

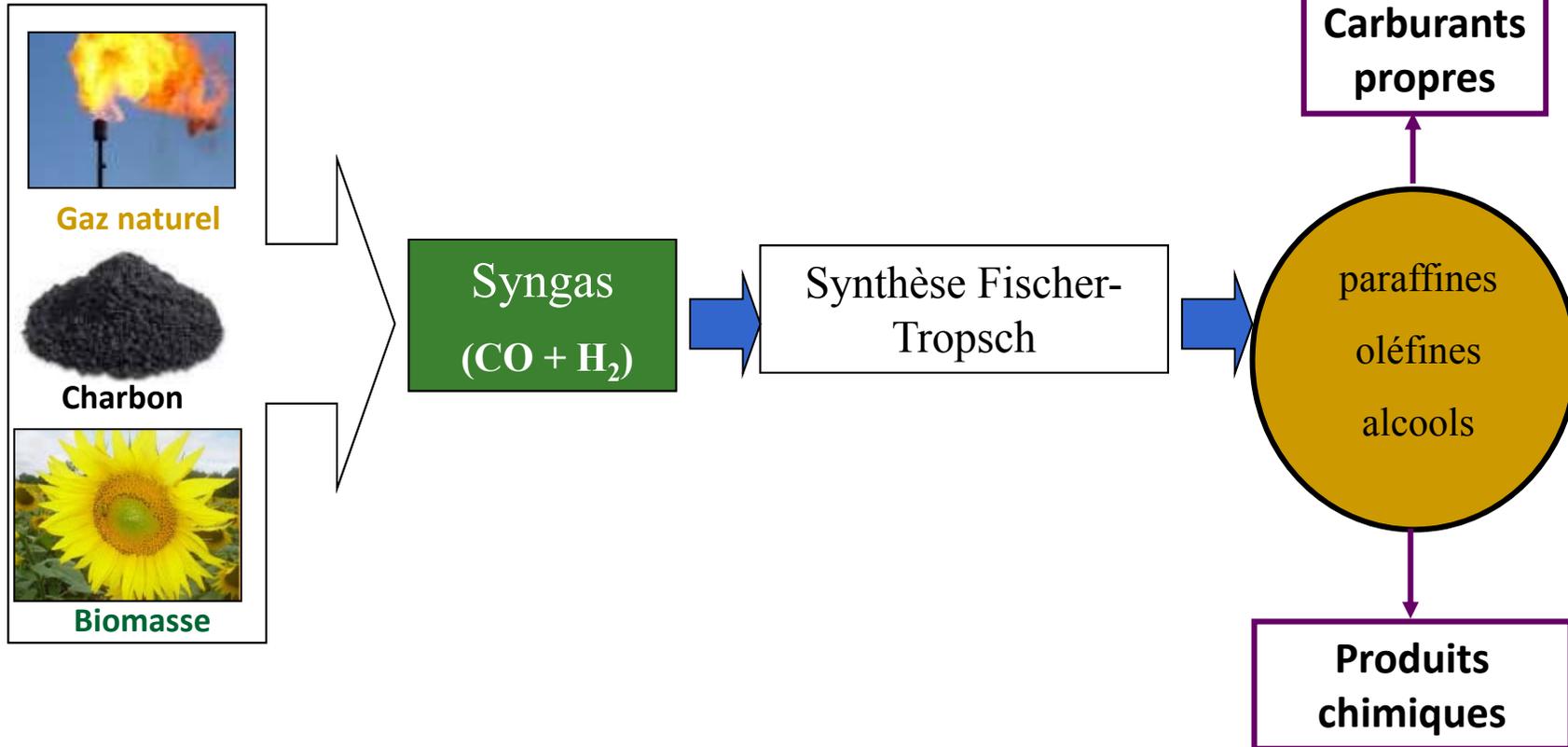


***Frittage du catalyseur à base de cobalt  
lors de la synthèse Fischer-Tropsch dans un réacteur à lit fixe:  
Mécanisme et modélisation***

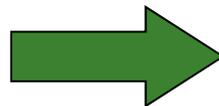
Majid Sadeqzadeh, J. Hong, P. Fongarland, D. Curulla-Ferré,  
F. Luck, J. Bousquet, D. Schweich, and A.Y. Khodakov

**GECat 2012, 22 mai 2012**



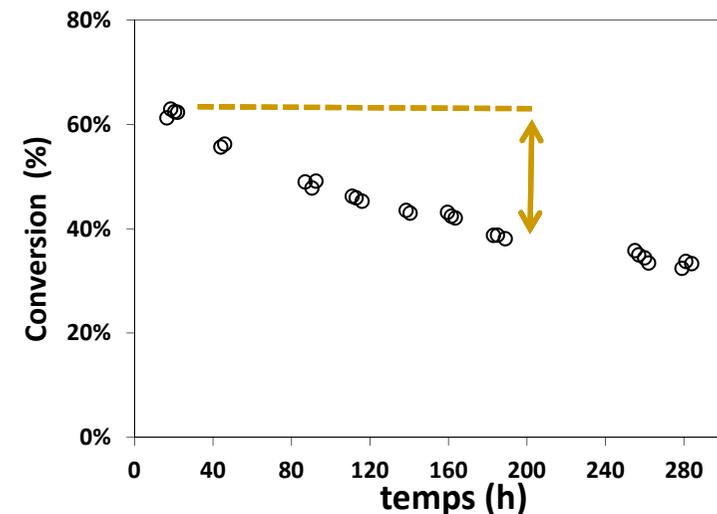


**Défi :** Sélectivité pour les produits souhaités



**Outils :** catalyseur, conditions opératoires, réacteurs

- La désactivation est un problème majeur pour la mise en œuvre des procédés FT.
- La désactivation des catalyseurs FT est un phénomène complexe :
  - *Plusieurs mécanismes de désactivation (frittage, dépôt de carbone, empoisonnement, oxydation, etc.)*
  - *Effet des conditions opératoires (type de réacteur, T, P) ainsi que du catalyseur*
- Motivations de l'étude quantitative du phénomène de désactivation :
  - *Pas de modèle quantitatif disponible*
  - *La compréhension de la désactivation est insuffisante*
  - *Proposer des solutions pour minimiser la désactivation*



Conditions opératoires: T = 493 K, P = 20 bar,  
 $H_2/CO = 2$ , VVH = 25,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> réacteur slurry

- Le frittage du cobalt est-il la cause principale de la désactivation initiale?

(Saib et al. 2010, Tsakoumis et al 2010).

- Le frittage, qu'est-ce que c'est?

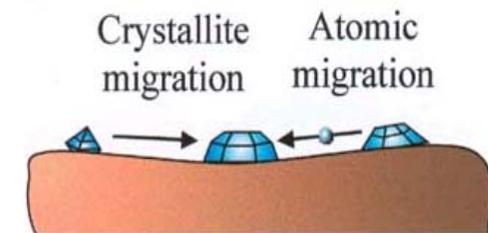
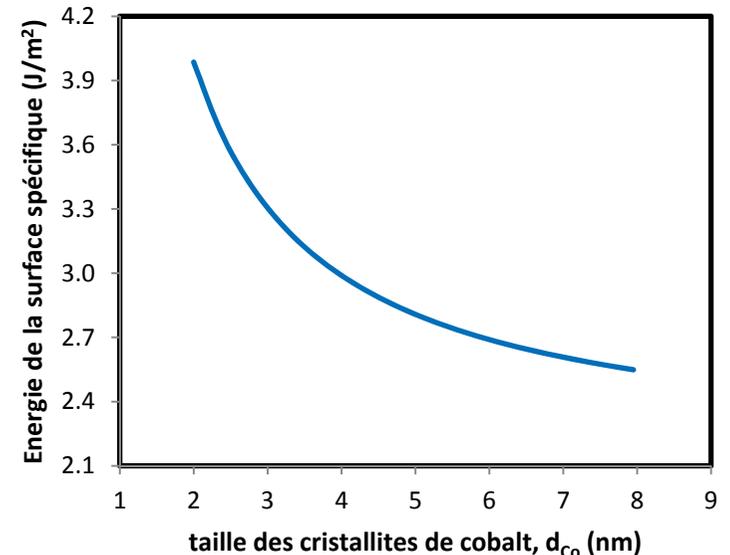
- *Augmentation de la taille des cristallites avec le temps*

- Pourquoi le frittage se produit-il?

- *Raisons thermodynamiques*
  - *Minimisation de l'énergie de la surface totale des cristallites*

- Comment les particules (cristallites) grossissent-elles ?

