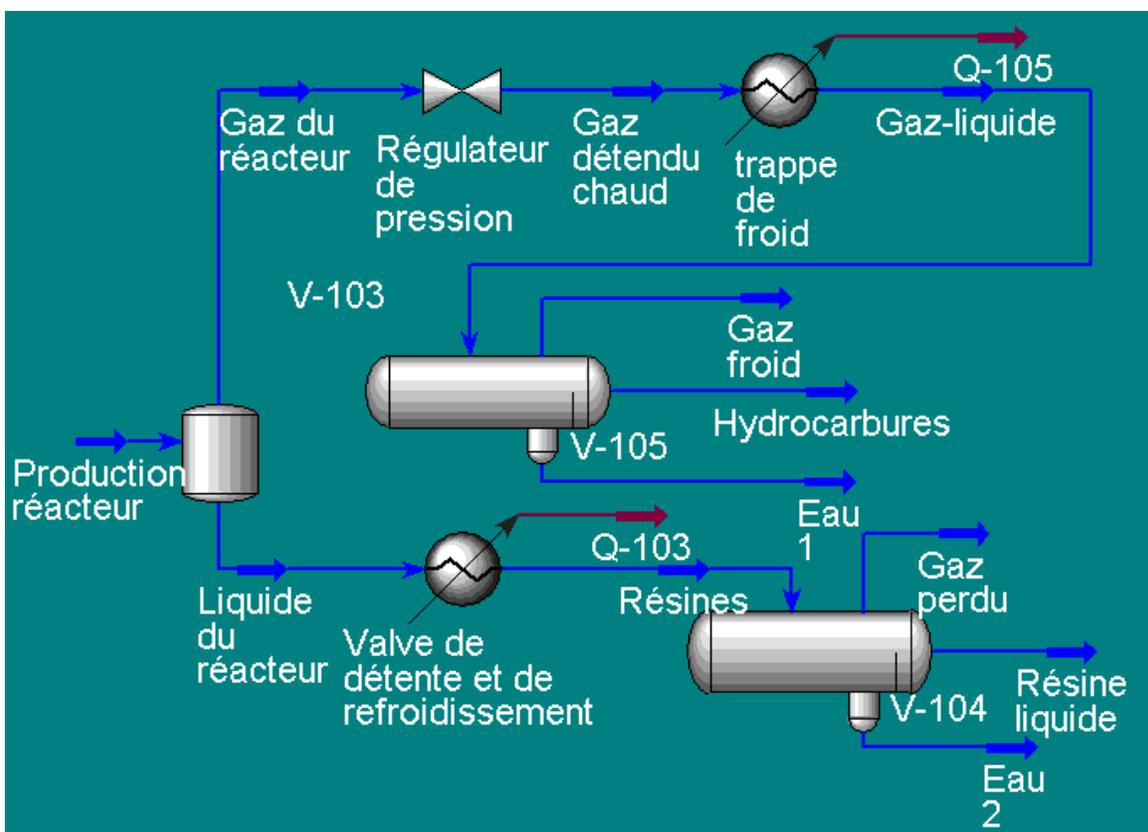


Figure 3.2 : Schéma de la simulation du montage (avant construction).

De cette simulation, est ressorti que la tension de vapeur des produits est l'aspect le plus difficile à gérer. Les produits intéressants, en quantités infimes, sont emportés par les gaz non réagis et les inerts, tout comme, malheureusement, une partie du liquide porteur (qui est de la décaline). La quantité de la décaline dans le gaz non-réagi varie entre 4 et 8% (selon les conditions). Dans le meilleur cas possible, le taux d'évaporation de la décaline devait rester égal au taux d'accumulation des produits (qui restent liquides sous les conditions étudiées). Au pire, le rapport décaline-perdue / produits-accumulés est de 10 pour 1; selon la conversion (75 ou 20%) et selon qu'on choisit 4 ou 8% comme taux de saturation. En moyenne, le volume de liquide devait diminuer d'environ 0,5ml/min, mais ceci n'a jamais pu être vérifié avec cette configuration du montage en raison d'un problème de reflux qui faisait en sorte que le gaz se refroidissait avant de sortir du réacteur, donc les produits liquéfiables restaient dans le réacteur. Après l'ajout du bulleur sous pression, les pertes de liquide, quand la décaline était utilisée, variaient entre 0.05 et 0.3ml/min selon les conditions (220°C et 57 bars pour le premier et 280°C et 16 bars pour le second). Suite à la simulation, il a été envisagé d'ajouter du liquide porteur à intervalle régulier pour pallier aux pertes de liquides, ce qui fut fait.

Pour la séparation des produits, un seul refroidissement à 1°C a été fait, évitant ainsi la formation de givre. Les petites quantités de produit impliquées (<2ml/test) rendent difficile tout traitement de séparation et il vaut mieux tout garder sous forme liquide. Selon HYSYS, il n'était pas possible de séparer la décaline des autres produits et il a été décidé que toutes les analyses de liquides devront tolérer qu'environ 98-99% du contenu soit de la décaline. S'il avait été décidé de fractionner le liquide, cela aurait été fait en utilisant plusieurs trappes à des pressions de plus en plus faibles. Cela n'a pas été fait en raison du contrôle de la pression qui devait être manuel : plusieurs stages de décompression auraient requis un suivi de tous les instants, chaque stage influençant le précédent et le suivant.

3.2.3 Le dimensionnement du réacteur

Le volume réactionnel a été déterminé principalement en fonction de la quantité de catalyseur qu'il était possible de fabriquer avec le synthétiseur de poudre par plasma qui était déjà en place. À l'usage, il a été déterminé qu'il était possible de produire entre 20 et 40 g de catalyseur par journée de travail. L'accès aux installations était également limité à une journée par une ou deux semaines. La quantité de catalyseur utilisée à chaque test a donc été fixée à 7.5 g. Les poudres nanométriques ont des effets de mélange très différents des poudres micrométriques. Dans la littérature, les charges de catalyseur utilisées varient entre 10 et 40 % de la masse du liquide. Dans le cas du catalyseur utilisé dans ce projet, il n'est pas possible d'intégrer plus de 10 % de la masse du liquide. S'il y en a plus, le liquide change de texture et il y a alors une probabilité accrue de chemins préférentiels pour le gaz entraînant une efficacité moindre du lit catalytique. Le volume de liquide utilisé sera donc de 100 millilitres, soit environ 85 g (dépendamment du liquide porteur).

Pour augmenter le temps de résidence du gaz dans le liquide et ainsi faciliter la solubilisation, un rapport hauteur sur diamètre de 2 a été choisi. Ceci correspond à un diamètre de 4 cm (qui est un minimum pour faire entrer une hélice et un thermocouple) pour une hauteur de 7.96 cm. Le diamètre de tuyau le plus près est de 3.81 cm (1.5 pouces) de diamètre intérieur. La hauteur du liquide est donc à 8.77 cm, ce qui fait un ratio H/D de 2.3. Dans une installation industrielle, le rapport H/D est plus important et les bulles de gaz suffisent à l'agitation, au maintien de la suspension et le temps de résidence est suffisant pour permettre l'échange.

La poudre utilisée étant nanométrique, la sédimentation est plutôt lente et une faible circulation du liquide est suffisante pour maintenir la suspension. Le faible rapport H/D, se traduit par des chemins préférentiels et des volumes morts et doit être compensé. Pour aider à la formation de petites bulles de gaz dans le liquide et à couvrir la plus grande surface de réacteur possible, le gaz est alimenté par un anneau de 2 cm de diamètre et troué de 10 trous de 0.7 mm. Des tests menés avec de l'azote barboté dans de l'eau dans une éprouvette aux dimensions semblables à celle du réacteur ont révélé que ce n'était pas suffisant. L'ajout d'une hélice devait augmenter le cisaillement afin de produire les plus petites bulles possible ce qui, en bout de ligne, a mené à l'utilisation d'une turbine. Avec un ratio H/D de 2.3 et un milieu potentiellement visqueux, il a été jugé préférable d'utiliser une hélice triple. L'ajout de nanoparticules à un liquide augmente la viscosité. Les hélices font 2 cm de diamètre (soit environ la moitié du diamètre du réacteur), sont espacées de 2 cm, possèdent 6 pales et le positionnement des pales de l'hélice du milieu est décalé de 30° par rapport aux deux autres.

L'évacuation des gaz se fait par un tuyau de 0.9525 cm (3/8 pouce) à 18 cm du fond du réacteur. La distance séparant la hauteur du liquide (9 cm sans agitation) et la sortie et le diamètre relativement grand de l'évacuation permettent d'éviter que le liquide ne soit entraîné vers l'extérieur par une dépression brusque ou par le gonflement du liquide dû au barbotement et à l'agitation. Comme le réacteur avait initialement été conçu pour un chauffage par bain de sel, d'importantes pertes thermiques avaient été anticipées. La séparation de la tête du réacteur a donc été placée à 43.2 cm de hauteur afin d'éviter que les joints d'étanchéité (deux "O-ring") ne fondent pendant les tests.

Le matériel utilisé pour la fabrication du réacteur est de l'hastelloy. Cet alliage contenant un haut % de Ni permet d'éliminer complètement la possibilité que les parois du réacteur participent au procédé via la réaction de Boudouard. Le réacteur est conçu pour pouvoir opérer à 2700 PSIG à 427°C (les calculs ont été réalisés avec les normes ASME et en utilisant les données du site internet <http://www.matweb.com/index.aspx>). Pour éviter les fuites par l'axe de l'agitation, l'hélice est mue par un entraînement magnétique pouvant atteindre 250 tours par minutes. Étant donné la longueur du réacteur, l'arbre de rotation doit avoir un

diamètre plus grand (12.5 mm de diamètre) pour éviter les vibrations qui causeraient des collisions entre les hélices, le thermocouple et le distributeur du gaz d'alimentation. Il est réduit à 3.2 mm sur les 8 derniers cm pour permettre aux hélices d'avoir plus d'effet. La température est prise à l'intérieur du réacteur à l'aide d'un thermocouple K. Au vu de l'agitation, il est considéré que la température est uniforme partout dans le liquide.

3.2.4 Les configurations du montage

La première configuration testée (voir figure 3.3) utilisait un bain de sel fondu pour le chauffage du four et récupérait les produits condensables dans un bulleur glacé. Seuls les cinq premiers centimètres du réacteur étaient chauffés alors qu'il fait 53 cm de long. Le résultat de cela fut que les vapeurs s'échappant du liquide se refroidissaient dans le haut du réacteur et y condensaient, provoquant un reflux. Ce reflux forçait l'augmentation de la température du bain de sel pour compenser, ce qui a pour effet de renforcer le reflux. La température du bain de sel finissait toutefois par se stabiliser à 65°C de plus que celle du réacteur.

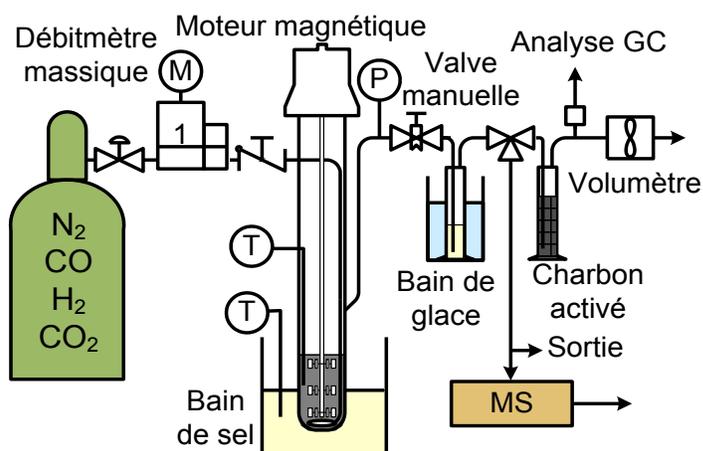


Figure 3.3 : Première configuration du montage : le mélange des gaz est alimenté par un débitmètre massique, le réacteur est chauffé par un bain de sel fondu et le produit est recueilli dans un condensateur refroidi. Les gaz sont ensuite analysés avec un spectromètre de masse.

Un autre problème avec cette configuration était le refroidissement du gaz évacué dans le tuyau précédant la valve de décompression manuelle. Le gaz évacué du réacteur contient de nombreux composants liquéfiables (l'eau et les molécules de plus de 6 carbones). Ces derniers doivent être retirés du gaz pour permettre son analyse sans endommager les équipements.

Deux éléments du montage permettent de retirer les condensables : un bulleur et un lit de charbon activé.

Dans la configuration de la figure 3.3, le tuyau qui sort du réacteur monte jusqu'à la valve de décompression et les condensables qui se liquéfiaient dans le tuyau, suivant la gravité, retournaient dans le réacteur. Le reflux généré par ces courants contraires provoquait de fortes instabilités autant sur la pression que sur le débit de sortie. De plus, si du liquide était poussé par le gaz jusqu'à la valve de décompression, cette dernière bouchait. Comme les gaz condensables restaient prisonniers du réacteur, leurs concentrations dans le réacteur augmentaient tout au long du test et le problème de reflux s'intensifiait. Finalement, rien n'était collecté dans le bulleur glacé parce que les condensables restaient dans le réacteur. Il a donc fallu changer la configuration du montage pour régler ces différents problèmes.

Dans la deuxième configuration (voir figure 3.4), le chauffage est fait par un four qui encage le réacteur complètement à l'exception de l'entraînement magnétique. La température est donc constante sur toute la longueur du réacteur à l'exception de la tête, qui elle, reste froide. La partie froide occupe une petite partie du volume total du réacteur, ce qui rend le reflux imperceptible. Le four est habituellement un peu plus chaud que le réacteur, la différence variant de -2 à $+10^{\circ}\text{C}$.

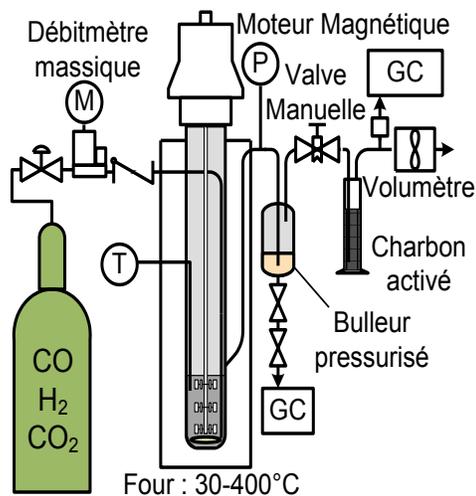


Figure 3.4 : Configuration finale du montage: le bain de sel a été remplacé par un four fermé, condensateur refroidi a été remplacé avec un bulleur pressurisé et le spectrographe de masse a été retiré.

Comme les conditions dans le tuyau à la sortie du réacteur permettaient la condensation, un bulleur pressurisé a été ajouté entre le réacteur et la valve de dépressurisation. Le bulleur pressurisé est situé au plus près de la sortie du réacteur, collé sur le four; sa température varie donc entre 28 et 30°C. Le tuyau entre le réacteur et le bulleur a été orienté de façon à ce qu'il descende une fois sortie du four. Par conséquent, si du gaz commence à se condenser dans le tuyau, il tombe dans le bulleur plutôt que dans le réacteur, réglant ainsi le second problème de reflux. Ce deuxième bulleur s'est avéré plus efficace que le bain glacé, qui fut retiré du montage. La tension de vapeur des composés n'étant pas nulle, le lit de charbon activé a dû être conservé. Il est à noter que le thermocouple du réacteur et l'alimentation des gaz se fait par le dessus du réacteur et non par les côtés. Ils ont été disposés ainsi sur le dessin pour économiser l'espace.

3.2.5 La caractérisation du gaz

Le gaz à la sortie est analysé à l'aide d'un chromatographe gazeux (GC) modèle CP3800 de la compagnie Varian. Ce GC est équipé de deux détecteurs par conduction thermique (TCD) et un détecteur par ionisation à la flamme (FID). Le premier détecteur TCD sert à détecter, dans l'ordre, le CO₂, le C₂H₂, le C₂H₄, le C₂H₆, le N₂ le CH₄ et le CO et de l'hélium est utilisé comme gaz porteur. Il peut aussi détecter l'argon et l'oxygène (le pic précède celui de l'azote), mais pas en même temps parce que les deux gaz ont exactement le même temps de rétention dans les colonnes. Le deuxième TCD sert à détecter l'hydrogène et l'hélium, mais pas en même temps puisqu'ils ont le même temps de rétention. Pour cette analyse, de l'azote est utilisé comme gaz porteur. Comme il n'y a pas de différence entre les 2 TCD, c'est la combinaison du type de colonne utilisée et du gaz porteur qui permet la détection de gaz différents. Le FID détecte tous les gaz et liquides organiques (pouvant être brûlés). Pour ce projet, il sert à la détection du méthane, éthylène, éthane, méthane et propane (il est plus sensible que le TCD pour les concentrations obtenues). Le FID permet de mesurer environ 40ppm alors que le TCD peut aller à seulement 0.3% (3000ppm). La précision de la détection est très bonne : l'erreur est inférieure à 0.5% de la mesure.

Par contre, la seringue utilisée ajoute de l'erreur en raison des fuites. Durant la prise de l'échantillon, de l'air peut s'infiltrer par le côté du piston. Le GC est calibré pour mesurer

l'azote, ce qui donne une idée de l'erreur. Comme il n'y a pas d'air dans le réacteur, il suffit de comparer le total des concentrations de chaque gaz avec la concentration de l'azote mesurée. L'erreur est réduite quand les concentrations de chaque gaz sont divisées par le total des concentrations des gaz sans l'azote. Globalement, l'erreur sur la mesure est inférieure à 2 % pour chaque gaz. Le propane est mesuré avec une méthode différente qui ne peut pas mesurer l'air, donc l'erreur est beaucoup plus élevée; de 15 à 20 % de la mesure.

L'analyse du gaz de ce projet doit se faire en deux étapes. La première permet d'analyser les CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , N_2 , CH_4 , CO et H_2 . Le N_2 permet d'évaluer la fuite de la seringue et ainsi la qualité de l'échantillon. La deuxième étape est l'analyse du C_3H_8 . L'échantillon contenant le propane est injecté dans la colonne des liquides plutôt que dans celles des gaz. Ceci permet d'éviter la saturation irréversible du garnissage des colonnes par les hydrocarbures gazeux plus lourds qui sont synthétisés lors de la réaction.

En début de projet, il a été question de mesurer les concentrations des gaz avec un spectrographe de masse. Cette solution a dû être abandonnée, car le gaz contient toujours des traces de gaz organiques lourds produits par la réaction. Bien que les concentrations soient de l'ordre de ppm, ces molécules se brisent en plusieurs morceaux qui saturent le détecteur. De plus, les grosses molécules ont tendance à s'imprégner sur les parois à l'intérieur du spectrographe, ce qui fait qu'elles continuent de se fragmenter et à être détectées même si elles ne sont plus alimentées. Le MS a d'ailleurs dû être nettoyé avant de pouvoir être utilisé de nouveau après seulement 2 expériences.

3.2.6 Caractérisation des liquides

Le liquide est caractérisé qualitativement avec un GC équipé d'un détecteur FID. Le très grand nombre de substances présentes dans le liquide aurait nécessité l'utilisation d'un GC couplé à un spectrographe de masse. Chaque pic ayant un spectre, leur identification en aurait été grandement facilitée. Des limitations financières ont limité les choix et comme il est impossible d'avoir des standards de chaque molécule synthétisée, des hypothèses ont dû être posées. Le GC utilisé pour les analyses de liquide fonctionne uniquement avec des injections manuelles faites directement dans la colonne, et cette dernière mesure 100 mètres. Cet arrangement fait en sorte que les pics ne sortent jamais exactement au même moment. Les

variations sont plus grandes quand les injections sont faites à des jours différents plutôt qu'une à la suite de l'autre. Un autre effet de l'injection manuelle est la variabilité du volume de l'injection. La concentration d'une substance est déterminée par l'aire des pics, mais le pic est proportionnel à la quantité de substances ionisées par le FID. Une injection manuelle induit une légère variation de volume d'un test à l'autre, contrairement à un injecteur automatique. Le volume d'injection devant être de $0.2\mu\text{L}$, l'erreur peut facilement atteindre 5% (par l'évaporation du liquide avant l'injection ou une lecture approximative des graduations de la seringue).

La première hypothèse qui a été posée est que le plus gros pic à l'intérieur d'un intervalle de temps donné est un alcane. L'hypothèse a d'ailleurs été confirmée par l'utilisation d'un standard d'alcanes utilisé par l'industrie pétrolière pour la méthode standard de caractérisation des huiles ASTM507 qui contient une série d'alcanes purs. La deuxième hypothèse est que tous les petits pics qui entourent le grand pic de l'intervalle de temps étudié sont des molécules qui contiennent le même nombre d'atomes de carbone. Cette hypothèse est statistiquement valable, mais il est à peu près certain qu'il y aura des erreurs. Quand la configuration atomique d'une molécule est changée, ses interactions avec la paroi de la colonne changent aussi et il est très possible qu'une molécule contenant 9 carbones se trouve mélangée au groupe de molécules contenant 10 carbones. Là où l'hypothèse devient statistiquement valable est que les molécules synthétisées par le catalyseur sont toutes similaires et si une molécule à 9 carbones est synthétisée, la molécule correspondante, mais contenant 10 carbones sera aussi produite. Les deux molécules ont la même forme à l'exception d'un atome de carbone de plus dans la chaîne et elles subiront un décalage similaire dans la colonne du GC. Par conséquent, dans le groupe de molécules à 9 carbones, il y aura quelques molécules à 8 carbones, mais il manquera quelques molécules de 9 carbones, qui se trouveront dans le groupe des 10 carbones. Ceci permet d'avoir un estimé de l'importance relative d'une famille de molécule contenant le même nombre d'atome de carbone en les séparant les unes des autres. La dernière hypothèse est que l'aire des pics obtenus a la même proportionnalité avec la fraction massique pour toutes les molécules. Cette hypothèse est également utilisée pour les procédures de distillation simulée. Les analyses

liquides sont délicates à interpréter en raison du régime transitoire qui compte pour une fraction substantielle des tests.

Des analyses par distillation simulée ont été tentées, mais elles n'ont pas donné de bons résultats. Le solvant perturbe fortement l'ordinateur qui n'est plus capable de placer la ligne de base convenablement, ce qui influence ou empêche le calcul des résultats. Cette méthode a donc été abandonnée. D'autres analyses par micro-distillation ont également été faites, mais les résultats n'étaient pas représentatifs non-plus. L'appareil n'étant pas parfaitement étanche, un flux de gaz constant permettait à une partie du solvant d'être emporté avec les molécules légères. Aussi, les fractions de masse valent 5% ou 10% du total, ce qui fait une analyse pour le moins imprécise considérant que 90% du liquide est composé de solvant.

3.2.7 Protocoles expérimentaux

3.2.7.1 Protocole de réduction de la matrice de carbone

Cette section décrit les étapes pour réaliser une expérience. Dans un premier temps, le catalyseur doit être réduit pour enlever une partie de la matrice de carbone afin de permettre un bon contact entre le gaz de synthèse et le carbure de fer. Voici les étapes de la réduction :

1. Peser 7.5g de catalyseur.
2. Introduire la poudre dans le réacteur utilisé pour la réduction
3. Une fois le réacteur de réduction enchâssé sur son socle, mettre 25 ml/min d'hydrogène pur.
4. Programmer le four à 450°C pour 6 heures avec une rampe de température de 5°C/min pour atteindre 450°C et un taux de refroidissement de 10°C/min une fois les 6 heures terminées. L'opération est normalement faite de nuit, donc le catalyseur reste sous atmosphère d'hydrogène 5-6 heures à une température de 50°C.
5. Une fois la réduction complétée, fermer l'hydrogène et mettre de l'argon. Le but de cette opération est d'éviter que de l'air se mélange à l'hydrogène et n'oxyde les nanoparticules. En s'oxydant, les particules émettent suffisamment de chaleur pour faire exploser le mélange H₂-O₂ présent dans l'éprouvette. Pour permettre le remplacement complet de l'hydrogène par l'argon, il faut attendre 10 minutes.
6. Mesurer 100 ml du liquide porteur du catalyseur (décane ou hexadécane).

7. Retirer le réacteur de son socle et mettre en positions verticale. Mettre également la main (gantée) sur la bouche du réacteur de façon à empêcher la diffusion de l'air dans le réacteur.
8. Moins de 30 secondes après avoir retiré le réacteur de son socle, mettre environ 50 ml du liquide porteur dans le réacteur de réduction.
9. Agiter vigoureusement le réacteur de réduction, toujours en couvrant l'ouverture de la main.
10. Après que tout le catalyseur ait été humidifié par le liquide porteur, vider le plus de suspension possible dans le réacteur de synthèse.
11. Ajouter environ 20 ml de liquide porteur dans le réacteur de réduction et répéter les étapes 9 et 10.
12. Ajouter environ 15 ml du liquide porteur dans le réacteur de réduction afin de le rincer au mieux et vider le tout dans le réacteur de synthèse. Répéter l'opération une autre fois avec ce qui reste du liquide porteur.

3.2.7.2 Protocole d'un test Fischer-Tropsch

Une fois le catalyseur réduit et protégé de l'oxydation l'expérience peut être démarrée. Le catalyseur a toujours été utilisé immédiatement après la réduction. Il est possible que si la suspension était entreposée à l'air, le catalyseur soit progressivement passivé par l'oxygène qui se solubiliserait naturellement dans le liquide. Les étapes suivantes décrivent le démarrage d'un test typique.

1. À la fermeture du réacteur de synthèse, il faut s'assurer que le thermocouple n'obture pas l'agitateur et que les joints d'étanchéité sont restés en place. Avant de sceller le réacteur, il est mieux de faire faire effectuer quelques tours à la tête du réacteur pour voir si l'hélice touche le thermocouple.
2. Une fois le réacteur installé dans son four, il faut aussitôt démarrer l'agitation afin d'éviter la sédimentation du catalyseur.
3. La pression est ensuite montée jusqu'à 6.8 bars (100 psi) avec le gaz des réactifs et l'entrée et la sortie du réacteur sont fermées. Après 15 minutes, si la pression est restée la même, le four peut être fermé et le test démarré.
4. Pendant les 15 minutes, le lit de charbon activé peut être préparé.

5. Une fois le four mis en marche, l'analyseur des gaz est allumé. Ses détecteurs ont besoin d'environ 70 minutes pour atteindre leur température de fonctionnement.
6. Le gaz de synthèse doit être alimenté à partir du moment où le four est mis en marche. Ceci afin de faire monter la pression en même temps que la température pour garder la tension de vapeur du liquide porteur la plus basse possible.
7. La valve contrôlant le débit de l'évacuation du réacteur doit laisser passer environ 50 ml/min afin de saturer le charbon activé en CO₂. Si cette précaution n'est pas prise, le bilan sera faussé pour les deux premières heures du test.
8. Une fois les conditions atteintes et le débit d'alimentation ajusté, il faut prendre des échantillons de gaz régulièrement pour les analyses.
9. Le débit à la sortie doit être ajusté de manière à maintenir la pression du réacteur constante. Chaque changement de débit est pris en note afin de connaître au mieux le volume total de gaz qui sort du réacteur dans l'intervalle de temps séparant chaque analyse du gaz. Dans un premier temps, le débit du gaz a été mesuré à l'aide d'un volumètre électronique de marque Bios. Comme cet appareil était très vulnérable aux poussières relâchées par le lit de charbon activé, il a été remplacé par un volumètre à bulles.
10. À la fin du test, le four et l'alimentation des gaz sont arrêtés en même temps. La décompression se fait par l'évacuation des gaz de l'intérieur du réacteur à un débit maximal de 250 ml/min. Si le débit est plus élevé, il y a risque d'entraînement de la suspension dans le barboteur pressurisé ainsi que dans les tuyaux qui suivent.
11. Après la décompression et le refroidissement, le liquide contenu dans le bulleur pressurisé peut être récupéré et analysé.

3.3 Calculs

3.3.1 Calcul de conversion et du rendement

3.3.1.1 Explications et hypothèses

Le calcul de la conversion se fait par un bilan de masse consistant à mesurer la fraction de CO et d'hydrogène qui est consommée dans un intervalle de temps donné. Le réacteur est rempli de 100 ml de liquide et le reste, 485 ml, est rempli de gaz. Le bulleur pressurisé a un volume

de 150 ml. Ces deux volumes font en sorte que le gaz de synthèse non réagi qui sort du liquide au rythme de 100 à 180 ml/min, est mélangé avec de 6 à 21 litres de gaz, selon les conditions de température et de pression. Il faut donc tenir compte de l'accumulation de CO dans ce volume de gaz. Pour ce faire, la quantité de chaque gaz dans le réacteur est calculée au temps t_1 et la différence qu'il y a avec les quantités mesurées au temps t_0 est l'accumulation (positive ou négative) de chaque gaz. Donc le calcul se fait comme suit : si, pendant 20 minutes, il entre 1000 ml de CO dans le réacteur, qu'il en sort 600, mais qu'il y a 200 ml de CO en moins dans le réacteur et le bulleur, la consommation de CO pendant ces 20 minutes est de 600 ml et la conversion du CO est donc de 60% ($1000-600-(-200) = 600$). Le calcul du rendement du méthane est similaire et il est basé sur la quantité totale de CO converti.

Les instruments utilisés ne permettent pas de mesurer la concentration de vapeur d'eau et des autres hydrocarbures plus lourds dans le gaz du réacteur. Toute l'eau et tous les hydrocarbures de 5 carbones et plus qui sortent du réacteur sont condensés dans le bulleur. Les C_3H_X à C_5H_X sont très légers et une fois le réacteur dépressurisé, ces gaz sont définitivement perdus dans le lit de charbon activé et ne peuvent être comptabilisés.

La loi des gaz parfaits est utilisée pour tous les calculs. Pour valider cette équation aux conditions de la réaction, le facteur de correction Z a été calculé pour le mélange du gaz et il varie entre 0.995 et 1.005 à l'intérieur du réacteur. Dans le bulleur, qui est à température ambiante, mais à la même pression que le réacteur, le cas le plus sévère (une pression de 55 bars) donne un Z de 0.945. Cette valeur combinée avec celle du réacteur donne un Z de 0.983. L'erreur de la loi des gaz parfaits a donc été jugée négligeable.

La géométrie du système n'est pas constante tout au long d'un test. Une partie du liquide porteur est toujours emporté du réacteur vers le bulleur via la tension de vapeur. Le volume sans liquide du réacteur augmente tandis que celui du bulleur diminue. Le logiciel HYSYS a été utilisé pour calculer la quantité de liquide transportée en fonction du débit de gaz évacué du réacteur. L'hypothèse est de considérer que le gaz au-dessus du liquide du réacteur est en tout temps complètement saturé du liquide porteur. L'hypothèse ne peut pas être vérifiée pour tous les tests en raison de la grande imprécision des mesures des liquides. Par contre, les tests

où la totalité du liquide est évaporé permettent de vérifier l'hypothèse. Quand tout le liquide porteur s'évapore, l'émulsion qui retient l'eau n'existe plus non-plus et le milieu devient très réducteur pour le catalyseur. Ce dernier se recarburise donc en environ 30 minutes. Pour vérifier si le calcul de l'évaporation du liquide est valide, il suffit de voir si la disparition des dernières gouttes coïncide avec la réactivation du catalyseur, ce qui est effectivement le cas à environ 30 minutes près.

3.3.1.2 Étape des calculs de la conversion et du rendement

La première étape consiste à ramener sur 100 les concentrations évaluées par le chromatographe. Les seringues utilisées pour l'échantillonnage n'étant pas tout à fait étanches, il y a toujours entre 0.6 et 2% du gaz qui est de l'air, ce qui fait que l'addition des concentrations des gaz du réacteur donne entre 98 et 99.5%.

Le volume de gaz au temps t_0 à l'intérieur du réacteur (V_{GR0}) s'évalue donc avec la loi des gaz parfaits :

$$V_{GR0} = T_A / T_{R0} * P_{R0} / P_A * V_R$$

Dans cette équation, le T_A est la température ambiante, le T_{R0} est la température du réacteur au temps 0, le P_{R0} est la pression du réacteur au temps 0, le P_A est la pression ambiante et le V_R est le volume du réacteur. De la même façon le volume de gaz dans le bulleur au temps 0 (V_{GB0}) peut se calculer :

$$V_{GB0} = P_{B0} / P_A * V_B \quad (\text{l'indice B indiquant le bulleur})$$

Le bulleur étant à la température de la pièce, le terme des températures devient égal à 1. Les deux volumes sont ensuite additionnés pour trouver le V_{G0} .

Pour intégrer le calcul de la concentration du liquide porteur dans Excel, plusieurs points ont été calculés avec HYSYS pour les diverses conditions (pression, température et concentration du CO_2) et une équation intégrant ces paramètres a été construite et optimisée pour donner la même réponse que le logiciel. L'avantage de procéder de cette manière est de ne pas à avoir reconstruire les équations d'état de Peng-Robinson pour tous les points (20-50 par tests) ce qui sauve beaucoup de temps. Deux équations ont été construites : une pour le cas de l'hexadécane comme liquide porteur et l'autre pour le cas de la décaline. Davantage de

chiffres significatifs ont été gardés dans les calculs, ils ont été abrégés ici pour préserver un peu de clarté.

$11,4671 * P^{-0,80085} * (T/250)^{6,45662} + 0,0022943 * \ln([CO_2]/[CO_{2ref}]) = \% \text{ d'hexadécane sous forme vapeur dans le gaz}$

$102,0357 * P^{-0,84213} * (T/250)^{4,41448} + 0,0072177 * \ln([CO_2]/[CO_{2ref}]) = \% \text{ de décaline sous forme vapeur dans le gaz}$

En multipliant la valeur obtenue de ces équations par l'intervalle de temps et par le débit de gaz mesuré à la sortie, la quantité de liquide qui est sortie du réacteur pendant l'intervalle de temps considéré est donc connue. Cette valeur permet ensuite de calculer le volume sans liquide dans le réacteur et dans celui du bulleur.

La quantité de gaz (en ml) sorti au temps 1 ($Q_{S \text{ XX } 1}$) doit être calculée à partir des concentrations, des débits et de l'intervalle de temps qui ont été mesurés lors du test. Pour le CO au temps 1, cela donne :

$$Q_{S \text{ CO } 1} = D_{S 1} * [CO]_{S 1} * (t_1 - t_0)$$

Avec l'indice S indiquant la sortie, le Q pour quantité, [CO] indiquant la concentration en pourcentage et le $D_{S 1}$ est pour le débit à la sortie au temps 1. La quantité d'un gaz qui entre dans le système au temps 1 ($Q_{E \text{ XX } 1}$) se calcule de la même façon ($D_{E \text{ CO}}$ et $[CO]_E$ sont constants dans le temps) :

$$Q_{E \text{ CO } 1} = D_{E \text{ CO}} * [CO]_E * (t_1 - t_0)$$

La quantité du gaz évacué du système doit être additionnée avec l'accumulation du même gaz dans le système pendant l'intervalle de temps entre t_0 et t_1 ($Q_{ACC \text{ XX } 1}$), qui doit être calculée comme suit :

$$Q_{ACC \text{ CO } 1} = V_{G 1} * [CO]_{S 1} - V_{G 0} * [CO]_{S 0}$$

La quantité de CO converti dans l'intervalle t_{0-1} ($Q_{Conv \text{ CO } 1}$) se calcule en soustrayant du CO entré, le CO sorti et le CO accumulé :

$$Q_{Conv \text{ CO } 1} = Q_{E \text{ CO } 1} - Q_{S \text{ CO } 1} + Q_{ACC \text{ CO } 1}$$

La dernière étape consiste à calculer la conversion (X) moyenne pour l'intervalle de temps du gaz considéré :

$$X_{CO\ 1} = Q_{Conv\ CO\ 1} / Q_{E\ CO\ 1}$$

Le calcul du rendement du méthane au temps 1 ($Y_{CH_4\ 1}$) par rapport au CO converti est très similaire au calcul de la conversion :

$$Q_{P\ CH_4\ 1} = Q_{ACC\ CH_4\ 1} - Q_{S\ CH_4\ 1}$$

$$Y_{CH_4\ 1} = Q_{CH_4\ 1} / Q_{Conv\ CO\ 1}$$

Avec le Q_P étant la quantité de gaz produite au temps 1 et le Y_{XX} étant le rendement. Le même calcul peut être fait pour l'éthane, l'éthylène et le propane puisqu'ils peuvent être mesurés avec le GC. Toutefois, ce calcul sera moins précis en raison des concentrations plus faibles et d'une certaine solubilité de ces gaz dans le liquide porteur aux conditions du bulleur.

3.3.2 Calcul de la réaction du "*water gas shift*" versus Fischer-Tropsch

3.3.2.1 Explications et hypothèses

Dans le réacteur, il y a essentiellement 2 réactions : la première est la réaction de la polymérisation Fischer-Tropsch et la deuxième est la réaction de *water-gas-shift*. La WGS est une réaction qui est désirable seulement quand le ratio $H_2 : CO$ est en-dessous de 2. Une fois ce ratio atteint, plus de WGS est une perte nette de rendement puisque le CO est consommé pour produire un surplus d'hydrogène qui doit être géré. Il est donc important de calculer la proportion de CO qui est converti pour faire du FTS et celle qui est converti pour la WGS. Idéalement, ce calcul serait fait en additionnant tous les produits obtenus de la synthèse pour ensuite calculer combien d'eau il manque par rapport à la quantité qui aurait dû être produite. Le montage ne permettant pas de faire des bilans sur l'eau et les composés de synthèse, le calcul doit être fait uniquement à partir des données obtenues de la partie gazeuse. La façon de faire consiste à compter la quantité de CO et d' H_2 consommée et de trouver un ratio FTS : WGS qui correspond à une telle consommation. Il s'agit donc d'un calcul de minimisation d'erreur qui peut être fait sur Excel. Certaines hypothèses doivent quand même être posées pour compenser le manque de données.

La FTS est une réaction de polymérisation qui permet la synthèse d'une centaine de produits contenant moins de 20 atomes de carbone. Entre 45 et 85 pics sont comptés sur les

chromatogrammes obtenus de l'analyse des liquides, mais la plupart des pics présentent des asymétries (donc des chevauchements) et la présence du liquide porteur perturbe la séparation des substances qui sortent un peu avant ou un peu après, donc il y a plus de substances que celles comptées. Si on considère seulement la consommation globale du CO et de l'H₂ pour la SFT, ce qui compte est le ratio H : C, ce qui donne une molécule théorique CH_Y. Le Y varie en fonction de la distribution des produits. Pour les petites molécules comme le méthane, l'éthane ou le propane, le ratio H : C varie beaucoup (4, 3 et 2.67), mais les instruments permettent leur quantification. Pour les molécules plus longues, la différence de ratio est moins grande (2.5 pour le butane, 2.22 pour le nonane et 2.1 pour l'eicosane). Les alcènes, eux, ont un ratio H : C constant de 2, et il y a les doubles insaturés qui ont un ratio qui varie entre 1.5 et 1.9 (pour le C₄ et le C₂₀ respectivement). En moyenne, le ratio H/C doit être près de 2. Connaître la distribution et la composition exacte du produit n'est donc pas essentiel pour obtenir un résultat précis; la connaissance des hydrocarbures légers (C1-C3) et l'utilisation d'une courbe semblable à celles données par le modèle Anderson-Shulz-Flory pour se figurer la distribution des autres molécules suffisent pour minimiser l'erreur.

Une observation qui a été faite lors de plusieurs tests est que la conversion du CO devient parfois supérieure à 100%. Ceci implique donc une entrée alternative de CO dans le système réactionnel. Le seul CO disponible est celui qui est accumulé dans le volume du réacteur qui est libre de liquide. L'agitation ferait donc en sorte qu'une certaine quantité de gaz peut se redissoudre dans la suspension. Ce fait a donc été inclus dans le modèle sous la forme d'un recycle et après de multiples essais, il a été déterminé que l'erreur entre l'observation et les calculs est minimale pour une valeur de recycle qui varie entre 20 et 40 ml/min selon le test. L'hypothèse généralement admise pour les réacteurs de type CSTR est que le système est parfaitement mélangé et que les concentrations des gaz du courant de recycle sont égales aux concentrations des gaz mesurées à la sortie du réacteur (voir figure 3.5).