- *Ostwald Ripening (migration atomique) – OR*
  - *Migration et coalescence des particules – PMC*
      - Evolution de la dispersion de type GPLE de second ordre
      - Distribution granulométrique de type LNDF



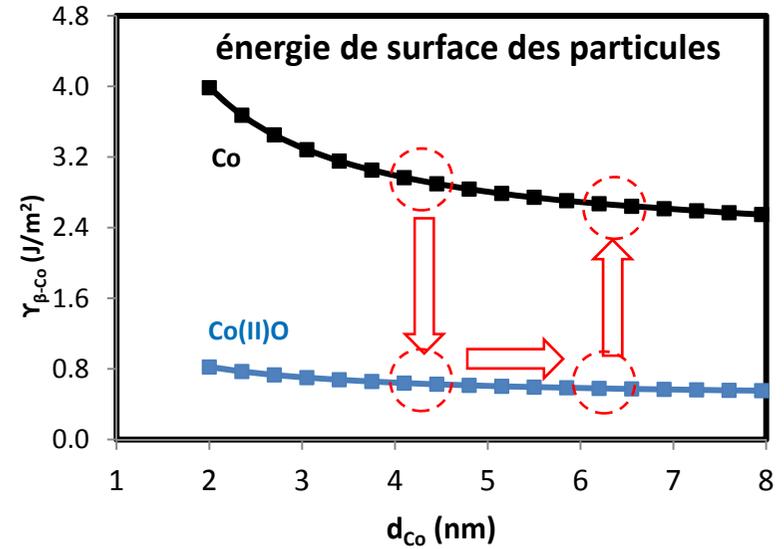
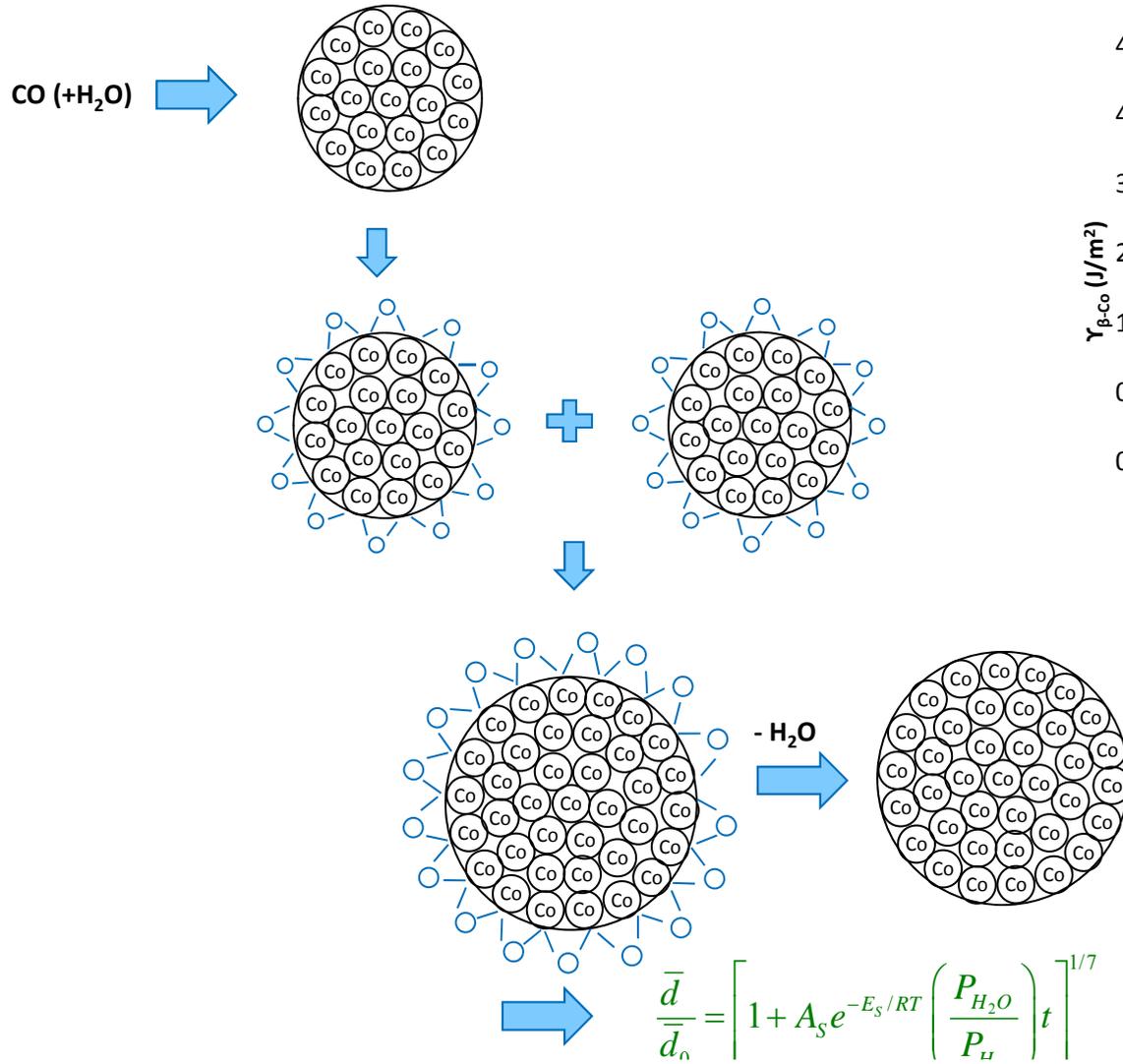
Référence: Lassi, 2003

## Mécanisme de frittage : concept proposé

- Le frittage est un phénomène commun pour les catalyseurs métalliques.
- Un modèle de frittage pour les catalyseurs de Ni a été proposé par Sehested (J. Catal. 217 (2003) 417).
- Ce modèle a été adapté dans ce travail pour les catalyseurs cobalt
  
- Étape 1: Oxydation de la surface des particules de cobalt
  - *Énergie de surface beaucoup plus faible*
  - *Coefficients de diffusion plus élevés*
  
- Étape 2 : Croissance des cristallites selon un mécanisme de type PMC
  - *diffusion des particules*
  - *collision*
  - *agglomération*
  
- Étape 3: Réduction complète (réversible) de la surface
  - *Plus grande stabilité thermodynamique*



## Mécanisme de frittage : concept proposé



\*Inspiré du travail réalisé par: J. Sehested, J. Catal. 217 (2003) 417–426

- Expression cinétique de type Yates-Satterfield :

$$r_{FT} = \frac{k_a'' C_{CO} C_{H_2}}{(1 + k_b C_{CO})^2}$$

- Séparation des termes cinétique et de désactivation :

- *terme d'inhibition*  $k_b =$  terme purement cinétique
- *terme d'adsorption*  $k_a'' = [C_t] \cdot k_a'$

- Notre hypothèse: nombre de sites actifs  $\propto$  nombre d'atomes de Co à la surface

- Le nombre d'atomes de Co de surface est lié au diamètre moyen de cristallites

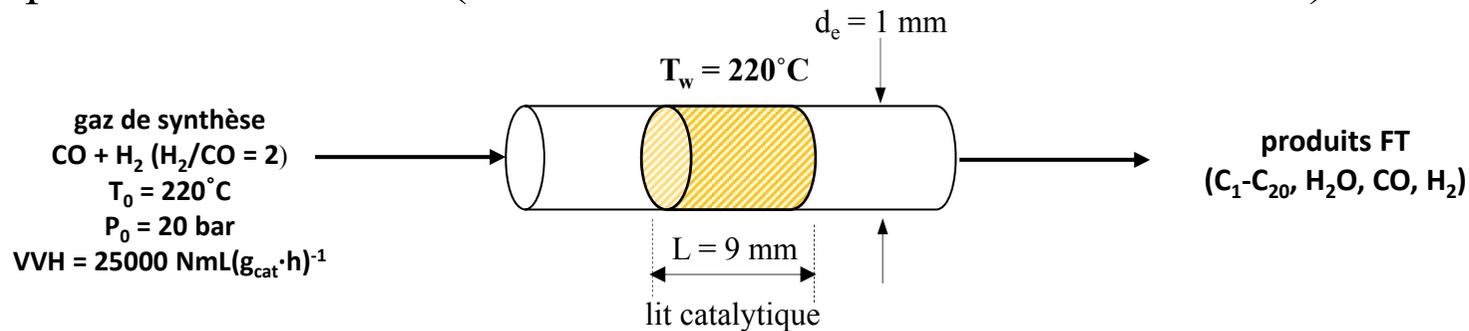
$$r_{FT} = \frac{1}{\bar{d}_{surface}} \times \frac{k_a C_{CO} C_{H_2}}{(1 + k_b C_{CO})^2}$$

$$\left( k_a = \left( \frac{3}{2r^2 N_{AV} \rho_{Co}} \right) \cdot k_a' \right)$$

*terme désactivation*    *terme cinétique*

(dépend de la taille)    (ne dépend pas de la taille)

- Type de réacteur
  - réacteur à écoulement piston 1D
  - régime isotherme
  
- Logiciels utilisés
  - *MatLab et gPROMS*
  
- Plusieurs hypothèses
  
- Cinétique + Désactivation (modélisation des conditions transitoires)



- Bilan de matière pour chaque composant  $\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial (c_i u_z)}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \eta r_i \rho_{cat} = 0$
- Équation de conservation  $\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_z)}{\partial z} = 0$
- Perte de pression  $\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \left( 1.75 + 150 \frac{1 - \varepsilon}{\text{Re}} \right) \frac{\rho u^2}{d_p} = 0$
- Cinétique de la réaction FT  $r_{FT} = \frac{1}{\bar{d}_{Co}(t)} \frac{k_a C_{H_2} C_{CO}}{(1 + k_b C_{CO})^2}$
- Croissance de cristallites  $\frac{\bar{d}_{Co}(t)}{\bar{d}_{Co,0}} = \left[ 1 + A_S e^{-E_S/RT} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) t \right]^{1/7}$