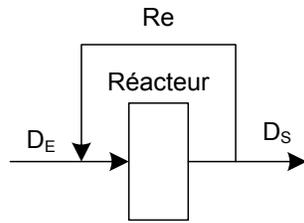


Figure 3.5 : Illustration de la redissolution du gaz réagi dans la suspension par un recycle

La figure 3.6 montre l'algorithme principal utilisé pour faire le calcul. L'opération « Contrôle du bilan molaire » consiste à vérifier que l'addition des concentrations donne un résultat de 100%. Les prochaines pages donnent une description complète de l'algorithme élaboré pour déterminer quelle quantité de CO est convertie pour le WGS et quelle quantité est convertie pour la SFT. La nomenclature et les variables seront expliquées au fur et à mesure de leur apparition.

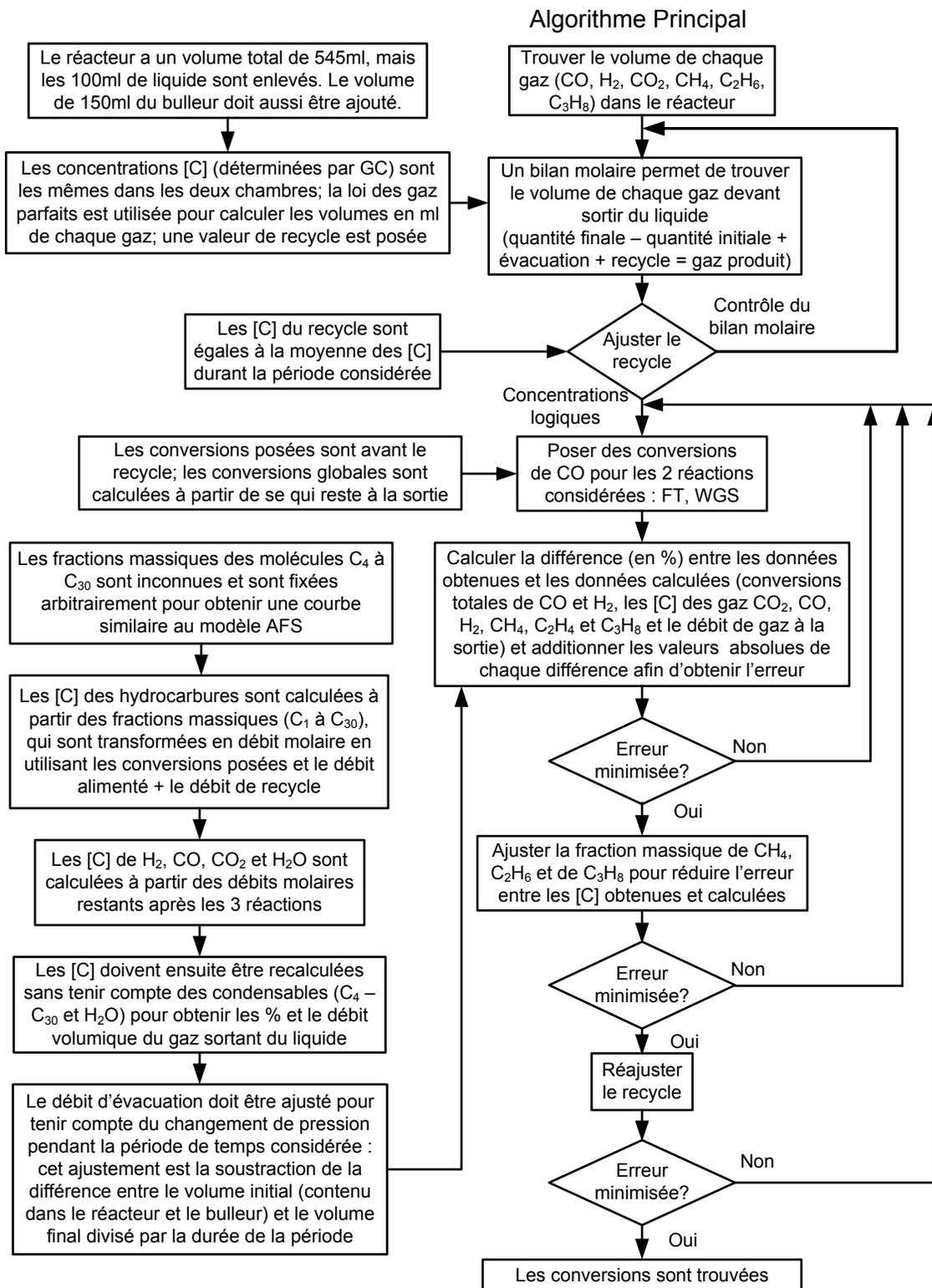


Figure 3.6 : Algorithme du calcul de la WGS

3.3.2.2 Variables et paramètres

Les valeurs des variables proviennent de données expérimentales ou de meilleurs estimés possibles en fonction des résultats obtenus et de ce qui est rapporté dans [Bartholomew et al., 2006]. Pour la nomenclature, l'indice « E » indique une entrée et l'indice « S » indique une sortie.

La première variable est la Fraction Massique des hydrocarbures (CH_4 à $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) dont la somme donne 1. Ces données ne sont pas très bien connues et, comme expliqué plus haut, en dehors de C1 à C3, elles sont estimées à partir d'une distribution suivant le modèle ASF et des spectres obtenus des analyses des liquides. La fraction massique est notée :

$$\begin{aligned} & F_{m_{C_yH_z}} \\ & \text{où } Z = 2Y + 2 \\ & \text{et } \sum_{y=1}^{36} F_{m_{C_yH_z}} = 1 \end{aligned}$$

Composition des réactifs : 11% de CO_2 , 33% de CO et 56% de H_2 . Cette variable est le pourcentage molaire d'un gaz à l'entrée du réacteur.

$$[XX]_E$$

Le débit d'entrée (généralement 225ml/min) qui est transformé en moles/min par la loi des gaz parfait.

$$D_E$$

Le recycle (fixé entre 20 et 40 ml/min) qui est transformé en moles/min en utilisant la loi des gaz parfait.

$$R_e$$

La composition du recycle (les concentrations sont égales à ce qui est obtenu à la sortie lors des tests, comme expliqué plus haut).

$$[XX]_S$$

Les paramètres sont les chiffres ajustables pour le calcul itératif. Des chiffres arbitraires sont mis dans le tableur Excel et elles sont ajustées en utilisant l'outil 'Solveur' afin de minimiser l'erreur, dont le calcul est détaillé plus loin. Cet outil fonctionne avec l'algorithme Generalized Reduced Gradient (GRG2) et la fonction évaluée contient un seul minimum.

Conversion par passe du CO pour FTS (en %)

$$FTX_{CO}$$

Conversion par passe du CO pour WGS (en %)

$$WGX_{CO}$$

Ces conversions par passe sont égales aux conversions totales seulement si le recycle est égal à zéro. Dans le cas actuel, il y a entre 12% et 25% du gaz qui est réabsorbé dans le milieu réactionnel après en être sorti. L'algorithme utilisé pour le calcul est présenté dans la figure 3.6 et les détails des opérations suivent.

3.3.2.3 Détail du calcul de la conversion WGS et SFT

Cette section détaille les opérations mathématiques qui sont nécessaires pour les calculs des conversions et de l'erreur. L'idée est de déterminer la quantité d'eau produite par la SFT et l'eau consommée par la WGS en fonction des deux conversions et d'en trouver les concentrations et le débit du gaz sortant. Ces chiffres sont ensuite comparés aux chiffres obtenus du test réel et l'erreur est ainsi estimée.

La masse moléculaire de chaque hydrocarbure considéré est ensuite déterminée pour chaque hydrocarbure considéré :

$$CH_4 = 16 ; C_2H_6 = 30 ; C_yH_z = 12y + z$$

On peut ensuite trouver la quantité en mole de chaque hydrocarbure :

$$M_{CH_4} = F_{m_{CH_4}}/16 ; M_{C_2H_6} = F_{m_{C_2H_6}}/30 ; M_{C_yH_z} = F_m/(12y + z)$$

La quantité molaire d'eau produite par la FTS peut donc être trouvée; une molécule d'eau est produite pour chaque atome de carbone qui est transformé en hydrocarbure :

$$M_{H_2O} = M_{CH_4} * 1 + M_{C_2H_6} * 2 + M_{C_3H_8} * 3 + \dots \text{ ou } M_{H_2O} = \Sigma (M_{C_yH_z} * y)$$

Avec les deux variables précédentes, la fraction du CO consommé pour chaque hydrocarbure considéré peut être trouvée :

$$F_{CO_{CH_4}} = M_{CH_4}/M_{H_2O} ; F_{CO_{C_2H_6}} = M_{C_2H_6}/M_{H_2O} ; F_{CO_{C_yH_z}} = M_{C_yH_z}/M_{H_2O}$$

Pour trouver le débit de sortie de chaque hydrocarbure, il faut additionner la quantité d'hydrocarbure produite à partir de l'entrée de CO neuf et celle due à la réabsorption du CO dans la solution. Pour faire le calcul, la concentration de l'entrée est utilisée pour le débit à l'entrée et la concentration du CO à la sortie est utilisée pour le recycle. Comme la

concentration de CO à la sortie n'est pas encore calculée et pour éviter les calculs en boucle, la concentration qui est utilisée est la concentration mesurée à la sortie du réacteur. Cette façon de faire n'induit aucun biais dans le calcul puisque l'objectif du modèle est de minimiser la différence entre la concentration de sortie calculée et la concentration de sortie mesurée et que les deux seront sensiblement égales après la minimisation de l'erreur :

$$D_{CH_4} = (D_E * [CO]_E * FTX_{CO}) * F_{CO_{CH_4}} + (Re * [CO]_S * FTX_{CO}) * F_{CO_{CH_4}}$$

$$D_{C_2H_6} = (D_E * [CO]_E * FTX_{CO}) * F_{CO_{C_2H_6}} + (Re * [CO]_S * FTX_{CO}) * F_{CO_{C_2H_6}}$$

$$D_{C_{yHz}} = (D_E * [CO]_E * FTX_{CO}) * F_{CO_{C_{yHz}}} + (Re * [CO]_S * FTX_{CO}) * F_{CO_{C_{yHz}}}$$

D'une façon similaire, la quantité d'eau consommée par la WGS peut être trouvée en moles/min. Comme la réaction consomme une mole de CO et une mole d'eau, la concentration de CO peut être utilisée à la place de celle de l'eau :

$$WGS_{H_2O} = D_E * [CO]_E * WGXC_{CO} + Re * [CO]_S * WGXC_{CO}$$

Pour trouver le débit d'eau à la sortie en moles/min, il faut additionner toutes les productions d'eau par la production de chaque hydrocarbure et soustraire la quantité d'eau qui est consommée par la WGS :

$$D_{H_2O} = D_{CH_4} * 1 + D_{C_2H_6} * 2 + D_{C_3H_8} * 3 + \dots - WGS_{H_2O}$$

ou

$$D_{H_2O} = \Sigma \{D_{C_{yHz}} * y\} - WGS_{H_2O}$$

Pour trouver la quantité d'hydrogène consommé en moles/min (C_{H_2}), il faut additionner toutes les consommations dues à la production des hydrocarbures considérés et en soustraire la production d'hydrogène par la WGS :

$$C_{H_2} = \Sigma \{D_{C_{yHz}} * (z/2 + y)\} - WGS_{H_2O}$$

La quantité de CO consommé en moles/min se trouve de la même façon que celle de l'hydrogène, sauf que le CO est consommé par le WGS, donc il faut l'additionner :

$$C_{CO} = \Sigma \{D_{C_{yHz}} * y\} + WGS_{H_2O}$$

Pour trouver le débit de H_2 , de CO et de CO_2 à la sortie en moles/min, il faut additionner le débit du réactif à l'entrée avec le débit du réactif dans le courant du recycle et en soustraire la consommation du réactif (la consommation des réactifs a été calculée en tenant compte de l'apport du recycle). Pour le CO_2 , il n'y a aucune consommation considérée, mais de la production par le WGS :

$$D_{H_2} = D_E * [H_2]_E + Re * [H_2]_S - C_{H_2}$$

$$D_{CO} = D_E * [CO]_E + Re * [CO]_S - C_{CO}$$

$$D_{CO_2} = D_E * [CO_2]_E + Re * [CO_2]_S + WGS_{H_2O}$$

Pour trouver le débit molaire total à la sortie, il faut additionner les débits de tous les produits :

$$D_S = D_{CO_2} + D_{H_2} + D_{CO} + D_{H_2O} + \Sigma D_{C_yH_z}$$

Il faut ensuite trouver la fraction molaire des composés ($FM_{S_{XX}}$) à la sortie :

$$FM_{S_{CO}} = D_{CO} / D_S ; FM_{S_{H_2}} = D_{H_2} / D_S ; FM_{S_{C_yH_z}} = D_{C_yH_z} / D_S$$

Pour trouver les concentrations des gaz à la sortie $[XX]_S$ telles que données par le chromatographe, il faut additionner les fractions molaires des six gaz qui sont mesurés par ce dernier et les normaliser sur 100 :

$$FM_{S_{gaz}} = FM_{S_{CO}} + FM_{S_{H_2}} + FM_{S_{CO_2}} + FM_{S_{CH_4}} + FM_{S_{C_2H_6}} + FM_{S_{C_3H_8}}$$

$$[CO]_S = FM_{S_{CO}} / FM_{S_{gaz}} ; [H_2] = FM_{S_{H_2}} / FM_{S_{gaz}} ; \text{pour les 6 gaz.}$$

Le débit du gaz en ml/min à la sortie du réacteur ($D_{VOL S}$) peut maintenant être trouvé ; il suffit d'additionner les débits molaires de sortie des 6 gaz de l'opération précédente et de transformer le total en ml/min avec la loi des gaz parfaits.

$$D_{VOL S} = [D_{H_2} + D_{CO} + D_{CO_2} + D_{CH_4} + D_{C_2H_6} + D_{C_3H_8}] * 8.314 * 298^\circ K / 100kPa * 1000ml/l$$

Il est nécessaire de trouver la conversion totale du CO et du H_2 afin de comparer le résultat avec les conversions observées lors du test :

$$X_{CO} = 1 - \{[CO]_S * D_{VOL S}\} / \{D_E * [CO]_E\}$$

$$X_{H_2} = 1 - \{[H_2]_S * D_{VOL S}\} / \{D_E * [H_2]_E\}$$

3.3.2.4 Les réponses du modèle

Finalement, les conversions FTS et WGS peuvent être trouvées en tenant compte du recycle :

$$X_{FTS_{CO}} = X_{CO} * FTX_{CO} / \{FTX_{CO} + WGX_{CO}\}$$

$$X_{WGS_{CO}} = X_{CO} * WGX_{CO} / \{FTX_{CO} + WGX_{CO}\}$$

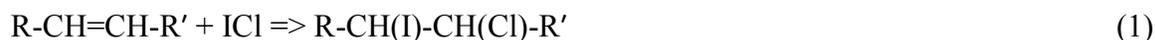
Pour faire le calcul de l'erreur en pourcentage, il faut prendre l'absolu (ABS) de la différence entre chaque mesure critique et les additionner (les 6 gaz, les conversions totales du CO et du H_2 et la différence entre le volume de gaz à la sortie calculé et le volume de gaz mesuré) :

$$E = \Sigma_{6gaz} \{ ABS([XX]_S - [XX]_{Re}) + ABS(X_{CO} - X_{CO \text{ réel}}) + ABS(X_{H_2} - X_{H_2 \text{ réel}}) + \\ ABS(\{D_{VOL S} - D_{VOL \text{ réel}}\} / D_{VOL \text{ réel}}) \}$$

La dernière étape consiste à minimiser l'erreur en faisant varier les valeurs de WG_{CO} et FTX_{CO} . Si on utilise l'outil 'Solveur' la valeur du recycle doit être changée manuellement entre chaque minimisation de l'erreur. Sinon, un autre programme doit être monté et exécuté. La majorité des tests donnent une sommation des erreurs inférieure à 5%. Le calcul inclut toutes les erreurs possibles par une addition parce qu'il n'est pas possible de déterminer s'il y a un paramètre plus significatif qu'un autre.

3.3.3 Calcul de pourcentage des liens C=C par la méthode de Wijs

La méthode de Wijs est une technique d'analyse servant à mesurer la quantité de liens insaturés dans un mélange de substances. Elle consiste à utiliser une quantité connue de monochlorure d'iode (ICl) en solution pour ouvrir les liens doubles et lier l'iode et le chlore à la molécule et à titrer l'ICl non réagi afin de déterminer combien d'ICl a été nécessaire pour compléter la première réaction. La réaction entre la substance organique insaturée et l'ICl est décrite à l'équation (1).



Pour titrer le surplus d'ICl, de l'iodure de potassium (KI) est ajouté au mélange en excès afin de transformer l'ICl en di-iode (I_2) et de garder ce dernier en solution. Du thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) est utilisé pour titrer l' I_2 formé. L'amidon est utilisé comme indicateur puisque sa couleur est bleu foncée en présence d' I_2 . Les réactions successives sont décrites aux points (2) et (3).



La procédure consiste à peser 2 ml de produit et le mélanger (énergiquement) avec 20 ml de solution de Wijs. Il faut ensuite laisser la solution reposer 40 minutes sous agitation. Ensuite, 20 ml de KI (à 100g/L) et 100 ml d'eau distillée doivent être ajoutés au mélange et le tout doit être bien mélangé pendant 5 minutes. Le $Na_2S_2O_3$ en solution peut ensuite être ajouté pour faire le titrage. Quand la solution devient rouge-clair, quelques gouttes d'empois d'amidon sont ajoutées pour terminer le titrage. Le volume de $Na_2S_2O_3$ utilisé doit être noté.

Le calcul de la quantité de liens doubles se fait en prenant le nombre de moles initial de ICl et en soustraire la moitié du nombre de mole de $Na_2S_2O_3$ utilisé pour faire le titrage. La réponse obtenue est le nombre de moles de lien double par gramme d'échantillon. Pour obtenir le

beaucoup plus commun indice d'iode, il suffit de multiplier le nombre de moles de liens doubles par la masse molaire de l'I₂ et de normaliser sur 100g d'échantillon.

3.3.4 Calculs pour la construction du modèle phénoménologique basé sur le facteur de sévérité

Le chapitre 5 de cette thèse présente un modèle phénoménologique basé sur le facteur de sécurité présenté dans les travaux de Nicolas Abatzoglou et al. [Abatzoglou et al., 1992]. Ce modèle a été initialement conçu pour le fractionnement de matériel ligno-cellulosique, qui se fait avec un catalyseur homogène. Dans ce premier cas, ce qui était inconnu était le réactif, tandis que les produits étaient connus. Dans le cas de cette thèse, ces réactifs sont connus et ce sont les produits qui ne peuvent pas être bien caractérisés. Le raisonnement et les calculs seront présentés ici.

L'hypothèse principale pour ce modèle est que la réaction est limitée par la cinétique et que les étapes de diffusion ne sont pas significatives. Le système réactionnel est considéré comme un ensemble de sous-systèmes, chacun représentant une réaction de synthèse possible. Tous ces différents systèmes donnent donc des produits différents et leur somme représente mathématiquement et caractérise le système. Cette explication est représentée par l'équation 1 :

$$S = \sum_{i=1}^N v_i S_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M(i)} v_{ji} P_{ji} \quad (1)$$

Où S est le système, S_i est le i^{ème} sous-système d'un total de N sous-systèmes, v_i et v_{ji} sont des coefficients stœchiométriques, P_{ji} représente le produit et M_j est le nombre de produits pour chaque sous-système. Cette équation dit que la somme de tous les produits d'un sous-système multipliés par leur coefficient stœchiométrique respectif donne un sous-système et que la somme tous les sous-systèmes multipliés par leur coefficient stœchiométrique respectif donne le système. La conversion totale (X) des réactifs est la somme de toutes les conversions obtenues pour chaque sous-système (X_i), comme présenté dans l'équation 2 :

$$\frac{X}{\tau} = \sum_i w_i \frac{X_i}{\tau} \quad (2)$$

où w_i est la fraction massique ou molaire du sous-système i et τ est le temps de résidence. La conversion peut également être définie à partir de l'équation du taux de conversion pour un réacteur constamment agité (équation 3). Dans l'équation 3, la constante de réaction k dépend de la température et de la charge catalytique dans le réacteur. Le taux de réaction ($-r_{Ai}$) dépend aussi d'une fonction F qui n'est pas connue, mais qui caractérise chaque système i . Dans l'équation 3, le F_{Ao} est le débit d'entrée de l'espèce A et V est le volume du réacteur.

$$-r_{Ai} = \frac{F_{Ao} X_i}{V} = \frac{v_i}{S_i^o} k_i [T, catalyst] F[S_i^o(1 - X_i)] \quad (3)$$

La constante de réaction est décrite par la loi d'Arrhenius et la constante A est le facteur de fréquence (un terme qui prend en compte les effets stériques et la fréquence des collisions). Dans le cas d'une réaction catalytique, un nouveau terme « m » est ajouté (équations 4 et 5) et le terme Z représente la charge catalytique de la solution.

$$k_i = A_{io} * e^{\frac{-E_i^*}{RT}} \quad (4)$$

$$A_{io} = A_o * e^{mZ} \quad (5)$$

L'énergie d'activation est dépendante de la température et du catalyseur (via le terme « n ») comme montré dans l'équation (6).

$$E_i^* = E_i - nZ - T^l * \ln(T) \quad (6)$$

Cette forme particulière de dépendance à la température est celle qui a été trouvée la plus efficace pour diminuer l'erreur de la prédiction pour les cas testés. Il n'y a pas de sens physique bien défini pour expliquer pourquoi la dépendance à la température prend cette forme. En réarrangeant l'équation 3, l'équation 7 est obtenue :

$$\frac{S_i^o X_i}{F[S_i^o(1 - X_i)]} = \frac{V * v_i}{F_{Ao}} k_i [T, catalyst] \quad (7)$$

Les équations 4, 5 et 6 peuvent être intégrées dans l'équation 7 pour obtenir l'équation 8 :

$$\frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} = v_i A_o * e^{mZ} e^{\frac{-E_i - nZ - T^l * \ln(T)}{RT}} * \frac{V}{F_{Ao}} \quad (8)$$

L'équation 9 est le logarithme naturel de l'équation 8 et le terme F_{Ao} a également été changé pour son équivalent $v C_{Ao}$ qui est le produit du débit massique total et de la concentration du produit A au temps 0.

$$\ln \left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\} = \ln \left\{ v_i A_o \frac{V}{v C_{Ao}} \right\} + mZ - \frac{E_i - nZ - T^l * \ln(T)}{RT} \quad (9)$$

L'équation 9 est ensuite développée avec une série de Taylor développée au premier degré, donc dérivée une fois par rapport à T et Z (avec les références pour la charge de catalyseur (Z_{ref}) et pour la température (T_{ref})). La série de Taylor développée au premier degré donne une bonne approximation de la fonction entière. La forme générale est l'équation 10 et elle est appliquée dans l'équation 11 :

$$\phi L[X, T] = \phi L[X_{ref}, T_{ref}] + \left(\frac{\partial \phi L}{\partial X} \right)_{T_{ref} X_{ref}} * (X - X_{ref}) + \left(\frac{\partial \phi L}{\partial T} \right)_{T_{ref} X_{ref}} * (T - T_{ref}) \quad (10)$$

$$\ln \left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\}$$

$$= \ln \left\{ v_i A_o \frac{V}{v C_{A_o}} \right\} + m Z_{ref} - \frac{E_i + n Z_{ref} + T_{ref}^l \ln(T_{ref})}{R T_{ref}} + \left(m + \frac{n}{R T_{ref}} \right)$$

$$* (Z - Z_{ref}) + \left\{ \frac{E_i - n Z_{ref} - T_{ref}^l - (l - 1) T_{ref}^l \ln(T_{ref})}{R T_{ref}^2} \right\}$$

$$* (T - T_{ref}) \quad (11)$$

Cette équation peut être simplifiée en remplaçant les termes par les équations 12, 13 et 14.

$$K = \{v_i A_o\} * e^{m Z_{ref}} * e^{-\frac{E_i - n Z_{ref} - T_{ref}^l \ln(T_{ref})}{R T_{ref}}} \quad (12)$$

$$\lambda^{-1} = m Z_{ref} + \frac{n Z_{ref}}{R T_{ref}} \quad (13)$$

$$\omega^{-1} = \left\{ \frac{n Z_{ref} + T_{ref}^l + (l - 1) T_{ref}^l \ln(T_{ref}) - E_i}{R T_{ref}^2} \right\} \quad (14)$$

L'équation 11 peut donc être réarrangée pour obtenir l'équation 15 :

$$\left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\} = K * \exp \left(\frac{Z - Z_{ref}}{\lambda Z_{ref}} \right) \exp \left(\frac{T - T_{ref}}{\omega} \right) \frac{V}{v C_{A_o}} \quad (15)$$

De cette équation, les termes contenant la température de réaction (T), la charge catalytique (Z) et le temps de résidence ($\tau = V/v$) sont réunis en un facteur de sévérité, R_{oH} dans l'équation 16 :

$$R_{oH} = \exp \left(\frac{Z - Z_{ref}}{\lambda Z_{ref}} \right) * \exp \left(\frac{T - T_{ref}}{\omega} \right) * \frac{V}{v C_{A_o}} \quad (16)$$

Le terme $F(S_i - (1 - X_i))$ n'est pas connu, mais il est fonction de X uniquement. L'étape suivante est donc de trouver une fonction de X qui inclut toutes les données sur une courbe. Si

la fonction de X est connu, le sens physique des paramètres l, m et n peuvent être davantage précisés, mais comme l'objectif du modèle est la prédiction, ce n'est pas essentiel. Pour le cas d'une réaction d'ordre 1 ou 2, les équations 17 et 18 permettent de lier le facteur de sévérité avec la conversion du CO, qui est la principale réponse du système aux conditions qui lui sont imposées.

$$-\ln(1 - X_{if}) = KR_{oH} \quad (17)$$

$$\frac{X_{if}}{1 - X_{if}} = KR_{oH} \quad (18)$$

CHAPITRE 4 : LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH DANS UN RÉACTEUR TRI-PHIQUE AVEC UN CATALYSEUR PRODUIT PAR PLASMA

4.1 Avant-propos

Auteurs : Jasmin Blanchard, étudiant au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur ; Roham Eslahpazir-Esfandabadi, étudiant à la maîtrise ; François Gitzhofer, Professeur ingénieur.

Affiliation pour les quatre auteurs : Université de Sherbrooke, département de génie chimique et biotechnologique

Publié le 12mai 2010, dans la revue Industrial & Engineering Chemistry Research, volume 49 (15), pp 6948–6955.

Titre en Français : Synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur tri phasique en utilisant un nano catalyseur de carbure de fer produit par une technique de projection par plasma

Utilité de l'article :

L'article écrit ici avait pour but d'introduire le concept d'utiliser une torche plasma pour produire une nano-poudre qui serait utilisée pour catalyser la SFT. Les résultats présentés dans l'article ont été résumés, tout comme les calculs utilisés pour trouver la conversion. Les calculs ayant déjà été présentés dans la méthodologie, ils ne seront pas réexpliqués ici. Les résultats seront présentés plus en détails dans une section subséquente.

4.1.1 Résumé de l'article en Français :

Un nouveau catalyseur, composé de nanoparticules de carbure de fer (NPsFeC) et synthétisées par une technique d'atomisation par plasma, a été testé pour faire de la synthèse Fischer-Tropsch (SFT) dans un réacteur tri-phasique agité en continu. Le NPsFeC possède une structure noyau-coquille (un noyau de carbure de fer à l'intérieur d'une coquille de carbone graphitique) laquelle protège le carbure très sensible à l'air, prévenant son oxydation spontanée pendant son entreposage et sa manipulation. Le réactif utilisé pour les tests de SFT était une simulation de gaz de synthèse avec une composition similaire à celle obtenue par la gazéification à l'air de déchets urbains. Ce travail rapporte l'optimisation du protocole de

réduction/activation de ce nouveau nanocatalyseur afin de maximiser son activité ainsi qu'un test de 100 heures pour évaluer ses performances sur une longue période. Le catalyseur a été comparé avec la poudre commerciale de nano-fer Nanocat et les résultats montrent une activité et robustesse supérieure pour le premier. La conversion obtenue avec le catalyseur Nanocat est légèrement inférieure à celle du catalyseur généré par plasma, mais pas de façon significative. De plus, la sélectivité de 6% sur le CH₄, obtenue avec le catalyseur synthétisé par plasma, est significativement inférieure à celle de 10% qui a été obtenue avec le Nanocat.

4.2 Article : Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor Using a Nano-iron Carbide Catalyst Produced by a Plasma Spray Technique

Jasmin Blanchard, Nicolas Abatzoglou, Roham Eslahpazir-Esfandabadi and François Gitzhofer*

Department of Chemical & Biotechnological Engineering, Faculty of Engineering,

Université de Sherbrooke, 2500 boul. Université, Sherbrooke (Québec) Canada J1K 2R1

Authors email addresses:

TITLE RUNNING HEAD: FTS in Slurry Using Plasma-sprayed Iron Carbide

CORRESPONDING AUTHOR:

4.2.1 Abstract

A new catalyst, composed of iron carbide nanoparticles (FeCNPs) and synthesized by plasma-spraying technology, was tested for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) in a continuous-stirred slurry reactor. The plasma-produced FeCNPs were core-shell structures (FeC-rich core inside a graphitic carbon shell) which protected air-sensitive carbides, preventing oxidation during their handling. The reactant used for FTS testing was simulated syngas with a composition similar to that obtained from air gasification of urban waste. This work reports the

optimization of a new nanocatalyst reduction/activation protocol aimed at maximizing catalyst activity and a 100-h-long test performed to examine the catalyst's behavior over time. The catalyst was compared with Nanocat commercial nano-iron powder and the results showed that its activity and robustness were higher. Conversion with nanocat catalyst is slightly, but not statistically significantly, lower than in the case of the plasma-produced catalyst. However, the 6% CH₄ selectivity obtained with the plasma-produced catalyst is significantly lower than the 10% obtained with Nanocat.

KEYWORDS: Fischer-Tropsch, Iron Carbide, Nano, Catalyst, Plasma Spray

4.2.2 Introduction

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) has been studied and used for close to a century now. Although its commercial importance declined after the Second World War, continuously-growing environmental and energy concerns, including the prediction of a gradual decrease in liquid fuel availability, have re-emphasized the need for alternative and, as much as possible, renewable fuel resources. Since FTS can exploit synthesis gas produced by renewable sources (i.e. biomass gasification), much work has been done in the last decade to enhance reaction efficiency, mainly by improving production technologies (slurry bubble columns), catalyst costs and life cycle. An important advantage of biosyngas as a FTS reactant is the absence of sulfur, a well-known FTS catalyst poison. This work presents a one-step process of producing spherical, core-shell, carbon-protected nano-iron carbides and examines their efficiency as FTS catalysts in a continuous-stirred slurry reactor (CSTSR).

4.2.3 Literature review

4.2.3.1 Introduction to FTS

Fixed and fluid beds as well as slurry bubble columns are reactor configurations employed for commercial FTS. The main advantages of the slurry reaction over other technologies are that: (a) heat removal is easier and, consequently, control of the overall exothermic reaction is better; (b) it is cheaper and simpler to build, operate and maintain; and (c) specific volume is smaller (for similar production) [Bartholomew et al., 2006; Dry, 1996]. On the other hand, this type of reactor has low one-pass conversion, the catalyst erodes with time and ages faster

[Bartholomew et al., 2006]. The general FTS reaction is given in (1). Reaction (2), the water-gas shift (WGS) reaction, contributes considerably in the process and is catalyzed by the iron-based catalyst.



The process generates a mixture of linear hydrocarbons whose molecular weight distribution follows the Anderson-Shulz-Flory theory [Bartholomew et al., 2006] – see equations (3) and (4):

$$w_n / n = \alpha^{(n-1)} (1-\alpha)^2 \quad (3)$$

$$\alpha = m_{n+1} / m_n = r_p / (r_p + r_t) \quad (4)$$

where n is the number of carbon atoms in the molecule, w is the mass fraction; α is the probability of chain propagation, m is the molar fraction; r_p is the propagation rate, and r_t is the termination rate [Bartholomew et al., 2006]. Temperature and pressure (total and partial pressure of the different components) are important parameters in FTS. The usual temperature range is 180 to 280°C. Temperature highly influences product distribution; thus, although conversion is lower at low temperatures [Kuntze et al., 1995], the cooler the temperature, the longer are the hydrocarbons. Catalyst particle pore size and particle/pellet size are also important; wax can plug internal porosity if the particles are too large [Kuntze et al., 1995], prohibitively increasing internal diffusion resistance. Higher operating pressures improve catalyst productivity, but, for each catalyst, there is a pressure plateau because of diffusion limitations [Kuntze et al., 1995].

Iron-based catalysis is cheaper, offers good C_{5+} selectivity and accelerates the WGS reaction. WGS is desired when operating under high CO/H_2 ratios obtained with coal gasification as syngas generator. Iron catalysts have some disadvantages: attrition (caused by volume change of the different iron phases [Bukur et al., 2004] and collisions [Sarkar et al., 2007b]), sintering and oxidation. The additives incorporated to minimize these problems frequently undergo strong interactions with each other and with the catalytic supports. Their effect depends on the nature of the catalyst and co-additives [Ning et al., 2006]. They are also called catalyst-doping elements. The principal doping components are potassium, which enhances CO affinity for iron [Yang et al., 2004] and facilitates carburization, and copper, which facilitates catalyst

reduction [Zhang et al., 2006]. Other additives, such as Mg [Yang et al., 2006] and Mn [Tao et al., 2007], can enhance iron dispersion and other, such as Pd [Luo et al., 2004] and Ru [Lee et al., 2004], can improve conversion and shift selectivity in longer chains. Supports or structural promoters (mostly SiO_2 , but also TiO_2 , Al_2O_3 and ZrO_2) are employed to augment the dispersion of iron particles and to prevent sintering or attrition [Duvenhage et al., 2005; Van Den Berg et al., 2003; Wan et al., 2006a; Wan et al., 2006b]. SiO_2 must be used carefully because it causes attrition at high concentrations [Sudsakorn et al., 2001] and reduces surface alkalinity which is responsible for surface affinity for CO [Wan et al., 2006b]. Nevertheless, SiO_2 is known to perform better than other supports [Mirzaei et al., 2005; Bukur et al., 2002; Wan et al., 2006b]. More recently, carbon nanotubes have served as supports for Co [Bezemer et al., 2006; Trépanier et al., 2009] and Fe [Abbaslou et al., 2009; Bahome et al., 2005] particles with success.

Optimal particle size of the deposited metal has been determined to be 6-8 nm for Co [Bezemer et al., 2006], 4-6 nm for Ru [Abrevaya et al., 1988] (but only compared to smaller particles), while Fe particle size changes during reaction time because of the continuous and circular participation of iron in oxidation and reduction reactions.

The literature on iron-based catalysts reports the formation of iron carbides during the activation step and considers carbide as the principal active phase of the catalyst [Sarkar et al., 2007b; Wang et al., 2005]. Deactivation of the catalyst is associated with carbide oxidation into magnetite (Fe_3O_4) [Sarkar et al., 2007b; O'Brien et al., 1996]. The activation step involves passing from the Fe_2O_3 phase to Fe_3O_4 , then to Fe and, finally, to Fe_xC_y ; the final phase depends on the nature of the reduction gas (CO, H_2 , syngas) [Herranz et al., 2006]. In the case of unsupported iron as catalyst precursor, successive changes in volume during carburization evoke significant alterations in the initial structure and the formation of ultrafine free particles, even if the starting particles are in the nano-scale (needle-shaped: 10 by 100 nm) [Sarkar et al., 2007a]. With micrometric-supported iron catalysts, the particles keep fragmenting after initial treatment, while the fate of nanometric catalysts depends on reaction conditions [Sarkar et al., 2007b]. [Sarkar et al., 2007b] have reported that after 600 h of reaction, Nanocat (3 nm Fe_2O_3) particles grow considerably, reaching 150 nm in some instances. Other studies on the

same catalyst have shown growth up to 10-20 nm after 120 h on stream [Mahajan et al., 2003b]. In this work, the Nanocat catalyst was chosen for comparison with the plasma-synthesized catalyst.

4.2.3.2 Plasma spray technique

Iron carbide nanoparticles (FeCNPs) as FTS catalyst have been obtained through plasma-spraying of original micrometric Fe powder, followed by product condensation and solidification prior to any contact with a solid surface. The inductive plasma spray of powder has been commonly deployed for coating [Shin et al., 2007] and other commercial applications for at least a decade [Ravi et al., 2006]. Particle size is determined by plasma conditions and mainly by the cooling rate of products at the plasma reactor exit [Kobayashi et al., 2007]. Spherical core-shell iron carbide-graphitic carbon nanoparticles have already been obtained in a large size distribution range (5-600 nm) by another technique (plasma discharge in ethanol originating from iron electrodes) [Sergiienko et al., 2006]. Titanium powder carburization in plasma has been achieved [Jiang et al., 2004], and work to obtain iron carbide has been reported by our group.

In this project, unsupported iron carbide nanoparticles were incorporated to improve contact surface with the reactants and to avoid or minimize internal diffusion phenomena and let surface reaction kinetics control the FTS reaction. With such nanometric catalysts, the pressure loss in fixed-bed configurations is prohibitively high, while fluidization is poor or impossible. Thus, a CSTSR was chosen. FeCNPs were used without adding any doping elements.

4.2.4 Experimental & Methodology

4.2.4.1 Plasma procedure

The experimental set-up is illustrated in Figure 4.1. The iron source is a powder of 3-4 μm mixed in a carrier liquid, which is also the carbon source, to produce the suspension that must be stirred constantly to maintain the homogeneity of iron distribution in the liquid. The suspension is sent to a probe (by peristaltic pump) where it is atomized with argon and sprayed in plasma, which is generated by an inductive torch, and the temperature is adjusted

with power. The iron particles are vaporized, and the mineral oil is thermally cracked. Carbonaceous gases react with iron to produce carbides or with hydrogen to generate methane; the remaining carbon polymerizes on the carbide particles and reactor wall.

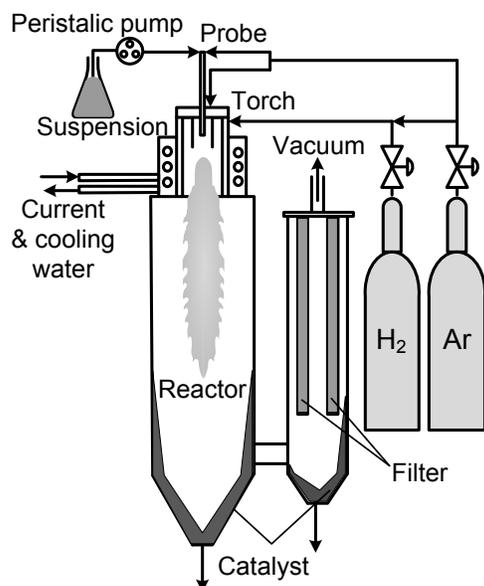


Figure 4.1: Plasma spray reactor set-up

4.2.4.2 Pretreatment of the catalyst

The plasma process product is composed of iron carbides encapsulated in a graphitic carbon matrix, which must be removed to allow reactants to reach the catalytic sites. This operation consists of gasifying carbon to methane, and it is done in the reactor illustrated in Figure 4.2. Temperature and duration of the activation step are chosen in a way to allow removal of the graphitic matrix while preserving the iron carbides. If the latter are reduced to iron, the advantage of the technique is lost both because iron is less active and because of eventual iron particles sintering. The reactor in Figure 4.2 is preferred because of the high temperature required for carbon matrix gasification as well as easier mixing of the catalyst with the inert carrier liquid after reduction. The inert liquid is not added to the catalyst prior to its hydrotreatment, to avoid its vaporization and thermal degradation. The reduction protocol follows these steps: 1) After depositing 7.5 g of catalyst into the reactor (powder at the bottom of the reactor), hydrogen flow is started immediately and set at 25 ml/min; 2) The temperature ramp is set to 5°C/min; 3) After reduction, the temperature ramp for cooling is set to 10°C/min; 4) At room temperature, hydrogen flow is stopped and pure argon flow is turned

on; 5) After 10 min under argon flow, the reactor is removed from its socket and the carrier liquid is immediately added to the catalyst and mixed vigorously. This step must be done within 30 s. The combined steps of air diffusion through the Ar blanket plus oxidation kinetics of this powder at ambient conditions has been evaluated phenomenologically on a chemical precision balance. It was found that the catalyst's weight begins increasing due to oxidation after 30s exposure. Consequently the liquid addition must be made within these first 30s in order to insure reproducible experimentation.; 6) The mixture is then transported to the slurry reactor.