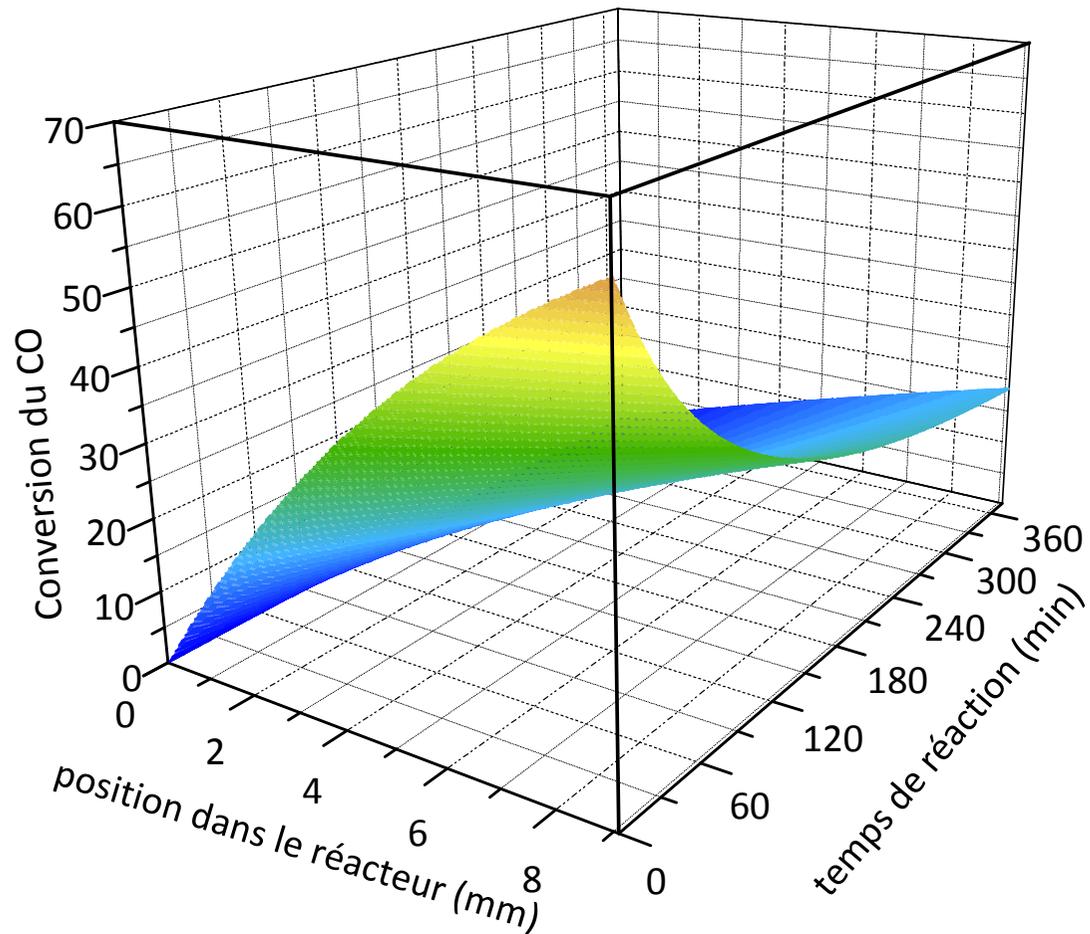


✓ Information complète pour un réacteur dans des conditions transitoires

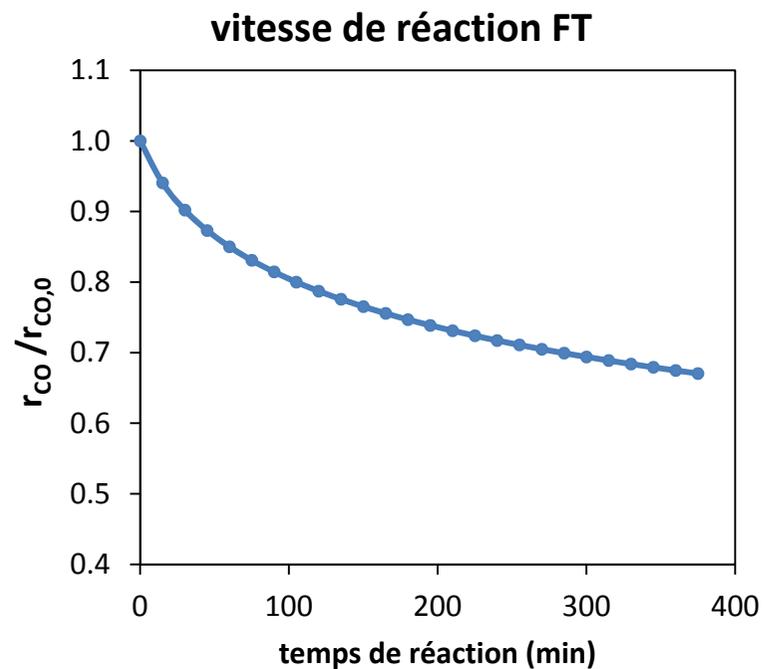
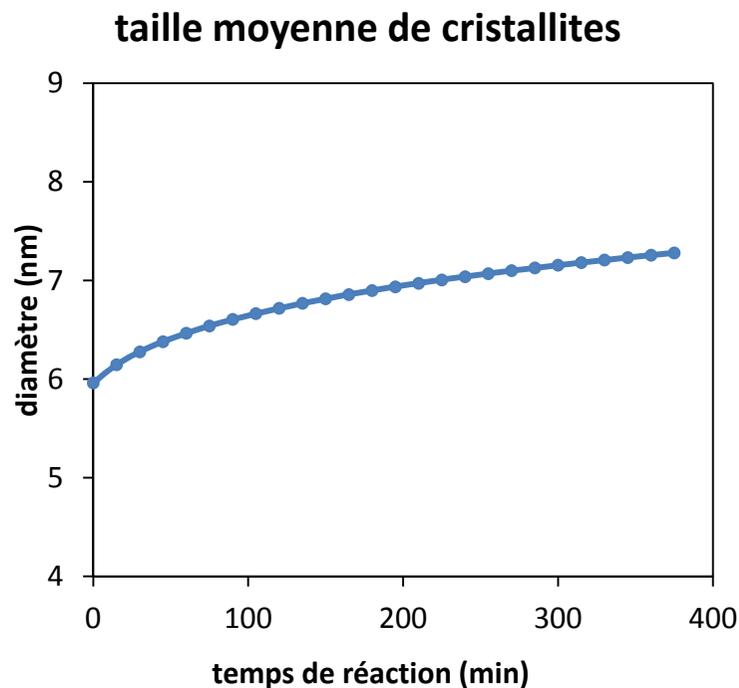
## Résultats et discussion

- Résultats typiques de la simulation

Effet de frittage sur l'activité catalytique (modèle de gPROMS)



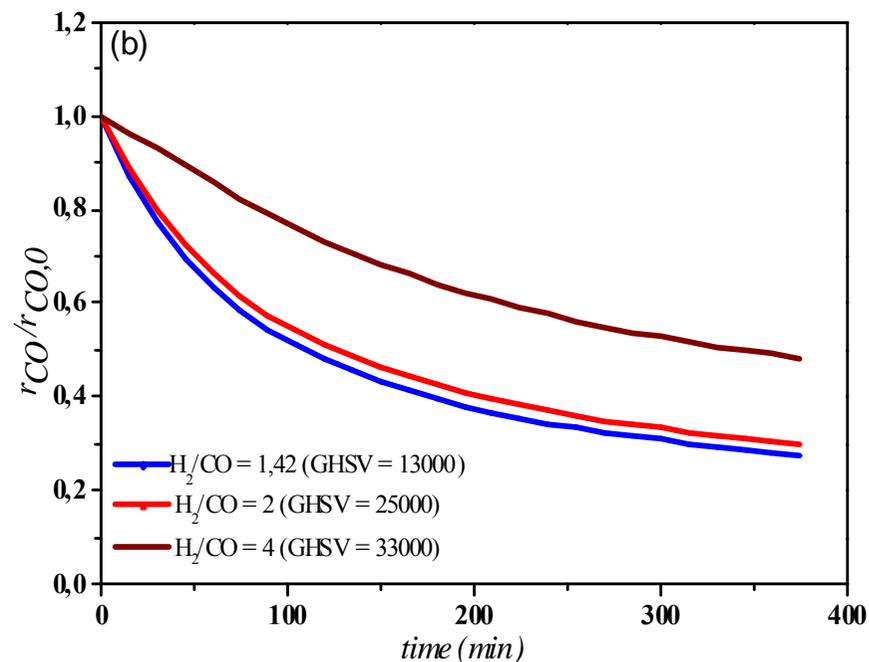
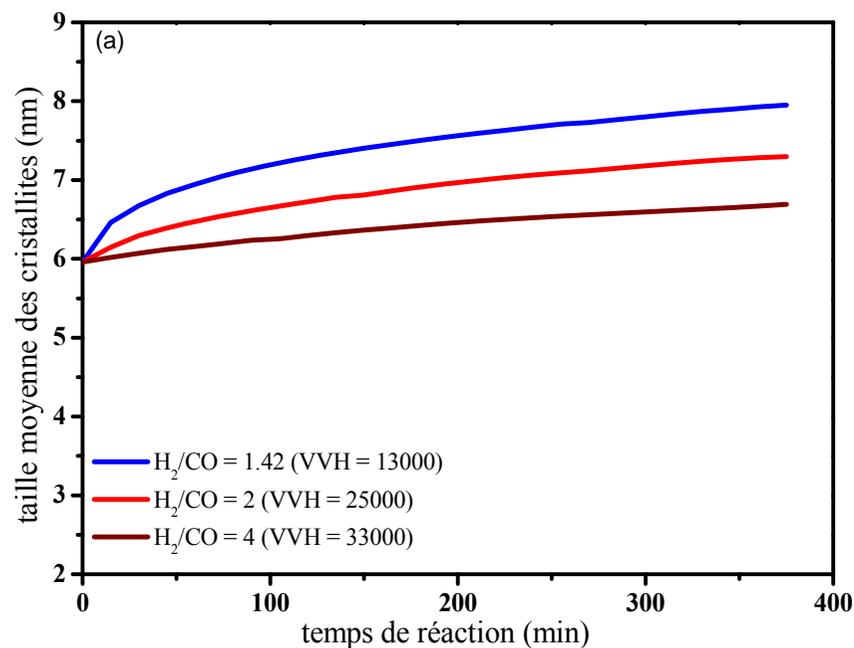
- Résultats typiques de la simulation



**Conditions opératoires :**

Réacteur capillaire, 25%Co0.1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2, VVH= 25 000 Nml/(g<sub>cat</sub>·h) T =220 °C, P = 20 bar

### ■ Effet du rapport $H_2/CO$ dans le gaz de synthèse



Ratio  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  plus élevé  $\Rightarrow$  frittage plus important  $\Rightarrow$  activité plus faible

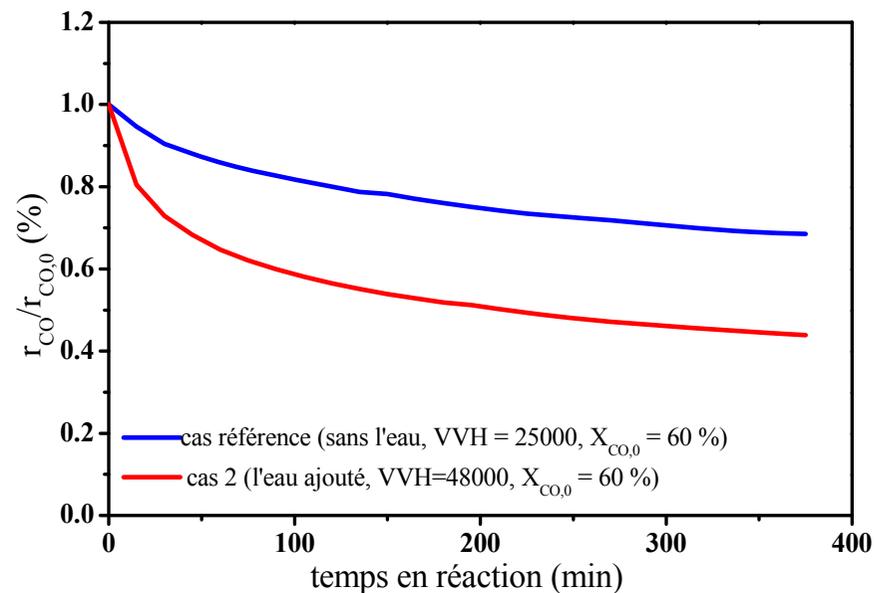
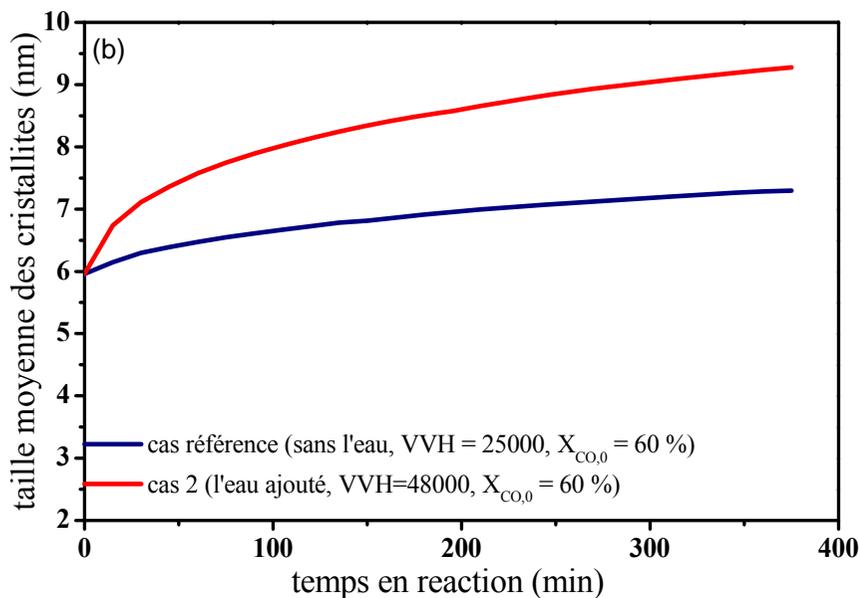


#### Conditions opératoires:

Réacteur capillaire, 25%Co0.1%Pt/ $Al_2O_3$ , conversion initiale= 58 %,  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar, VVH en:  $Nml\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$

GECat 2012, 22 mai 2012

- Effet de la présence d'eau dans le gaz de synthèse



**Cas référence : sans l'eau ( $X_{CO,0} = 60\%$ ,  $GHSV = 25\ 000\ Nml/(g_{cat}\cdot h)$ )**

**Cas 2: l'eau ajouté, conversion initiale identique ( $H_2 : CO : H_2O = 2 : 1 : 3.3$ )**

Ratio  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  plus élevé  $\Rightarrow$  frittage plus important  $\Rightarrow$  activité plus faible

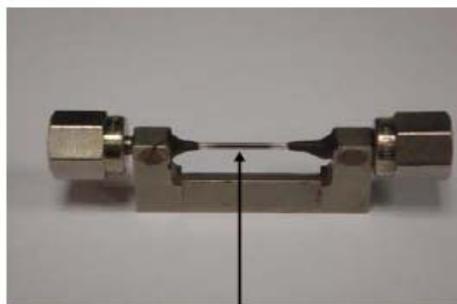


**Conditions opératoires:**

Réacteur capillaire, 25%Co0.1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2, conversion initiale= 58%, T =220 °C, P = 20 bar

- Réacteur capillaire
  - *DRX operando: diamètre moyen de particules*
  - *Analyse par  $\mu$ -GC: conversion du CO et sélectivité en  $CH_4$*

### *Réacteur à lit fixe capillaire*



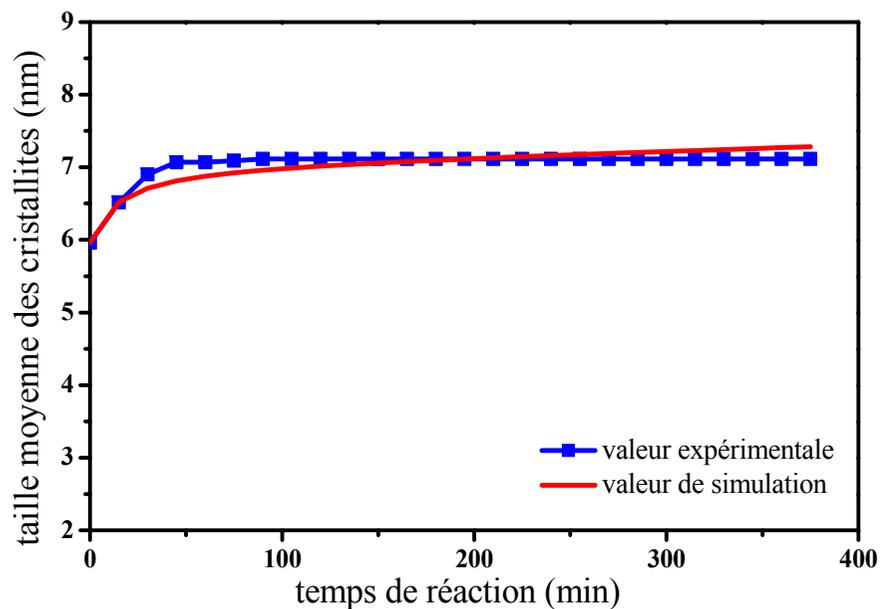
quartz capillary

OD = 1 mm

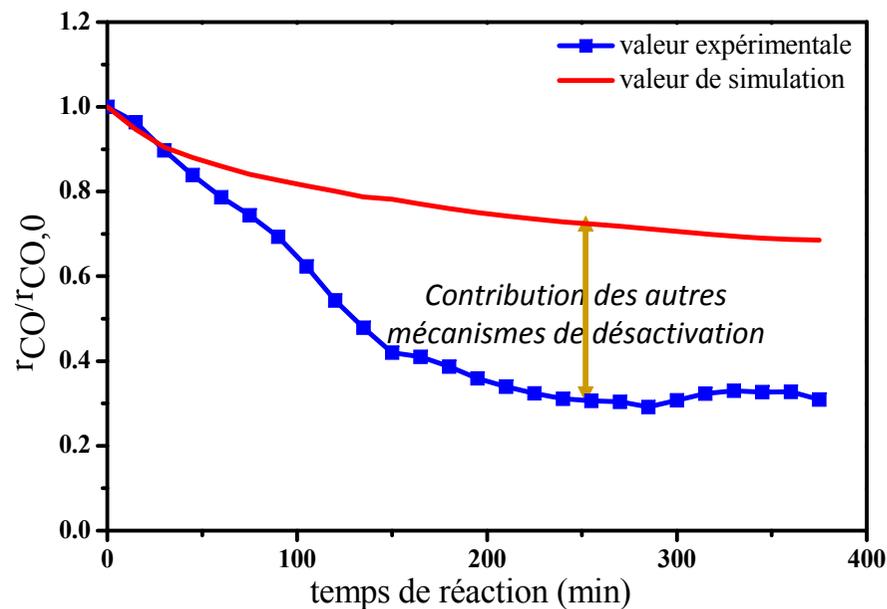
L = 9 mm

$m_{\text{cat}} = 8.0 \text{ mg}$

### ■ Réacteur capillaire à lit fixe



Evolution de la tailles de particules de cobalt lors de la synthèse FT (T = 493 K, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, VVH = 25,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> )