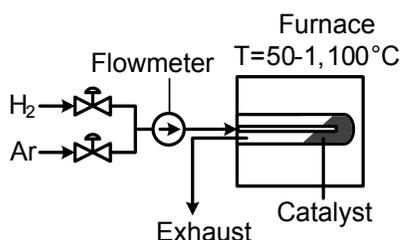


Figure 4.2 : Catalyst hydrogen pretreatment set-up

Performance of the catalyst produced by plasma is compared with a commercial catalyst, Nanocat (average size 4 nm). The reduction method is different because Nanocat is pure hematite (Fe_2O_3). The required reduction temperature is 270°C and, consequently, the catalyst can be reduced directly inside the CSTSR. The carrier liquid is hexadecane. 7.5 g of the powder is mixed with 120 ml of hexadecane, and pure CO flow of $170 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{min}$ (STP: Standard Temperature and Pressure) is bubbled in the slurry for 24 h. This reduction protocol is similar to that of Sarkar et al. [Sarkar et al., 2007b] (270°C , 175 psi, GHSV (Gas Hourly Space Velocity)= $3,000 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Flow is lower because of equipment limitations, and pressure is kept higher to avoid vaporization of the inert liquid carrier.

4.2.4.3 Fischer-Tropsch set-up

Figure 4.3 shows the CSTSR used in all FTS tests. The premixed gas is composed of 11% CO_2 , 33% CO and 56% H_2 ; this is a composition representative of a reformed biosyngas by thermal gasification with pure oxygen. All compositions are volumetric. This gas is employed in all tests. The composition of biosyngas should contain a $\text{CO}:\text{H}_2$ ratio close to 1, but if a reforming step is added, the steam contained in the biosyngas will react with the light hydrocarbons (mainly CH_4 and $<1\%$ of C_2H_x , C_3H_y , C_4H_z) and the ratio $\text{CO}:\text{H}_2$ will be closer

to the one proposed in this study (1.7). The composition after the reforming step is estimated by a simulation of chemical equilibrium at 650°C and 1 bar using FactSage software and starting with the biosyngas composition. Real syngas obtained from urban waste air gasification contains 6-8% CO₂ and 4-5% CH₄, but since CH₄ is a product of FTS, we have chosen to not include it in the reactants and to replace it by an equal volume of CO₂. Other gases, mainly higher hydrocarbons up to 4 carbon atoms, are still present in the syngas, but only in trace amounts, so they have been neglected. The inlet flow of syngas is controlled by a mass flow meter. Stirring of the reactor is assured by magnet drive. The gas is distributed inside the reactor via a ring pierced with 10 holes of 0.7 mm diameter. The CSTSR's internal diameter is 3.81 cm. The outlet tube's internal diameter is 8 mm and it is located at a distance of 12 cm from the bottom, which is sufficient to avoid liquid entrainment. The stirrer is composed of 3 turbine impellers equipped with 6 blades (2 cm in diameter and 8 mm high), and the distance between each turbine is 1 cm. Pressure inside the reactor is controlled by a manual valve at the exit, after the pressurized bubbler. The latter is kept at 30°C and is 150 ml in volume. Outlet gas volume is measured with a dry volumeter, and its composition is determined with a gas chromatograph (GC). The volumeter is protected from condensables in the gas by a bed of activated carbon. Under full testing conditions, the latter requires about 1 h to be saturated with CO₂ and, consequently, 1 h is needed at the beginning of each experiment for good analysis of CO₂ content in the products. The liquid is analyzed with a second GC, once for each test. The GC for gas analysis is equipped with 2 TCD detectors (one for H₂ and the other for the other gases) and a FID detector. The column set-up for the general TCD is a Hayesep T (CP81072), followed by a Hayesep Q (CP81073) and a Molsieve 13X (CP81071); He is used as carrier gas. The set-up for the H₂ TCD is a Hayesep Q (CP81069) with a Molsieve 5A (CP81025), and N₂ is the carrier gas. The FID detector is in series with the general TCD detector. The GC for liquid analysis is equipped with a FID detector and a capillary column 0.25 mm*0.5 μm*100 m (CP7530).

Decahydronaphtalene (decaline) serves as inert carrier liquid during testing. Hexadecane is preferred for long-term experiments. Preliminary tests on both liquids have shown that particles have a higher tendency to agglomerate in decaline than in hexadecane. 100 ml of decaline or 120 ml of hexadecane is used for the tests. The reason why a higher volume is

needed when of hexadecane is used is because viscosity of the mixture is too high when only 100 ml is deployed. The conditions for a test are: inlet flow of 225 ml/min (STP) for 7.5 g of catalyst (prior to any treatment); pressure of 31 bars (± 1 bar); temperature of 220°C ($\pm 1^\circ\text{C}$); and a stirring rate of 250 rpm. 7.5 g of untreated catalyst is employed in all tests, but different reduction treatments remove different quantities of carbon, and catalyst oxidation may change the weight again. The GHSV is calculated on the basis of iron content of the catalyst. For the catalyst produced by plasma, the iron mass in 7.5 g is 4.95 g so that the GHSV is 2,725 ml/(h* g_{iron}). To determine the quantity of iron in the catalyst, a sample is exposed to pure H₂ for 4 h at 650°C. Under these conditions, all solid carbon forms (graphitic, carbide and amorphous) is volatilized into CH₄ and the nano iron particles are sintered to reach a few hundred μm in size. Thus, the iron particles are stable when exposed to air and they can be weighted precisely.

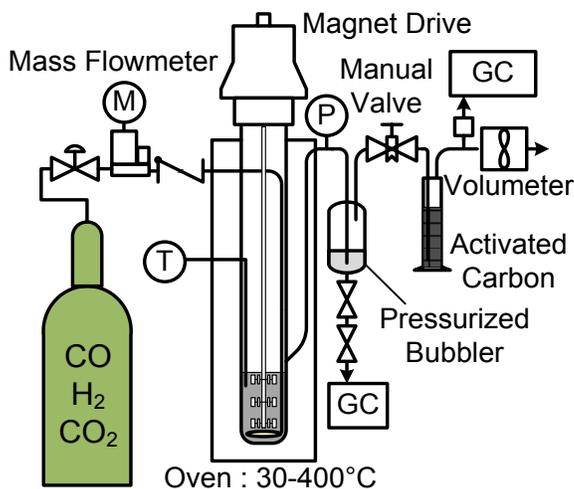


Figure 4.3: FTS experimental set-up

4.2.5 Calculations Mass Balance

The actual experimental set-up does not allow for full mass balance during a test. Significant amount of liquid leaves the reactor during the test because of its vapor pressure, but almost all of it is recovered in the bubbler. Other loss of liquid and catalyst occurs after the test when the reactor is opened. All the initial catalyst is now contained in a smaller liquid volume having mud consistency. This muddy mixture is too sticky and significant loss occurs during its recovery at the end of the each experimental run. However, reactants conversion can be appropriately calculated by using their absolute amounts at the entrance and exit of the reactor

as well as the reactor (CSTR) hold-up. This procedure allows finding the conversion of H₂ and CO as well as CH₄ selectivity by taking into account the outlet flow and pressure variations for the run time interval. Gas concentrations are monitored with a GC (Varian 3800) at regular time intervals. GC precision varies for each gas, but, globally, measurement error is 1-2.5%, except for C₃H₈, in which case it is 15%. The monitored gases are CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₃H₈. Their concentrations are considered constant between 2 consecutive measurements (time interval), and the average flow rate at the exit (in that same interval) is taken to find the quantity of all product gases. The volumeter (Bios Definer 220) employed for this purpose has a precision of ± 0.1% in the considered range. Pressure control is manual, so it is not perfectly constant, and automatic temperature control allows for precision of 1-2°C. Feed flow is controlled by a mass flow meter (Brooks) with a precision of ± 0.7%. The CO conversion is the amount of CO transformed by FTS or WGS in the interval from t=1 to t=2; see equation (1).

$$\text{CO}_{t1-2} = \frac{\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}} + \text{CO}_{\text{acc}}}{\text{CO}_{\text{in}}} \quad \text{Equation (1)}$$

To find CO_{in} and CO_{out}, the total inlet and outlet flows of CO are determined by multiplying the concentration [CO] in and out and multiplying the result by the time interval; see equation (2)

$$\text{CO}_{\text{in}} = F_{\text{in}} * [\text{CO}]_{\text{in}} * (t_2 - t_1) \quad \text{Equation (2)}$$

Where F is the flow in ml/min, [CO] the concentration in vol% and (t₂ - t₁) is the interval in minute. The accumulation of CO is determined with the pressure variation between t=1 and t=2. Finally, the volume of gas trapped in the reactor must be brought at standard conditions. The perfect gases equation has been determined to be precise enough for this calculation. The CO concentration in the reactor is assumed equal to the outlet concentration of CO, according to the hypothesis of perfectly mixed CSTR reactor. The task must be done for the time at t=1 and t=2; see equation (3).

$$\text{CO}_{\text{acc}} = \{P_{t=2} * V_{\text{gas}} * (298/T_{t=2}) * [\text{CO}]_{\text{out } t=2}\} - \{P_{t=1} * V_{\text{gas}} * (298/T_{t=1}) * [\text{CO}]_{\text{out } t=1}\} \quad \text{Equation (3)}$$

Where V_{gas} is the volume of gas trapped in the reactor, P is the pressure at time x, T is the temperature at the time x and [CO]_{out} is the CO outlet concentration at time x. In our case, the pressurized bubbler is at normal temperature and reaction pressure, so the equation (3) should

add two more terms to calculate the CO accumulation in the bubbler. Liquid transfer from the reactor to the bubbler during a full test of 10 h is 10-60 ml and so mistakes in gas volume at an interval of 20 to 40 min are negligible. Globally, the precision of conversion is higher than 97% (error lower than 3%).

4.2.6 Results & Discussion

4.2.6.1 Catalyst characterization prior to reduction

The catalyst produced by plasma was characterized by XRD (X-Rays Diffraction) and TEM (Transmission Electron Microscopy) prior to reduction. It was oxidized instantaneously if exposed to air after reduction, so only TEM pictures were obtained for the reduced catalyst used in the CSTSR. XRD analyses showed the presence of 2 types of iron carbides (mainly Fe_3C and Fe_2C_5 in very small amounts); elemental iron and graphite were also identified (Fig. 4.4). TEM analyses (Figure 4.5a) revealed that a few iron spheres (0.5-3 μm) of the original powder remained unconverted and they were most probably the main source of elemental iron in the products. The effect of those particles cannot be measured because they cannot be removed, but their total surface is very small compare to the total surface of the nano-particles. From the TEM nanographs it can be seen that the number % of these micro-particles is less than 10% and since the corresponding surface % is inversely proportional to the square of their diameter, this surface % is typically lower than 3%. The smaller particles were carbides and nanometric iron (Fig. 4.5b). The matrix in which the particles were encapsulated (Fig. 4.5b) was the protective graphite layer. Total reduction tests (650°C for 4.5 h with pure H_2) of the catalyst disclosed that $34.4 \pm 0.4\%$ of total mass of the catalyst was carbon (graphite, amorphous carbon and carbon from carbide).

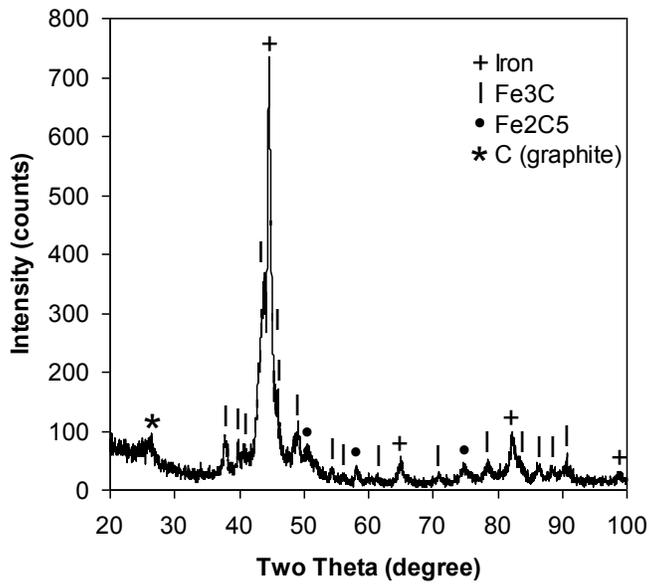


Figure 4.4 : XRD of the catalyst prior to reduction

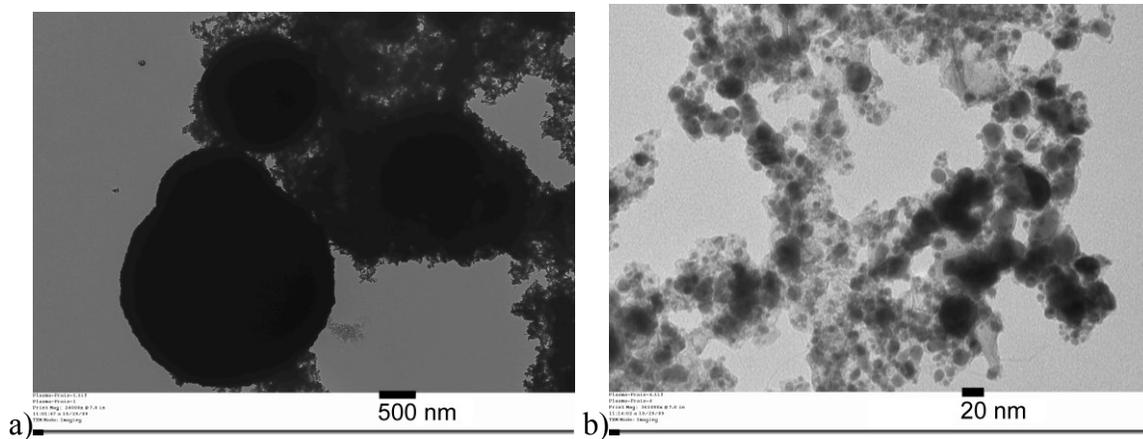


Figure 4.5 : TEM of the plasma catalyst prior to reduction

4.2.6.2 Reduction protocol optimization

The plasma catalyst was tested without any reduction. The results showed that its activity was relatively low: less than 50% of CO conversion for a GHSV of only 200 ml/h*g at 300°C and 28 bars. The need to remove some of the protective graphitic matrix from the carbide particles was clearly demonstrated. Among the parameters that could influence the rate of carbon removal (H_2 concentration, temperature and duration), only temperature and duration were changed. H_2 concentration was kept constant at 100% for all tests. Loss of carbon during the test for 6 h at 450°C was $56 \pm 3\%$ of total carbon contained in the catalyst. Figure 6 depicts

the catalyst after the reduction step, and it can be seen that the graphitic matrix had shrunk or disappeared in many places and that some sintering occurred; structures of around 350 nm in size were now present. The following results were obtained from the optimization tests (Table 4.1):

TABLE 4.1 : CONVERSION IN THE TESTED REDUCTION PROTOCOLS

Temperature °C	Reduction time h	Average conversion (%)	
		CO	H ₂
370	14	48.5	40.3
390	12	48.1	42.4
430	6	53.7	45.1
430	10	53.3	46.7
450	6	56.7	47.2
450	10	46.9	41.6

(Conditions: 30 bars, 250°C, 225 ml/min, 10 h)

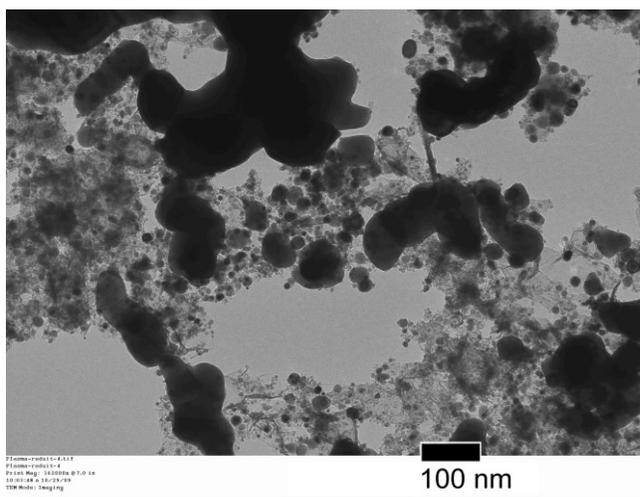


Figure 4.6 : Catalyst after reduction at 450°C for 6 h

The objective of protocol optimization was to remove carbon without transforming carbide into iron. Also, if too much carbon is removed, sintering could take place during the reduction step because at relatively high temperature the molecular mobility of iron is sufficiently high to allow sintering. Figure 4.7 shows FTS conversion over time for catalysts produced under the various reduction protocols. It illustrates that the deactivation rates of these catalysts (slopes of Figure 4.7 curves) were statistically similar. Low severity conditions, e.g. 390°C for

12h, do not remove enough carbon from the catalyst and the quantity of free catalyst is low. On the other hand, more severe conditions, e.g. 450°C for 10h, results in a catalyst that suffers from sintering and/or decarburization which lower the catalytic activity. The optimal catalyst results from a reduction protocol at 450°C for 6h. The resulting catalytic formulation has not lost its entire carbon matrix (fig.6), but it is the most that can be removed without losing the above mentioned advantages (avoid sintering and decarburization phenomena). The CH₄ selectivity for the different reduction conditions varies from 5.5 to 6.8% and no particular tendency has been detected. The sudden loss in activity observed in Figure 4.7 for the case of catalyst reduced at 370°C for 14h is due to of the fact that the test was stopped over night and retaken 12 hours later. During this seemingly idle period the water present in the reactor accelerates the oxidation of the catalyst and the activity is, thus, reduced.

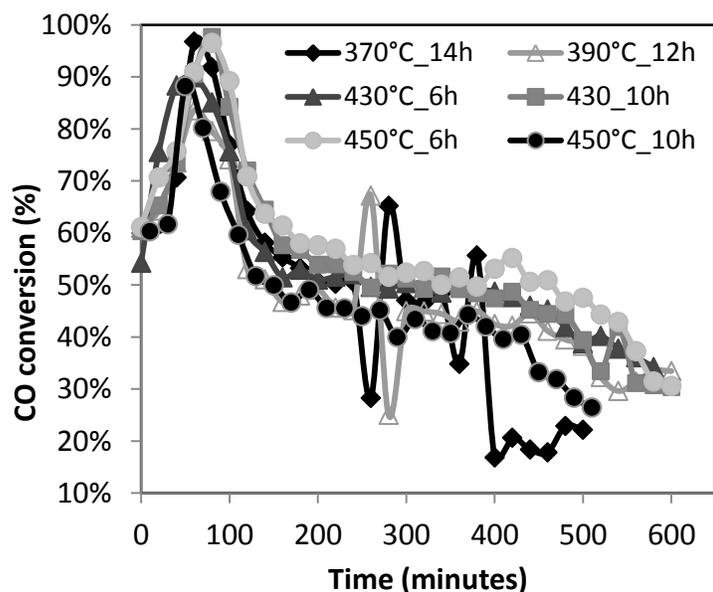


Figure 4.7 : CO conversion under different reduction conditions (250°C, 30 bars, 1800 ml*h⁻¹g⁻¹)

4.2.6.3 FTS vs WGS Reaction extent

The WGS reaction made a significant contribution in these tests; it explained why CO conversion was always higher than H₂ conversion. CO₂ production or consumption varied considerably within experiments (exit flow varied from 19 ml/min at the beginning of the experiment to 33 ml/min after 2 h while entry was 24.8 ml/min).

The results obtained from the liquid GC analyses are not sufficient to quantify precisely the percentage of the different components. However, they are useful for qualitative (and partially quantitative) comparisons. It is, thus, possible to determine the tendency to produce longer or shorter chain. The analyses of the liquid recovered after each test did not show significant difference. The principal parameters influencing the product are pressure and temperature but a systematic analysis of the role of these parameters is not part of this manuscript.

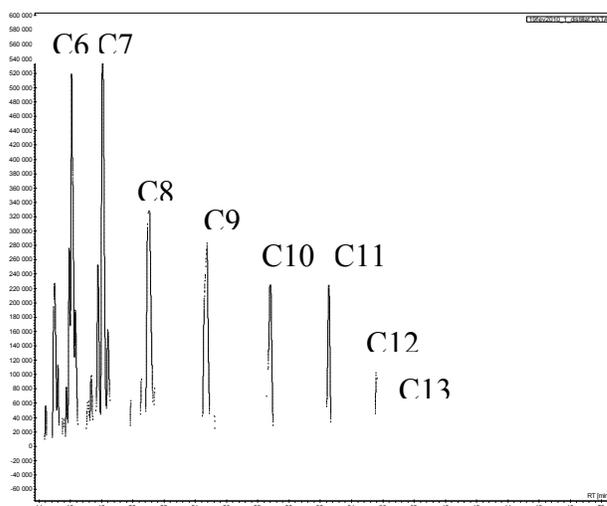


Figure 4.8 : GC analysis of the liquid

Characterization of the catalysts after FTS testing was challenging because of their nature (oxidizable nanometric size particles) which reacted instantaneously with O_2 in the air. Decreased conversion was a strong indicator that most of the free carbide was oxidized, but it has not yet been determined to what extent the analyzed powder was oxidized in the reactor and then in the atmosphere. XRD analyses (Fig. 4.9) disclosed that after the reaction, almost all the iron nanoparticles were in the form of magnetite (Fe_3O_4) and elemental iron (Fig. 4.5). Similar results were obtained for all the catalysts tested. TEM pictures of the catalysts after 10 h of reaction (Fig. 4.10) showed no particles larger than 100 nm. Since bigger structures have been identified before catalyst use, it can be concluded that size reduction occurs during FTS but the mechanism is not known.

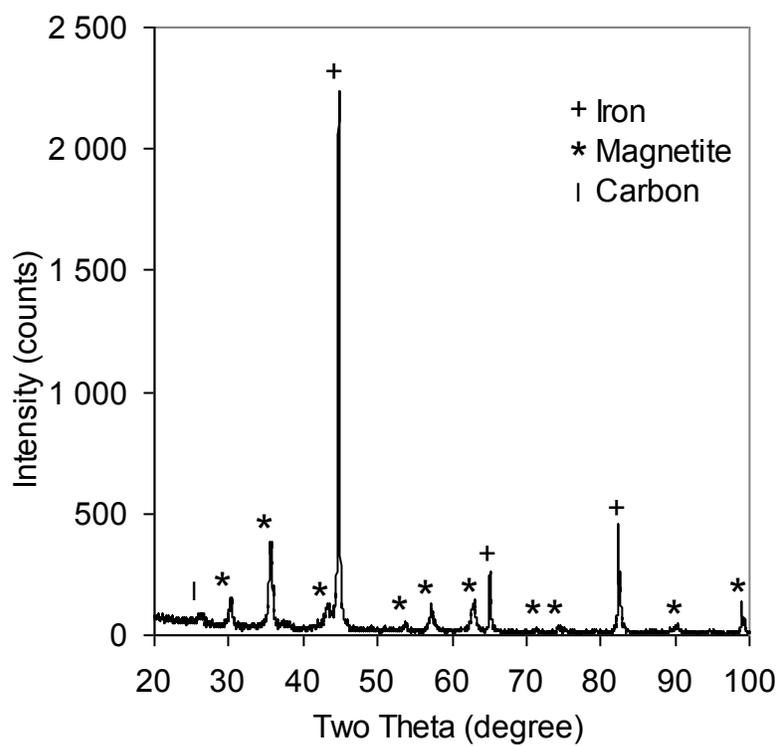


Figure 4.9 : XRD of the catalyst after FTS reaction

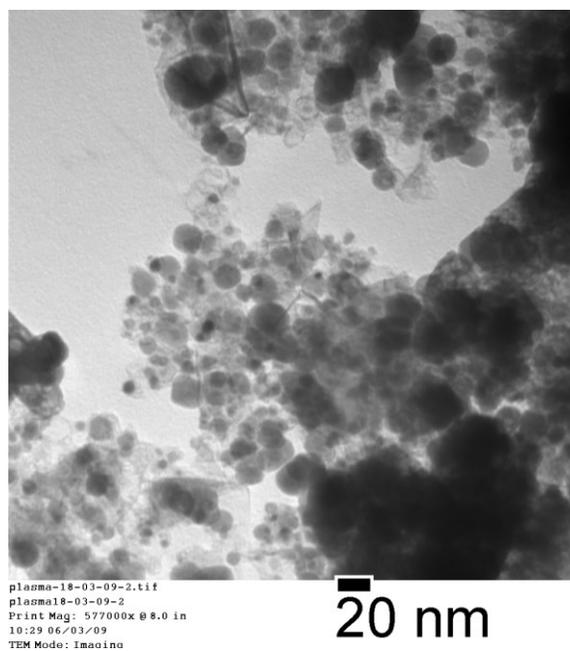


Figure 4.10 : TEM of the catalyst after FTS reaction

A 100-h-long test was performed with the catalyst reduced for 6 h at 450°C at a temperature of 220°C, 31 bars and 2,725 ml*h⁻¹*g⁻¹. The test had to be shut down every night, the oven was turned off, and the inlet valve was closed. Gas inside the reactor was released and, thus, the reactor was depressurized at barometric pressure. This was necessary to replace the loss of liquid every day. In the first 8 h, the average conversion of CO and H₂ was relatively high, 40.3% and 38.5% respectively. Then, conversion dropped quickly to an average of 24.5% for CO and 26.5% for H₂ and remained almost stable for the rest of the test (Fig. 4.11). Average CH₄ selectivity was 4.4%. The close conversion of CO and H₂ is indicative of a low WGS reaction rate. The calculation based on the exit concentration and inlet and outlet flow showed that ~13% of the converted CO was converted by the WGS reaction while the rest was converted for FTS (ratio of WGS/FTS = 3/21.5). TEM analyses (Fig. 4.12) revealed that the observed particles were slightly smaller than those obtained after 10 h at 250°C. The results suggest that sintering and size reduction proceeded in parallel and that final particle size was determined by the interplay between these 2 phenomena. Although it seems that reaction temperature and the inert nature of the liquid play a role, speculation would be somewhat premature. More tests are needed to confirm this hypothesis.

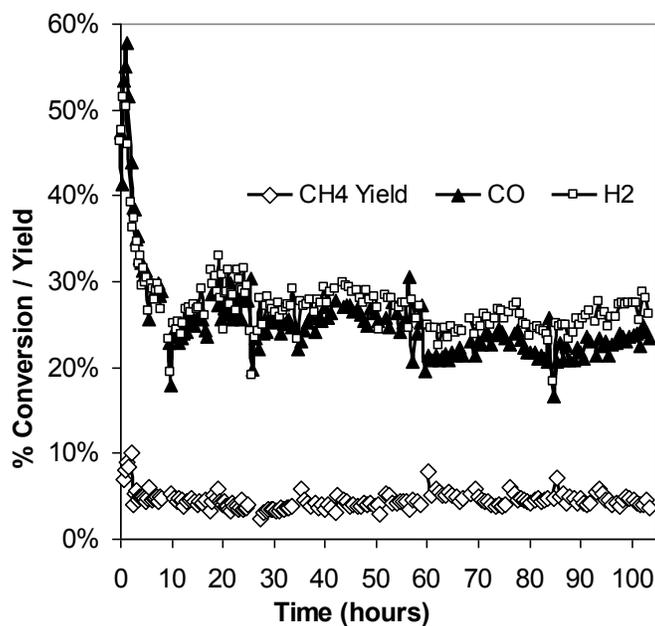


Figure 4.11 : CO/H₂ conversion and CH₄ yield over time for the plasma-synthesized catalyst

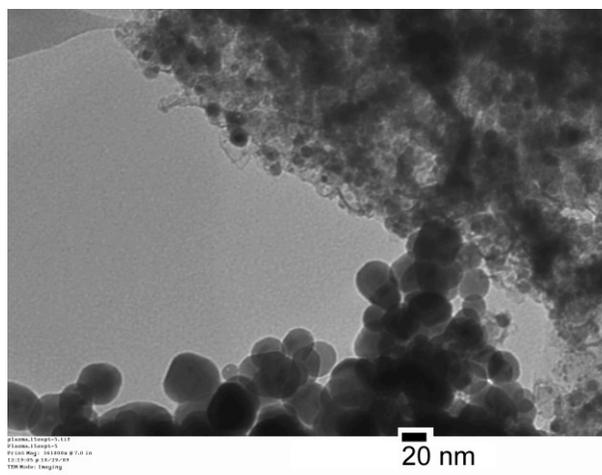


Figure 4.12 : Plasma-synthesized catalyst after 100 h on stream at 220°C

Figure 4.13 illustrates CO₂ conversion over time. At the beginning, conversion was negative, indicating production of CO₂. After the first h, CO₂ conversion increased nearly linearly over time for 5 h and then reached a plateau asymptotically at 20 h. The variations observed after the first 20 h followed the pathway of CO and H₂ conversion and, consequently, it can be concluded that CO₂ conversion reached steady-state. This behavior cannot be explained by the WGS reaction, as might be expected, because the differences in H₂ conversion did not corroborate it. The most probable explanation is the initial conversion of no removed carbon from the carbide-graphite matrix.

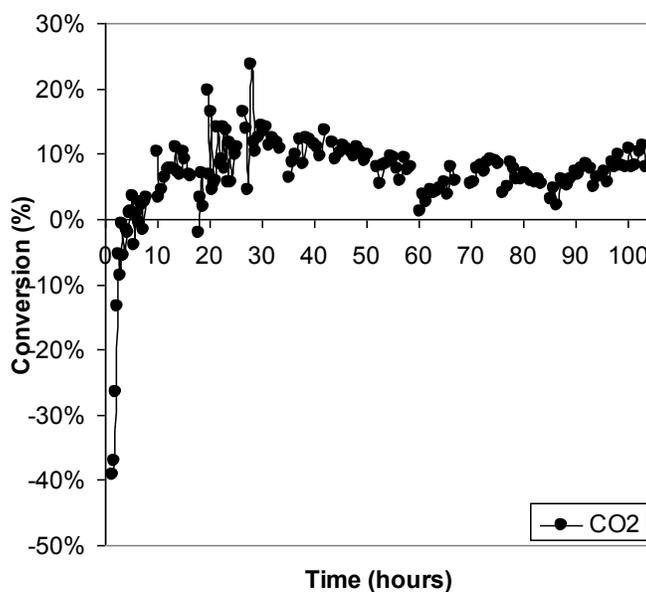


Figure 4.13 : CO₂ conversion over time for the plasma-synthesized catalyst

For comparison, testing was undertaken with the Nanocat catalyst for a 10-h period. The conditions were 220°C, 7.5 g of catalyst (prior to reduction), 31 bars and 225 ml/min of reactants with 120 ml of hexadecane as liquid carrier. Catalyst weight changed because of reduction or oxidation, so that the GHSV should be calculated to iron; there was 5.25 g of iron and the GHSV was 2,575 ml*h⁻¹*g⁻¹_{iron}. Figure 4.14 shows CO, H₂ and CO₂ conversion with CH₄ selectivity over time.

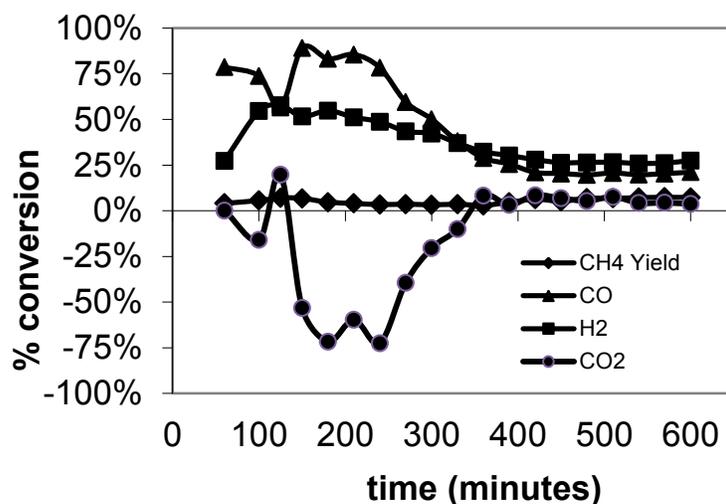


Figure 4.14 : CO and H₂ conversion over time (at 220°C, 31 bars, 225 ml of reactant, 7.5 g of catalyst) with the Nanocat catalyst after 24 h of reduction in pure CO

Initial conversion was slightly higher than that obtained with the plasma catalyst. It was probably related to the active surface which must have been superior since the Nanocat particles were uniformly set to 3-5 nm while plasma particle size ranged from 5 to 25 nm. The mirror-like image created by co-presenting in Figure 4.14 CO₂ creation and CO conversion as well as the apparently independent from this behavior H₂ conversion is indicative of the significant occurrence of the Boudouard reaction in the first 350 min. CO conversion stabilized at 21% and H₂ conversion stabilized at 26.8% during the last 3 h. CH₄ selectivity was 4.8% in the first 7 h and 6.8% in the last 3 h. In the last 3h of the test, the WGS reaction is lower than what is observed for plasma catalyst (~5% of converted CO is consumed by WGS reaction compare to ~13% for plasma catalyst). TEM analyses showed that sintering occurred and that the particles had grown up to 150 nm.

Moreover, WGS reaction rate seems to change considerably over time on stream. This is a phenomenon (1) of significant extent in some cases (250°C, 430psi, 225ml/min and 220°C, 220psi, 225ml/min); (2) slightly observed in (220°C, 430psi et 225ml/min); (3) non-existent (200°C, 430psi, 75ml/min and 220°C, 800psi et 225ml/min). Although a part of this behaviour might be attributed to the change of the catalytic properties over time, it seems also that WGS is positively influenced by the ratio T/P and the carbides load; a systematic study is needed to prove this plausible speculation.

The lower final conversion of CO in the case of Nanocat compared to the catalyst produced by plasma could be attributed to its higher oxidation tendency due to the lack of a protective carbon layer. High pressure and low temperature in the tests were responsible for higher liquid water retention (hold-up) in the CSTSR, which explained the observed Nanocat deactivation rate. Thus, in the reported tests, deactivation took place in only 7 h compared to the 150 h reported by Sarkar et al.[Sarkar et al., 2007b].

4.2.7 Conclusion

An iron carbide catalyst synthesized by plasma was tested for FTS reaction in a CSTSR. The starting reactants were micrometric spheres of elemental iron and hydrocarbons as the carbon source. The product of the plasma spray technique was a core-shell nano-scale structure. The core component was mainly iron carbide (principally cementite – Fe₃C) containing low amounts of elemental iron and steel. Carbides encapsulating the shell component were graphitic carbon. The structure was very stable under atmospheric conditions because the carbon matrix protected the nano-carbides against oxidation. However, the structure was also characterized by low FTS activity for the same reasons. Optimal conditions for pretreatment-activation of the catalyst were 450°C for 6 h under pure H₂ flow, at which most of the graphitic matrix was gasified to CH₄. TEM analyses after reduction showed considerable sintering and shrinking or disappearance of the graphitic protective matrix of the particles. Upon FTS reaction in the CSTSR, in which the nanocatalyst was slurried with a liquid carrier (decaline or hexadecane), the particles were smaller than before, proving the existence of a size reduction mechanism that paralleled the expected sintering. The same catalyst was used in a 100-h-long test to examine its efficiency over time. The test took place at a temperature of 220°C, pressure of 31 bars and a GHSV of 2,725 ml*h⁻¹g⁻¹_{iron}. It was demonstrated that catalyst activity was stabilized after a period of 8 h and reactant conversion was 24.5% for CO

and 26.5% for H₂. Nevertheless, this new catalyst was compared to commercially-available nano-hematite (Nanocat), which was activated through reduction with CO under the same reaction conditions for 24 h. Under identical experimental conditions (temperature of 220°C, pressure of 31 bars and a GHSV of 2,575 ml*h⁻¹*g⁻¹_{iron}), Nanocat activity was stabilized after 7 h and reactant conversion was 21% for CO and 26.8% for H₂. Subsequent TEM analysis showed a dramatic increase of average Nanocat particle size in opposition to the behavior of plasma-synthesized catalysts whose size decreased slightly over time. Although the mechanisms have not yet been elucidated, it is believed that residual graphitic carbon plays an important role. The results presented are statistically validated. This validation is inherent to the experimental procedure because all tests when they reach steady-state are discontinued and re-done by re-establishing the experimental conditions to evaluate reproducibility of the protocols.

4.2.8 Acknowledgments

The financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Natural Resources Canada (NRCan) and Enerkem Technologies Inc. is gratefully acknowledged. Special thanks are due to Henri Gauvin, Charles Bertrand, Jean-François Leduc, Osvaldo Serrano and Stéphane Gutierrez for their technical assistance and to Ovid Da Silva for editing this manuscript.

CHAPITRE 5 : MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA CINÉTIQUE D'UN SYSTÈME CATALYTIQUE SOLIDE-LIQUIDE POUR LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH

5.1 Avant-propos

Auteurs : Jasmin Blanchard, étudiant au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur ; François Gitzhofer, Professeur ingénieur.

Affiliation pour les trois auteurs : Université de Sherbrooke, département de génie chimique et biotechnologique

Publié le 18 juin 2011, dans, 19th European Biomass Conference and Exhibition, p. 2136-2142.

Titre en Français :

Cinétique phénoménologique d'une réaction catalytique solide-liquide : le cas de la synthèse Fischer-Tropsch avec un nano-carbure de fer obtenu par projection dans un plasma

5.1.1 Résumé en Français :

L'amélioration exponentielle des capacités de calcul au cours des 20 dernières années a fourni au domaine du génie chimique de puissants outils pour une meilleure intégration de mécanismes réactionnels complexes et pour les simulations de réacteurs. Néanmoins, même pour des réactions relativement simples, les mécanismes prévalant et les étapes de leurs réactions élémentaires associées sont difficiles à définir avec précision. Ce travail est l'application d'une méthodologie précédemment proposée; il repose sur le facteur de sévérité de la réaction, qui fait partie du développement de la cinétique phénoménologique de réactions complexes. Le facteur de sévérité proposé ici intègre les effets de la vitesse spatiale de la réaction (et réciproquement, le temps de résidence pour la réaction), la température et la concentration du catalyseur. La synthèse Fischer-Tropsch a été choisie pour l'étude de ce

concept pour deux raisons : (1) la réaction est bien documentée avec d'abondants résultats dans la littérature disponible et (2), l'intérêt pour les hydrocarbures « verts » et autres vecteurs organiques (c'est-à-dire la synthèse d'éthanol « vert ») comme moyen de production de carburants liquides à partir de ressources renouvelables est grandissant.

5.1.2 Utilité de l'article :

Dans ce travail, un modèle mathématique est construit pour modéliser la conversion du CO en fonction des paramètres expérimentaux. Le modèle utilisé pour la démarche a été initialement conçu pour le cas des systèmes liquides (le catalyseur ou un réactif) et l'autre réactif est solide. Les paramètres sont réunis en un facteur de sévérité dans une équation qui ne prend pas en compte le mécanisme réactionnel. Cette approche est utile pour des cas de réactions complexes impliquant un nombre indéterminé de produits ou de réactifs et qui ne sont pas nécessairement tous identifiés. L'hydrolyse de la lignine est le premier système sur lequel le facteur de sévérité a été testé. La lignine est un polymère à la structure un peu chaotique qui fait que les étapes élémentaires de son hydrolyse ne sont pas les mêmes d'une molécule à l'autre. Dans ces conditions, élaborer un modèle stochastique ou, pire, déterministe basé sur une connaissance exhaustive des mécanismes réactionnels est impossible. Pour la SFT les réactifs sont connus, mais ce sont les produits de la synthèse qui ne sont pas définis et donc, de façon similaire, déterminer les mécanismes réactionnels exacts n'est pas possible.