Evolution de la conversion du CO lors de la synthèse FT (T = 493 K, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, VVH = 25,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> )

- Réacteur à milli-lit fixe :
  - *Effet des conditions opératoires sur le frittage*
    - Le rapport  $H_2/CO$  dans le gaz de synthèse
    - La température
  - *Analyse DRX ex-situ des catalyseurs usés*
  - *Analyse des hydrocarbures par GC*



**Réacteur à milli-lit fixe**

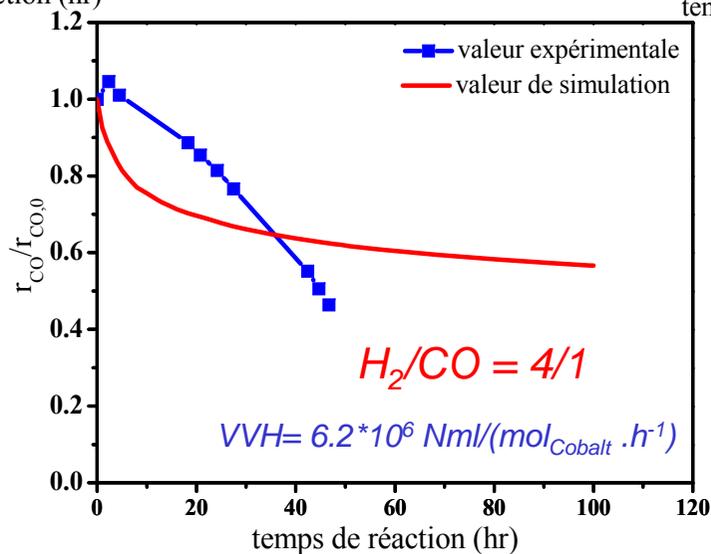
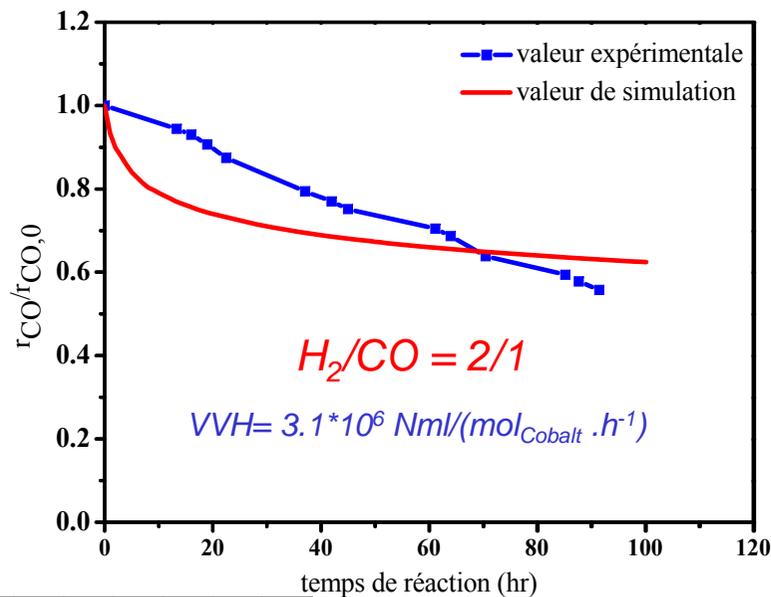
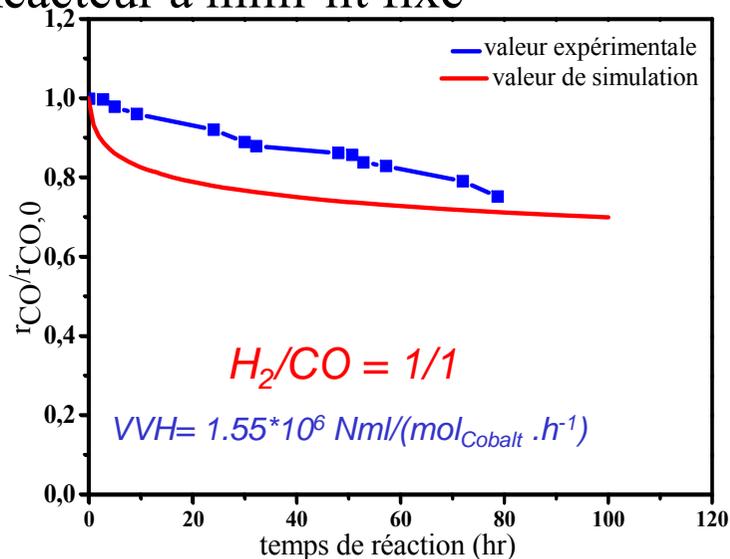


ID = 1,4 mm

L = 32 cm

$m_{\text{cat}} = 0.5 \text{ g}$

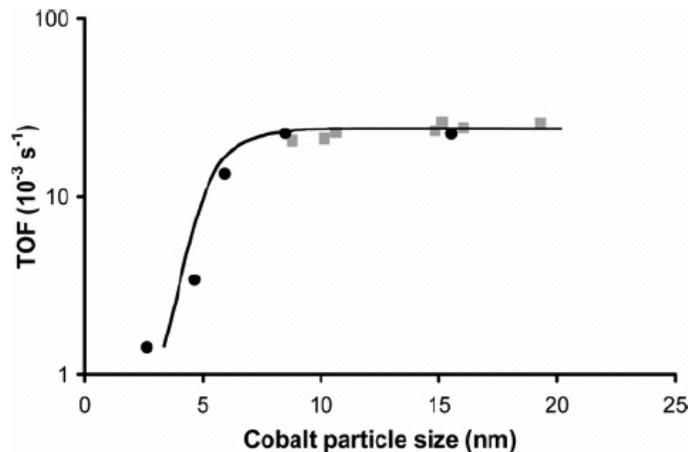
## ■ Réacteur à milli-lit fixe



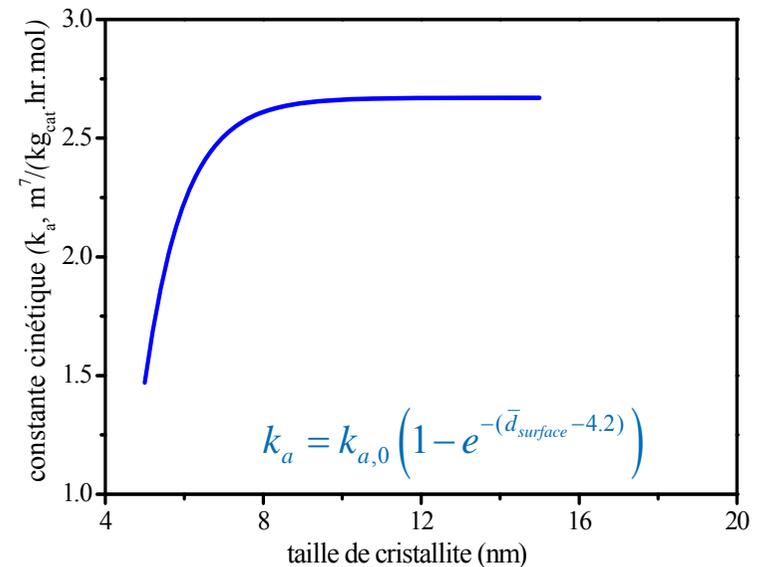
Conditions opératoires : Réacteur milli-lit fixe, 25%Co0.1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 220 °C, P = 20 bar

Hypothèse : la constante cinétique dépend de la taille de cristallites ( $k_a = f(\bar{d}_{Co}(t,T))$ )

- L'activité intrinsèque (TOF) a été analysée par de Jong et al. (J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3956–3964)
- TOF n'est pas un terme cinétique simple:
  - Effet de la compositions, de la pression, etc.
  - Il n'y a pas de corrélation dans la littérature

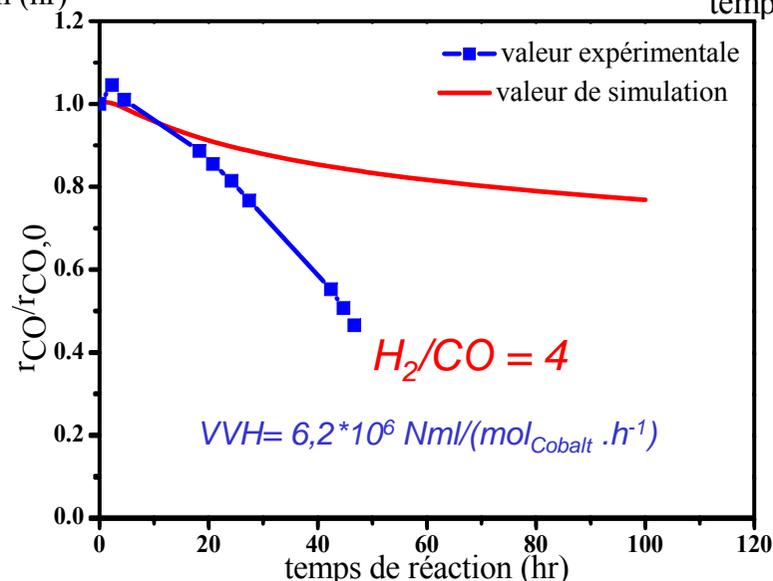
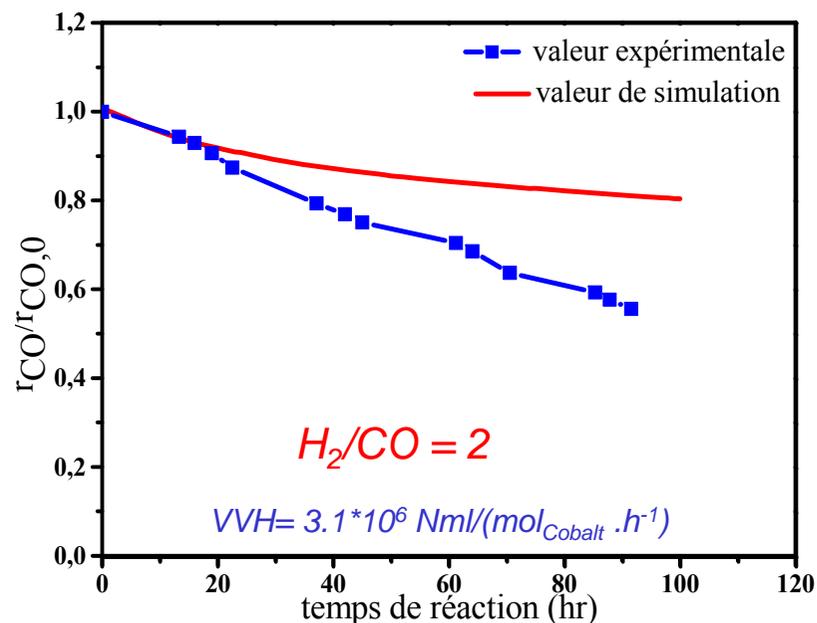
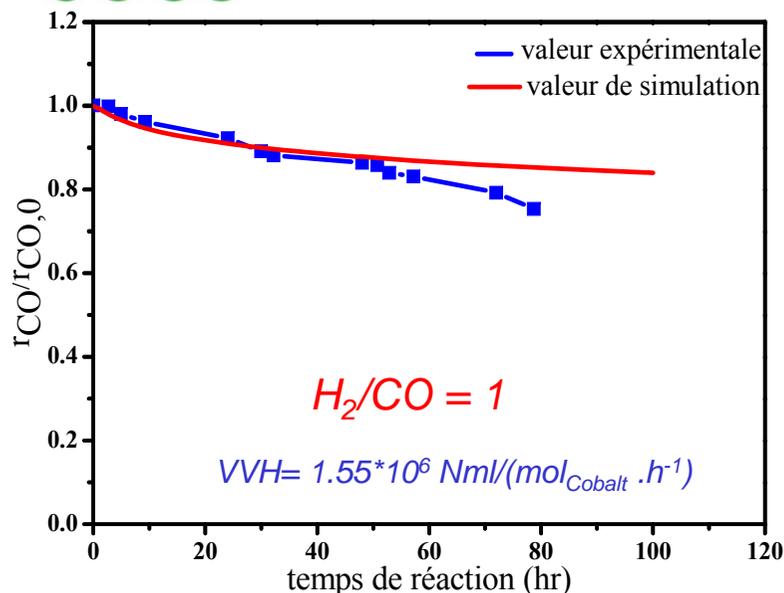


Turnover frequency (TOF) en fonction de la taille des cristallites pour des catalyseurs supportés sur des nanofibres de carbone (Bezemer et al, 2003)



Relation empirique “exponentielle” proposée pour l'évolution de la constante cinétique avec la taille de cristallites

## Résultats et discussion : amélioration



- Un nouveau mécanisme de frittage en trois étapes a été proposé pour les catalyseurs FT à base de cobalt.
- La modélisation prédit la baisse de l'activité lors du frittage
- Effet des conditions opératoires sur le frittage.
  - *rapport du gaz de synthèse plus bas*
  - *Présence d'eau dans le gaz de synthèse* } ⇒ ***particules plus grosses, désactivation plus importante***
- Simulation du frittage dans les réacteurs capillaire et à milli-lit fixe.
- Le modèle peut être amélioré en supposant que les paramètres cinétiques dépendent de la taille des particules.
- Le frittage dépend de la pression partielle de l'eau.
- Contribution d'autres mécanismes de la désactivation (rapport H<sub>2</sub>/CO élevé, taux d'eau important, etc.).

- TOTAL S.A. pour le soutien financier



- l'ESRF et la ligne de lumière SNBL pour les analyses DRX et XAS *in-situ* et *operando*, Dr. Olga Safonova pour l'assistance technique et scientifique



- Tous mes collègues de l'UCCS pour les discussions scientifiques.

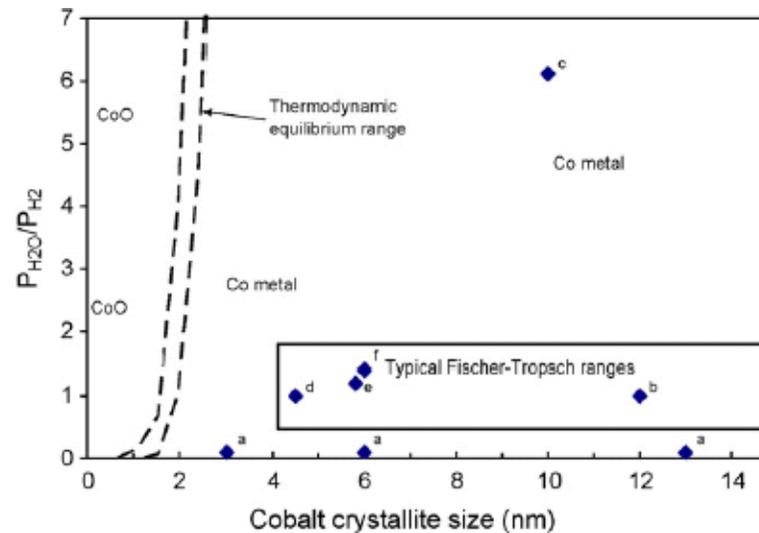




**Merci pour votre attention**

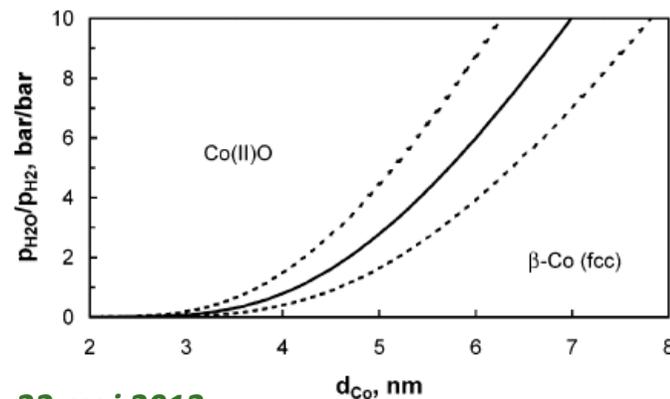
## Back-up Slides

- Graphique de stabilité « révisé » pour Co-CoO (Van steen et al, 2005)



- Graphique de stabilité « original » pour Co-CoO (Saib et al, 2010)
  - l'énergie de surface pour CoO sous-estimée

$$\frac{\gamma_{CoO}}{\gamma_{\beta-Co}} = 0.2167 + \frac{0.011}{d_{Co}} - \frac{0.064}{d_{Co}^2}$$



- Taille de cristallites obtenue par DRX: diamètre moyenné à la surface
- Comment peut-on lier le diamètre moyenné à la surface et au diamètre moyenné au nombre

$$\bar{d}_{surface} = \frac{\langle d^3 \rangle}{\langle d^2 \rangle} = \frac{\exp\left(\frac{9}{2} \ln^2(\sigma)\right) \bar{d}^3}{\exp\left(\frac{4}{2} \ln^2(\sigma)\right) \bar{d}^2} = \exp\left(\frac{5}{2} \ln^2(\sigma)\right) \bar{d}$$

- Simplification: La réparation des particules selon leur taille ne change pas

$$\frac{\bar{d}_{surface}}{\bar{d}_{surface,0}} = \frac{\bar{d}}{\bar{d}_0}$$

- En conséquence  $\Rightarrow \frac{\bar{d}_{surface}}{\bar{d}_{surface,0}} = \left[ 1 + A_S e^{-E_s/RT} \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) t \right]^{1/7}$