La raison pour laquelle ce modèle est utilisé uniquement dans les systèmes en phase liquide est qu'il fonctionne seulement si la réaction est limitée par la cinétique, les équations étant construites par rapport à cette hypothèse. Par conséquent, ce modèle ne pourra pas fonctionner dans un système où la diffusion interne, dans des catalyseurs poreux, devient la condition limite pour de nombreuses combinaisons de paramètres. Dans le cas étudié, les grains constituant le catalyseur ne sont pas poreux et donc, il n'y a pas de diffusion interne. Par contre, la diffusion externe peut avoir un rôle limitant si le carbone formant la matrice entourant les grains catalytiques forme des assemblages en flocons volumineux composé de plusieurs particules. Dans un cas comme dans l'autre, la circulation du liquide serait entravée, ce qui élargit la zone de diffusion se trouvant entre le liquide libre et la surface du catalyseur. Le système inclut une troisième limite possible qui est le taux de dissolution des gaz réactifs

dans le liquide. Ce cas a par ailleurs été observé lors d'un test sur un réacteur équipé d'un moteur magnétique plus puissant.

Ce test n'a pas un bon bilan de masse en raison d'un problème de fuite, mais ce dernier n'est pas influencé par la vitesse de rotation du rotor. Donc la comparaison des conversions observées entre la vitesse lente et la vitesse rapide reste bonne. Dans cette expérience, le rapport hauteur-diamètre de la colonne de liquide comptait pour à peu près (1) et l'envergure de l'hélice ne comptait que pour 25% du diamètre du réacteur. Ces conditions ne sont pas optimales pour la diffusion.

Dans l'article, il manque le mot « or » entre stochastique et déterministe à la troisième ligne de l'introduction; il a été ajouté entre parenthèses.

5.2 Article: Phenomenological kinetics of a solid-fluid catalytic reaction: The case of Fischer-Tropsch Synthesis with plasma spray-derived nano-iron carbides

Blanchard J, Abatzoglou N^(*) and Gitzhofer F

Université de Sherbrooke, Department of Chemical and Biotechnologic Engineering
2500, boul de l'Université, Sherbrooke (Quebec) Canada J1K2R1

^(*) Corresponding author: Telephone: (819) 821-7904, Fax: (819) 821-7100, email:

5.2.1 Abstract

Exponentially-improved calculation capacities during the last 20 years have provided the reaction engineering field with powerful tools for better integration of complex reaction mechanisms into kinetics and consequent reactor simulation. However, even in relatively simpler reactions, the prevailing mechanisms and their associated elementary reaction steps are rather difficult to define with precision. This work extends the application of previously-proposed methodology, relying on reaction severity factors as part of the development of phenomenological kinetics for such complex reactions. The severity factors proposed here integrate the roles of reaction space velocity (reciprocal of reaction residence time),

temperature and catalyst concentration. Fischer-Tropsch synthesis is chosen to extend the concept for 2 reasons: (1) the reaction is well-documented with abundant results published in the open literature, and (2) interest in “green” hydrocarbons and other organic vectors (i.e. “green” ethanol synthesis) is growing as a means of liquid fuel production from renewable resources.

Keywords: Severity factor, Phenomenological model, Fischer-Tropsch synthesis (FTS), Iron-carbide

5.2.2 Introduction and Literature

Modeling complex reactions in an efficient way has always been considered as a goal or tool for simulation and, ultimately, scale-up reaction systems. The efficiency of stochastic (or) deterministic modeling relies on exact knowledge of reaction mechanisms and calculations based on first principles. However, this is rarely possible and, consequently, phenomenological modeling, although difficult to extrapolate beyond the reaction conditions range of a study, becomes an interesting alternative. The first known endeavour in the area used a factor to integrate temperature and time in 1 ordinate, P_t , that characterized the treatment “severity” of lignocellulosic material prehydrolysis [Brasch et al., 1965]. This factor was retaken by Overend & Chornet [Overend et al., 1987], who created the reaction ordinate R_o (equation 1) to characterize various treatments. It was then employed in different situations: for example, to describe the pretreatment of saccharum biomass with oxalic acid or to compare the steam explosion pretreatment of lignin and cellulosic materials [Scordia et al., 2010; Pedersen et al., 2010]. Later, Abatzoglou et al. developed a mathematical model based on first principles to incorporate the catalyst’s role (acid concentration in lignocellulosic hydrolysis) in the reaction ordinate along with time and temperature (R_{oH}) [Abatzoglou et al., 1992]. The same authors have then applied the new factor to data recovered from the literature [Belkacemi et al., 1991]. The severity factor was modified to model complex non-homogeneous systems and used on the hydrolysis of lignocellulosic biomass [Montane et al., 1998]. In another case, the severity factor served to describe the thermal treatment of black liquor and, more specifically, the decomposition of formic acid and sulfur oxidation [Yargeau et al., 2004].

$$R_o = \int_0^{t(min)} \exp\left(\frac{T[^\circ C] - 100}{14.75}\right) dt \quad (1)$$

For Fischer-Tropsch synthesis (FTS), most models found in the literature are of the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson type, derived from knowledge or the assumption of reaction mechanisms. Two reviews report some of these models [Botes et al., 2009; Botes, 2008], which usually contain partial pressure of H₂ and CO at the numerator and partial pressure of CO, H₂O or CO₂ at the denominator (see equation 2):

$$r_{FT} = A * \frac{P_{H_2}P_{CO}}{P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2}} \quad (2)$$

Based on elementary reactions (mechanism steps), Langmuir-Hinshelwood models are very precise and rely on the real nature of the phenomena taking place. In the case of complex reaction systems, more than one set of elementary reactions are hypothesized relatively frequently, leading to a rate law that fits the data appropriately [Govender et al., 2008; Zhou et al., 2011; Zhang et al., 2009]. To discriminate the best option, more tests can be performed on a wider set of conditions [Zhou et al., 2011]. All models are catalyst-specific: if the catalyst is changed, the model might be modified. If the catalyst is deactivated, the model will require 1 more term. Visconti et al. [Visconti et al., 2010] included the effect of sulphur poisoning in their model for CO conversion and product yield. This particular model does not describe deactivation in function of time, but is aimed at predicting product selectivity and CO conversion as a function of sulphur amount [Visconti et al., 2010].

FTS often occurs in supercritical conditions for some compounds which make the system non-ideal. These non-idealities can also be included in models via analytical calculation of the fugacity of species [Ermakova et al., 2000]. Another phenomenon playing an important role in FTS kinetics is diffusion inside the solid catalyst. When the rate of this phenomenon is lower than that of the surface reaction, it becomes the rate-limiting step of FTS. Such is the case with large particles and small pores that significantly lower the diffusion rate [Jung et al., 2010]. Jung et al. reported the role of diffusion in olefins readsorption [Jung et al., 2008; Jung et al., 2010]. They [Jung et al., 2010] included diffusion in their model via the Thiele modulus for pores, and molecular diffusivity was evaluated with the Wilke-Chang equation [Wilke et al., 1955]. Intra-particle diffusion was also studied by Iglesia et al. [Iglesia et al., 1990] on a Ru-based catalyst to assess the probability of chain termination from the olefin and paraffin ratio. Product distribution can be patterned with the Anderson-Schulz-Flory model applicable

on the 3 main FTS catalysts: Fe, Co and Ru [Bartholomew et al., 2006]. Phenomenological models, similar to that developed in the case of acid-catalyzed hydrolysis of lignocellulosics, have not been found for FTS in the literature.

5.2.3 Model Presentation

The FTS reaction is the sum of numerous parallel and in-series reactions, with the product being a mix of alkanes, alkenes, other hydrocarbons and oxygenates (alcohols and others). It is not possible to take all of them into account. The situation makes model construction extremely difficult as it derives solely from reaction mechanism-based kinetics. The model proposed here was developed 20 years ago for lignocellulosic material fractionation⁵. The main hypothesis (and requirement) is (are) that the diffusion steps – gas-liquid and liquid-catalyst – are fast and do not affect the observed reaction rate, which means that the model simulates chemical reaction kinetics.

The system is considered as an ensemble of many subsystems, all with different reactions. All these different subsystems give different products, and the situation is represented by equation (3). The addition of these subsystems is represented below mathematically and characterizes the system.

$$S = \sum_{i=1}^N v_i S_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M(i)} j_i P_{ji} \quad (3)$$

Where S is the system, S_i is N subsystems, v_i and v_{ji} are stoichiometry coefficients, P_{ji} represents the product, and M_(i) is the number of products for each subsystem. The total conversion of the reactants is the algebraic sum of all subsystems conversions (equation 4).

$$\frac{X}{\tau} = \sum_i w_i \frac{X_i}{\tau} \quad (4)$$

In equation 4, τ is residence time and w is molar fraction weight. Conversion can be defined from the rate of the conversion equation for a continuous-flow stirred tank reactor (CSTR) reactor (equation 5). In equation 5, reaction constant rate k depends on temperature and catalyst loading in the reactor. The reaction rate also depends on unknown function F that characterizes each system i. F_{A0} is inlet flow, and V is reactor volume.

$$-r_{Ai} = \frac{F_{Ao} X_i}{V} = \frac{v_i}{S_i^o} k_i [T, catalyst] F[S_i^o (1 - X_i)] \quad (5)$$

The reaction constant rate is described by Arrhenius' law, and constant A is the frequency factor. In the case of catalytic reactions, a new term “m” is added (equations 6 and 7). The physical meaning of this term is that the amount of a FTS catalyst could affect the entropic term of kinetics.

$$k_i = A_{io} * e^{\frac{-E_i^*}{RT}} \quad (6)$$

$$A_{io} = A_o * e^{mZ} \quad (7)$$

The energy of activation E_i is catalyst- (via the n term) and temperature-dependent (equation 8). The particular form of temperature dependence term has been proven to minimize prediction error in all 3 datasets employed in the calculations presented in the results section of this paper. The temperature-dependence of E_i can be explained by the co-existence of various catalytic activity sites whose relative importance during the reaction might vary with T.

$$E_i^* = E_i - nZ - T^l * \ln(T) \quad (8)$$

Putting equations 5, 6, 7 and 8 together and all conversion-containing terms on one side, we obtain equation 9. Equation 10 is the natural logarithm of both sides of equation 9.

$$\frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} = v_i A_o * e^{mZ} e^{\frac{-E_i - nZ - T^l * \ln(T)}{RT}} * \frac{V}{F_{Ao}} \quad (9)$$

$$\ln \left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\} = \ln \left\{ v_i A_o \frac{V}{vC_{Ao}} \right\} + mZ - \frac{E_i - nZ - T^l * \ln(T)}{RT} \quad (10)$$

Equation 10 is then developed with Taylor's first-degree series, centered at Z_{ref} and T_{ref} , which gives equation 11:

$$\begin{aligned} & \ln \left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\} \\ &= \ln \left\{ v_i A_o \frac{V}{vC_{Ao}} \right\} + mZ_{ref} - \frac{E_i + nZ_{ref} + T_{ref}^l \ln(T_{ref})}{R T_{ref}} + \left(m + \frac{n}{RT_{ref}} \right) \\ & * (Z - Z_{ref}) + \left\{ \frac{E_i - nZ_{ref} - T_{ref}^l - (l - 1)T_{ref}^l \ln(T_{ref})}{RT_{ref}^2} \right\} \\ & * (T - T_{ref}) \end{aligned} \quad (11)$$

This equation can then be simplified with the variable change proposed in equations 12, 13 and 14:

$$K = \{v_i A_o\} * e^{mZ_{ref}} * e^{-\frac{E_i - nZ_{ref} - T_{ref}^l * \ln(T_{ref})}{RT_{ref}}} \quad (12)$$

$$\lambda^{-1} = mZ_{ref} + \frac{nZ_{ref}}{RT_{ref}} \quad (13)$$

$$\omega^{-1} = \left\{ \frac{nZ_{ref} + T_{ref}^l + (l-1)T_{ref}^l \ln(T_{ref}) - E_i}{RT_{ref}^2} \right\} \quad (14)$$

After rearranging equation 11, equation 15 is obtained:

$$\left\{ \frac{S_i X_i}{F(S_i - (1 - X_i))} \right\} = K * \exp\left(\frac{Z - Z_{ref}}{\lambda Z_{ref}}\right) \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) \frac{V}{vC_{Ao}} \quad (15)$$

From this equation, terms containing the temperature of reaction T, catalyst concentration Z and residence time (V/ v) can be reunited in 1 severity factor, R_{oH} (equation 16).

$$R_{oH} = \exp\left(\frac{Z - Z_{ref}}{\lambda Z_{ref}}\right) * \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) * \frac{V}{vC_{Ao}} \quad (16)$$

The term F(S_i - (1-X_i)) is unknown, but it is only a function of conversion X. The next step is to find a function of X that fits all data on a single curve the same way a dimensionless number (i.e. Reynolds) is linked with drag force. If the function of X is known, parameters l, m and n can be given a more precise physical meaning; however, if prediction is the target of the phenomenological model, this is not an obligation. In the case of a simple reaction order of 1 or 2, equations 17 and 18 provide precise linkage of X with R_{oH}:

$$\frac{X_{if}}{1 - X_{if}} = KR_{oH} \quad (17)$$

$$-\ln(1 - X_{if}) = KR_{oH} \quad (18)$$

5.2.4 Methodology

5.2.4.1 Catalyst fabrication and preparation

The catalyst is produced via plasma technology. Iron micrometric powder (3-4 μm) is mixed with mineral oil in a ratio of 60 g_{Fe}: 300ml_{oil}. Mineral oil, the liquid carrier of iron powder, allows for avoiding the presence of any trace of oxygen which could yield to iron oxide instead of carbide during the plasma process used.. The ratio used has an effect on the final product, but it also has an influence on the ease with which the suspension can be pumped.

Constant agitation is required to retain homogeneity of the suspension (or to avoid sedimentation of the iron powder). The suspension is sent to a probe at a rate of 6 ml/min and atomized with 11 slpm (standard litre per minute) of argon. Plasma is formed with an induction torch 50 mm in diameter; the parameters are 23 slpm of argon, 6.2 kV and 4.1 A. To protect the wall of the torch and reactor, sheath gas is constituted of 75 slpm of argon to which 11 slpm of H₂ is added to transform excess carbon in the mineral oil into methane. The reactor is operated at a pressure of 300 torr. Iron is vaporized in the plasma and the oil is cracked thermally. Downstream the plasma flame, iron and carbon recombine in nanoparticles of iron-carbide encapsulated into a matrix of amorphous and graphitic carbon, which protects the iron-carbide from oxidation and allows long-term stocking. However, the matrix is not perfect and exposed carbide particles must be passivated in 1% O₂-bal Ar at room temperature for 1 hour to avoid complete combustion of the powder. The schema of the experimental set-up is shown in Figure 5.1. Prior to use, the catalyst must be cleaned from the carbon matrix to allow contact between the carbide and the reactive. To do so, pretreatment with pure H₂ at 450°C for 6 hours has been determined to be optimal for carbon removal without decomposing too much carbide into iron. These results have been presented previously²¹. After H₂ treatment, the liquid carrier is added to the reduced catalyst (which is now pyrophoric) in such a way as to avoid any contact between the iron-carbide and air.

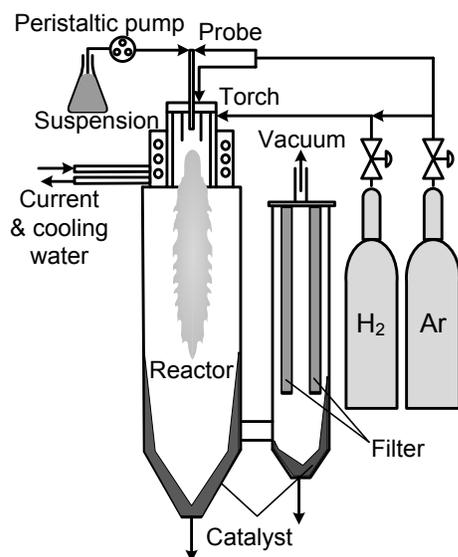


Figure 5.1 : Experimental set-up of the plasma reactor

5.2.4.2 Fischer-Tropsch experimental set-up

Our work conceives the use of organic wastes as raw materials to produce synthesis gas so that the mix of gases will simulate the result of residential waste gasification with pure oxygen. The hydrocarbons and steam contained in biosyngas are considered to be steam-reformed into more H₂ and CO. Biosyngas is composed of 11% CO₂, 33% CO and 56% H₂. Their concentrations are determined by FactSage software with Gibbs minimization. The remaining CH₄ (<1%) predicted by FactSage is ignored to simplify mass balance.

All Fischer-Tropsch tests reported in this article were conducted as depicted in Figure 5.2. Feed gas flow is controlled with a mass flow meter in a 3-phase reactor of 3.41 cm internal diameter and 45 cm height. The reactor contains 100 ml of liquid and the H/D (height/diameter) ratio is about 2.3. The suspension is agitated with 3 turbines 2 cm in diameter and 8 mm in height; 6 blades maximize shearing force and reduce bubble size. The H/D ratio and small bubble size allow better biosyngas solubilization. A magnet drive generates agitation, and speed is kept identical for all tests at 250 rpm. The mixed gas is fed in the slurry with a mass flowmeter controller and distributed via a ring with 10 holes of 0.7 mm. The reactor outlet 12 cm from the bottom prevents liquid entrainment. Liquid is recovered in a pressurized bubbler (same pressure as the reactor) at 28°C. The remaining heavy hydrocarbons are filtered with activated carbon prior to gas chromatography and volumeter analysis to avoid contamination.

The gas chromatograph is equipped with 2 TCD (thermal conductivity detectors), one for H₂ and the other for the other gases and a FID (flame ionization detector). H₂ is analyzed with Hayesep Q (CP81069) and Molsieve 5A (CP81025) columns, and N₂ is the carrier gas. For general TCD, the columns are Hayesep T (CP81072), followed by Hayesep Q (CP81073) and Molsieve 13X (CP81071). He is the carrier gas. The FID detector is in series with the general TCD detector. The gas chromatograph for liquid analysis is equipped with a FID detector and a capillary column 0.25 mm*0.5 μm*100 m (CP7530). Hexadecane or decahydronaphthalene is the liquid carrier. Decalin was chosen initially because is not a possible FTS product and for its thermal resistance; its drawback is its volatility at high temperature. Hexadecane was

chosen for its much higher boiling point while still in liquid phase at room temperature, but is part of the product obtained from FTS.

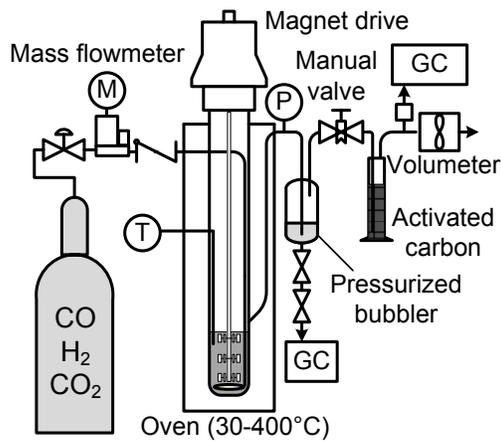


Figure 5.2 : Fischer-Tropsch experimental set-up

Typical test conditions are inlet flow of 225 ml/min at standard temperature and pressure (STP), pressure of 31 bars (± 1 bar), temperature of 250°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), and stirring rate of 250 rpm. 7.5 g of fresh catalyst is employed in all tests, but reduction treatment removes 1.4 g of the carbon, and on-stream catalyst oxidation may occur, again changing the weight. GHSV (gas hourly space velocity) is based on iron content of the catalyst which has been ascertained to be 4.95 g of iron in 7.5 g of fresh catalyst. Thus, GHSV is 2,725 ml/(h \cdot g_{iron}).

5.2.5 Results and Model Application

Three sets of experiments were considered in this study. The 5 parameters described in presentation of the model – l , m , n , A_0 and E – have been quantified by error minimization between the experimental or literature data and the model's response.

The first dataset is constituted from the results obtained with our catalyst produced by plasma and contains 30 points (Table 1). Figure 5.3 shows a typical test with CO conversion in function of time. The conversion considered for the model is an average of the pseudo-steady state after initial fast deactivation. The test conditions are $T = 250^\circ\text{C}$, $P = 31$ bars, inlet $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ ratio = 56/33/11; $\text{GHSV} = 2,730 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Fe}}^{-1}$, 100 ml $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ carrier liquid, and 6.35 g total catalyst mass.

TABLE 5.1 : DATA USED IN THE MODEL

Z (catalyst loading w/w)	T (°C)	Pressure (bar)	Total inlet flow (STP ml/min)	CO converted
1.85%	250	31	56,3	47%
3.69%	250	30	56,3	56%
3.69%	250	31	70	58%
3.69%	250	32	85	48%
3.69%	250	31	100	40%
3.69%	250	30	112,5	40%
3.69%	250	28	112,5	43%
3.69%	250	32	168,8	24%
3.69%	250	29	225	23%
7.38%	250	32	112,5	42%
7.38%	250	29	168,8	35%
7.38%	250	31	225	31%
7.38%	250	30	225	31%
7.38%	250	31	225	35%
7.38%	250	31	225	35%
7.38%	250	30	225	28%
7.38%	220	55	225	24%
7.38%	220	56	225	24%
7.38%	220	56	225	35%
7.38%	220	55	225	23%
7.38%	220	56	225	22%
7.38%	220	29	225	22%
7.38%	220	28	225	23%
7.38%	280	32	225	73%
7.38%	280	15	225	66%
7.38%	280	15	225	45%
7.38%	280	16	225	69%
7.38%	280	14	225	58%
7.38%	280	17	225	52%
7.38%	280	17	225	50%

The model works relatively well with our data, as illustrated in Figure 5.4, but some points are far from the curve. The causes of those gaps are explained a bit more in the next few paragraphs.

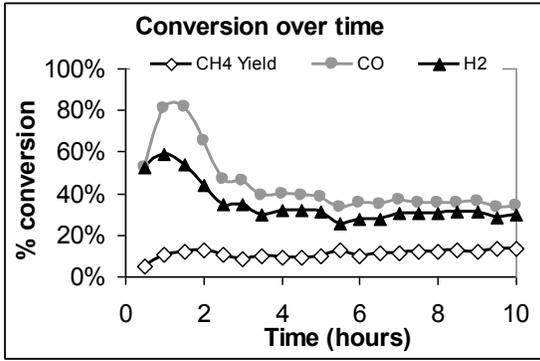


Figure 5.3 : Typical test with nano-carbide generated by plasma

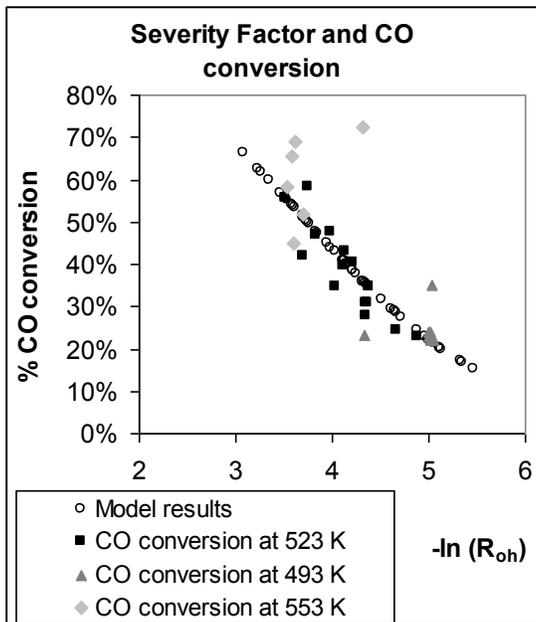


Figure 5.4 : Model fitting of results obtained with a plasma-generated catalyst

Laboratory catalyst production capacity being relatively low, many batches were necessary to produce the required quantities. Moreover, the plasma process was characterized by instabilities responsible for statistically significant variations of catalyst composition. Small differences were detected from batch to batch at similar conditions; thus, fitting of our results on any model was less accurate than those obtained with a more standard approach to catalyst production. More precisely, reproducibility error on the catalyst was estimated to be more or less 2% for CO conversion. Figure 4.5 shows the catalyst at μm scale. Nano-particles of

different sizes can go in and out of the carbon matrix, the principal diffusion factor. If the amount of carbon varies slightly, the accuracy of our model is lowered.

The large condition range also adds a degree of difficulty. Low pressure and high temperature make diffusion instead of kinetics the limitation. Another cause of misfit could be related to the CO converted by water gas shift reaction (WGSR) not removed from total conversion. WGSR is strongly favoured over FTS by higher temperature, and conditions may or may not allow the presence of water in the reactor. Also, gas solubility and particle behaviour may change from one liquid carrier to another.

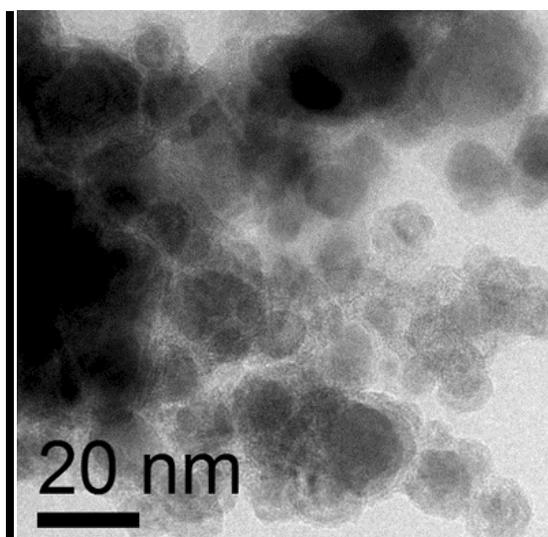


Figure 5.5 : Nano-iron carbide recovered from the plasma reactor

Two assumptions have been made that are not completely accurate, but need to be considered: the hypothesis of quasi-steady state and homogeneous catalysis. Steady-state is not exact because as the test continues, water accumulation can occur in certain conditions; some of the carrier liquid is vaporized by the passage of gas and the catalyst phase evolves in function of these conditions. The homogeneous catalysis hypothesis is reasonable, but the nano-catalyst is not a liquid, and catalyst micrographs after reaction reveal that the carbon matrix is still there after reduction treatment, so some product diffusion might occur.

The second set of experiments was recovered from a paper published by Kuntze et al. in 1995 [Kuntze et al., 1995]. This set of experiments contains 59 usable points, and 5 more performed

with the same catalyst but with smaller particles have been included in the model. Only a summary of the data is presented for conciseness: full data are available in the original paper [Kuntze et al., 1995]. Four temperatures – 200, 215, 235 and 250°C – were implemented, with 2 operating pressures: 10 and 20 bars (the second for most of the tests). N₂ dilution was 55% (1 test has only 10% dilution) with 5 H₂/CO molar ratios: 1.2; 1.3; 1.5; 1.7; 2 and 3 (1 test for all ratios and all others with the ratio of 2).

However, some data, as reactor size, catalytic bed concentration and mass (the catalyst is diluted in quartz powder to reduce the hot point), are missing. These data are likely the same for all tests and all of them are multiplied by the parameters to adjust model fitting. Hence, the missing data are simply absorbed by these constants. In the paper, most data are presented in graph form, and numbers have been estimated from it. As we can see in Figure 5.5, the fit is pretty good for all tests undertaken with catalyst particles of 2.5 mm except for 1 point. This point was carried out at 20 atm and 250°C, but had 10% of N₂ instead of 55% like most of the other points. These conditions led to a higher reactive concentration close to the catalyst and allowed a greater reaction rate than what the model could predict, indicating that all other points have some limits due to diffusion, but that constraint is about the same.

The 5 tests with small particles (0.25 mm) of the same catalyst do not fit on the curve. Diffusion limitations are the most probable reason of this misfit. Conversion is much higher than what is predicted by the model, but the catalyst has much lower internal diffusion when its size is reduced to one-tenth. The point of small particles with lower conversion than model prediction was undertaken with pressure of only 2.6 bars, so that the reaction was then strongly limited by external diffusion.

The third dataset was recovered from a paper by Visconti et al. [Visconti et al., 2010] and contained 14 points on a relatively tight range of conditions. This set of experiments involved a cobalt-based catalyst of particles in the range of 75-100 μm placed in a packed bed reactor. The conditions were 220, 230 and 235°C; 8, 20 and 25 bars; 1.8, 2.1, 2.3 and 2.7 H₂/CO ratio; and 4,000, 5,000 and 7,000 ml/h/g_{cat} GSHV (as inlet flow in the model). The only misfit of the

model in Figure 5.7 is the point at 8 bars, which, again, points to an external diffusion limitation.

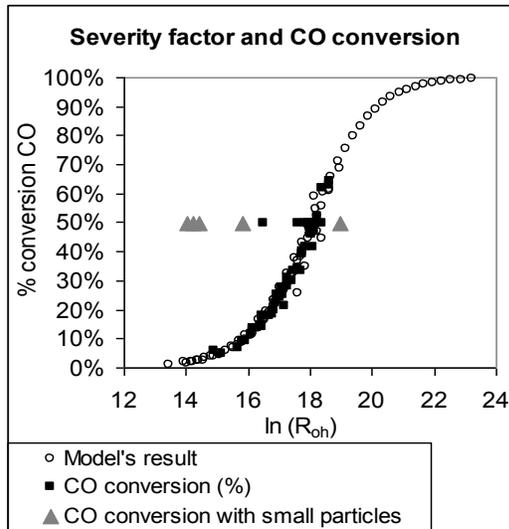


Figure 5.6 : Model fitting of data recovered in the paper by Kuntze et al.[Kuntze et al., 1995]

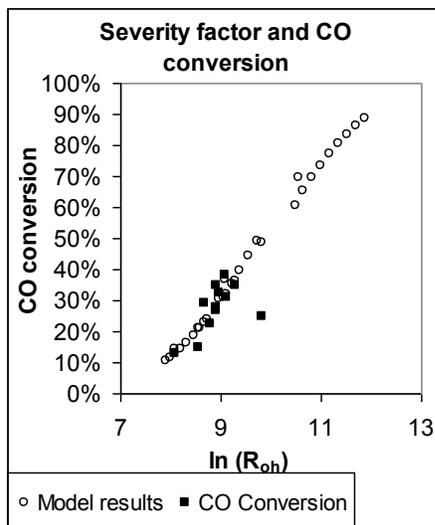


Figure 5.7 : Model fit with data from the paper by Visconti et al. [Visconti et al., 2010]

In the 2 cases obtained from the literature, even if the catalysts were constituted of μm - or mm -size particles, the model works almost perfectly, irrespectively of whether the homogeneous catalysis hypothesis is not entirely true. The model will become inaccurate only if conditions make a huge change in diffusion via pressure or average particle size.

Product distribution or yield was not modeled in our study, but followed exactly the same rules as for CO conversion. Only the left side of equation 15 or 16 may be modified to find dependence between the severity factor and yield of the studied product or group of products.

5.2.6 Conclusion

The goal of this work was to produce a tool for modelling the FTS reaction without knowledge of all mechanisms, biases and elementary reactions. The data already published in the literature have been patterned efficiently by the proposed model, even if only CO conversion was taken into account. The only misfit points were due to dominant diffusion effects. The model may be extended to predict product yields. The parameters are not yet all fully associated with physical phenomena, but this was not the initial goal of our work; the classic Langmuir-Hinshelwood model already provides details of the reaction. The proposed tool is a quick, low-intensity way of characterizing catalyst behaviour.

5.2.7 Acknowledgments

We acknowledge the technical contributions of Jean-François Leduc, Osvaldo Serrano, Henri Gauvin, Nadi Braidy and Carmen Andrei for the TEM picture and Stéphane Gutierrez at various steps of this work, which would not have been possible without financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) and Enerkem Inc. Special thanks to Mr. Ovid Da Silva for manuscript editing.

CHAPITRE 6 : MODÉLISATION PHÉNOMÉNOLOGIQUE D'UN RÉACTEUR TRI- PHASIQUE

6.1 Avant-propos

Auteurs : Jasmin Blanchard, étudiant au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur ; François Gitzhofer, Professeur ingénieur.

Affiliation pour les trois auteurs : Université de Sherbrooke, département de génie chimique et biotechnologique

Publié le 18 juin 2011, dans Récents progrès en Génie des procédés, numéro 102 – 2012, 2-910239-76-4, Ed. SFGP, Paris, France.

Utilité de l'article : Cet article est la suite du précédent. Il montre les limites et les conditions sous lesquelles le modèle est utilisable.

6.2 Article : Modélisation phénoménologique d'un réacteur triphasique de synthèse Fischer-Tropsch utilisant un catalyseur nanométrique

BLANCHARD Jasmin^a, ABATZOGLOU Nicolas^b et GITZHOFER François^b

^aUniversité de Sherbrooke, Département de Génie chimique et biotechnologique
2500, boul de l'Université, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1 Canada

6.2.1 Résumé

Des nanoparticules de carbure de fer (NFeC) synthétisées par une technique d'atomisation par plasma sont utilisées comme catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch (SFT) dans un réacteur triphasique à agitation continu. Les particules de carbure sont initialement encapsulées dans une matrice de carbone, laquelle prévient l'oxydation des carbures pendant son entreposage et sa manipulation. Le réactif utilisé pour les tests de SFT était du gaz de synthèse. La composition de ce dernier correspond à celle obtenue de déchets urbains gazéifiés à l'oxygène pur, suivi d'un reformage des hydrocarbures légers en CO et H₂.

Les résultats montrent que l'utilisation d'une poudre nanométrique peu ou non-poreuse produit un liquide plus léger que les catalyseurs habituels. Cette étude visait à réutiliser un modèle proposé dans un précédent article, pour relier la conversion du CO à un facteur de sévérité (R_H) pour relier le même facteur aux principaux composants du liquide produit ainsi qu'au facteur de probabilité de croissance de la chaîne ' α ' du modèle de polymérisation Anderson-Schulz-Flory.

Mots-clés : Fischer-Tropsch ; Nanocatalyseur ; Réacteur à suspension ; Modèle phénoménologique

6.2.2 Introduction

La réaction de la synthèse Fischer-Tropsch (SFT) est complexe à modéliser en raison de la polymérisation et du nombre de molécules produites. De nombreux modèles cinétiques ont été proposés pour tenter de prédire la composition du produit de la synthèse [Bartholomew et al., 2006]. Le modèle Anderson-Schulz-Flory (ASF) est basé sur un paramètre, α , servant à caractériser l'ensemble de la distribution des produits SFT via la probabilité de propagation de la chaîne de carbone. Très rapidement, le modèle et les analyses se sont raffinés et un deuxième α est devenu nécessaire alors qu'une déviation du α entre C_9 et C_{11} était observée [Bartholomew et al., 2006]. Quelques explications de ces déviations sont rapportées par [Masuku et al., 2011]. Le α a ensuite été séparé pour les oléfines et les alcanes pour mieux tenir compte des différences dans les mécanismes. Les modèles ont ensuite été perfectionnés [Guo et al., 2006] et tiennent également compte de l'équilibre liquide-vapeur [Zhan et al., 2000]. Dans un article précédent [Blanchard et al., 2011], un modèle phénoménologique élaboré pour simuler l'hydrolyse acide d'hemicelluloses [Abatzoglou et al., 1992] avait été adapté pour la SFT. L'avantage de ce modèle est qu'il n'est pas nécessaire de connaître précisément les mécanismes réactionnels ou avoir une description complète des produits pour l'utiliser.

6.2.3 Méthodologie

Le catalyseur utilisé pour cette étude est produit par une technique de projection par plasma. Un mélange de 60 g de poudre de fer (des billes de 0.3 à 3 μm) et 300 ml d'huile minérale dont la formule estimée est C_4H_7 (ratio de 16.67C : 1Fe) est alimenté à une sonde avec de l'argon pour être atomisé (figure 6.1.a). Les gouttelettes passent par une torche plasma à

induction où tout est vaporisé. En se refroidissant, le fer se recombine avec le carbone pour former des nanoparticules de Fe_3C et Fe_5C_2 encapsulées dans une matrice de carbone (figure 6.1.b). Cette matrice (qui protège les nanoparticules de l'air) est en partie méthanisée avec un traitement à l' H_2 avant utilisation afin de permettre le contact entre le carbure et les réactifs. Le catalyseur utilisé étant nanométrique, le réacteur doit être tri-phasique. Les réacteurs à lit fixe occasionneraient une grande perte de charge. Deux liquides porteurs ont été testés soit l'hexadécane et la décahydronaphtalène. Le premier a été utilisé pour la plupart des tests pour son point d'ébullition plus élevé. Le réacteur fait 3.81 cm de diamètre intérieur (\varnothing_{int}) et 43.2 cm de hauteur. L'alimentation du gaz se fait par un tuyau de 0.32 cm de \varnothing_{ext} terminé par un anneau distributeur de 2 cm de \varnothing . La sortie est située à 18 cm de hauteur et fait 0.95 cm de \varnothing_{ext} . L'agitation est assurée par trois turbines de 2 cm de \varnothing espacées de 2 cm. Pour éviter les effets de paroi, le réacteur est en hastelloy (figure 6.2).

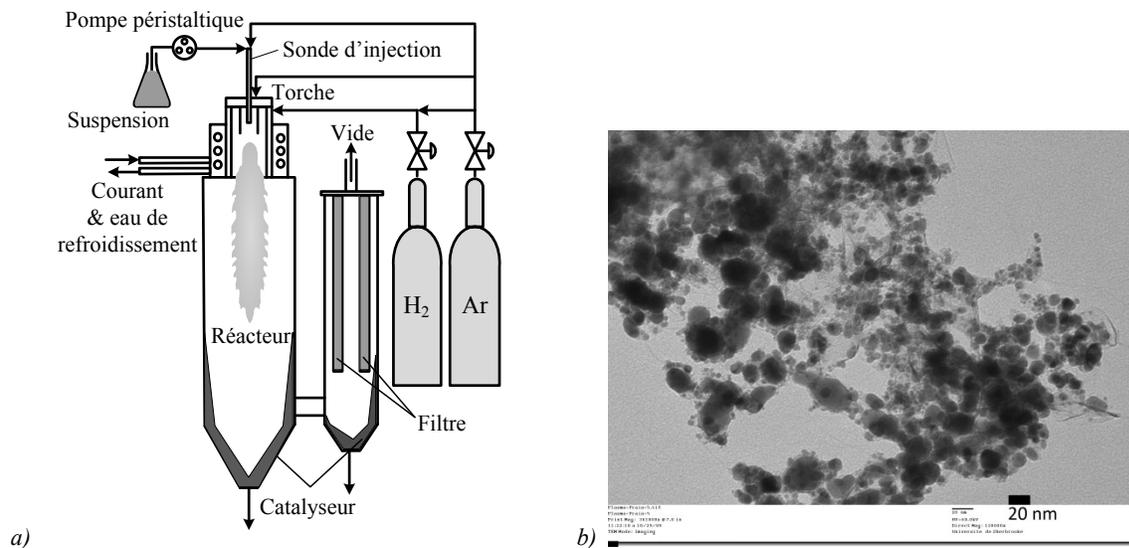


Figure 6.1 : a)Montage utilisé pour la synthèse du catalyseur et b) Catalyseur obtenu

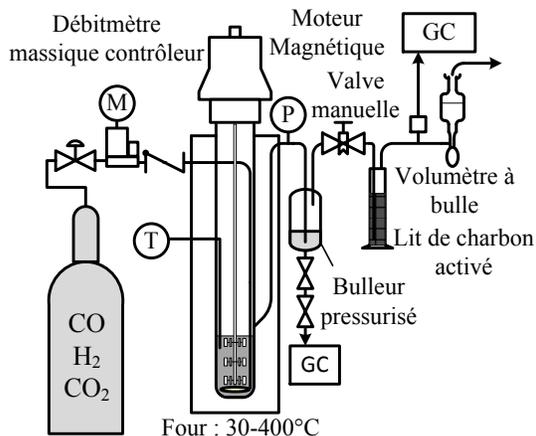


Figure 6.2 : Montage utilisé pour la synthèse Fischer-Tropsch

La quantité de catalyseur utilisé pour un test est de 7.5 g, (~10% de la masse de 100 ml de liquide). Le réacteur est partiellement encagé dans un four ; le haut du réacteur reste à l'extérieur protéger le moteur magnétique entraînant l'hélice et éviter la fonte des joints d'étanchéité. À la sortie du réacteur, un bulleur à la pression d'opération, mais à la température ambiante est installé afin de condenser les gaz liquéfiables (les C_4+H_z et l'eau). Purifier le gaz est nécessaire pour l'analyse par chromatographie, donc un lit de charbon activé est utilisé. Le réactif est un gaz simulant le biogaz de synthèse obtenu d'un gazogène à déchets organiques, utilisant de l' O_2 (sans N_2) et de la vapeur. Les hydrocarbures légers sont reformés en H_2 et CO à la sortie du gazogène (Lynch, D. 2009). Le reformage a été simulé par minimisation de Gibbs en utilisant le logiciel FactSage. Du CH_4 résiduel n'a pas été inclus au mélange pour faciliter les bilans. Le réactif contient 56% d' H_2 , 33% de CO et 11% de CO_2 et vient de la compagnie Praxair.