- Hypothèses du modèle
  - Tous les composants sont gazeux
  - Régime d'écoulement piston
  - Le transfert de matières ainsi que la dispersion hydrodynamique sont faibles.
  - Les paramètres varient seulement dans une seule dimension et avec le temps.
  - La modèle ASF décrit la distribution des produits avec l'exception pour  $C_1$  &  $C_2$ .
  - Tous les hydrocarbures produits sont paraffiniques. ( $n_{\max} = 20$ ).
  - L'équation d'état: gaz parfait

### ■ Condition aux limites

$$P(z=0, t=0) = P_{syngas}$$

$$T(0,0) = T_{syngas}$$

$$u(0,0) = u_{syngas}$$

$$y_i(0,0) = y_{i,syngas}$$

### ■ Conditions initiales

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}(0, z) = 0$$

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t}(0, z) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(0, z) = 0$$

$$\bar{d}_{surface}(0, z) = \bar{d}_{surface,0}$$

Caractéristiques principales du catalyseur de référence	
Diamètre moyen de particules ( $\mu\text{m}$ )	90
Diamètre moyen des cristallites de Co à $t = 0$ (nm)	6.0
densité de catalyseur, $\rho$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2030
densité de Cobalt $\rho_{\text{Co}}$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	8900
Fraction de vide de lit, $\varepsilon$ (-)	0.4
Teneur en Co (wt%)	25

Paramètres cinétiques utilisés*	
$k_{a,0}$ ( $\text{m}^7/[\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{mol}\cdot\text{hr}]$ )	$4.62 \times 10^{-8}$
$E_a$ (kJ/mol)	100
$k_{b,0}$ ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	0.342
$E_b$ (kJ/mol)	20
$d_0$ (-)	0.1
$E_d$ (kJ/mol)	81
$e_0$ (-)	2.6
$E_e$ (kJ/mol)	$1.3 \times 10^{-2}$
$\alpha$ (-)	0.9
facteur d'efficacité - $\eta$ (-)	1.0

\* L'indice 0 correspond à la valeur de paramètre à 493,15 K



- Vitesse de la réaction FT:

$$r_{FT} = \frac{1}{\bar{d}_{surface}} \times \frac{k_a C_{CO} C_{H_2}}{(1 + k_b C_{CO})^2}$$

- Vitesse de la consommation de CO, ainsi que de la production d'eau:

$$r_{H_2O} = -r_{CO} = +r_{FT}$$

- Vitesse de production d'hydrocarbures:

$$r_{C_1} = d \cdot r_{FT}$$

$$r_{C_2} = e \cdot r_{FT}$$

$$\text{For } n \geq 3: r_{C_n} = \alpha \cdot r_{C_{n-1}}$$

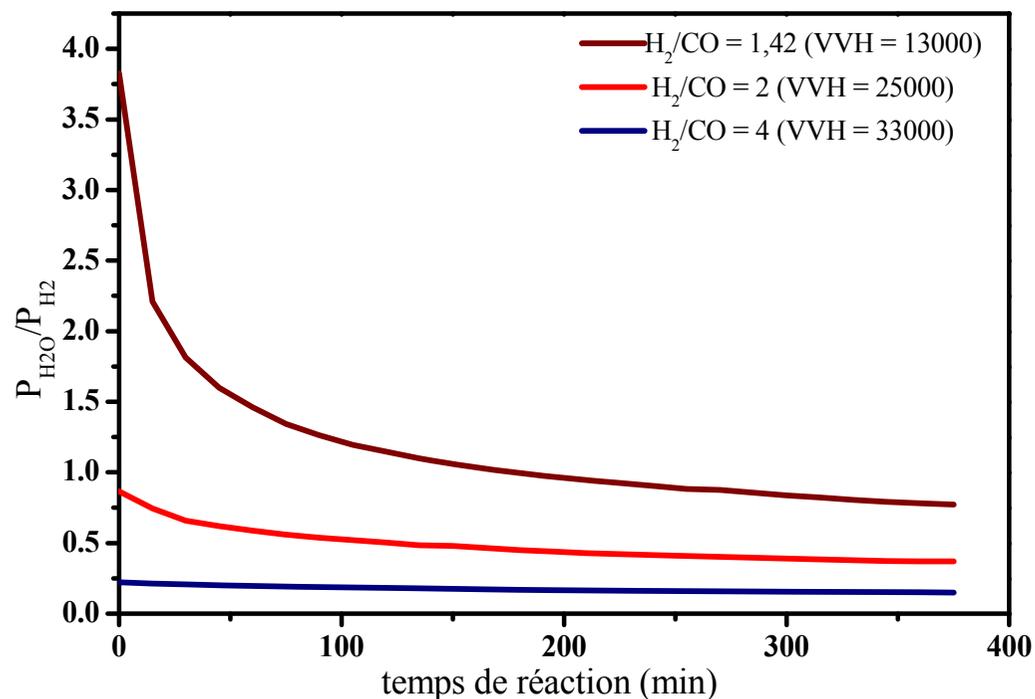
- Vitesse de consommation d'hydrogène:

$$r_{H_2} = \sum_{i=1}^N [(2i+1) \cdot r_{C_i}]$$



- Rapport  $H_2/CO$  plus bas dans le gaz de synthèse

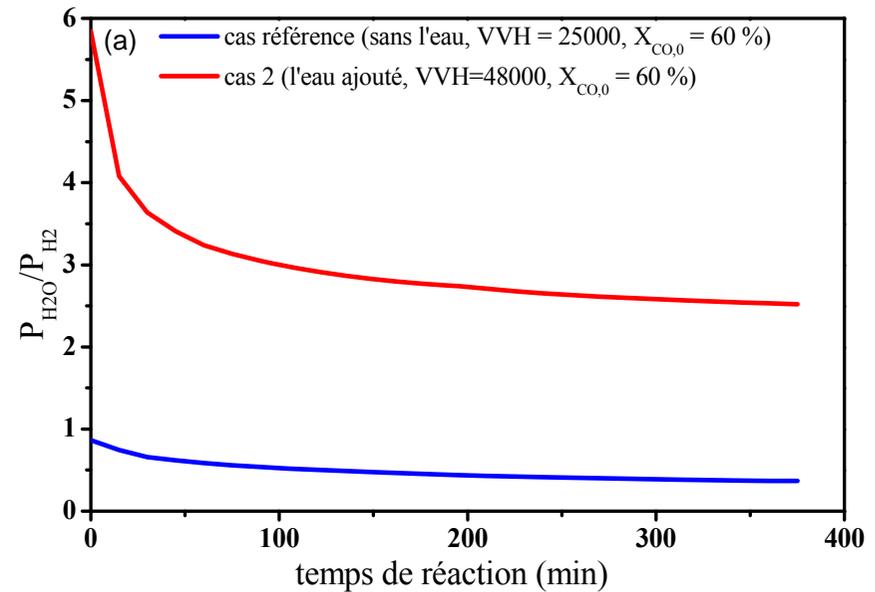
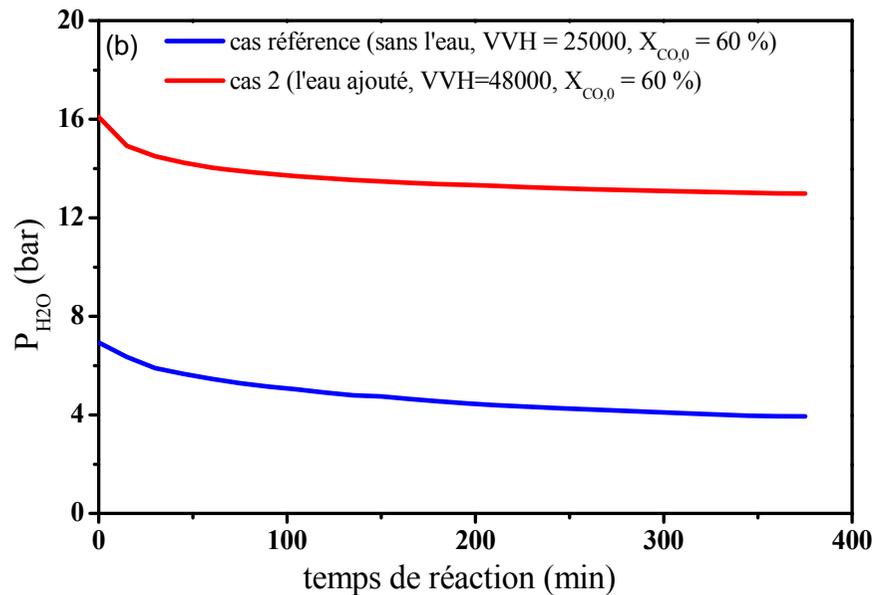
Ratio  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  plus élevé  $\Rightarrow$  taux de recouvrement de  $CoO$  plus important  $\Rightarrow$  le frittage plus sévère



### conditions opératoires:

Réacteur capillaire, 25%Co0.1%Pt/ $Al_2O_3$ , conversion initiale= 58 %,  $T = 220$  °C,  $P = 20$  bar, VVH en:  $Nml\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$