L'analyse du gaz à la sortie se fait à intervalle régulier avec un GC Varian 3800. Les gaz analysés sont l' H_2 , le CO , le CO_2 , le CH_4 , le C_2H_6 , le C_2H_4 et le C_3H_8 . L'erreur varie de 1 à 2.5 %, sauf pour le C_3H_8 qui est de 15 %. L'alimentation est contrôlée par un débitmètre massique (Brooks) (précision ± 0.7 %) et est gardé constant à 225 ml/min. Les températures utilisées sont 220°, 250° et 280°C ($\pm 2^\circ C$) et les pressions sont 15, 28 et 55 bars (± 1 bar). La sortie est mesurée à l'aide d'un débitmètre à bulle et d'un volumètre électronique. Les liquides sont analysés une fois par test avec un GC Varian 3800 équipé d'une colonne capillaire pour les liquides.

Les conversions des réactifs sont calculées en utilisant leur quantité absolue à l'entrée et à la sortie et en tenant compte de l'accumulation dans le réacteur via les variations de la pression pendant l'intervalle de temps considéré. Les concentrations sont considérées constantes entre 2 mesures consécutives et le débit moyen mesuré à la sortie est utilisé pour trouver la quantité de chacun des gaz. La conversion X_{CO} est la quantité de CO transformé par la (SFT) et la WGS dans l'intervalle $t = 1$ à $t = 2$; voir l'équation (1).

$$X_{CO\ t1-2} = [CO_{in} - CO_{out} + CO_{acc}] / CO_{in} \quad (1)$$

L'accumulation du CO (équation 2) est déterminée par la variation de pression entre $t = 1$ et $t = 2$. Le volume de gaz emprisonné dans le réacteur est ramené aux conditions standards avec la loi des gaz parfaits, qui est assez précise pour ce calcul. La concentration de CO dans le réacteur est supposée égale à celle mesurée à la sortie, en accord avec l'hypothèse du réacteur CSTR parfaitement mélangé.

$$CO_{acc} = \{P_{t=2} * V_{gaz} * (298/T_{t=2}) * [CO]_{out\ t=2}\} - \{P_{t=1} * V_{gaz} * (298/T_{t=1}) * [CO]_{out\ t=1}\} \quad (2)$$

où V_{gaz} est le volume de gaz emprisonné dans le réacteur, P est la pression au temps x, T est la température au temps x et $[CO]_{out}$ est la concentration de CO à la sortie au temps x.

Le bulleur pressurisé est à température ambiante, mais à la pression de la réaction ; donc deux termes sont ajoutés à l'équation (2) pour calculer l'accumulation de CO dans le bulleur. Sur un test de 15 heures, entre 10 et 60 ml du liquide est emporté sous forme vapeur via l'écoulement des gaz du réacteur au bulleur où il se condense. Cet envol a été inclus dans le calcul en utilisant le logiciel HYSYS pour déterminer la tension de vapeur du liquide dans le gaz en fonction des conditions, mais n'est pas montré pour alléger le texte. Globalement, l'erreur sur la conversion est inférieure à 3 %.

Il n'est pas possible avec notre montage de déterminer précisément combien d'eau est produite lors de la réaction. Calculer la quantité de WGS versus la FTS ne peut donc pas être fait directement. Habituellement, le bilan de matière permet de mesurer l'écart des masses entre l'entrée et la sortie. Dans cette étude, l'hypothèse d'une erreur de masse minimale est posée, ce qui permet de recalculer la donnée manquante et, ainsi, de distinguer la part de chaque réaction. La fonction créée ne contient qu'un seul minimum et les réponses données sont stables, la méthode est donc prouvée numériquement fiable. En résumé, une conversion

de CO est attribuée à la réaction WGS et une à la réaction FTS ; l'addition de ces deux conversions étant la conversion totale. Une fois sorti du liquide, le gaz réside pendant un temps additionnel dans le réacteur, ce qui lui permet d'être réabsorbé. Une opération a donc été ajoutée pour tenir compte de ce recycle. Ensuite, les débits des réactifs restants et des produits découlant des conversions attribuées sont calculés. Les CH₄, C₂H_x, C₂H_y et C₃H_z étant connus, leur fraction massique dans les produits du bilan est ajustée afin de retrouver les concentrations observées lors du test. Ceci permet d'avoir une idée de la production des produits C₄⁺. Une fois les concentrations et débits de sortie du CO, H₂, CO₂, ainsi que les conversions totales de H₂ et CO calculés, les erreurs bilan-test sont additionnées. Les conversions de CO pour la SFT et la WGF sont modifiées jusqu'à ce que l'erreur totale soit minimisée.

Le modèle utilisé a été initialement développé pour représenter l'hydrolyse catalytique des hemicelluloses [Abatzoglou et al., 1992; Belkacemi et al., 1991] et a ensuite été adapté pour diverses applications et finalement pour les catalyseurs nanométriques utilisés pour la SFT [Blanchard et al., 2011]. Le développement détaillé du modèle proposé est montré dans le même article [Blanchard et al., 2011]. Il consiste à réunir les paramètres expérimentaux (température, pression, charge de catalyseur) en un seul facteur de sévérité R_{OH} et de mettre ce dernier en fonction de la réponse du système étudié (équation 3). L'avantage de ce type de modélisation est que les mécanismes réactionnels n'ont pas à être connus.

$$\frac{X}{1-X} = KR_{OH} \quad (3)$$

L'équation 4 montre que le taux de réaction (r pour l'espèce A du sous-système réactionnel S_i) d'un CSTR est égal à la loi d'Arrhenius (k_i) qui est fonction de la température (T), de la concentration du catalyseur (Z) du facteur de fréquence (A₀) et de l'énergie d'activation (E_i) multipliée par une autre fonction (F) qui est inconnue, mais qui dépend de la conversion (X). Le F_{A0} est l'écoulement en ml/min, le V est le volume, le R est la constante des gaz parfaits et les lettres l, m et n sont des paramètres ajustables qui ne sont pas reliés à un phénomène physique. Le modèle est ensuite développé en mettant tous les termes contenant la conversion d'un côté et en prenant le logarithme naturel de chaque côté de l'équation. Un développement de Taylor de premier degré par rapport à T et Z permet d'obtenir l'équation 3, dont les termes sont définis par les équations 5 à 8.

$$-r_{Ai} = \frac{F_{A0} X_i}{V} = \frac{v_i}{S_i^0} k_i [A_0 * e^{mZ} * e^{\frac{-E_i - nZ - T^l * \ln(T)}{RT}}] F[S_i^0 (1 - X_i)] \quad (4)$$

Le K est une constante constituée des données qui ne varient pas dans le système (équation 5). Dans l'équation 5, le v_i est le coefficient stœchiométrique des réactifs et les Z_{ref} et T_{ref} sont des valeurs de référence en dessous desquelles les étendues des réactions étudiées sont pratiquement nulles.

$$K = \{v_i A_0\} * e^{mZ_{ref}} * e^{\frac{E_i - nZ_{ref} - T_{ref}^l * \ln(T_{ref})}{RT_{ref}}} \quad (5)$$

Le R_{oH} (les équations 6, 7 et 8) relie les paramètres d'opération aux références et inclue le volume réactionnel V, le débit volumique v et la concentration C_{A0} des réactifs.

$$R_{oH} = \exp\left(\frac{Z - Z_{ref}}{\lambda Z_{ref}}\right) * \exp\left(\frac{T - T_{ref}}{\omega}\right) * \frac{V}{v C_{A0}} \quad (6)$$

$$\lambda^{-1} = mZ_{ref} + \frac{nZ_{ref}}{RT_{ref}} \quad (7)$$

$$\omega^{-1} = \left\{ \frac{nZ_{ref} + T_{ref}^l + (l-1)T_{ref}^l \ln(T_{ref}) - E_i}{RT_{ref}^2} \right\} \quad (8)$$

Pour caractériser le produit, c'est le paramètre alpha (α) qui a été utilisé et nous l'avons calculé à partir de la pente du $\ln(w_n/n)$ en fonction du nombre de carbone, où w_n est la fraction massique des produits contenant n carbone et n est le nombre de carbones.

6.2.4 Résultats et Discussion

Le modèle a précédemment été testé sur la conversion totale du CO pour différentes conditions et sur des résultats obtenus de la littérature. Dans cet article, il a été réutilisé pour tester sa précision à calculer la proportion du CO qui sera converti pour le WGS, la FTS, le rendement sur le CH₄ ainsi que α , valeur caractérisant l'ensemble des produits et provenant de la distribution ASF (Bartholomew & Farrauto 2006). Comme expliqué dans l'introduction, une déviation du ' α ' est souvent rapportée aux alentours de C₁₀₋₁₁. Bien que nos analyses des produits souffrent de la présence du solvant, augmentant ainsi la marge d'erreur, une déviation est quand même observée à partir de C₉₋₁₀ pour un petit nombre de tests.

C'est un ' α ' moyen, incluant les alcanes, les oléfines et les oxygénés qui sera utilisé dans le modèle. Le GC utilisé ne permet pas d'isoler complètement les alcanes des autres produits, ni

de différencier les produits oxygénés des hydrocarbures. Les aires des pics de tous les produits contenant un même nombre de C sont donc additionnés et les fractions massiques sont calculées en considérant que tous les produits ont la même proportionnalité entre l'aire de leur pic et leur concentration dans le solvant. Les molécules de 4 et 5 carbones sont pour une bonne partie perdues par évaporation lors de la récupération du liquide et les produits de 16 carbones et plus ne pouvaient pas être comptés correctement en raison du pic de solvant. Le 'α' a donc été déterminé en se fiant sur les C₁₋₃ et C₆₋₁₅. La figure 6.3 montre un spectre typique.

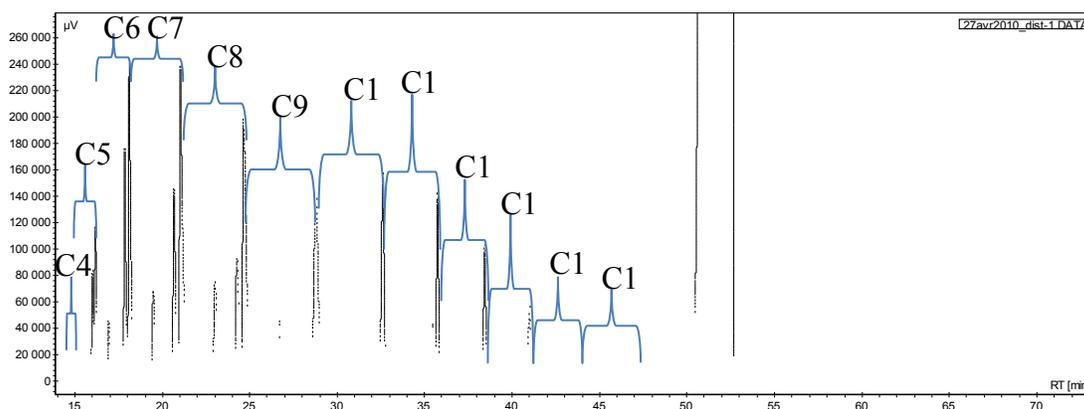


Figure 6.3 : Spectre d'analyse GC d'un produit de SFT

Les α de tous les tests sauf un sont entre 0.60 et 0.75, ce qui est bas comparé à ce qui est rapporté dans la littérature [Bartholomew et al., 2006] pour un catalyseur à base de fer (entre 0.8 et 0.95). Toutefois, selon cette étude [Pour et al., 2010b], l'effet de la taille des particules sur le α est faible comparé à l'effet des paramètres d'opération. Le dernier test donne un α de 0.48 et a été fait avec un gaz de synthèse qui ne contenait pas de CO₂. En l'absence de CO₂, le taux de la WGS est beaucoup plus élevé. Conséquemment, près des sites catalytiques les ratios CO/H₂ et CH_x/H₂ sont plus bas, ce qui nuit à la polymérisation.

Comme le montre la figure 6.4, le modèle donne de bons résultats pour la conversion du CO pour la réaction du WGS, mais est beaucoup moins précis pour la SFT et le rendement sur le méthane. Ceci pourrait être dû au fait que la réaction WGS est relativement plus simple que la SFT. Quant à la reproductibilité, les essais montrent que, pour des catalyseurs produits aux mêmes conditions expérimentales, la conversion totale du CO peut varier de 2% pour deux tests aux conditions similaires. Cette erreur est attribuée tant aux variations systématiques des

propriétés du catalyseur dues au processus de production par plasma qui qu'à l'erreur systématique des essais SFT. Les réactions aux mécanismes plus complexes (comme une polymérisation) seront plus influencées par le manque d'homogénéité du catalyseur. Comme démontré dans l'article précédent, le modèle fonctionne bien lorsque le catalyseur est homogène.

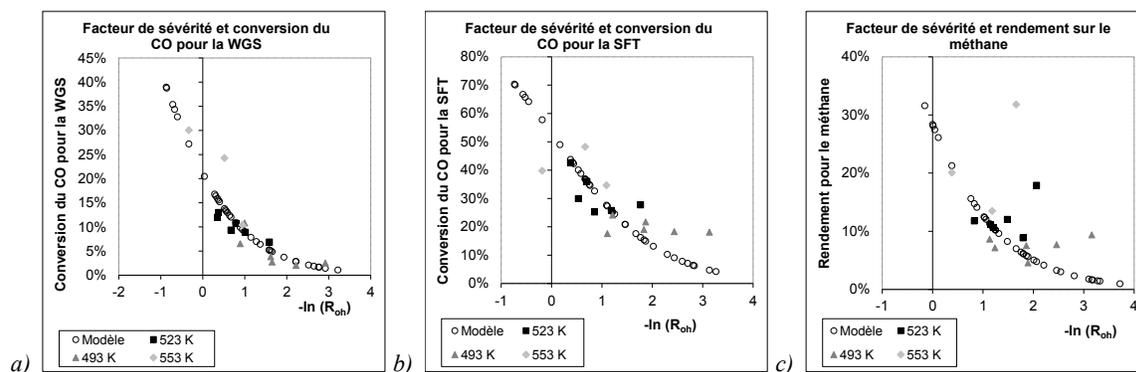


Figure 6.4 : a) Conversion du CO pour la WGS et b) pour la SFT et en c) rendement du méthane pour diverses températures en fonction du facteur de sévérité et comparé au résultat du modèle

La figure 6.5a montre que la valeur de ' α ' n'est pas bien liée avec le facteur de sévérité R_{oh} . Ceci s'explique par le fait que le ' α ' représente la probabilité que la longueur de la chaîne de carbone d'un hydrocarbure synthétisé poursuive son augmentation par des réactions SFT. Bien que cette probabilité soit liée à la conversion SFT, elle dépend de paramètres qui ne sont pas tous considérés lors du développement de la modélisation phénoménologique proposée. Ainsi, le ' α ' peut dépendre beaucoup plus des facteurs stériques et de la mobilité (diffusion) des longues molécules sur la surface du catalyseur que la conversion du CO et de l' H_2 .

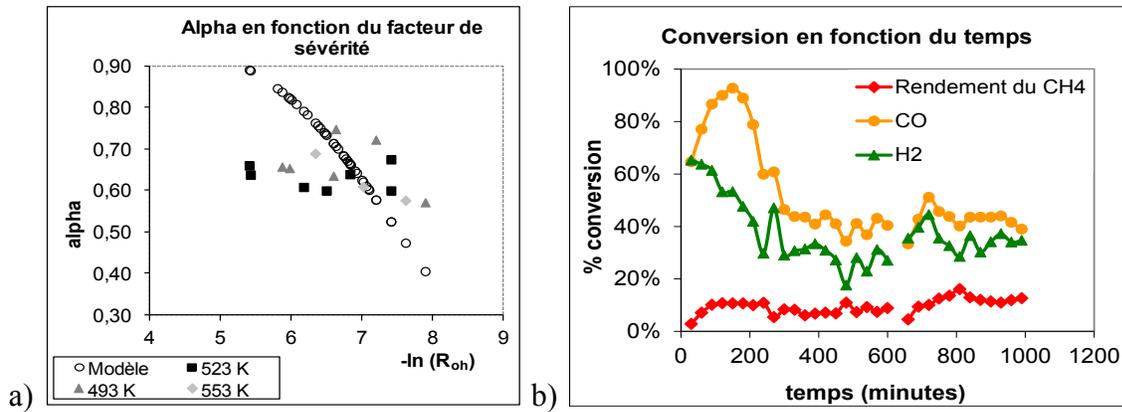


Figure 6.5 : a) α mis en fonction du facteur de sévérité et b) la désactivation du catalyseur

Tous les points utilisés pour le calcul de la conversion du CO et du rendement en CH₄ sont pris pendant le régime permanent ; les gaz ont été analysés à tous les 20 à 30 min. Par contre, le ' α ' fut déterminé à partir d'une seule analyse à la fin du test. Comme la figure 6.5b le montre, la conversion des réactifs est caractérisée par des valeurs initiales très élevées qui diminuent considérablement entre 200 et 300 min pour ensuite se stabiliser. Ce comportement a un impact considérable sur la somme des produits qui sont utilisés pour le calcul du ' α '. Comme la nature du catalyseur change entre le début et la fin du test, les ' α ' calculés sont plus difficiles à relier aux paramètres d'opération. Il n'est donc pas possible de conclure définitivement sur l'invalidité du modèle pour déterminer le ' α ' en raison de la non-homogénéité du catalyseur et de l'impossibilité d'analyser le liquide en régime permanent avec le montage actuel.

6.2.5 Conclusion

Cette étude a permis de démontrer que le modèle proposé fonctionne pour prédire l'importance de la réaction de WGS en régime permanent, mais que la méthanisation et la SFT étaient moins bien évaluées en raison de certains paramètres du catalyseur qui ne sont pas bien pris en compte par le modèle. Il n'a pas été possible de confirmer ou d'infirmer la validité du modèle pour prédire le α en raison des changements que subit le catalyseur pendant le test. Finalement, la présence du CO₂ dans le gaz de synthèse permet de réduire l'importance de la réaction de WGS et augmente le α de la réaction SFT.

6.2.6 Remerciements

Nous remercions les contributions techniques de Jean-François Leduc, Osvaldo Serrano, Stéphane Gutierrez et Henri Gauvin; Charles Bertrand pour les photos TEM. Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), du Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) et Enerkem Inc.

6.2.7. Abstract

Title: Phenomenological modelling of a Fischer-Tropsch synthesis slurry bubble reactor using a nanometric catalyst

Iron carbide nanoparticles synthesized by a plasma-spray technique are used as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) in a slurry bubble reactor. The carbide particles are initially encapsulated in a carbon matrix, which protects the nano-sized carbide from air oxidation, thus allowing for long term storage. The reactants used for the FTS experimentation is a syngas with a composition similar to that obtained from urban waste gasification. The results show that the use of a nano-powder with no or low porosity produces a liquid lighter than classic catalyst. A model proposed in a previous paper to link the CO conversion to a severity factor (R_H) is used to link the same factor to the liquid products and the Anderson-Schulz-Flory model chain growth probability " α ".

CHAPITRE 7 : LES ADDITIFS, LA VÉLOCITÉ SPACIALE ET LA CHARGE CATALYTIQUE

7.1 Avant-propos

Auteurs : Jasmin Blanchard, étudiant au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur.

Affiliation pour les deux auteurs : Université de Sherbrooke, département de génie chimique et biotechnologique

Disponible en ligne le 08 janvier 2014 dans Catalysis Today

Titre en Français :

Catalyseur de nano-carbure de fer pour la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur tri-phasiques : Le rôle des promoteurs Cu et K et la capacité d'un modèle phénoménologique à corréler un facteur de sévérité avec la conversion du CO et la sélectivité sur le méthane

Utilité de l'article :

Cet article montre que les additifs ajoutés dans la suspension injectée au plasma s'intègrent bien dans le catalyseur et donnent les effets recherchés. La première partie de l'article est surtout constituée d'une traduction de l'article présenté au chapitre 6; ce qui permet de lui donner une meilleure visibilité.

7.1.1 Résumé de l'article en Français :

Les nano-carbures de fer (NCFe), générés par une technique de projection par plasma, ont été utilisés, tels que produits et dopés avec du potassium (K) et du cuivre (Cu), pour la synthèse Fischer-Tropsch (SFT) dans un réacteur tri-phasiques agité continuellement. Les particules sont initialement encapsulées dans une matrice de carbone, laquelle protège les particules de carbone hautement sensibles à l'exposition à l'oxydation due à l'air. Cette matrice est partiellement enlevée sous condition réductrice comme prétraitement à la réaction SFT. Les promoteurs Cu et K sont ajoutés au catalyseur en mélangeant de la poudre de cuivre métallique et/ou du K_2CO_3 en poudre avec la suspension fer-huile alimentée au plasma. Les

réactifs simulent la composition du gaz de synthèse produits par la gazéification des déchets organiques urbains.

L'analyse chromatographique des produits les plus volatiles et une analyse globale du produit liquide fournissent les données nécessaires pour faire un bilan de masse et estimer la conversion et la sélectivité. De plus, un algorithme a évalué avec succès le ratio des réactions de la SFT et WGS.

Les résultats montrent que cette nano-poudre, caractérisée par une porosité interne très basse produit un carburant liquide plus léger que les autres catalyseurs commercial sous des conditions de réaction d'une sévérité similaire, mais avec une charge catalytique beaucoup plus basse. Augmenter la charge catalytique dans le liquide au-delà d'une limite critique amène une augmentation de l'accumulation d'eau et, conséquemment, un taux de désactivation plus élevé. La conversion, la sélectivité et la probabilité de distribution Anderson-Schulz-Flory de croissance de chaîne « α » sont compilées et rapportées.

Des tests avec des catalyseurs enrichis au K et Cu et été faits et présentent une importante diminution du taux de désactivation, en même temps qu'une importante augmentation de la conversion du CO et du H₂ et d'une diminution de la sélectivité sur le méthane.

La faible porosité interne du catalyseur facilite la définition de conditions du procédé auxquelles la cinétique de la réaction de surface est l'étape limitante.

7.2 Article: Nano-Iron Carbide Synthesized by Plasma as Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Reactors: The Role of Iron Loading and K, Cu Promoters

Jasmin BLANCHARD and Nicolas ABATZOGLOU()*

*Department of Chemical & Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke,
2500 boul. de l'Université, Sherbrooke (Québec) CANADA J1K 2R1*

Corresponding author: E-mail:

7.2.1 Abstract

Nano-iron carbides (NFeC), generated by a plasma spray technique, were used as-produced and promoted with potassium (K) and copper (Cu) in Fischer-Tropsch synthesis (FTS) in a 3- ϕ continuously-stirred tank slurry reactor. NFeC particles were initially encapsulated in a carbon matrix to protect them from air-borne oxidation. This matrix was partially removed under reductive conditions as a pre-treatment of subsequent FTS reactions. Cu and K promoters were added to the catalyst by mixing Cu metallic powder and/or K₂CO₃ powder with iron-oil suspension fed to the plasma. The reactants simulated the composition of synthesis gas produced by urban biomass gasification.

At-line gas chromatography of the more volatile products and global liquid product analyses by micro-distillation provided the necessary data for mass balance, conversion and selectivity estimations. Also, an appropriate algorithm successfully estimated the ratio of FTS over water-gas shift (WGS) reactions extents.

The results disclosed that this nano-powder, characterized by very low internal porosity, generated a liquid fuel that was lighter than other commercial catalysts under similar reaction severities but at a significantly lower catalyst load (9% of the mass of liquid). Increased catalyst loading in the slurry above a critical limit led to higher product water hold-up and, consequently, higher rates of catalyst deactivation. Conversion, selectivity and the Anderson-Schulz-Flory distribution probability of chain growth “ α ” were compiled and reported.

Tests with Cu- and K-promoted catalysts showed a highly-significant decrease of the catalyst deactivation rate, with CO and H₂ conversion increasing respectively to 82% and 44% from 35% and 30% obtained with no-doped catalyst. Moreover, CH₄ yield was reduced to 4.7% from 12%, and the WGS rate tripled.

Finally, the absence of internal porosity in the catalyst facilitated the definition of process-operating conditions in which surface reaction kinetics was the controlling step.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis; Nano-catalyst; Slurry reactor; Promoter

7.2.2 Introduction

In a previous publication, we reported on a plasma-synthesized iron carbide Fischer-Tropsch synthesis (FTS) catalyst tested in a continuously-stirred tank slurry reactor (CSTSR) [Blanchard et al., 2010]. The structure of this catalyst proved to be stable under atmospheric conditions because an encapsulating carbon matrix protected the nano-carbides against oxidation. This new catalyst was compared to commercially-available nano-hematite (Nanocat), which was activated through reduction with CO at 270°C and 30 bars for 24 h. Under identical experimental conditions (temperature of 220°C, pressure of 31 bars, and gas hourly space velocity (GHSV) of $2,575 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{iron}}^{-1}$), Nanocat activity gave similar conversions, but subsequent transmission electron microscopy (TEM) analysis revealed a dramatic increase of average Nanocat particle size in contrast to the behavior of plasma-synthesized catalysts whose size decreased slightly over time. Catalyst load and the doping effect of potassium (K) and copper (Cu) were studied in the same CSTSR in this work.

FTS is complex to model because of polymerization reactions and the large number of molecular species among its products. Many kinetic models have been proposed to predict the composition of FTS products [Bartholomew et al., 2006]. The Anderson-Schulz-Flory (ASF) model is based on a parameter, ' α ', that estimates FTS product distribution via the probability of carbon chain spread. The observation that a unique ' α ' does not satisfactorily predict products with carbon chain lengths between C₉ and C₁₁ has led to the proposition of a second ' α ' [Bartholomew et al., 2006]. These models have been improved [Guo et al., 2006], by considering vapor-liquid equilibrium [Zhan et al., 2000]. Some explanations of such deviations have been reported by Masaku et al. [Masaku et al., 2011], who proposed different ' α ' for olefins and alkanes to better take mechanism differences into account. In a previous paper [Blanchard et al., 2011], a phenomenological model, developed to simulate the acid hydrolysis of hemicelluloses [Abatzoglou et al., 1992], was adapted to FTS. The advantage of this model is that precise knowledge of reaction mechanisms is not necessary to predict CO conversion. It cannot, however, predict product nature and hydrocarbon distribution, nor can it

be employed in a mass-transfer-controlled regime. In the present work, parameter ‘ α ’ of the ASF model served as a comparison tool.

When Cu is located at the surface of carbides, it acts: (a) as a physical promoter by enhancing H₂ adsorption and, consequently, delaying iron (Fe) oxidation/improving Fe oxide reducibility, and (b) as a chemical promoter through charge transfer from Cu to adsorbed CO and weakening/polarization of adsorbed C-O bonds, thus enhancing dissociative adsorption rates [Van Steen E et al., 2012]. de Smit et al. [De Smit et al., 2010] determined that Cu as promoter decreased the reduction set-off temperature of iron-based catalysts from 375°C to 200°C. O’Brien and Davis [O'Brien et al., 2004] demonstrated a significant increase in conversion by adding Cu to a supported Fe-K-Si (silica) catalyst as well as a shift in selectivity to less CH₄ and more C₁₂⁺. The latter was attributed to the presence of K, as explained below. In the present work, Cu and K were tested as promoters of the nano-iron carbide (NFeC)-based catalyst reported in previous publications [Blanchard et al., 2011; Blanchard et al., 2010].

According to Khadzhiev et al. [Van Steen E et al., 2012], K on carbide surfaces is likely to be associated with surface oxygen (K₂O instead of K). The Lewis basicity of these species enhances polarization within co-adsorbed CO and H₂. Such polarization favors CO adsorption and C-O dissociation, reducing hydrogenation and leading to lower CH₄ and higher olefin and C₅⁺ selectivity.

Combination of Cu and K promoters should ideally lead to the preservation of catalytically-active carbide phases by augmenting the molar ratio of “Fe-carbides/Fe-oxides” while improving C₅⁺ selectivity. O’Brien and Davis [O'Brien et al., 2004] observed that heightened space velocity in such promoted catalysts shifted the reaction towards longer chain products, increased FTS products, and lower CH₄ and CO₂ selectivity.

7.2.3 Methodology

The catalyst in our study was produced by a plasma spray technique. A mixture of 60 g of metallic Fe powder (0.3- to 3- μ m beads) and 300 ml of mineral oil, whose empirical formula

was $C_{4x}H_{7x}$ (C/Fe molar ratio of 16.67:1), was fed to a 2-phase atomization probe with Argon as gas carrier (Figure 1a). So-produced droplets passed through an induction plasma torch where they were quasi-instantaneously vaporized. During the cooling phase, Fe recombined with C to form Fe_3C nano-particles encapsulated in a C matrix, as shown by TEM in Figure 1b. The matrix, which protected the nano-particles from being oxidized in air, was partly removed as CH_4 by hydrogenation treatment prior to being employed as FTS catalyst. For catalysts doped with Cu and/or K, the promoters were added and mixed in suspension on a mass percentage basis reported with Fe. Cu was in the form of a micrometric metallic powder, and K, as a carbonate (K_2CO_3) micrometric powder. The oil-iron ratio was kept constant in all cases.

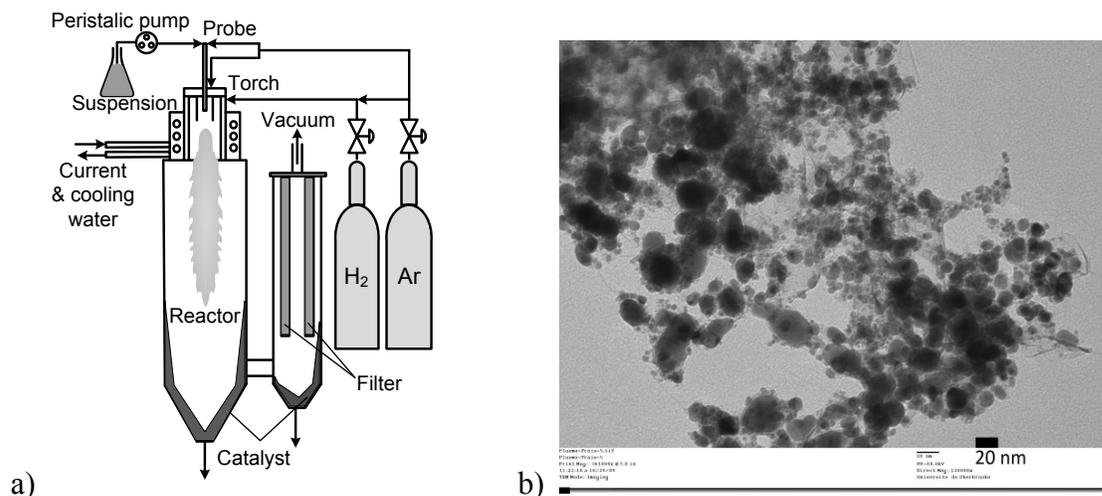


Figure 7.1 : (a) FTS catalyst production plasma spray set-up; (b) TEM micrograph of catalyst produced in (a)

The nano-metric catalyst was then fed into a continuously-stirred, 3-phase CSTSR. Hexadecane and decahydronaphtalene (Decalin) were tested as carrying liquids. The former was used in most tests because of its higher boiling point, and the latter, because of its stability under reaction conditions. The reactor had a 3.81-cm internal diameter (\varnothing_{int}) and was 43.2 cm high. Gas was fed via a 0.32-cm external diameter (\varnothing_{ext}) pipe ending in a 2-cm \varnothing sparger. The 0.95-cm \varnothing_{ext} exit was located at a distance of 18 cm from the liquid level at rest. Stirring, by three 2-cm \varnothing turbines spaced vertically at 2 cm from each other, was kept constant at 500 RPM in all tests. To avoid wall effects, the reactor was made of Hastelloy-C (Figure 2).

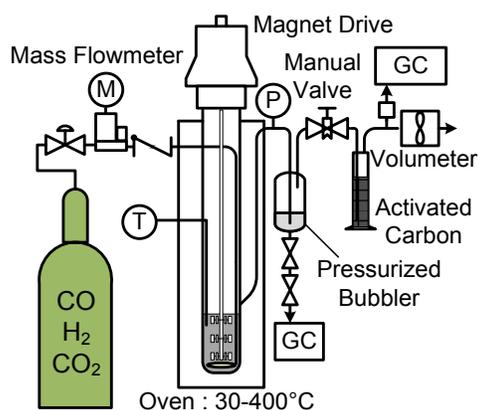


Figure 7.2 : FTS experimental set-up

The reactor was partially caged in a furnace, ensuring isothermal operation at desired temperatures. Although the reaction was exothermic, thermic losses were typically higher than the reaction heat production rate. The top of the reactor remained outside the heated area to protect the magnetic stirring mechanism and prevent gasket damage. At the reactor exit, liquefiable gases, C_{4+} hydrocarbons and water were condensed in a heat exchanger operated at reaction pressure and ambient temperature. A bed of activated carbon purified the gas prior to gas chromatography (GC) analysis. The reagent was a gas simulating synthesis gas obtained from oxygen (30% stoichiometric) gasification of organic waste (biosyn gas), with subsequent reforming of all hydrocarbons, including CH_4 [Lynch, 2009]. Reformate composition at equilibrium was obtained by Gibbs minimization with FactSage software. The small amount of CH_4 was not included to facilitate mass balance calculations. This amount was lower than systematic experimental error. Thus, the reagent's molar composition was 56% H_2 , 33% CO and 11% CO_2 . The mixture was purchased from Praxair.

Gas at the exit was analyzed at regular intervals with a Varian 3800 gas chromatograph. The so-analyzed molecules were H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 and C_3H_8 . Error varied from 1 to 2.5%, except for C_3H_8 where it was 15%. The feed rate was controlled by a mass flowmeter (Brooks) (accuracy $\pm 0.7\%$) and kept constant at 225 ml/min. The temperature was 250° ($\pm 2^\circ C$), and pressure was 28 bar (± 1 bar). The amount of catalyst tested was 7.5 g in 100 ml of liquid ($C_{16}H_{34}$ in most tests) which was approximately 10% w/w. The output gas stream was measured with a ball flowmeter and electronic volumeter. Liquids were analyzed only at the

end of the experiment with a Varian 3800 gas chromatograph equipped with a capillary column for liquid analysis.

Conversion of reagents was calculated with the absolute amount entering and exiting the reactor and taking into account accumulation in the reactor through pressure variations during the considered time intervals. Concentrations were considered constant between 2 consecutive measurements, and average flow at the exit determined the amount of each gaseous component. Conversion (X_{CO}) is the quantity of CO transformed by both FTS and water-gas shift (WGS) reactions in the interval $t=1$ to $t=2$; see Equation 1.

$$X_{CO\ t1-2} = [CO_{in} - CO_{out} + CO_{acc}] / CO_{in} \quad (\text{Eq. 1})$$

CO accumulation (Equation 2) was calculated by pressure variations over time. Gas hold-up inside the reactor was gauged by perfect gas law, which was sufficiently precise for the gases involved. In accordance with the CSTSR hypothesis, CO concentration inside the reactor was considered equal to that at its exit.

$$CO_{acc} = \{P_{t=2} * V_{gaz} * (298/T_{t=2}) * [CO]_{out\ t=2}\} - \{P_{t=1} * V_{gaz} * (298/T_{t=1}) * [CO]_{out\ t=1}\} \quad (\text{Eq. 2})$$

where V_{gas} was the volume of gas ‘hold-up’ in the reactor, P was pressure at time x, T was temperature at time x, and $[CO]_{out}$ was CO exit concentration at time x.

The pressurized bubbler was operated at ambient temperature and reactor pressure. Thus, 2 terms were added in Equation 2 to calculate CO accumulation at the bubbler. During a 15-h test, 10-60 ml of liquid were withdrawn from the reactor as vapor and condensed inside the bubbler. The withdrawn liquid was included in mass balance calculations with HYSYS Process Simulation software, which precisely estimated liquid vapor pressure as a function of conditions. Details are not given here for the sake of brevity. Overall conversion error was below 3%.

The experimental set-up did not allow for direct calculation of water produced by FTS and WGS reactions. It was done indirectly through mass balance error minimization. As the objective function had a single minimum, the method was efficient and statistically reliable. Since gaseous products had additional (non-reactive) residence time in the reactor, gas-liquid equilibrium conditions had to be considered. This was achieved by adding a hypothetical recycle stream to the calculation process.

In summary, a CO conversion per pass (without taking recycle into account) was attributed to WGS, and another to FTS reactions. Once the recycle stream was considered, the addition of these 2 conversions gave the total conversion, which was compared to the observed conversion. A spreadsheet, including main FTS and WGS reactions, calculated reagent consumption and product generation. The calculation algorithm included the following steps:

- The volumes of each gas in the reactor (and bubbler) were re-estimated from conversion calculation at times 0 and 1.
- Initial CO conversion was guessed for the time interval of both FTS and WGS. The amount of gas recycled, which, in accordance with the perfectly-mixed CSTSR hypothesis, had the same composition with the exhaust stream, was also estimated and added to inlet flow.
- Flow rate and gaseous exit stream composition were computed through a mass balance calculation routine with guessed conversions of CO and H₂ for FTS and WGS reactions. In these calculations, methane, ethane, ethylene and propane were considered as such while the remaining part of FTS products was approximated as hydrocarbons with a molar ratio of 1C:2H.

- Since CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₃H₈ were known (GC analysis of exit flow), their mass fractions in the gaseous product were adjusted to respect concentrations observed during the test.
- C₄+ products were estimated by mass balance closure.
- Once CO, H₂ and CO₂ exit flows were known, global H₂ and CO conversions were calculated, and the error between the test and calculation results could be evaluated.
- CO conversion in FTS and WGS was then adjusted to minimize total error (which included volumetric flow, conversions and concentrations).

7.2.4 Results and Discussion

7.2.4.1 Role of GHSV and catalysts loading

A series of tests with GHSV ranging from 900 to 3,600 ml/(h*g) were conducted to study the GHSV effect on CO and H₂ conversion. The other experimental conditions were: temperature of 250±3°C, pressure of 28±1 bars and 3.75 g_{cat}/100 ml of inert liquid carrier. The results are presented in Figure 3. Test reproducibility was validated and reported in previous publications (±5%).

Figure 3 shows that GHSV increased from 900 to 3,600 (factor of 4) led to CO and H₂ conversion decreases by a factor of only 2.3. The WGS reaction consumed an average of 114.5 μmol/min of CO with a standard deviation of 14.7 μmol/min. It remained stable over GHSV, meaning that as GHSV increased, the FTS/WGS rate ratio was augmented (Table 1). Moreover, Table 1 reports that although CO conversion decreased, the total amount of CO consumed escalated with amplified GHSV.

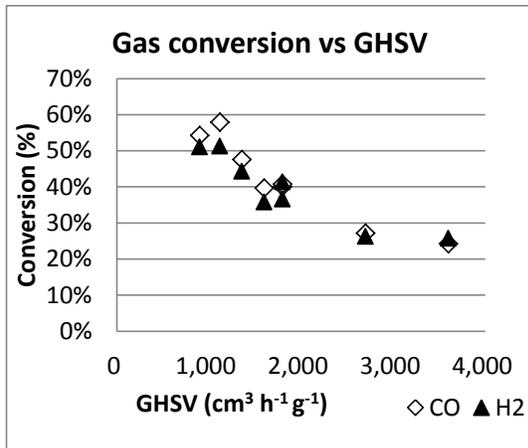


Figure 7.3 : Reactant conversion as function of GHSV

TABLE 7.1: CO consumption for WGS and FTS in function of GHSV

GHSV ml·h ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹	CO consumption			Exit flow molar rate μmol/min
	FTS μmol/min	WGS μmol/min	Total μmol/min	
900	324	99	422	1,468
1,120	416	134	551	1,497
1,360	422	126	548	2,204
1,600	409	125	535	2,887
1,800	491	118	608	3,174
1,800	513	106	619	3,051
2,700	434	125	559	5,717
3,600	590	104	694	7,464

This behavior cannot be explained by assuming mass-transfer control, because, as demonstrated subsequently, when a more active catalyst was used, conversion swelled to 80%. One plausible explanation is given by the work of Huff and Satterfield [Huff, Jr. et al., 1984]. Equation 3 was based on the assumption that the catalyst's sites were saturated with C and that hydrogen partial pressure (P_{H_2}) was the main contributor to variation of the FTS rate with flow. This equation determined that, as CO partial pressure (P_{CO}) and P_{H_2} increased and H_2O partial pressure (P_{H_2O}) decreased because of lower conversion, the absolute rate of the reaction intensified, which explains the higher CO consumption reported in Table 1:

$$-r_{H_2+CO} = kP_{CO}P_{H_2}^2 / (P_{CO}P_{H_2} + bP_{H_2O}) \quad (\text{Eq. 3})$$

where k was the kinetic constant, and b was the desorption constant for water.

Although this equation did not represent the kinetics of our system in an absolute way, nearly all FTS/WGS reactions were characterized by similar expressions. Moreover, the catalyst was a dynamic physico-chemical equilibrium regime during the experiment: it participated in oxidation and reduction reactions, considering that equilibrium was reached when reaction conditions were stabilized. In these conditions, the main assumption was that catalyst oxidation state remained constant over time because the rate of its oxidation was equal to that of its reduction. At higher throughputs (reactant feed rates), since the water produced was not soluble in the carrier liquid, it may have been evacuated via gas flow at a higher rate, resulting in lower concentrations on the liquid and catalyst surface. With less water present per active surface unit, equilibrium of the catalyst oxidation-reduction reactions was pushed towards carbide phases, thus allowing for higher activity.

Figure 4 depicts the effect of catalyst-loading. The experimental conditions in all experiments were $T=250\pm 3^\circ\text{C}$, $P=28\pm 1$ bars and constant GHSV of $1,800 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$; the latter was obtained by varying the inlet flow rate from 56 to 225 ml/min. The reported conversions corresponded to steady-state conditions. Decreased conversion over catalyst load corroborated the previous hypothesis regarding the role of H_2O hold-up. In this case, higher catalyst load enhanced FTS reactions, eliciting augmented H_2O production. Since GHSV remained constant, H_2O hold-up increased, producing faster catalyst oxidation and composition at steady state which contained more oxides. It was responsible for lower CO conversion at steady state. This assumption was corroborated by the results in Table 2. It shows that, although FTS and WGS rates were higher when the flow rate was increased at constant GHSV, H_2O concentration decreased in the gaseous phase. In fact, when FTS and WGS rates mounted, the H_2O production rate grew and, consequently, H_2O concentration also built up in the products. The fact that H_2O concentration in the gas decreased proved that H_2O hold-up in the liquid phase became higher as did its rate of reaction (oxidation) with the catalyst. Such higher catalyst oxidation decreased the catalyst's activity.

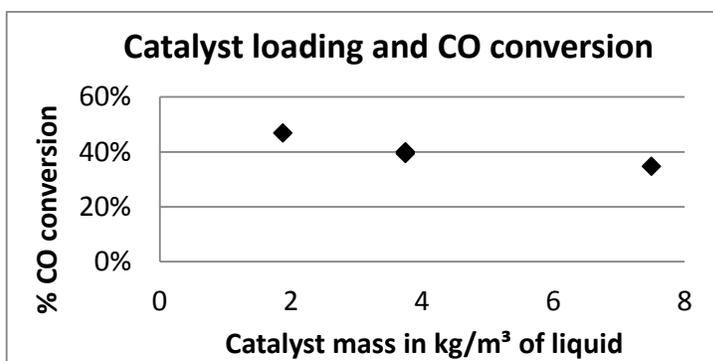


Figure 7.4 : CO conversion versus catalyst loading at constant GHSV of $1800 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$

TABLE 7.2: Explanation of decreasing CO conversion

GHSV	CO consumption			Exit flow	Residence time	H ₂ O concentration in gas
	FTS	WGS	Total			
$\text{ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\mu\text{mol}/\text{min}$	$\mu\text{mol}/\text{min}$	$\mu\text{mol}/\text{min}$	$\mu\text{mol}/\text{min}$	h	$\mu\text{mol}/\text{ml}$
1,797	274	82	356	1,431	6.2	62
1,800	491	118	608	3,174	2.5	36
1,800	482	115	597	3,051	2.7	38
1,800	783	271	1,053	6,993	1.3	42

Figure 7.5 shows the amount of CO converted separately through FTS and WGS reactions during catalyst deactivation and reactivation. The catalyst reactivation protocol consisted of evaporating all of the liquid by lowering the pressure while retaining H₂/CO/CO₂ feed-through. After the catalyst was dried, H₂O produced by FTS/inverse-WGS reactions was evacuated with all other products as in a 2-phase fixed-bed reactor, and its solid-to-gas diffusion rate was significantly higher than in the 3-phase slurry reactor. This decreased the catalyst's oxidation rate through reaction with H₂O. The results revealed that the catalyst's activity, after reactivation, was reinstated at its initial value. Moreover, methane yield, not shown in the graph, remained constant for the entire test duration.

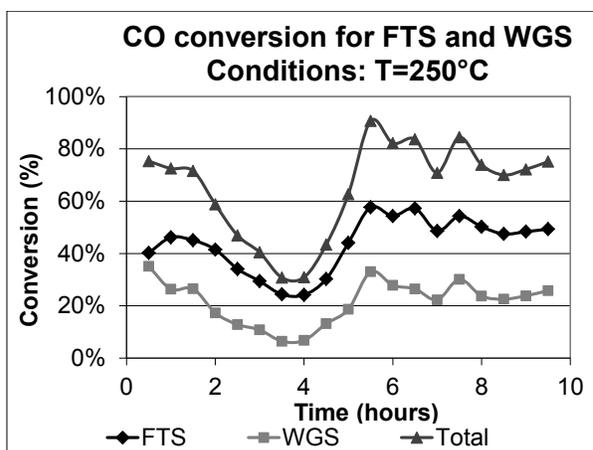


Figure 7.5: CO conversion for FTS and WGS before and after reactivation

7.2.4.2 Role of Cu and K as promoters

Figure 7.6a reports H_2 and CO conversion at $T=250^\circ C$ and $P=31$ bars with GSHV of $1,800 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ when doped with 20%wt Cu and 10%wt K. Figure 7.6b and c show the comparison with the case iron doped with K and iron only at the same conditions than figure 7.6a. Relative instability, observed during the first 2-3 h of operation, was due to transient state phenomena which are not worth detailing. Nevertheless, it is noteworthy that, at the beginning of the experiment, CO conversion appeared to be higher than 100%, a calculation artifact attributed to the start-up regime. Under this regime, unreacted CO accumulated in the vessel until physical equilibrium was reached. During this period, the exiting CO concentration did not represent (it was lower than) real unreacted CO.

Cu was detected in metallic form by X-Ray Diffraction (XRD), and K was found in the form of K_3FeO_4 . Catalyst analyses after the test were limited because of instantaneous oxidation at contact with air. However, TEM characterization has been reported earlier [Braidly et al., 2011]. The specific surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) test on the non-doped catalyst before the reduction step gave a result of $70.8 \text{ m}^2/\text{g}$. It was not possible to perform the equivalent after reduction because of oxidation, but a mass balance did show a 55% loss of total C contained in the catalyst. According to TEM imaging, iron-carbide particles remained on a nanometric scale, but sintering occurred to a certain extent. The size evolution of particles after the reduction step has not been studied systematically.

From the results obtained, 4 main effects, attributed to Cu and K promotion, were observed in the experimental conditions tested: (1) catalyst deactivation was almost completely avoided for the duration of the experiments; (2) the WGS reaction rate tripled; (3) CH₄ yield decreased significantly; thus, at T=250°C the maximum CH₄ yield decrease was observed with the K₁Cu₂Fe₁₀ catalyst from around 12% to 4.3%; and (4) the liquid product had a different composition. Total CO and H₂ conversions were 82% and 44%, respectively. Tests were performed at different pressures (Table 3) and, unlike the unpromoted catalyst, the reaction was mass-transfer-limited, most probably because surface kinetics were faster. At 16 bars, CO and H₂ conversions were 64% and 30%, respectively, and at 56 bars, they increased at 99% and 55%. At the highest pressure tested, feed was not sufficient to saturate the liquid.

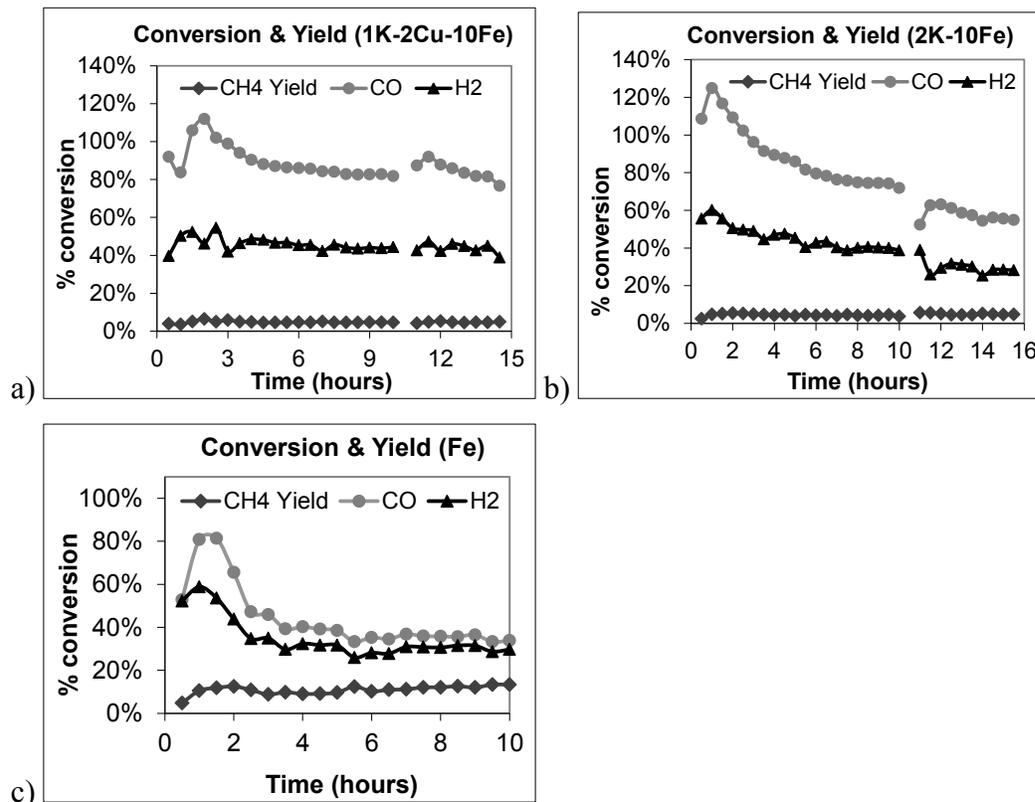


Figure 7.6 : Conversions obtained for a catalyst doped with a) K and Cu, b) K only, and c) not doped at 250°C, GHSV=1,800 ml*h⁻¹*g_{cat}⁻¹ and P=31 bars

Catalyst deactivation was mainly attributed to the oxidation of iron carbides. Avoiding water accumulation in the immediate environment of the catalyst was the principal means of

preventing deactivation. Compared to the unpromoted catalyst, tests with the 20% K and no Cu-promoted catalyst disclosed a slower rate of deactivation and higher steady-state CO and H₂ conversions of 56% and 29%, respectively. As described in the Introduction, although K₂O on the carbide surface increased the surface concentration of O species and decreased the hydrogenation activity of unpromoted catalysts, enhancement of CO dissociative adsorption and polarization seemed to be more significant. The latter led to higher WGS reaction rates

TABLE 7.3: Catalyst doped with K and Cu tested at different pressures at 250°C and GHSV=1,800 ml*h⁻¹*g_{cat}⁻¹

Catalyst	Temperature °C	Pressure atm	Conversion				Yield	
			CO	H ₂	WGS (CO)	FTS (CO)	CH ₄	
K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	250	56	99%	55%	38%	60%	5.3%	
K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	250	30	82%	44%	33%	49%	4.7%	
K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	250	31	82%	44%	33%	49%	4.7%	
K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	250	16	64%	30%	27%	37%	4.3%	
K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	220	32	30%	22%	8%	22%	0.7%	
K ₂ Fe ₁₀	250	33	74%	40%	29%	45%	4.3%	
Fe	250	31	35%	30%	9%	26%	12.0%	

Promotion with metallic Cu increased surface H₂ concentration and, thus, inhibited oxidation of the carbide. Cu did not seem to have a significant effect on WGS reaction; in both cases, with K only and K+Cu, the WGS/FTS rate ratio was 0.7. The WGS/FTS ratio was defined as the percentage of CO converted through WGS reaction (23%) over the percentage of CO converted in FTS reaction (33%). To validate the conclusions drawn, a test was performed at 220°C; as expected, the WGS/FTS ratio was reduced to 0.37, and CH₄ yield declined from 4.7% to 0.7%. On the other hand, total conversions of CO and H₂ were also diminished to 30 and 22%.

The products obtained with promoted catalysts were different from those attained with unpromoted catalyst. Most of these differences were attributed to the presence of K. The

increased surface CO concentration and decreased surface H₂ concentration led to a higher amount of unsaturated molecules. This was observed on GC analyses of the liquid but, except for alkanes and alkenes, for which the column was calibrated, all other unsaturated molecules could not be precisely identified/quantified. The reason was that GC analysis did not entirely separate alkanes, olefins and oxygenated hydrocarbon products. The areas of all products' peaks containing the same number of C atoms were, therefore, added, and mass fractions were calculated by considering that all products had the same response factor. A significant part of C₄₋₅ molecules was lost by evaporation during liquid recovery, and C₁₆ products could not be counted correctly because their peaks overlapped with that of the solvent. Therefore, 'α' was determined on the basis of C₁₋₃ and C₆₋₁₅. Figure 7.7 reports typical GC analysis.

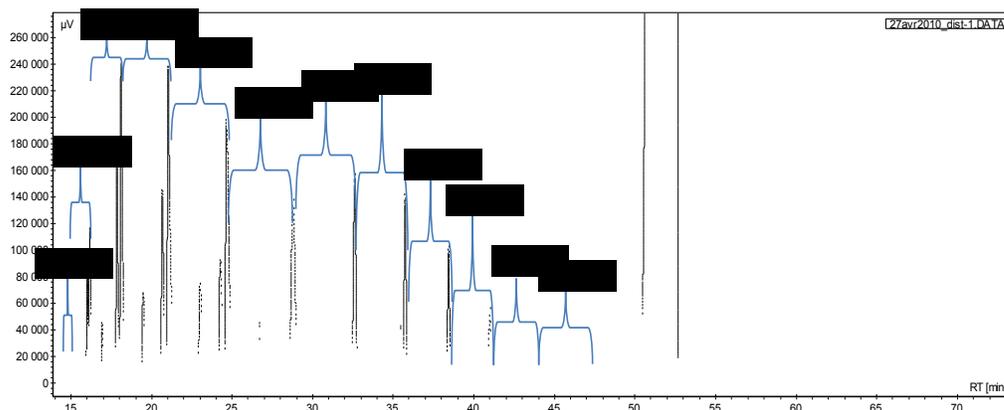


Figure 7.7 : Typical GC analysis of FTS liquid product

In all but 1 test, 'α' was between 0.60 and 0.75. These values were low compared to those reported in the literature [Bartholomew et al., 2006] for iron-based catalysts (between 0.8 and 0.95). However, according to Pour et al. [Pour et al., 2010a], the effect of particle size on 'α' was low compared to that of operation parameters. The latter test gave 'α' of 0.48 and was performed with synthesis gas that did not contain CO₂. In the absence of CO₂, the WGS reaction rate was significantly higher. Consequently, CO/H₂ and CH_x/H₂ ratios close to the catalytic sites were low, which was detrimental to polymerization.

For the calculation of CO conversion and CH₄ yield, all points were taken at the steady-state period; gases were analyzed every 20 to 30 min. However, ‘ α ’ was determined from a single analysis at the end because liquid products were analyzed only at test completion. As seen in Figure 6c, conversion of reactants was characterized by high initial values that decreased significantly between 200 and 300 min and then stabilized. This behavior had a significant impact on the products used for calculating ‘ α ’; about half of it was produced out of steady-state.

7.2.5 Conclusion

NFeC, produced by plasma spray technique, were tested as-produced and promoted with K and Cu in FTS in a 3- ϕ CSTSR. Previous publications have demonstrated the high activity and regenerability of this catalyst type.

The present work brings significant insight into the behavior of near-zero, internal-specific-surface nano-iron carbide catalysts in FTS under CSTSR conditions. Thus:

1. Although the tests were performed under surface kinetics control, an increase of GHSV in the T and P experimental conditions led to increment of reactant conversion as well as elevation of the FTS-over-WGS rate ratio. The capacity of higher gas velocities to influence the catalyst’s oxidation and reduction reactions seems instrumental. This is explained by considering that, at higher throughputs (reactant feed rates), the H₂O produced, being practically insoluble in the inert carrier liquid, may be evacuated via gas flow at a higher rate, leading to lower H₂O global hold-up. With less H₂O per catalytically-active surface unit, the equilibrium of catalyst oxidation-reduction reactions is pushed towards carbide phases, allowing for higher activity. Such a decrease of H₂O concentration at the catalyst’s surface would bring about an increased concentration of adsorbed reactants and a decline of the WGS reaction occurrence rate; the latter was

corroborated by the fact that the FTS/WGS rate ratio was enhanced as GHSV was augmented.

2. Within the range of experimental conditions tested (2-8 g of catalyst per 100 ml of inert carrier liquid), a catalyst load increase at constant GHSV elicited decreased CO conversion. This finding corroborated the previous hypothesis regarding the role of H₂O hold-up. Thus, a higher catalyst load enhanced the FTS reaction, thus inducing higher H₂O production. Since GHSV remained constant, H₂O hold-up increased, leading to faster catalyst oxidation and consequently lower CO conversion.
3. The following effects were attributed to Cu and K promotion:
 - 3.1. Catalyst deactivation was almost completely avoided for the duration of the experiments: it was attributed to promotion by metallic Cu, which increased surface H₂ concentration and, thus, inhibited carbide oxidation.
 - 3.2. The WGS reaction rate nearly tripled: K₃FeO₄ present on the carbide surface contributed in augmenting the surface-O species concentration and reducing hydrogenation activity. The latter produced higher WGS reaction rates. Cu did not seem to have a significant effect on WGS reaction.
 - 3.3. CH₄ yield decreased by about 60%, in accordance with our conclusion in point 3.2: increased surface-O concentration due to the K promotion effect impeded CH₄ forming chain termination reactions.
 - 3.4. Liquid products obtained with the promoted catalysts were different. Most of these differences were ascribed to the presence of K. Increased surface CO concentration and decreased surface H₂ concentration generated a higher amount of unsaturated molecules.

4. ' α ' was between 0.60 and 0.75, values significantly lower than those reported for other iron catalysts: They were attributed to high WGS activity of the catalyst, leading to low CO/H₂ and CH_x/H₂ ratios close to catalytic sites that were detrimental to polymerization.

7.2.6 Acknowledgements

The scientific contributions of Prof. Nadi Braidy and the technical contributions of Jean-François Leduc and Henri Gauvin as well as the work of Charles Bertrand in TEM analyses are gratefully acknowledged. This work would not have been possible without financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Natural Resources Canada-CANMET, Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) and Enerkem Inc.

CHAPITRE 8 : RÉSULTATS ET ANALYSE

Dans ce chapitre, les résultats obtenus seront présentés et interprétés.

8.1 Les caractéristiques du réacteur

Le réacteur utilisé a un effet sur la réaction en raison de sa configuration. En industrie, les réacteurs à bulles permettent l'évacuation du liquide produit par la SFT par débordement et un système de recyclage des gaz permet une conversion de plus de 80%. Ceci a pour effet de garantir qu'un régime permanent sera éventuellement atteint. Le volume de gaz qui est évacué du système est petit, ce qui limite les pertes de liquide dues à la tension de vapeur et le vidage constant du réacteur permet de stabiliser la concentration des produits composant le liquide tant que les conditions ne changent pas.

En laboratoire, il était nécessaire d'évaluer la performance du catalyseur sans recycle sous différentes conditions. Le résultat est que la conversion était souvent assez basse et que beaucoup plus de gaz saturé de liquide était évacué du réacteur. Le volume de liquide diminuait donc tout au long du test sans que rien sous forme liquide ne soit enlevé. La conséquence est que les produits qui ne sont pas vaporisés aux conditions du test voient leur concentration augmenter dans le liquide porteur. L'un de ces produits est l'eau, qui selon les conditions de température et pression, peut être liquide ou vapeur. Lorsqu'elle est liquide, une partie est entraînée dans le gaz et le reste s'accumule dans le réacteur. Plus la concentration d'eau est importante, plus l'oxydation du catalyseur sera favorisée. Une augmentation de la concentration en eau favorise la réaction de *water gas shift*. Les autres produits qui s'accumulent sont les molécules de plus de 20 carbones, qui ont un point d'ébullition très élevé. La composition du liquide porteur change donc tout au long du test.

Finalement, le plus important était de s'assurer que le régime était limité par la cinétique le plus souvent possible, ce qui était le cas. La question de savoir si les tests étaient ou non limités par la cinétique peut être résolue en observant l'évolution des concentrations des gaz à la sortie. Au début des tests effectués à 280°C, la conversion égale ou dépasse 100% (en raison de la réabsorption). Dans cette portion du test, la réaction est donc limitée par la

quantité de réactif disponible et non par la diffusion. Les conditions sont les mêmes pour toute la durée du test et lorsque la conversion redescend en dessous de 100% en raison de la désactivation (et de la diminution de concentration des réactifs dans le gaz au-dessus du liquide), la limite est forcément due à la cinétique et non à la diffusion.

8.2 Effet de la température

La température a pour principal effet d'augmenter le taux de réaction de la SFT et de la WGS (figure 8.1). L'augmentation du taux ne se fait pas au même rythme pour les deux réactions. La WGS est beaucoup plus favorisée par les températures élevées que la SFT.

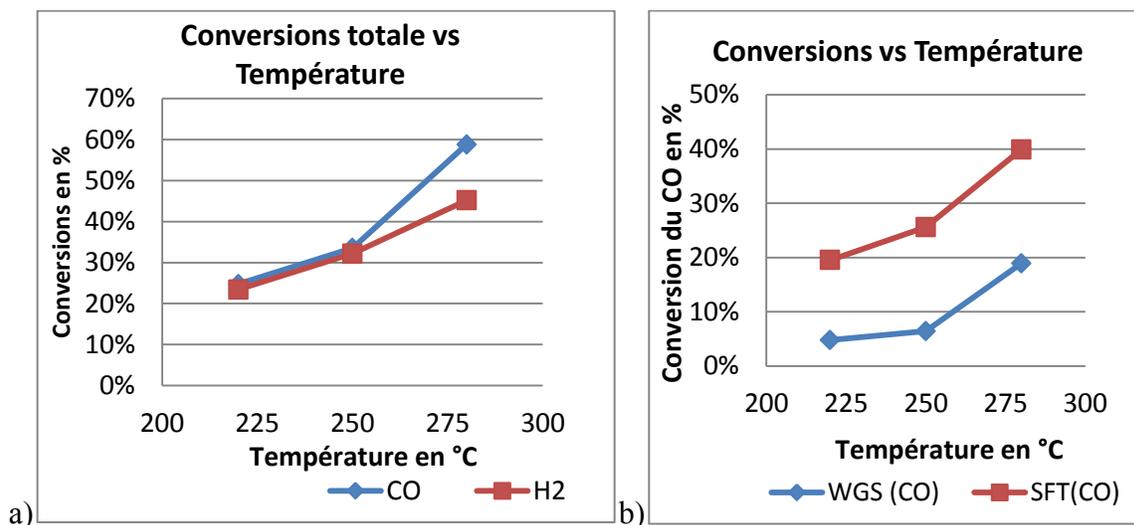


Figure 8.1 : Effet de la température sur les conversions moyennes pour a) le CO et le H₂ et b) Le CO pour la WGS et le CO pour la SFT (GHSV = 1800ml*h⁻¹*g⁻¹ et P = 15, 30 et 60 bar)

À la plus basse température testée, la conversion moyenne du CO pour la SFT est de 19.5%. La conversion moyenne monte à 25.6% à 250°C et monte encore à 39.9% à 280°C (figure 8.1b). La moyenne inclut les tests menés à différentes pressions, puisque cette dernière n'avait que peu d'effet aux différentes conditions testées. La charge catalytique ayant un effet important, ces tests n'ont pas été inclus dans la moyenne. La présence d'une réaction parasite rend inutile l'étude de l'effet de la température si on ne sépare pas les deux réactions. La quantité de CO converti pour la WGS passe de 4.8%, à 6.4% et finalement 18.9% à 280°C. Sur 60°C, le taux de la WGS est donc multiplié par 4, mais entre 220°C et 250°C, le taux augmente d'environ 30%. Le taux de la réaction SFT bénéficie du même bonus de 30% entre

220 et 250°C. La température à utiliser pour maximiser la FTS sans perdre de CO pour la WGS serait donc près de 250°C.

La température favorise la WGS de deux façons : la première est due à la production accrue d'eau par la SFT, ce qui fournit davantage de réactif et la deuxième est l'augmentation de la constante du taux de réaction. Il n'est toutefois pas possible de quantifier l'effet de la production d'eau sur la réaction avec nos données parce que la concentration de l'eau dans le liquide porteur dans la zone réactionnelle du catalyseur ne dépend pas seulement de son taux de production, mais également de son taux d'évaporation. Comme l'eau n'est pas soluble dans le liquide porteur, la température et la pression ne sont pas les seuls paramètres qui contrôlent son évaporation. La forme du réacteur et l'agitation auront également leur rôle à jouer. Un réacteur industriel qui se vide par débordement finira par stabiliser la concentration d'eau à un certain niveau même si la pression est élevée et la température basse. Un autre aspect du réacteur est le ratio surface/volume, car s'il est plus grand, il favorisera le contact entre le gaz et le liquide et facilitera l'évaporation de l'eau.

Le rendement sur le méthane, qui doit être minimisée, monte avec la température. Pour tous les tests menés à 220°C, le rendement moyen sur le méthane est de 7.84 % avec un minimum de 4.54 % et un maximum de 10.02 %. Pour les tests faits à 250°C, le rendement moyen devient 11.21 %, avec un minimum à 5.96 % et un maximum à 17.96 %. Finalement, le rendement moyen sur le méthane pour les tests menés à 280°C est de 16.93 %. Le plus petit rendement obtenu est de 12.09 % et le plus élevé est de 31.80 %. Le rendement du méthane est calculé par rapport à la quantité totale de CO converti (incluant le CO consommé par la réaction de water gas shift). L'effet de la température sur le rendement sur le méthane par rapport aux autres hydrocarbures devient donc plus évident si le CO consommé pour la WGS est retiré du calcul. La raison est que les taux de réaction produisant le méthane et la WGS suivent tous deux des exponentielles et que considérer les deux en même temps revient à les soustraire, ce qui fait une ligne droite. La figure 8.2 montre les deux courbes des rendements moyens pour les trois températures testées.

Le rendement sur le méthane ne semble influencé que par la température. Normalement, la pression devrait aussi avoir un léger effet, mais cet effet ne ressort pas. Le deuxième effet principal est malheureusement le numéro de la batch de catalyseur. Les deux rendements sur le méthane les plus élevés observés (17.9 % à 250°C et 31.8 % à 280°C) ont été obtenus avec la même batch de catalyseur. Ces deux valeurs étant respectivement 1.6 et 1.9 fois plus élevée que les moyennes de leur groupe (250 et 280°C), l'effet du batch est probablement un problème ici.

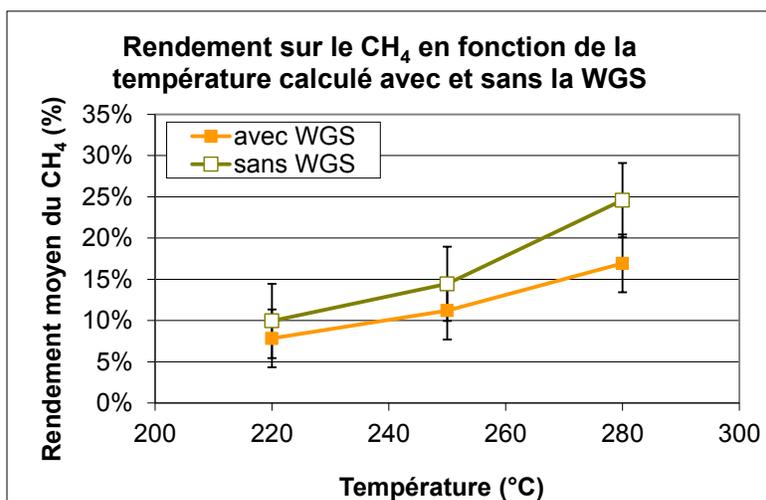


Figure 8.2 : Les hydrocarbures légers, principalement le CH₄, sont favorisés à température élevée. Le rendement calculé sans WGS veut dire que le CO converti pour consommer de l'eau n'est pas pris en compte, d'où la valeur plus élevée.

La conclusion de cette partie est que les températures élevées favorisent les réactions indésirables beaucoup plus que la SFT. Il est donc préférable de faire fonctionner le catalyseur à plus basse température et d'utiliser des additifs pour favoriser la SFT.

8.4 Effet de la pression

Les effets d'une augmentation de la pression sont a) d'augmenter la vitesse de diffusion du gaz dans le liquide pour atteindre le catalyseur, b) augmenter la solubilité du gaz dans le liquide et c) liquéfier certaines espèces. Les effets a) et b) ne seront mesurables que si la réaction est limitée par la diffusion; c'est-à-dire que le catalyseur est suffisamment actif pour être limité dans son action par les espèces disponibles. L'effet de c) se traduit par

l'allongement des chaînes de carbone. Une augmentation de la pression permet de diminuer la tension de vapeur des chaînes courtes, les maintenant plus longtemps dans le liquide. Un séjour plus long augmente les chances de ces petites molécules de se réabsorber sur le catalyseur et de reprendre la réaction de synthèse.

Dans notre projet, l'augmentation de la pression se traduit également par la liquéfaction de l'eau et d'une augmentation de sa concentration dans le liquide. Donc l'activité catalytique devrait diminuer plus rapidement. La figure 8.3 montre un petit effet de la pression sur la conversion quand la température atteint les 280°C et seulement quand la pression passe de moins de 20 bars à 30 bars. Pour des conditions plus froides, l'effet montré n'est pas significatif.

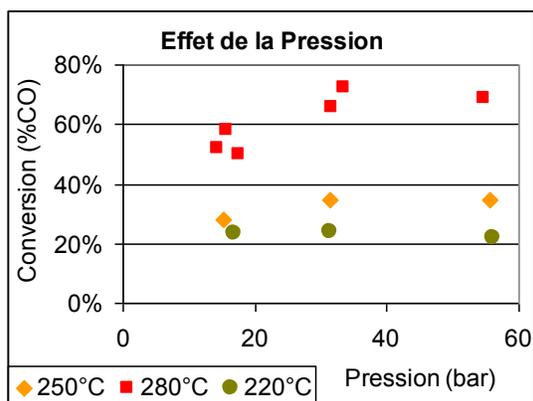


Figure 8.3 : La pression influence la conversion en dessous de 30 bars quand la température est élevée. À 280°C, une pression de 15 bar ne suffit pas à solubiliser tout le gaz que le catalyseur pourrait convertir.

Sur tous les tests menés, aucun effet dû à la pression n'a pu être détecté sur la réaction de WGS. Ceci est plutôt normal puisque le nombre de molécules ne change pas. Des pressions plus basses auraient pu permettre une concentration d'eau inférieure dans le réacteur et limiter l'oxydation du catalyseur. Le liquide porteur utilisé ayant un point d'ébullition plutôt bas, les basses pressions n'ont pas été testées. La pression n'a pas d'effet mesurable sur le rendement du méthane.

Il n'a pas été possible de mesurer un effet de la pression sur le temps que prend le catalyseur à se désactiver. La raison est que lors du démarrage des expériences, il arrivait que la pression soit atteinte avant la température d'opération et, d'autre fois, c'était le contraire. La manière de réagir à l'une et l'autre de ces situations était de fermer la valve d'évacuation si la pression était trop basse ou de l'ouvrir si c'était la température qui était atteinte en premier. Quand le débit à la sortie est réduit afin de laisser la pression monter, l'eau qui est produite à ce moment reste prisonnière du réacteur beaucoup plus longtemps que lorsque le régime permanent est atteint. L'effet contraire se produit lorsque c'est la pression qui est atteinte en premier : beaucoup plus de gaz est évacué du réacteur et ce dernier emporte plus de vapeur avec lui. La concentration d'eau des premiers instants varie d'un test à l'autre, ce qui rend toute comparaison impossible. Ces phénomènes perturbateurs sont dus à la petite échelle des essais et sont considérablement diminués, voire éliminés, à échelle industrielle.

8.5 Effet de la vitesse spatiale

Différents essais sur le rôle de la vitesse spatiale ont été réalisés. D'abord, la masse de catalyseur utilisé dans le réacteur a été réduite à 3.75 grammes (la moitié) afin d'augmenter le ratio gaz : catalyseur sans dépasser les capacités du montage. Les résultats ne sont pas très précis en raison des courtes périodes ayant été consacrées à chaque condition. Le point à 112.5 ml/min a une durée de 16 heures, mais les autres sont limités à 2 heures. La quantité de CO converti augmente en fonction de la quantité de gaz alimenté, mais les gains sont faibles au-delà de 70 ml/min. Les résultats sont montrés dans le Tableau 8.1.

TABLEAU 8.1 : CONVERSION EN FONCTION DE L'ALIMENTATION

Débit alimenté ml/min	CO converti ml/min	H ₂ converti ml/min	Conversion CO %	Conversion H ₂ %	Rendement CH ₄ %	GHSV ml/(h*g)
56.3	10.3	16.2	55.6%	51.8%	10.6%	901
70	13.4	20.1	58.3%	51.9%	12.0%	1120
85	13.2	20.3	47.8%	44.3%	12.1%	1360
100	12.8	19.9	39.5%	35.7%	11.4%	1600
112.5	15.0	25.8	43.1%	42.7%	12.6%	1800
168.8	14.1	23.6	25.3%	24.9%	12.5%	2701
225	17.0	30.4	22.9%	24.2%	11.7%	3600

Les résultats montrent qu'augmenter le débit de 70 ml/min à 112.5 ml/min permet de convertir environ 1.5 ml/min de CO en plus. Entre le test où 70 ml/min sont alimentés et celui où

112.5 ml/min sont alimentés, seulement 11% du CO ajouté est converti. Un GHSV au-delà de $1200 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ne serait pas utile puisque le recycle nécessaire pour la conversion complète du CO serait trop important. L'augmentation de la quantité de CO converti en fonction de l'augmentation du débit montre que le catalyseur n'est pas complètement « saturé » à 70 ml/min et que, donc, le taux de diffusion du gaz vers le catalyseur ne suffit pas pour saturer la surface du catalyseur.

Conformément à ce qui peut être attendu, la vitesse spatiale n'a aucun effet mesurable sur les produits suivis. Les liquides ne peuvent pas être testés parce que les quantités produites sont trop faibles et n'ont pas été séparées. Pour les gaz, le rendement du méthane reste le même pendant toute la durée du test. L'éthane, l'éthylène et le propane, dont les mesures sont moins précises en raison de leur concentration moindre dans le gaz, ne montrent pas de variations notables non plus.

8.6 Effet de la charge de catalyseur dans le liquide

Pour ces tests, la quantité de liquide a été gardée constante à 100 ml tandis que la quantité de catalyseur utilisé était changée. La quantité de gaz injecté dans le réacteur a été ajustée afin de conserver la vitesse spatiale constante à $2175 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. La température de réaction a été de 250°C et la pression de 28 bars pour les trois tests. Les résultats sur la conversion du gaz sont clairs : une charge plus faible permet une meilleure conversion (figure 8.4). Les explications possibles sont une concentration plus faible de l'eau dans le liquide ou une meilleure dispersion du catalyseur (dans le cas de la charge catalytique faible). La première proposition semble simple, mais il y a un point à éclaircir : comme les conditions des tests sont les mêmes, la concentration d'eau dans le liquide porteur devrait toujours finir par être similaire. Pour que cette hypothèse soit valide, il faudrait que le taux d'évacuation de l'eau soit fonction de la charge catalytique, ce qui ramène à la 2^e hypothèse. Il est possible que la dispersion et la fragmentation soient améliorées quand la quantité de liquide est plus grande, ce qui pourrait faciliter l'évacuation de l'eau ou augmenter la surface catalytique. Il est aussi possible que l'évacuation de l'eau soit limitée par sa diffusion dans le liquide, ce qui, dans le cas d'une plus faible production d'eau, permettrait une stabilisation de la concentration à une valeur plus basse. L'ennui est que rien de tout ça ne peut être démontré avec le montage utilisé. Pour ce

faire, il faudrait un réacteur dont on peut modifier la géométrie et la vitesse de rotation du moteur magnétique.

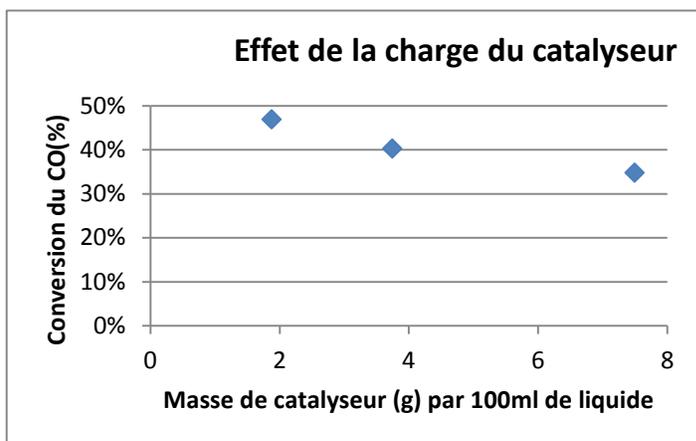


Figure 8.4 : La conversion du CO augmente quand la charge catalytique diminue (en maintenant la vitesse spatiale constante à $2175 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)

8.7 Effet du protocole de réduction

Comme expliqué dans la méthodologie, la partie active du catalyseur, des carbures de fer, est initialement prisonnière d'une matrice de carbone. Ce carbone empêche les nanocarbures de brûler spontanément lorsqu'exposés à l'air, mais il bloque également l'accès aux réactifs. Pour enlever une quantité suffisante de cette matrice de carbone d'un catalyseur, la méthode la plus communément utilisée est l'oxydation; toutefois, comme les nanoparticules de carbure s'oxydent plus facilement que le carbone, cette option est écartée. Une autre technique serait d'utiliser un solvant qui peut solubiliser du carbone solide. Le problème est que ces solvants sont toxiques, inappropriés comme liquide porteur et difficiles à séparer tout en protégeant le catalyseur de tout contact avec de l'air. L'autre moyen est la méthanisation du carbone. Il s'agit d'injecter de l'hydrogène dans le catalyseur afin de transformer le carbone en méthane. Une optimisation est toutefois nécessaire parce qu'une fois la couche de carbone partie, le carbure sera transformé en fer et subira également du frittage, puisque les particules métalliques ne seront plus séparées les unes des autres. L'idée est donc de maximiser la proportion de carbure libre en enlevant le plus de carbone possible sans décarburiser les premiers dégagés et en préservant suffisamment de carbone pour garder les nanoparticules séparées les unes des autres.

Pour ce faire, deux paramètres, température et temps d'exposition, ont été utilisés, les autres - concentration et débit d'hydrogène- étant gardés constants à 100% H₂ et 25 ml/min respectivement. De 6 tests réalisés, le meilleur résultat a été obtenu avec le catalyseur réduit pendant 6 heures à 450°C (figure 8.5). Les deux pires tests, 450°C pendant 10 heures et 390°C pendant 12 heures, convertissent 10 % de CO en moins seulement. Les trois autres tests donnent une conversion avec moins de 5 % de variation par rapport au meilleur test, donc aucun de ces trois ne se distingue statistiquement des deux autres. Quoique le protocole expérimental proposé ne puisse être considéré comme étant optimisé, la faible différence observée entre le meilleur test et les autres indique que s'il y a de meilleures conditions, elles ne donneront pas des résultats très différents de ce qui fût obtenu. Les conditions de réduction adoptées pour tous les autres tests ont été 450°C pendant 6 heures.

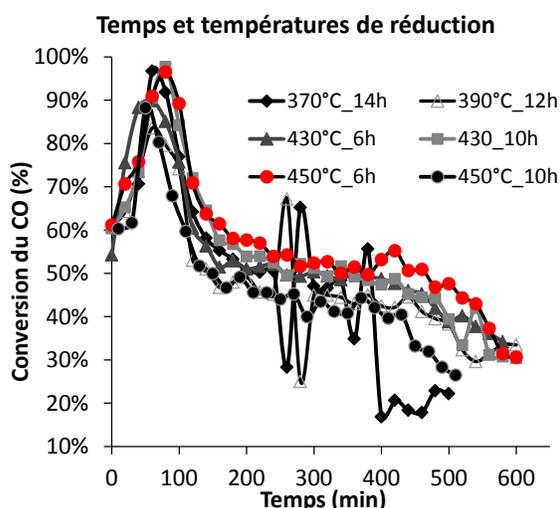


Figure 8.5 : L'optimisation du traitement à l'hydrogène du catalyseur permet de voir que même si la plage des conditions testées est très large, la variation de la conversion du CO est assez faible d'une condition à l'autre. Les conditions de réduction avec la puce rouge sont celles qui ont été conservées pour toute la durée du projet.

Un test de réduction totale sur le catalyseur a montré que 34.4% de sa masse était constituée de carbone. Le traitement de réduction qui a été appliqué tout au long du projet (450°C pendant 6 heures) enlève 55% du carbone présent.

8.8 Régénération du catalyseur

Un test a été conduit avec de la décaline comme liquide porteur à haute température et basse pression. La courbe de désactivation est similaire à celles observées précédemment, mais quand la conversion atteint son plateau, plutôt que d'y rester, elle remonte à un niveau égal ou supérieur à ce qu'il était initialement et s'y maintient (figure 8.6). Après la troisième régénération, le réacteur s'est bouché et le test a dû être arrêté. À sec, le catalyseur ne se désactive pas et mieux, s'il est désactivé, il se réactive en une heure. Un surplus de production de méthane est observé au moment de la réactivation. Le carbone produit par Boudouard est très probablement d'une forme différente de celle du carbone initialement présent. Cette forme est prouvée beaucoup plus facile à transformer en méthane que l'initiale. Le bilan de masse reste satisfaisant en considérant seulement la WGS et la SFT comme réactions, ce qui montre la faible étendue relative de la réaction de Boudouard. Bien que le catalyseur ne soit pas supposé être utilisé à sec en raison de la taille des particules, ce test montre son potentiel. L'étape suivante de ce projet serait logiquement de trouver des configurations réactionnelles (ex. lit fixe, lit fluidisé ou lit entraîné d'utilisation de ce catalyseur pour opérer à sec (bi-phasique) ou de trouver un moyen d'évacuation plus rapide de l'eau du système tri-phasique. Dans le test de régénération, l'eau n'a pas été évacuée, mais consommée pour faire la réaction WGS (voir la section 8.9).

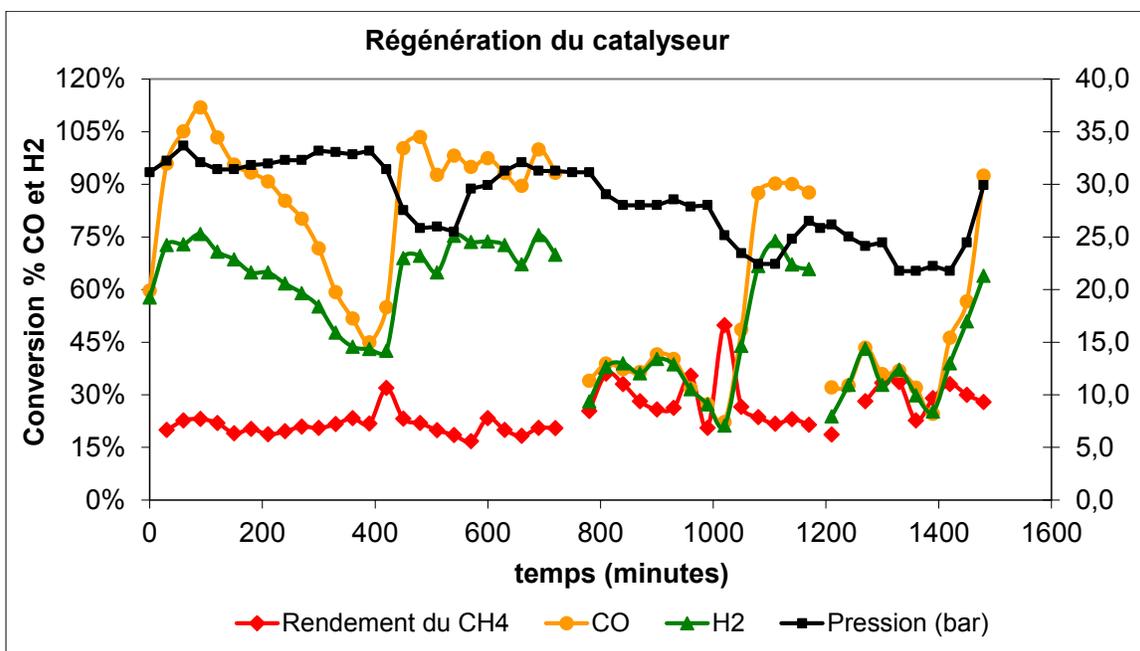


Figure 8.6 : La régénération du catalyseur doit se faire à sec, donc le liquide porteur doit être vaporisé. Pendant ce test, le catalyseur a été désactivé 3 fois et réactivé 3 fois aussi et à chaque cycle, la conversion obtenue a été à peu près complète. Les conditions de désactivation ont toujours été les mêmes (280°C, avec du liquide porteur).

8.9 Le liquide porteur

Le liquide porteur a peut-être un effet en raison de la solubilité légèrement différente des gaz, mais le montage n'est pas suffisamment sensible pour estimer ces différences plutôt insignifiantes à l'échelle laboratoire. Des tests préliminaires sur un appareil servant à mesurer la taille des particules par ondes soniques ont montré que le liquide avait une influence sur la propension des particules à s'agglomérer, mais ces tests n'ont pas été poursuivis dans le cadre du doctorat. Un projet spécifiquement dédié à cette question a été démarré en septembre 2010.

Par contre, le résultat est très différent quand il n'y a aucun liquide porteur. En présence d'un liquide, l'eau produite par la réaction forme une émulsion avec le liquide et peut donc oxyder le catalyseur. L'effet est donc une diminution importante de l'activité du catalyseur. À 250°C, le catalyseur perd 60 % de son activité (72 % de conversion sans liquide et 28 % de conversion avec liquide) et à 280°C, le catalyseur perd 30 % de son activité et la conversion du CO passe de 94 à 66 %. La réaction du WGS est beaucoup plus importante également. Le

calcul décrit pour calculer la proportion de CO converti via la WGS et la FTS a été modifié pour avoir cette conversion en régime transitoire aussi. Les graphiques suivants (figures 8.7 et 8.8) montrent l'évolution de la conversion du CO pour la WGS et la SFT pour les 2 conditions qui ont été testées successivement en milieu liquide et sec.

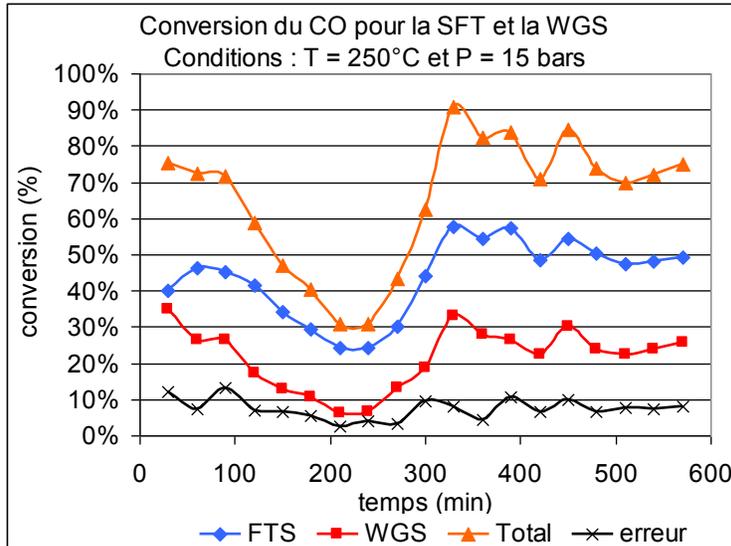


Figure 8.7 : Les conversions du CO pour la SFT et la WGS à 250°C et 15 bars ont été calculées séparément pour montrer l'évolution de chacune de ces réactions pendant le processus de réactivation du catalyseur. L'erreur est l'addition de toutes les erreurs mesurées en pourcentage entre les observations et les calculs et elle a servi à faire le calcul de minimisation.

Pour le test montré à la figure 8.7, le régime permanent en régime sec a été atteint pour les quatre derniers points. Le seul moment où le régime humide donne des résultats comparables au régime sec est entre 70 et 100 minutes, où presque tout le catalyseur est sous forme de carbure. Pour ce qui est de la proportion de WGS et de SFT (entre le début et la fin du test), c'est plus difficile de juger, mais les proportions ne sont pas trop éloignées.

Sur le graphique de la figure 8.8, les trois premiers points et les 10 derniers montrent que la proportion de WGS et SFT sont pratiquement les mêmes et que la conversion totale est également très proche. Bien que ce constat ne constitue pas une preuve analytique de recarburisation du catalyseur, il constitue une bonne indication en ce sens. Si le liquide limitait

la diffusion du gaz, la conversion ne pourrait pas être équivalente en début et en fin de test pour les débits utilisés.

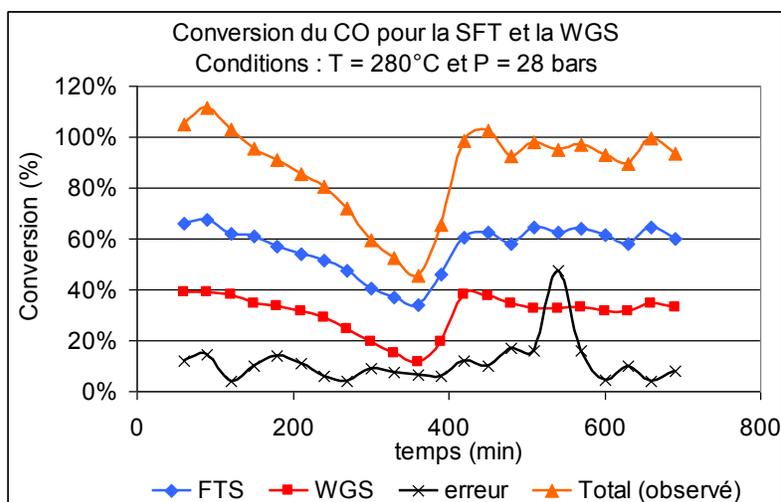


Figure 8.8 : La conversion du CO a été calculée pour la SFT et la WGS à 280°C et 28 bars pour montrer l'évolution de chaque réaction pendant le processus de régénération du catalyseur. L'erreur est l'addition de toutes les erreurs mesurées en pourcentage entre les observations et les calculs et elle a servi à faire le calcul de minimisation. L'erreur plus élevée à 550 minutes est due à un événement qui est passé inaperçu sur le coup et donc ne peut pas être pris en compte dans le calcul.

La modification du programme pour rendre le calcul des conversions en régime transitoire permet de calculer une succession de régimes permanents de 30 minutes (qui est le délai entre chaque prise de données). Les données sont prises au début de la période et à la fin de la période. Les perturbations qui peuvent survenir pendant cette période de 30 minutes ne sont pas prises en compte et, donc, l'erreur sur chaque point est plus importante. L'erreur élevée observée à 550 minutes sur le graphique de la figure 8.8 est l'indication d'un événement pendant la période de 30 minutes qui s'est résorbé avant la prise des données.

8.10 Effets de l'ajout d'additifs

Selon la littérature, le potassium est supposé augmenter l'affinité du CO avec le fer. Le potassium a été intégré au catalyseur en ajoutant du carbonate de potassium dans la

suspension alimentée au plasma. La quantité nette de potassium ajoutée a été égale à 20 % de la masse de fer présent dans la suspension. La puissance du plasma a été augmentée à 30 kW pour compenser l'ajout de matériel. Cette puissance supplémentaire était nécessaire pour préserver la stabilité du plasma, mais elle n'a pas été optimisée de façon à maximiser la quantité de carbure. Les charges de potassium utilisées dans la littérature varient généralement entre 1 et 30 % de celle du fer quand le fer est supporté. Il n'était pas dans le mandat de ce projet de faire une étude complète sur les additifs, seulement d'en voir le potentiel. La masse importante de potassium ajoutée dans le catalyseur avait pour but de permettre une détection plus facile du composé. La présence de potassium dans le catalyseur sous la forme de K_3FeO_4 a été confirmée qualitativement par diffraction des rayons X (DRX); les résultats de ces analyses sont présentés sur la figure 8.9. Il est fort probable qu'il y ait des traces de K_2O mais pas en quantités suffisantes pour qu'elles soient détectées par DRX. Les tests avec les additifs ont été faits à une température de 250°C et une pression de 28 bars.

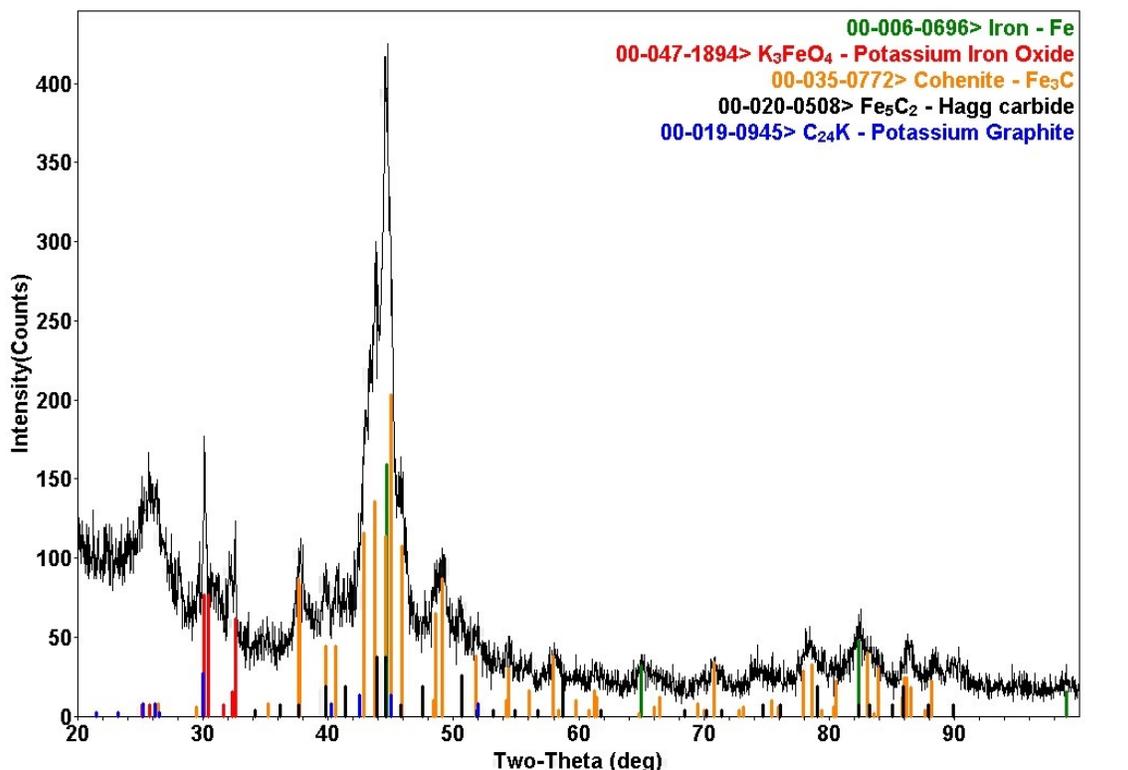


Figure 8.9 : La DRX du catalyseur enrichi au potassium montre que le potassium est très probablement sous la forme de K_3FeO_4

Comme montré dans la figure 8.10, l'ajout de potassium dans le catalyseur de ce projet a provoqué une forte augmentation du WGS. Le ratio WGS/FT est passé de 0.25 à 0.6 pour les mêmes conditions d'opération. Le WGS étant une réaction nécessitant du CO, donc favorisée par les additifs augmentant l'affinité Fe-CO, ce résultat est conforme à ce qui peut être attendu, mais pas vraiment désiré. Le catalyseur se désactive plus lentement et la quantité de CO converti pour la SFT (donc en excluant celui converti pour la WGS) est plus élevée (32%) que lors des tests sans potassium (25%), donc un gain appréciable. Le rendement en méthane (4.5% vs 14.6%) est beaucoup plus bas que quand il n'y a pas de potassium. L'analyse GC des liquides (figure 8.11) montre également que les pics des oléfines sont plus importants par rapport aux pics des alcanes dans le cas du catalyseur dopé au K. Les résultats sur le méthane et l'augmentation des insaturés montrent que le potassium joue son rôle d'augmenter la concentration du CO près du catalyseur. Pour comprendre la figure 8.11, il faut d'abord voir la redondance des pics. La FTS ne fait qu'ajouter un groupe méthyle au même groupe de molécules à chaque étape.

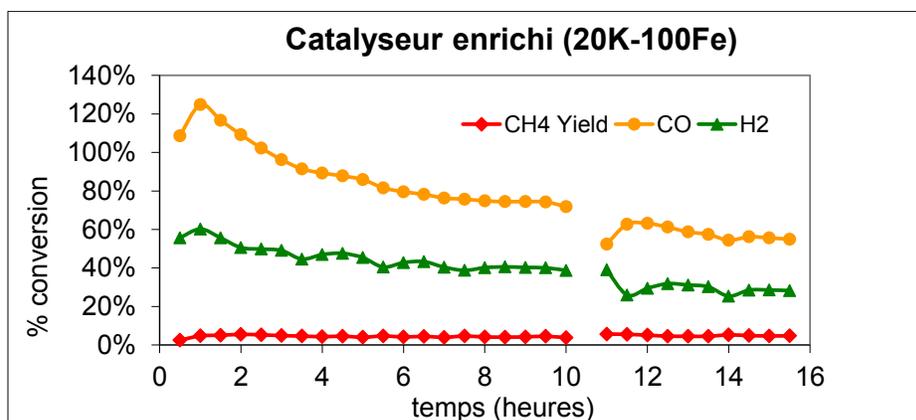


Figure 8.10 : Le catalyseur enrichi au potassium montre une courbe de désactivation considérablement plus lente que le catalyseur au fer seul, ainsi qu'une grande disparité entre la conversion du CO et de l'H₂, ce qui indique un taux élevé de WGS. Le rendement sur le méthane est également très bas.

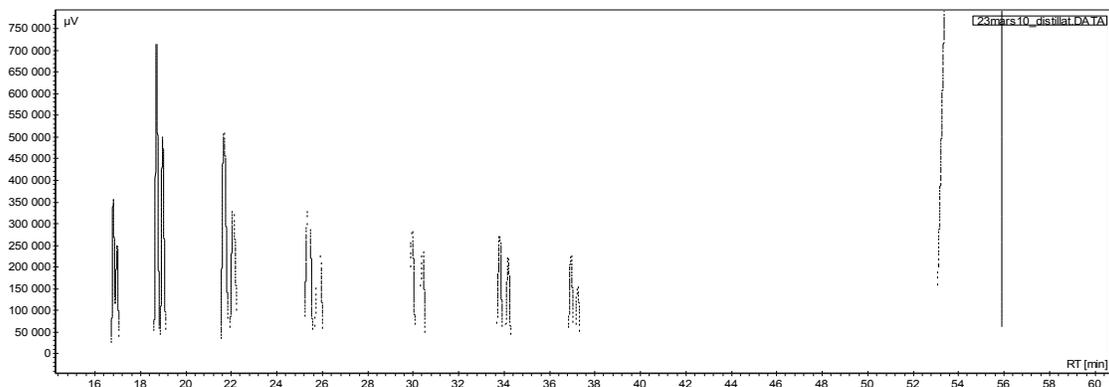


Figure 8.11 : L'analyse du liquide produit par le catalyseur enrichi au K par GC montre des pics d'alcènes plus grands que ceux des alcanes. Un exemple de pic d'heptane serait celui à 22.2 minutes et le pic de l'heptène correspondant est à 21.8 minutes.

Pour l'exemple, sur la figure 8.11, à 20 minutes, une série de petits pics commence. C'est la série des C7; il n'est pas possible de voir à quelles molécules correspondent ces petits pics, mais les deux derniers de la série, plus grands, sont toujours les mêmes : l'alcène d'abord et l'alcane ensuite. Dans tous nos autres tests, les pics des alcènes sont plus bas que ceux des alcanes. Ceci indique que le ratio H_2 : CO est fortement diminué aux abords du catalyseur puisque les substances insaturées sont beaucoup plus présentes. Ce résultat montre que le carbonate de potassium est bien en lien avec le fer et joue le rôle attendu.

Pour l'autre test, du cuivre et du potassium ont été ajoutés dans la suspension de fer dans l'huile minérale. La masse de potassium ajouté est équivalente à 10 % de celle du fer et la masse de cuivre ajouté est équivalente à 20% de celle du fer. Le potassium a été ajouté sous forme de carbonate et le cuivre sous forme métallique. La puissance du plasma a été augmentée à 35 kW pour compenser l'augmentation de la concentration de métal à vaporiser.

L'ajout de cuivre et de potassium dans le catalyseur permet de stabiliser l'activité du catalyseur; aucune désactivation n'a été observée sur la durée du test. Par contre, le WGS est encore plus élevé (ratio WGS/FT de 0.72) qu'avec le potassium seul (0.6). Bien que la WGS soit trop importante, le catalyseur ne se désactive plus quand il est en suspension (figure 8.12). La figure 8.12 montre également les conversions et le rendement pour différentes conditions expérimentales. Les premières 15 heures ont été faites avec une température de 250°C et une

pression de 28 bars. Les heures 16 et 17 ont été faites à 220°C et 31 bars. Entre les heures 18 et 20, la température était de 250°C et la pression de 16 bars. Les dernières conditions (des heures 21 à 24) étaient 250°C et 56 bars. De ces résultats on peut voir qu'à très basse température la conversion est toujours très faible malgré des additifs en bonne quantité. Il y a probablement une optimisation de la température pour minimiser la WGS tout en permettant une FTS plus élevée dans la plage de température entre 220 et 250°C. L'augmentation notable de la conversion avec la pression à 250°C montre que la réaction était limitée par la diffusion aux conditions moins sévères et que dans le dernier cas, elle fut limitée par la disponibilité des réactifs puisque la conversion du CO était presque complète (98.7%). Dans toutes les conditions, le rendement sur le méthane reste remarquablement bas (moins de 5.5%) et à moins de 1% dans le cas à 220°C.

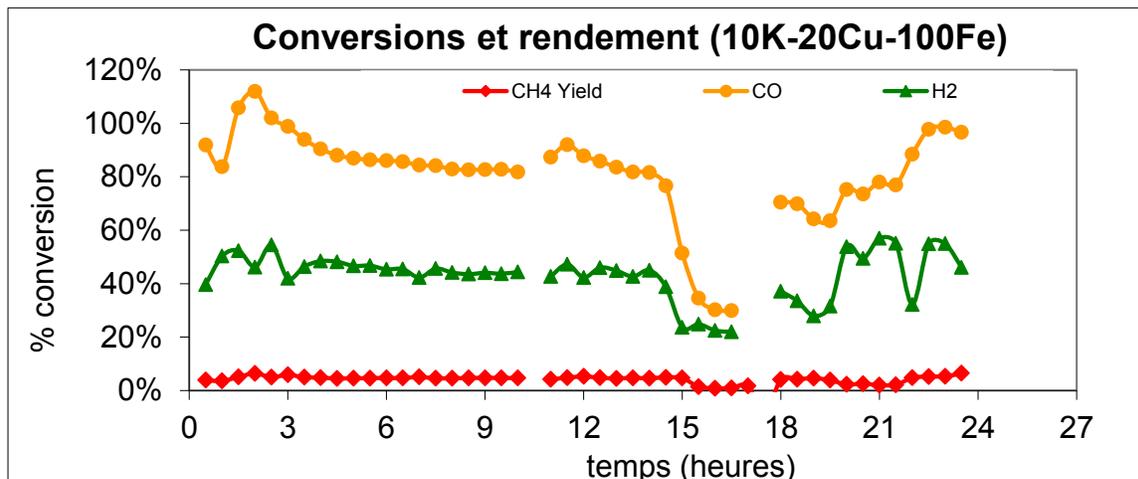


Figure 8.12 : Le catalyseur dopé au Cu et K montre une très faible désactivation dans les 15 premières heures. De 15 heures à 17 heures, les conditions ont été de 220°C et 31 bar, de 18h à 20h, elles étaient 250°C et 16 bar et de 21h à 24h elles étaient 250°C et 56 bar.

La prochaine étape proposée est d'optimiser les quantités d'additifs afin de réduire la WGS tout évitant la désactivation du catalyseur. La température utilisée pour les tests rapportés ci-dessus étant élevée, la WGS est naturellement favorisée. Les données actuelles ne permettent de dire avec assurance si le catalyseur dopé au cuivre et potassium serait tolérant à l'eau. Entre l'élimination du méthane et le développement de la WGS, les quantités d'additifs à ajouter devront être optimisées tout comme les conditions d'opération. La préparation d'une série de catalyseurs avec différents dosages est suggérée.

8.11 Résultats obtenus comparés à ceux de la littérature

Jusqu'à maintenant, il n'y a pas d'études publiées sur des catalyseurs générés par plasma pour la SFT. Le Nanocat, qui est un produit (hématite nanométrique) disponible commercialement et nous l'avons choisi pour faire une comparaison avec nos formulations. Il ressort que ce catalyseur, tout comme le nôtre, se désactive très rapidement à l'intérieur du réacteur. Ses performances dans les études publiées sont nettement supérieures à ce qui a été obtenu dans nos laboratoires. Les conditions d'opération de notre montage sont donc beaucoup plus sévères que celle utilisée par les autres laboratoires. Pour ce qui est des produits liquides obtenus, une comparaison n'est pas encore possible pour nous. Les liquides sont séparés entre le bulleur et le réacteur et, comme leurs quantités sont infimes, les résultats ne sont pas exploitables pour faire de la quantification.

Une étude sur un catalyseur constitué de fer imprégné sur du charbon activé a toutefois été publiée avec un spectre GC de leur produit liquide, qui est très similaire aux nôtres [Ma et al., 2005]. Donc, tel que demandé dans le mandat de ce projet, le catalyseur que nous avons produit donne des performances au moins comparables à ce qui fut obtenu et rapporté dans la littérature.

8.12 Reproductibilité des tests

Tout au long de ce projet, la reproductibilité a été un problème particulièrement difficile à gérer. Le problème principal était que seules de petites quantités de catalyseur pouvaient être produites à la fois, donc les tests ont commencé avant que tout le catalyseur ait été terminé. Les différentes batch n'ont, donc, pas été mélangées et des variations pouvaient être observées d'un test à l'autre. Le plasma est un procédé dont la reproductibilité est très difficile à l'intérieur des installations disponibles. Bien qu'aucune variation de la composition n'ait été observée par les diffractions aux rayons X, l'aspect de la poudre change d'un test à l'autre. La plus grande variation observable à l'œil nu est la densité apparente (bulk) de la poudre. Cette dernière varie du simple au double. La densité apparente est dépendante de la taille des agglomérats des nano-particules. Plus ces agglomérats sont petits ou plus ils ont de grands pores, plus la portion de vide sera élevée. La densité apparente du catalyseur n'a pas été mesurée systématiquement et il n'est donc pas possible d'aller plus loin dans cette analyse. De

plus, le protocole de réduction du catalyseur produit une réduction de son volume qui varie énormément d'un batch de catalyseur à l'autre et qui peut atteindre 30%, mais il n'a pas été mesuré non plus. La disposition du catalyseur à l'intérieur de l'éprouvette avait certainement une influence sur l'écoulement du gaz et donc sur l'uniformité du traitement. L'idéal aurait sans doute été d'avoir un lit fluidisé ou une agitation de la poudre. Toutefois, comme ce catalyseur est dispersé dans du liquide, l'hypothèse que ces différences de densité à sec ne jouent pas un rôle considérable lors de nos essais semble bien valide.

Néanmoins, pour des travaux futurs, il serait essentiel de stabiliser le procédé de fabrication par plasma ou, minimalement, de mélanger tout le catalyseur obtenu par les différentes opérations (batches) pour éviter ce problème. Le contrôle de la pression et du débit d'évacuation ayant été manuel tout au long du projet, nous avons observé des variations indésirables des conditions.

En cas de différence entre deux tests, nous avons retenu l'hypothèse que le test donnant la conversion la plus élevée était celui qui était le moins biaisé; le raisonnement implicite étant que toute erreur de manipulation menait automatiquement à une conversion plus faible. Cette manière de penser a révélé ses limites quand un catalyseur ne s'est pas désactivé du tout, quelles que soient les conditions auxquelles il était soumis et peu importe le temps d'exposition (figure 8.13). Ce résultat n'a jamais pu être reproduit.

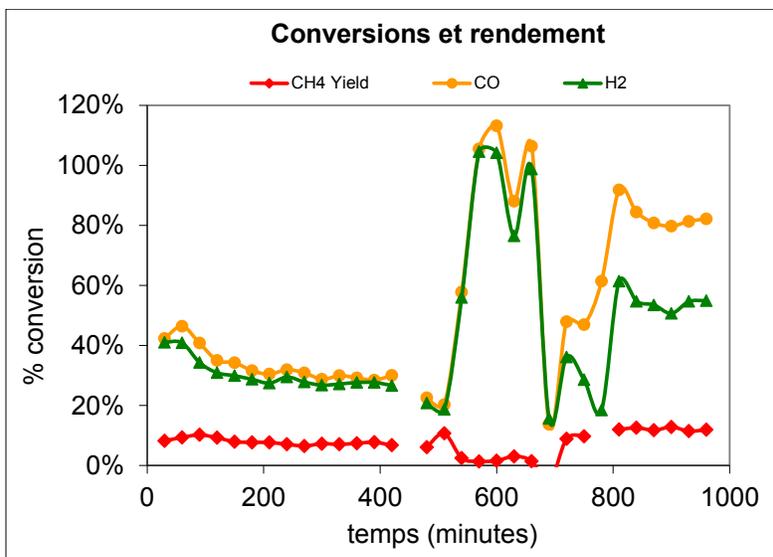


Figure 8.13 : Ceci est un catalyseur qui ne se désactive presque pas, quel que soit les conditions qui lui ont été imposées : 220°C, 30 bar jusqu'à 450min, 250°C et diminution progressive de la pression 30 bar jusqu'à 5 bar entre 500 et 750min et 280°C et 16 bar de 780 à 960 minutes.

8.13 La caractérisation des liquides

La caractérisation des liquides n'a pas pu être faite de façon systématique. Toutes les techniques d'analyses utilisées comportent un certains biais dont on doit tenir compte lors de l'interprétation.

Le GC donne une certaine idée des composés, mais plus le point d'ébullition des composés est proche de celui du solvant, moins bonne est la séparation. Le GC sous-estime donc la quantité des molécules plus lourdes puisque le solvant est soit de la décaline ($T_{eb} = 188^{\circ}\text{C}$), soit de l'hexadécane ($T_{eb} = 283^{\circ}\text{C}$). Une autre méthode de caractérisation qui a été utilisée a été la microdistillation. Le biais de cette méthode est sur les molécules légères. L'appareil n'est pas complètement scellé, et par la circulation des gaz, une partie du liquide est emporté. Les substances ayant un point d'ébullition plus bas sont plus affectées par ce phénomène. La distillation simulée a aussi été essayée, mais cette technique n'est pas adaptée à la présence d'un pic de solvant qui compte pour 70 à 95% du volume liquide. La manière de traiter la

ligne de base par le programme affecte grandement le résultat et rend la comparaison entre les tests très difficile. Cette dernière méthode a donc été mise de côté.

Le GC montre que le catalyseur produit toujours les mêmes molécules pour les C_5H_x et plus et chacun des composés d'un C_yH_x se trouve dans la même proportion (figure 8.14). Le dernier pic de chaque groupe de pics correspond à l'alcane et ceux qui le précèdent sont des insaturés comportant le même nombre de C. Vu le nombre de pics observés ainsi que leur concentration respective, certains sont probablement branchés, naphténiques ou aromatiques. Si tous les composés étaient linéaires, la distribution des concentrations suivrait une courbe régulière plutôt que d'alterner les grands pics avec des petits. La présence d'oxygénés ne peut pas être écartée, mais il est plus probable qu'ils se trouvent en forte proportion dans la phase aqueuse puisqu'ils s'y dissolvent beaucoup mieux. Dans tous les tests, les alcanes sont en plus grande concentration que les autres substances, mais l'addition de ces dernières donne un plus grand total. C'est un résultat attendu puisque c'est ce que les catalyseurs à base de fer favorisent. Les conditions de la réaction ne semblent pas avoir d'influence sur l'existence ou non d'une substance, mais elles en ont une sur leur concentration relative. Elle n'est pas possible de quantifier cette dernière avec nos résultats en raison de la séparation du liquide entre le bulleur et le réacteur.

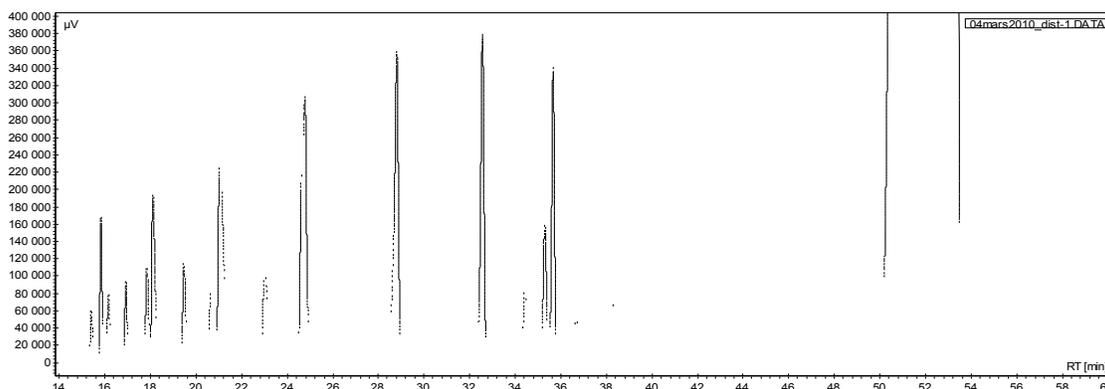


Figure 8.14 : Analyse des liquides typique

La présence des additifs (potassium et cuivre) dans le catalyseur augmente considérablement le nombre de substances produites. Par contre, comme la concentration des produits est plus élevée dans le solvant en raison de l'augmentation de la conversion, il est aussi possible qu'il y ait plus de produits détectables. Le nombre de produits détectés avec le GC varie entre 40 et

90. Étant donné que le liquide porteur rend les substances inséparables pour des composés comportant plus que 12 atomes de carbone (C12), un nombre considérable de produits n'est pas inclus dans le total.

8.14 Caractérisation du catalyseur

Caractériser le catalyseur une fois celui-ci réduit est une tâche particulièrement ardue étant donné sa sensibilité à l'air. Les analyses par diffraction des rayons X réalisées à la fin d'un test SFT n'a montré que de l'oxyde fer, de la maghémite (figure 8.15). Cette analyse n'est pas représentative de ce qui se passe dans le réacteur.

Un microscope électronique à transmission équipé d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée a permis de faire une première analyse fiable du catalyseur. Ces travaux ont été réalisés par le Professeur Nadi Braidy et Carmen Andrei à l'Université de Hamilton [Braidy et al., 2011]. La technique de microscopie EELS (Electron energy loss spectroscopy) a permis de découvrir que les particules s'oxydent à différents rythmes. Certaines sont complètement oxydées et d'autres sont constituées d'une couche extérieure d'oxyde et d'un noyau de carbure qui est séparé de l'oxyde par ce qui pourrait être une couche de carbone amorphe ou de carbure amorphe.

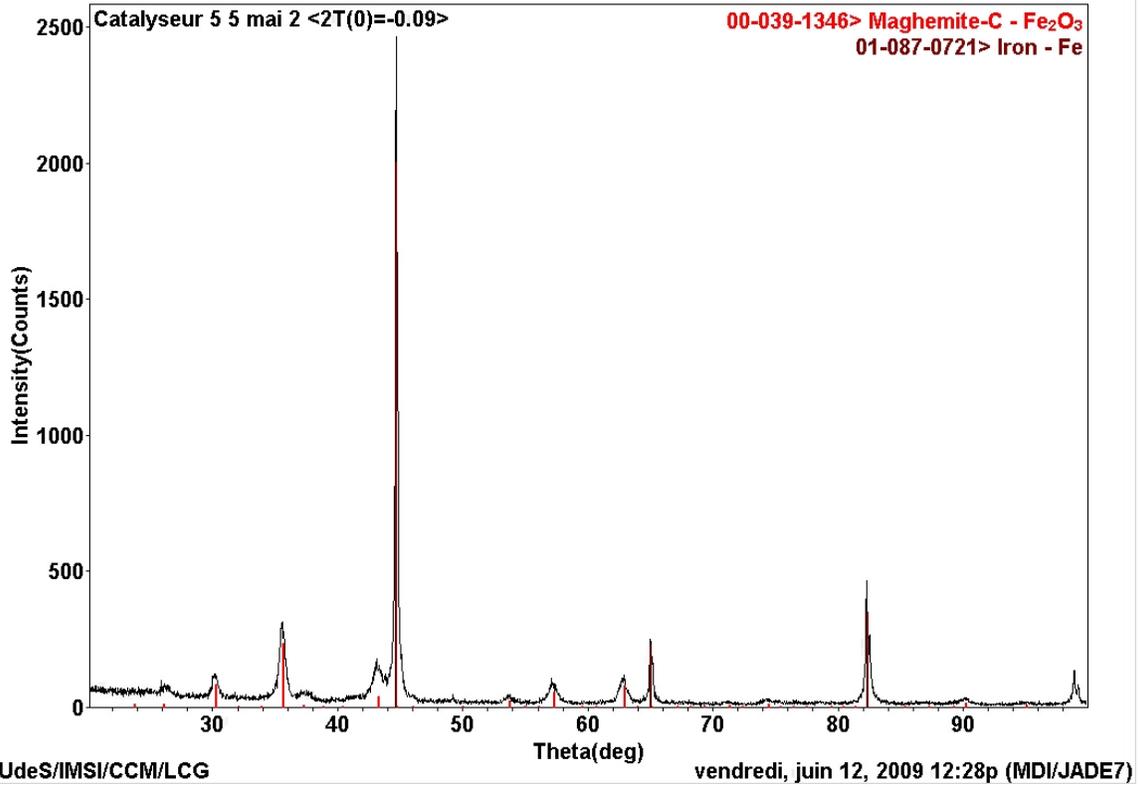


Figure 8.15 : Diffraction des rayons X sur un catalyseur après utilisation, seul de l'oxyde est visible et un peu de fer, qui vient des billes μ métriques qui n'ont pas réagi dans le plasma

Les autres travaux de caractérisation du catalyseur ont déjà été présentés dans les articles précédents.

CHAPITRE 9 : CONCLUSION

9.1 Conclusion sur les objectifs du projet

Ce projet avait 7 objectifs qui seront repris un à un et commentés. Le premier objectif était de valider un protocole de fabrication pour un catalyseur synthétisé par plasma. Bien que les résultats aient été difficiles à reproduire, cet objectif peut être considéré comme réussi. Le catalyseur donne des performances comparables à ce qui se fait ailleurs et présente des qualités uniques à la méthode par laquelle il a été produit; une matrice de carbone qui prévient l'oxydation pendant l'entreposage et le frittage pendant la réaction. Les problèmes de reproductibilité sont généralement plus facilement résolus à une échelle industrielle.

Le deuxième objectif visait à optimiser les paramètres d'opération du réacteur, notamment la pression, la charge catalytique, la température et la vitesse spatiale. Pour la température, la WGS et la SFT voient leur taux respectifs augmenter au même rythme jusqu'à au moins 250°C. Ensuite, la WSG augmente plus rapidement. La température idéale doit donc être proche de 250°C. La question de la pression est moins définitive et reliée à l'agitation du système, à la température et à l'activité du catalyseur. À 250°C et en condition d'équilibre (il n'y a pas de gradient de concentration entre le liquide et le gaz au-dessus), environ 90% du CO injecté peut être converti à une pression de 28 bars. La pression idéale sera donc celle qui donnerait un taux de diffusion suffisamment élevé pour saturer le catalyseur; donc, celle qui rendrait le procédé contrôlé par la cinétique des réactions de surface. La charge de catalyseur passe par un maximum au-delà duquel il y a un effet négatif. Ce comportement est dû aux réactions de désactivation du catalyseur par de l'eau produite lors de la FTS qui oxyde plus rapidement les carbures de fer. Il faut donc trouver la masse qui permet de convertir un maximum de gaz par unité de volume réactionnel et ralentit la désactivation du catalyseur. Finalement, la vitesse spatiale doit également être ajustée. Dans la configuration réactionnelle utilisée, la GHSV optimale était de 1120ml/g/h.

L'objectif suivant était de comparer le catalyseur synthétisé par plasma avec un catalyseur commercial. Les performances de l'un et l'autre sont très semblables, mais le frittage est plus prononcé dans le cas du catalyseur commercial.

Le cinquième objectif était de caractériser le catalyseur à différentes étapes de son évolution jusqu'à désactivation complète. Ceci a pu être fait avant la réduction. Pour toutes les étapes suivantes, la seule technique qui a permis une prise de données fiable est un microscope à transmission dont la sonde d'introduction de l'échantillon dans l'appareil était isolée de l'air. Ces analyses montrent que le catalyseur se désactive par la formation d'une coquille de magnétite, séparé du noyau de carbure par une fine couche de carbone. Après la fin du test, certaines particules sont complètement transformées en magnétite alors que d'autres sont toujours sous forme de carbure. Le catalyseur ne se désactive pas uniformément et complètement; il s'établi plutôt un équilibre entre la formation de carbure et la formation d'oxyde, qui dépend de la quantité d'eau dans le milieu.

L'objectif suivant était l'ajout de matériaux dopants au catalyseur. Le potassium et le cuivre se sont tous deux intégrés au catalyseur de manière à y jouer le rôle attendu. Du potassium a été volontairement ajouté en relativement grande quantité (20%wt), ce qui a mené à une grande augmentation de la WGS, mais on a pu également constater une nette amélioration de la stabilité du catalyseur. En favorisant l'apport d'une plus grande quantité de CO à la surface du catalyseur, le CO réagit avec l'eau pour former du CO₂, ce qui la laisse moins disponible pour oxyder le carbure. Quant au cuivre, ce dernier permet une plus grande accumulation d'hydrogène à la surface du catalyseur et donc de rendre le milieu globalement plus réducteur. L'ajout de cuivre et de potassium a presque éliminé la désactivation et assuré une conversion complète du CO, ce qui est un grand progrès étant donné les conditions sévères de ces tests. La sévérité des tests était surtout due à la pression élevée et à la géométrie du réacteur qui ne permettaient pas une évacuation optimale de l'eau et donc, favorisait une oxydation accélérée du catalyseur. Les quantités des additifs et les conditions d'opération à utiliser pour ces catalyseurs modifiés restent toutefois à déterminer.

Le dernier objectif était d'améliorer la compréhension du catalyseur à l'aide d'un modèle phénoménologique basé sur la cinétique. Le modèle lui-même a été validé en utilisant les données disponibles dans la littérature. Nos articles sur le sujet ont permis d'explorer considérablement ce concept. La réaction SFT via la conversion du CO est difficile à

modéliser en raison du changement du catalyseur en fonction du temps ainsi que des variations d'une batch de production de catalyseur à l'autre. La réaction WGS, étant une réaction plus simple, a pu être modélisée plus facilement. Les liquides n'ont pas pu être intégrés au modèle; les expériences beaucoup trop courtes ne permettaient pas d'obtenir un liquide représentatif des conditions décrivant le test. La nature de la réaction fait en sorte que les produits deviennent des réactifs et donc, plus l'expérience s'allonge, plus les réactifs sont lourds. Pour obtenir un véritable régime permanent il aurait fallu un montage fonctionnant en permanence avec un retrait d'une petite partie du produit et l'ajout de liquide porteur neuf.

Globalement, ce projet a atteint ses objectifs. Le catalyseur, une fois oxydé et partiellement désactivé, est facilement réactivé, il est résistant au frittage et il est sous forme de carbure dès le début de son utilisation.

9.2 Recommandations pour la suite du projet

Les travaux suivant ma thèse sont déjà entamés, mais je ne me limiterai pas à les lister. Mon successeur travaille avec un réacteur de morphologie différente au mien et ces résultats montrent une nette amélioration. Comme mentionné en quelques endroits dans le texte, l'évacuation de l'eau du réacteur est critique pour limiter la désactivation du catalyseur et l'étendue de la réaction de WGS. La morphologie du réacteur et les paramètres influant sur la diffusion sont donc à étudier.

Pour les tests à venir, un montage capable de fonctionner en continu sans surveillance permettrait de répondre à de nombreuses questions qui n'ont pu être résolues. Les arrêts et redémarrages et la fin et au début de chaque journée permettent l'accumulation d'eau dans le réacteur, ce qui accélère sa désactivation. De plus, les tests trop courts ne permettent pas d'obtenir une quantité de produit liquide exploitable du point de vue d'analyse.

Passer à une échelle plus grande permettra de caractériser le liquide avec une précision bien supérieure à ce que nous avons maintenant. Les systèmes de distillation les plus petits nécessitent un minimum de 300 ml pour fonctionner et préférentiellement contenant un pourcentage de liquide porteur inférieur à ce que nous avons eu lors de mes essais. Passer à plus grande échelle nécessitera davantage de catalyseur, ce que ne permettent pas les

installations disponibles dans les universités. La production du catalyseur devrait donc être confiée à une compagnie extérieure qui sera capable de produire à un rythme de l'ordre de 'kg' plutôt que 'g' de catalyseur par jour.

Les additifs sont très prometteurs et il serait donc important de considérer une étude approfondie sur le sujet. Le prix des additifs généralement utilisés sont considérablement plus élevés que ceux du fer, et il serait approprié de diriger la recherche vers des dépôts de l'ordre du 1% de la masse du fer plutôt que du 10 à 30% comme testé dans le cadre de ce projet.

Finalement, étant donné la nature très instable du catalyseur lorsqu'exposé à l'air, il faudrait prévoir un appareillage pour procéder à son analyse sans contact oxygéné. Cette contrainte fût l'une des plus grande limite du projet.

ANNEXE A : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

TABLEAU A.1 : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

Date	Réactifs CO/H ₂ /CO ₂	Catalyseur g	Débit entrée ml/min	Température °C	Pression psi	Liquide ml C ₁₆ H ₃₄	Durée h	Régime permanent h	Résultats (régime permanent)						
									Conversion		WGS (CO)	FTS(CO)	ratio	rendement	
									CO	H ₂			WGS/FTS	CH ₄ (tot CO)	CH ₄ (FTS)
13-May-10	33/56/11	1.88	56.3	250	458	100	16	5	47%	42%	10.74%	36.02%	0.30	8.84%	11.50%
30-Apr-10	33/56/11	3.75	56.3	250	442	100	3	0.5	54%	51%	13.0%	42.6%	0.30	10.60%	13.49%
4-May-10	33/56/11	3.75	70	250	449	100	2	0.5	58%	51%	14.2%	44.1%	0.32	11.96%	15.72%
4-May-10	33/56/11	3.75	85	250	467	100	2	0.5	48%	44%	11.3%	36.5%	0.31	12.11%	15.77%
4-May-10	33/56/11	3.75	100	250	450	100	1.5	0.5	40%	36%	9.3%	30.2%	0.31	11.54%	15.12%
23-Apr-10	33/56/11	3.75	112.5	250	442	100	16	8	40%	37%	7.76%	32.35%	0.24	8.21%	10.16%
30-Apr-10	33/56/11	3.75	112.5	250	405	100	1.5	0.5	41%	41%	8.6%	34.5%	0.25	12.60%	14.88%
30-Apr-10	33/56/11	3.75	168.8	250	465	100	2	0.5	24%	25%	4.2%	21.0%	0.20	12.49%	14.41%
30-Apr-10	33/56/11	3.75	225	250	431	100	2	0.5	23%	24%	3.3%	19.6%	0.17	11.72%	13.71%
30-Mar-10	33/56/11	7.5	112.5	250	471	100	16	8	42%	35%	12.00%	29.90%	0.40	11.75%	16.49%
8-Apr-10	33/56/11	7.5	168.8	250	432	100	10	8	35%	29%	10.00%	25.37%	0.39	11.14%	15.53%
9-Apr-10	33/56/11	7.5	168.8	250	432	100	6	5	34%	29%	9.23%	24.82%	0.37	11.48%	15.75%
26-Feb-10	33/56/11	7.5	225	250	460	100	15	8	35%	30%	8.91%	25.77%	0.35	12.03%	16.19%
15-Sep-09	33/56/11	7.5	225	220	460	110	103.5	85	24%	26%	2.7%	21.7%	0.13	4.54%	5.03%
27-Jul-10	33/56/11	7.5	225	220	248	100	16	12	23%	21%	5.22%	18.00%	0.29	10.02%	12.93%
16-Apr-10	33/56/11	7.5	225	280	257	100	6	5	50%	37%	16.49%	33.41%	0.49	14.20%	21.21%
3-Jun-10	33/56/11	7.5	225	220	240	100	16	6	35%	26%	10.8%	24.1%	0.45	7.15%	10.35%
15-Apr-09	33/56/11	7.5	225	280	805	100	7	4	69%	52%	22.52%	46.38%	0.49	15.10%	22.43%
29-Jan-10	33/56/11	7.5	225	280	491	100	5	3	73%	55%	24.27%	48.24%	0.50	13.48%	20.26%
13-Apr-10	33/56/11	7.5	225	280	465	100	5.5	5	66%	48%	22.47%	43.03%	0.52	13.84%	21.07%
12-Feb-10	33/56/11	7.5	225	250	225	100	15	8	31%	29%	6.67%	24.15%	0.28	10.71%	13.67%
19-Feb-10	33/56/11	7.5	225	280	230	100	15	8	58%	44%	18.56%	39.77%	0.47	12.09%	17.73%
20-Feb-10	33/56/11	7.5	225	280	210	100	6	2	52%	36%	17.75%	33.99%	0.52	14.84%	22.59%
23-Mar-10	33/56/11	7,5 K ₂ Fe ₁₀	225	250	469	120	15	8	56%	29%	22.70%	32.61%	0.70	4.69%	8.09%
18-May-10	33/56/11	7,5 K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	225	250	445	150	10	3	82%	44%	33.01%	49.21%	0.67	4.69%	7.84%
19-May-10	33/56/11	7,5 K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	225	250	460	150	4	2	82%	44%	32.87%	48.85%	0.67	4.69%	7.85%
19-May-10	33/56/11	7,5 K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	225	220	465	150	3	2	30%	22%	8.03%	21.49%	0.37	0.76%	1.04%
19-May-10	33/56/11	7,5 K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	225	250	240	150	3.5	2	64%	30%	26.69%	37.19%	0.72	4.26%	7.32%
19-May-10	33/56/11	7,5 K ₁ Cu ₂ Fe ₁₀	225	250	830	150	3.5	2	99%	55%	38.03%	60.39%	0.63	5.32%	8.69%
21-May-10	33/56/11	7,5 KFe ₁₀	225	250	480	100	10	4	74%	40%	29.29%	45.01%	0.65	4.26%	7.03%
26-May-10	33/56/11	7,5 KFe ₁₀	225	250	490	100	7	4	56%	28%	23.22%	32.26%	0.72	4.77%	8.21%
13-Oct-09	33/56/11	7,5(nanocat)	225	220	471	120	10	3	21%	27%	0.3%	20.0%	0.01	7.10%	7.26%

TABLEAU A.1 : RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

Date	Réactifs	Catalyseur	Débit entrée	Température	Pression	Liquide	Durée		Conversion		WGS (CO)	FTS(CO)	ratio	rendement	
	CO/H2/CO2	g	ml/min	°C	psi	ml décaline	h	h	CO	H2			WGS/FTS	CH4 (tot CO)	CH4 (FTS)
5-Feb-10	33/56/11	7.5	225	250	220	0	10	2	72%	53%	24.84%	49.49%	0.50	10.36%	15.13%
19-Jan-10	33/56/11	7.5	225	280	414	0	24	6	94%	71%	30.03%	62.76%	0.48	20.06%	30.06%
10-Nov-09	33/56/11	7.5	225	220	200	100	10	6	24%	20%	6.5%	17.6%	0.37	8.62%	11.73%
17-Nov-09	33/56/11	7.5	225	220	447	100	10	3	23%	23%	3.8%	19.0%	0.20	7.50%	9.10%
20-Nov-09	33/56/11	7.5	225	220	802	100	10	7.5	22%	24%	2.0%	18.3%	0.11	7.68%	9.26%
25-Nov-09	33/56/11	7.5	225	220	823	100	10	7.5	22%	24%	2.5%	18.1%	0.14	9.36%	11.36%
1-Dec-09	33/56/11	7.5	225	280	828	100	14	2	45%	45%	10.41%	34.61%	0.30	31.80%	41.36%
8-Dec-09	33/56/11	7.5	225	250	816	100	10	3	35%	35%	6.86%	27.69%	0.25	17.90%	22.33%
16-Dec-09	33/67/00	15 (réacteur 0.6L)	450	250	423	200	10	5	49%	24%	19.75%	29.61%	0.67	11.33%	18.75%
18-Mar-09	33/56/11	7.5	75.8	220	413	100	10	2.5	67%	63%	14.47%	52.89%	0.27	2.89%	3.68%
2-Apr-09	33/56/11	7.5	75.8	220	415	100	9	3	66%	55%	19.40%	46.40%	0.42	5.77%	8.25%
23-Apr-09	33/56/11	7.5	75.3	200	425	100	10	4	43%	45%	6.27%	37.02%	0.17	2.67%	3.13%
5-May-09	33/56/11	7.5	75.3	200	412	100	10	4	44%	41%	9.77%	34.43%	0.28	4.99%	6.40%
14-May-09	33/56/11	7.5	225	250	422	100	10.5	3.5	46%	41%	9.99%	31.47%	0.32	6.97%	10.19%
5-Jun-09	33/56/11	7.5	225	250	430	100	10	3	38%	38%	5.85%	30.76%	0.19	8.30%	10.15%
18-Aug-09	33/56/11	7.5	225	250	437	100	7	2	49%	44%	11.69%	36.43%	0.32	5.12%	6.86%
21-Aug-09	33/56/11	7.5	225	250	428	100	10	3	40%	37%	10.10%	33.57%	0.30	5.69%	6.84%
25-Aug-09	33/56/11	7.5	225	250	442	100	10	5	38%	36%	7.68%	29.95%	0.26	6.36%	7.99%
27-Aug-09	33/56/11	7.5	225	250	441	100	10	5	46%	42%	10.35%	35.82%	0.29	5.19%	6.63%
3-Sep-09	33/56/11	7.5	225	250	455	100	10	0.5	31%	33%	4.8%	26.2%	0.18	8.52%	10.07%
2-Sep-09	33/56/11	7.5	225	250	445	100	10	0.5	31%	30%	4.9%	24.2%	0.20	5.96%	7.55%
10-Sep-09	33/56/11	7.5	225	250	452	100	10	0.5	40%	36%	9.6%	32.7%	0.29	6.63%	8.04%
21-May-09	33/56/11	6.5 (NTF)	65	220	422	100	28	28	36%	36%	6.82%	29.40%	0.23	5.04%	6.20%

RÉFÉRENCES

- Abatzoglou, N., Chornet, E., Belkacemi, K., Overend, R. P. (1992) *Phenomenological Kinetics of Complex Systems: the Development of a Generalized Severity Parameter and its Application to Lignocellulosics Fractionation*, Chemical Engineering Science, Vol. 47, n° 5, p. 1109-1122.
- Abbaslou, R. M. M., Soltan, J., Sigurdson, S., Dalai, A. K. (2009) *Iron Catalysts Supported on Carbon Nanotubes for Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pore Size*, Wit Transactions on Ecology and the Environment, Vol. 121(Energy and Sustainability II), p. 147-156.
- Abrevaya, H., Targos, W. M., Robota, H. J., Cohn, M. J. (1988) *Metal Particle Size Effects in Fischer - Tropsch Synthesis With Supported Ruthenium Catalysts.*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 38(Catalysis 1987), p. 97-114.
- Bahome, M.C., Jewell, L.L., Hildebrandt, D., Glasser, D., Coville, N.J. (2005) *Fischer-Tropsch Synthesis Over Iron Catalysts Supported on Carbon Nanotubes*, Applied Catalysis A: General, Vol. 287, n° 1, p. 60-67.
- Bartholomew, C.H., Farrauto R.J. (2006) *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, 2e édition, 966 p.
- Belkacemi, K., Abatzoglou, N., Overend, R. P., Chornet, E. (1991) *Phenomenological Kinetics of Complex Systems: Mechanistic Considerations in the Solubilization of Hemicelluloses Following Aqueous/Steam Treatments*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 30, n° 11, p. 2416-2425.
- Biales, J.M., Wan, Y.D., Kilpatrick, P.K., Roberts, G.W. (1999) *Separation of Fischer-Tropsch Wax From Catalyst Using Near-Critical Fluid Extraction: Analysis of Process Feasibility*, Energy Fuels, Vol. 13, p. 667-677.
- Blanchard, J., Abatzoglou, N., Eslahpazir-Esfandabadi, R., Gitzhofer, F. (2010) *Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor Using a Nanoiron Carbide Catalyst Produced by a Plasma Spray Technique*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 49, n° 15, p. 6948-6955.
- Blanchard, J., Abatzoglou, N., Gitzhofer, F. (2012) *Modélisation phénoménologique d'un réacteur triphasique de synthèse Fischer-Tropsch utilisant un catalyseur nanométrique*, Récents progrès en Génie des procédés, Numéro 102, 2-910239-76-4, Ed. SFGP, Paris, France.

Blanchard, J., Abatzoglou N. (2014) *Nano-iron carbide synthesized by plasma as catalyst for Fischer–Tropsch synthesis in slurry reactors: The role of iron loading and K, Cu promoters*, Catalysis Today, Vol. XX, p. XX-XX.

Blanchard, J., Abatzoglou, N., Gitzhofer, F. (2011) *Phenomenological Kinetics of a Solid-Fluid Catalytic Reaction: the Case of Fischer-Tropsch Synthesis With Plasma Spray-Derived Nano-Iron Carbides*, 19th European Biomass Conference and Exhibition, p. 2136-2142.

Botes, F. G., Van Dyk, B., Mcgregor, C. (2009) *the Development of a Macro Kinetic Model for a Commercial Co/Pt/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 48, n° 23, p. 10439-10447.

Botes, F.G. (2008) *The Effects of Water and CO₂ on the Reaction Kinetics in the Iron-Based Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis: a Literature Review*, Catalysis Reviews: Science & Engineering, Vol. 50, n° 4, p. 471-491.

Braidy, N., Andrei, C., Blanchard, J., Abatzoglou, N. (2011) *From Nanoparticles to Process: An Aberration-Corrected TEM Study of Fischer-Tropsch Catalysts at Various Steps of the Process*, Advanced Materials Research, Vol. 324, n° Advances in Innovative Materials and Applications, p. 197-200.

Brasch, B. J., Free, K. W. (1965) *Prehydrolysis-Kraft Pulping of Pinus Radiata Grown in New Zealand*, Tappi, Vol. 48, n° 4, p. 245-248.

Bukur, D.B., Carreto-Vazquez, V., Pham, H.N., Datye, A.K. (2004) *Attrition Properties of Precipitated Iron Fischer–Tropsch Catalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol. 266, p. 41-48.

Bukur, D.B., Lang, X., Nowicki, L. (2007) *Comparative Study of An Iron Fischer-Tropsch Catalyst Performance in Stirred Tank Slurry and Fixed-Bed Reactors*, Industrial Engineering Chemistry Research, Vol. 44, p. 6038-6044.

Bukur, D.B., Sivaraj, C. (2002) *Supported Iron Catalysts for Slurry Phase Fischer-Tropsch Synthesis*, Applied Catalysis A:General, Vol. 231, P. 201-214.

Davis, B.H. (2009) *Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction Mechanisms for Iron catalysts*, Catalysis Today, Vol. 141, p. 25-33.

De Klerk, A. (2010) *Deactivation in Fischer-Tropsch Synthesis and its Impact on Refinery Design*, Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Vol. 55, N° 1, p. 86-89.

De Smit, E., De Groot, F. M. F., Blume, R., Haevecker, M., Knop-Gericke, A., Weckhuysen, B. M. (2010) *The Role of Cu on the Reduction Behavior and Surface Properties of Fe-Based Fischer-Tropsch Catalysts*, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, n° 3, p. 667-680.

- Demirbas, A. (2007) *Progress and Recent Trends in Biofuels*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 33, n° 1, p. 1-18.
- Dry, M. E. (1996) *Practical and the oretical Aspects of the Catalytic Fischer-Tropsch Process*, Applied Catalysis A: General, Vol. 138, p. 319-344.
- Duvenhage, D.J., Coville, N.J. (2005) *Effect of K, Mn and Cr on the Fischer–Tropsch Activity of Fe:Co/Tio₂ Catalysts*, Catalysis Letters, Vol. 104, n° 3-4, p. 129-133.
- Ermakova, A., Anikeev, V.I., Froment, G.F., (2000) *Supercritical Fischer-Tropsch Synthesis: the Effect of Nonideality of the Reaction Mixture on the Reaction Rate*, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, Vol. 34, n° 2, p. 180-188.
- Fazlollahi, F. Sarkari, M., Gharebaghi, H., Atashi, H., Zarei, M.M., Mirzaei, A.A., Hecker, W.C. (2013) *Preparation of Fe-Mn/K/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst and its Catalytic Kinetics for the Hydrogenation of Carbon Monoxide*, Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, n°13, p. 507-519.
- Gaube, J., Klein, H.F. (2008a) *Studies on the reaction mechanism of the Fischer–Tropsch synthesis on iron and cobalt*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 283, p. 60-68.
- Gaube, J., Klein, H.F. (2008b) *The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol. 350, p. 126-132.
- Govender, N.S., Botes, F.G., De Croon, M.H.J.M., Schouten, J.C. (2008) *Mechanistic Pathway for Methane Formation Over An Iron-Based Catalyst*, Journal of Catalysis, Vol. 260, n° 2, p. 254-261.
- Guo, X., Liu, Y., Chang, J., Bai, L., Xu, Y., Xiang, H., Li, Y. (2006) *Isothermal Kinetics Modelling of the Fischer-Tropsch Synthesis over the Spray-Dried Fe-Cu-K Catalyst*, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 15, p. 105-114.
- Hao, Q.-L., Liu, F.-X., Wang, H., Chang, J., Zhang, C.-H., Bai, L., Xiang, H.-W., Li, Y.-W., Yi, F., Xu, B.-F. (2006) *Effect of Reduction Temperature on a Spray-Dried Iron-Based Catalyst for Slurry Fischer-Tropsch Synthesis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, n° 261, p. 104-111.
- Herranz, T., Rojas, S., Pérez-Alonso, F.J., Ojeda, M., Terreros, P., Fierro, J.L.G. (2006) *Genesis of Iron Carbides and the Ir Role in the Synthesis of Hydrocarbons From Synthesis Gas*, Journal of Catalysis, Vol. 243, n° 1, p. 199-211.
- Huff, G. A., Jr., Satterfield, C. N. (1984) *Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused-Magnetite Catalyst*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol. 23, n° 4, p. 696-705.

- Iglesia, E. (1997) *Design, Synthesis, and Use of Cobalt-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol. 161, n° 1-2, p. 59-78.
- Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J. (1990) *Transport-Enhanced α -Olefin Readsorption Pathways in Ruthenium-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis*, Journal of Catalysis, Vol. 129, n° 1, p. 238-256.
- Jiang, X.-L., Boulos, M. (2004) *Synthesis of Titanium Carbide By Induction Plasma Reactive Spray*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 14, n° 1, p. 15-19.
- Jothimurugesan, K., Goodwin, Jr. J.G., Gangwal, S.K., Spivey, J.J. (2000) *Development of Fe Fischer-Tropsch Catalysts for Slurry Bubble Column Reactors*, Catalysis Today, n° 58, p. 335-344.
- Jung, A., Kern, C., Jess, A. (2008) *Modelling of Internal Diffusion Limitations in a Fischer-Tropsch Catalyst*, Dgmk-Conference, Vol. Future Feedstocks for Fuels and Chemicals, p. 269-274.
- Jung, A., Kern, C., Jess, A. (2010) *Modeling of Internal Diffusion Limitations in a Fischer-Tropsch Catalyst*, Chemical Industries, Vol. 128(Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis), p. 215-227.
- Khadzhiev, S. N., Krylova, A. Yu., Lyadov, A. S. and Kulikova, M. V. (2012) *Formation of alcohols on nanosized iron catalysts under Fischer-Tropsch synthesis conditions*, Petroleum Chemistry, vol. 52, n° 4, p. 240-244.
- Kobayashi, N., Kawakami, Y., Kamada, K., Li, J.-G., Ye, R., Watanabe, T., Ishigaki, T. (2007) *Synthesis of Spherical Copper Powders and Control of the Particle Diameter in Rf Induction thermal Plasma*, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 32, n° 1, p. 139-142.
- Kuntze, T., Kedden, K., Jess, A. (1995) *From Natural Gas Liquid Hydrocarbons (Part 3) Kinetics of the Fischer-Tropsch-Synthesis Using a Nitrogen-Rich Synthesis Gas*, Erdoel, Erdgas, Kohle, Vol. 111, n° 2, p. 67-71.
- Lee, S.-C., Jang, J.-H., Lee, B.-Y., Kim, J.-S., Kang, M., Lee, S.-B., Choi, M.-J., Choung, S.-J. (2004) *Promotion of Hydrocarbon Selectivity in CO_2 Hydrogenation by Ru Component*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 210, n° 1-2, p. 131-141.
- Leendert Bezemer, G., Bitter, J.H., Kuipers, H.P.C.E., Oosterbeek, H., Holewijn, J.E., Xu, X., Kapteijn, F., Van Dillen, A.J., De Jong, K.P. (2006) *Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied With Carbon Nanofiber Supported Catalysts*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, n° 12, p. 3956-3964.

- Li, S., Krishnamoorthy, S., Li, A., Meitzner, G.D., Iglesia, E. (2002) *Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties*, Journal of Catalysis, Vol. 206, p. 202-217.
- Li, T., Yang, Y., Zhang, C., An, X., Wan, H., Tao, Z., Xiang, H., Li, Y., Yi, F., Xu, B. (2007) *Effect of Manganese on an Iron-Based Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Prepared From Ferrous Sulfate*, Fuel, Vol. 86, n° 7-8, p. 921-928.
- Lohitharn, N., Goodwin, G.J. (2008) *Effect of K promotion of Fe and FeMn Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Analysis at the site level using SSITKA*, Journal of Catalysis, Vol. 260, p.7-16.
- Luo, M., O'brien, R., Davis, B.H. (2004) *Effect of Palladium on Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*, Catalysis Letters, Vol. 98, n° 1, p. 17-22.
- Lynch, D. (2009) *Enkern's the rmochemical Biorefineries: Converting Heterogeneous Biomass into Alcohols*, Aiche Annual Meeting - Conference Proceedings - 2009.2009 Nov 8-13; Nashville, Tn, United States.,
- Ma, W., Ding, Y., Yang, J., Liu, X., Lin, L. (2005) *Study of Activated Carbon Supported Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 84, n° 1, p. 11-19.
- Ma, W., Kugler, E.L., Wright, J., Dadyburjor, D.B. (2006) *Mo-Fe Catalysts Supported on Activated Carbon for Synthesis of Liquid Fuels by the Fischer-Tropsch Process: Effect of Mo Addition on Reducibility, Activity, and Hydrocarbon Selectivity*, Energy Fuels, Vol. 20, n° 6, p. 2299-2307.
- Mahajan, D., Gutlich, P. (2003) *Fischer - Tropsch Synthesis With Nano-Sized Iron Particles in Slurry Phase*, American Institute of Chemical Engineers, Vol. Spring National Meeting, New Orleans, La, United States, 2003, p. 2689-2693.
- Mahajan, D., Gutlich, P., Pandya, K., Stumm, U., Vijayaraghavan, P. (2003a) *Evaluation of Nanosized Iron in Slurry-Phase Fischer-Tropsch Synthesis*, Energy Fuels, Vol. 17, p. 1210-1221.
- Mahajan, D., Gutlich, P., Stumm, U. (2003b) *The Role of Nano-Sized Iron Particles in Slurry Phase Fischer–Tropsch Synthesis*, Catalysis Communications, Vol. 4, p. 101-107.
- Masuku, C. M., Shafer, W.D., Maa, W., Gnanamani, M.K., Jacobs, G., Hildebrandt, D., Glasser, D., Davis, B.H. (2011) *Variation of Residence Time With Chain Length for Products in a Slurry-Phase Fischer–Tropsch Reactor*, Journal of Catalysis, Vol. 287, p. 93-101.

Mirzaei, A.A., Habibpour, R., Kashi E. (2005) *Preparation and Optimization of Mixed Iron Cobalt Oxide Catalysts for Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins*, Applied Catalysis A: General, Vol. 296, N° 2, p. 222-231.

Montane, D., Overend, R. P., Chornet, E. (1998) *Kinetic Models for Non-Homogeneous Complex Systems With a Time-Dependent Rate Constant*, Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 76, n° 1, p. 58-68.

Ning, W., Koizumi, N., Chang, H., Mochizuki, T., Itoh, T., Yamada, M. (2006) *Phase Transformation of Unpromoted and Promoted Fe Catalysts and the Formation of Carbonaceous Compounds during Fischer–Tropsch Synthesis Reaction*, Applied Catalysis A: General, Vol. 312, p. 35-44.

O'brien, R.J., Davis, B.H. (2004) *Impact of Copper on An Alkali Promoted Iron Fischer-Tropsch Catalyst*, Catalysis Letters, Vol. 94, n° 1-2, p. 1-6.

O'brien, R.J., Xu, L., Spicer, R.L., Davis, B.H. (1996) *Activation Study of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalysts*, Energy Fuels, n° 10, p. 921-926.

Ojeda, M., Nabar, R., Nilekar, A. U., Ishikawa, A. Mavrikakis, M., Iglesia, E. (2010) *CO Activation Pathway and the Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis*, Journal of Catalysis, Vol. 272, p. 287-297.

Overend, R.P., Chornet, E. (1987) *Fractionation of Lignocellulosics By Steam-Aqueous Pretreatments*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Vol. 321, P. 523-536.

Pedersen, M., Meyer, A.S. (2010) *Lignocellulose Pretreatment Severity – Relating Ph to Biomatrix Opening*, New Biotechnology, Vol. 27, n° 6, p. 739-750.

Pérez-Alonso, F.J., López Granados, M., Ojeda, M., Herranz, T., Rojas, S., Terreros, P., Fierro, J.L.G., Gracia, M., Gancedo, J.R. (2006) *Relevance in the Fischer-Tropsch Synthesis of the Formation of Fe-O-Ce Interactions on Iron-Cerium Mixed Oxide Systems*, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, n° 47, p. 23870-23880.

Pour, A. N., Housaindokht, M. R., Tayyari, S. F., Zarkesh, J. (2010a) *Effect of Nano-Particle Size on Product Distribution and Kinetic Parameters of Fe/Cu/La Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis*, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 19, p. 107-116.

Pour, A. N., Housaindokht, M. R., Tayyari, S. F., Zarkesh, J., Alaei, M. R. (2010b) *Deactivation Studies of Fischer–Tropsch Synthesis on Nano-Structured Iron Catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 330, n° 1-2, p. 112-220.

- Ravi, B.G., Sampath, S., Gambino, R., Parise, J.B., Devi, P.S. (2006) *Plasma Spray Synthesis From Precursors: Progress, Issues, and Considerations*, Journal of the rmal Spray Technology, Vol. 15, n° 4, p. 701-707.
- Sarkar, A., Dozier, A.K., Graham, U. M., Thomas, G., O'brien, R. J., Davis, B.H. (2007a) *Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst: Effect of Carbidization on the Morphology of Iron Oxyhydroxide Nanoneedles*, Applied Catalysis A: General, Vol. 326, n° 1, p. 55-64.
- Sarkar, A., Seth, D., Dozier, A.K., Neathery, J. K., Hamdeh, H.H., Davis, B.H. (2007b) *Fischer-Tropsch Synthesis: Morphology, Phase Transformation and Particle Size Growth of Nano-Scale Particles*, Catalysis Letters, Vol. 117, p. 1-17.
- Schulz, H. (1999) *Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis*, Applied Catalysis A: General, Vol. 186, p. 3-12.
- Scordia, D., Cosentino, S.L., Jeffries, T.W. (2010) *Second Generation Bioethanol Production From Saccharum Spontaneum L. Ssp. Aegyptiacum (Willd.) Hack.*, Bioresource Technology, Vol. 101, n° 14, p. 5358-5365.
- Sergiienko, R., Shibata, E., Akase, Z., Suwa, H., Nakamura, T., Shindo D. (2006) *Carbon Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles Synthesized in Ethanol by an Electric Plasma Discharge in an Ultrasonic Cavitation Field*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 98, p. 34-38.
- Shin, D.-I., Gitzhofer, F., Moreau C., (2007) *Properties of Induction Plasma Sprayed Iron Based Nanostructured Alloy Coatings for Metal Based thermal Barrier Coatings*, Journal of the rmal Spray Technology, Vol. 16, n° 1, p. 118-127.
- Stranges, A.N., (2007) *a History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926-45*, Vol. Elsevier B.V., p. 1-27.
- Sudsakorn, K., Goodwin, J.G., J., Jothimurugesan, K., Adeyiga, A.A. (2001) *Preparation of Attrition-Resistant Spray-Dried Fe Fischer-Tropsch Catalysts Using Precipitated SiO₂*, Industrial Eng.Chemistry Res., Vol. 40, p. 4778-4784.
- Tao, Z., Yang, Y., Wan, H., Li, T., An, X., Xiang, H., Li, Y. (2007) *Effect of Manganese on a Potassium-Promoted Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst*, Catalysis Letters, Vol. 114, n° 3-4, p. 161-168.
- Teng, B.-T., Chang, J., Zhang, C.-H., Cao, D.-B., Yang, J., Liu, Y., Guo, X.-H., Xiang, H.-W., Li, Y.-W. (2006) *A Comprehensive Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis over an Industrial Fe-Mn Catalyst*, Applied Catalysis A : General, Vol. 301, p. 39-50.

- Trépanier, M., Tavasoli, A., Dalai, A.K., Abatzoglou, N. (2009) *Co, Ru and K Loadings Effects on the Activity and Selectivity of Carbon Nanotubes Supported Cobalt Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis*, Applied Catalysis A: General, Vol. 353, n° 2, p. 193-202.
- Van Den Berg, F.R., Crajé, M.W.J., Van Der Kraan, A.M., Geus, J.W. (2003) *Influence of H₂/H₂O Pre-Treatment and H₂ Pressure on the Reduction Behaviour of Fe/ZrO₂ and Fe/K/ZrO₂ Fischer-Tropsch Catalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol. 251, n° 2, p. 347-357.
- Visconti, C. G., Ballova, Z., Lietti, L., Tronconi, E., Zennaro, R., Forzatti, P. (2010) *Detailed Kinetic Study and Modeling of the Fischer-Tropsch Synthesis Over a State-of-the-Art Cobalt-Based Catalyst*, Chemical Industries, Vol. 128(Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis), p. 293-315.
- Visconti, C.G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., Rossini, S. (2010) *Detailed Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis Over Co-Based Catalysts Containing Sulphur*, Catalysis Today, Vol. 154, p. 202-209.
- Wan, H.-J., Wu, B.-S., Tao, Z.-C., Li, T.-Z., An, X., Xiang, H.-W., Li, Y.-W. (2006b) *Study of an Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Incorporated with SiO₂*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 260, n° 1-2, p. 255-263.
- Wan, H.-J., Wu, B.-S., Zhang, C.-H., Teng, B.-T., Tao, Z.-C., Yang, Y., Zhu, Y.-L., Xiang, H.-W., Li, Y.-W. (2006a) *Effect of Al₂O₃/SiO₂ Ratio on Iron-Based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis*, Fuel, Vol. 85, n° 10-11, p. 1371-1377.
- Wang, C., Na, Y., Liu, S., Zhang, Y., Wang, Q., Xu, L. (2005) *Preparation of Iron Carbide Catalysts and the Ir Activity for Co Hydrogenation*, Cuihua Xuebao, Vol. 26, n° 7, p. 539-541.
- Wilke, C. R., Chang, P. (1955) *Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions*, American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 1, p. 264-270.
- Yang, J., Sun, Y., Tang, Y., Liu, Y., Wang, H., Tian, L., Wang, H., Zhang, Z., Xiang, H., Li, Y. (2006) *Effect of Magnesium Promoter on Iron-Based Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 245, n° 1-2, p. 26-36.
- Yang, Y., Xiang, H.-W., Xu, Y.-Y., Bai, L., Li, Y.-W. (2004) *Effect of Potassium Promoter on Precipitated Iron-Manganese Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis*, Applied Catalysis A: General, Vol. 266, n° 2, p. 181-194.
- Yargeau, V., Marcos, B., Soucy, G. (2004) *A New Application of the Severity Factor Kinetic Model: the rmal Plasma Treatment of Black Liquor*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 82, n° 6, p. 1209-1216.

Zhan, X., Davis, B.H. (2000) *Two Alpha Fischer-Tropsch Product Distribution. A Role for Vapor-Liquid Equilibrium?*, Petroleum Science and Technology, Vol. 18, n° 9-10, p. 1037-1053.

Zhang, C.-H., Yang, Y., Teng, B.-T., Li, T.-Z., Zheng, H.-Y. Xiang, H.-W., Li, Y.-W. (2006) *Study of An Iron-Manganese Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Promoted With Copper*, Journal of Catalysis, Vol. 237, n° 2, p. 405-415.

Zhang, R., Chang, J., Xu, Y., Cao, L., Li, Y., Zhou, J. (2009) *Kinetic Model of Product Distribution Over Fe Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis*, Energy & Fuels, Vol. 23, n° 10, p. 4740-4747.

Zhou, L.-P., Hao, X., Gao, J.-H., Yang, Y. Wu, B.-S., Xu, J., Xu, Y.-Y., Li, Y.-W. (2011) *Studies and Discriminations of the Kinetic Models for the Iron-Based Fischer-Tropsch Catalytic Reaction in a Recycle Slurry Reactor*, Energy Fuels, Vol. 25, p. 52-59.