- Présence d'eau dans le gaz d'entrée

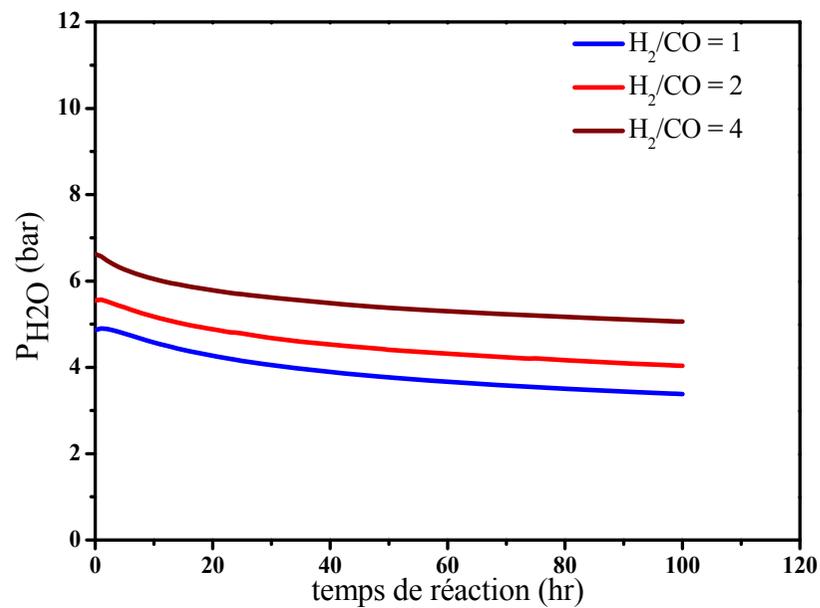
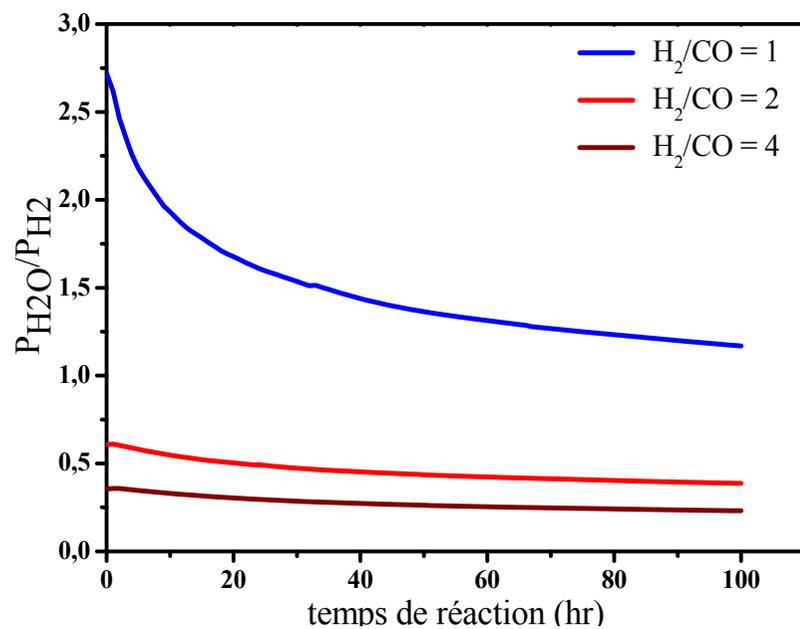


Ratio  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  plus élevé  $\Rightarrow$  taux de recouvrement de CoO plus important  $\Rightarrow$  le frittage plus sévère



**conditions opératoires:**

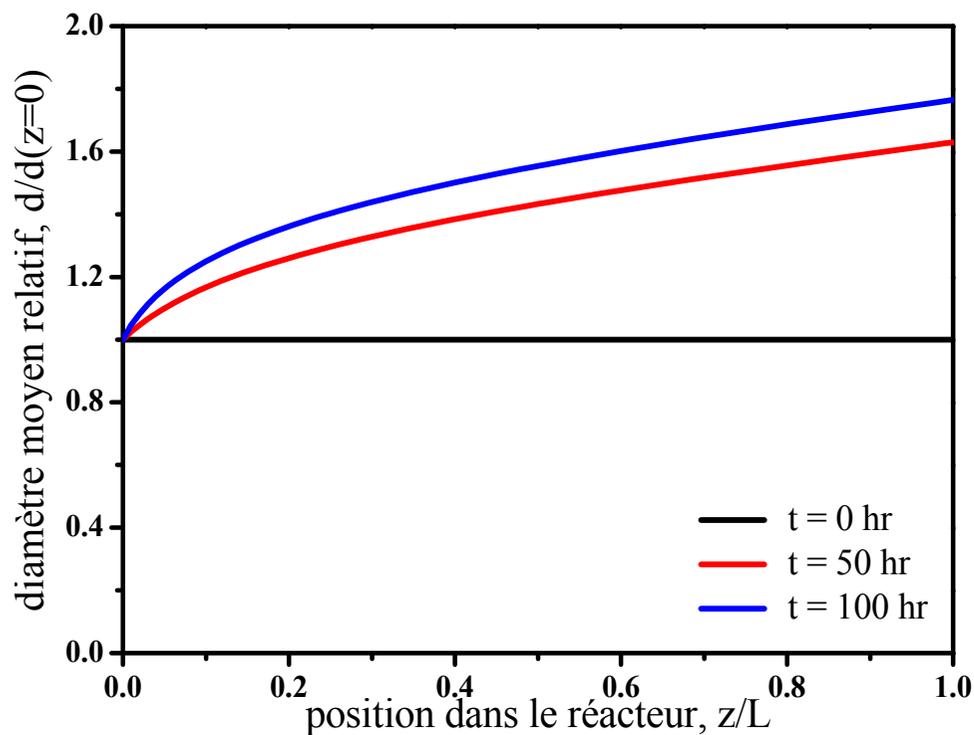
Réacteur capillaire, 25%Co0.1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2, conversion initiale= 58%, T =220 °C, P = 20 bar



Conditions opératoires: Réacteur milli-lit fixe, 25%Co0.1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 220 °C, P = 20 bar

GCat 2012, 22 mai 2012

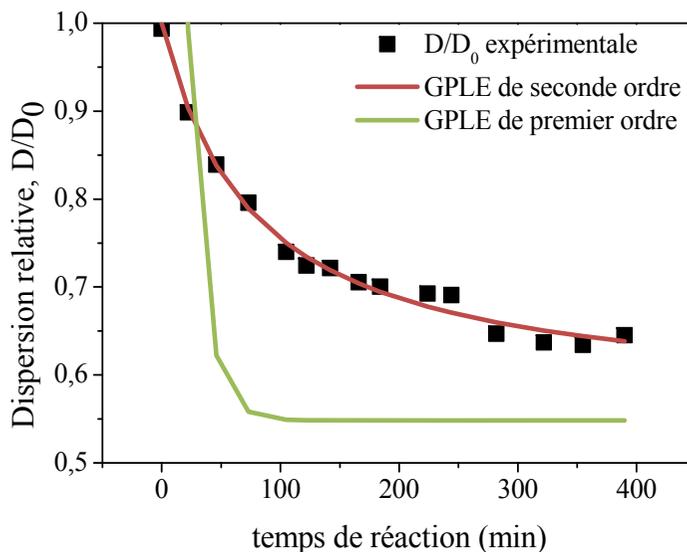
Le profil de la taille de cristallites dans le réacteur ( $H_2/CO = 2$ )



**conditions opératoires:**

Réacteur milli-lit fixe,  $VVH=3.1 \times 10^6 \text{ Nml}/(\text{mol}_{\text{Cobalt}} \cdot \text{h}^{-1})$ ,  $25\%Co0.1\%Pt/Al_2O_3$ ,  $T=220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=20 \text{ bar}$

- General Power Law Expression (GPLÉ) indique le type de frittage
- Une expression de second-ordre indique le mécanisme de type PMC (Migration et coalescence des particules)

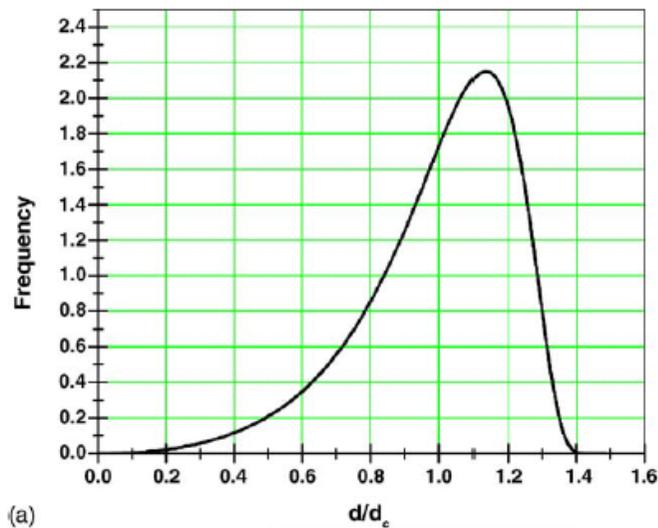
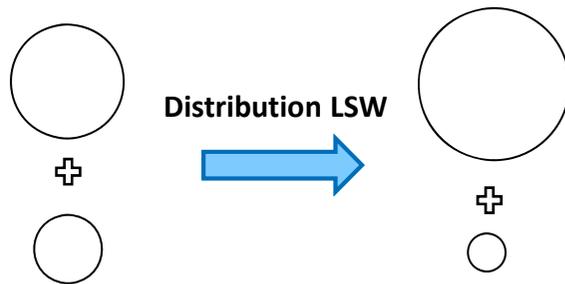


$$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{k_s t + 1 / (1 - D_{eq} / D_0)} + \frac{D_{eq}}{D_0}$$

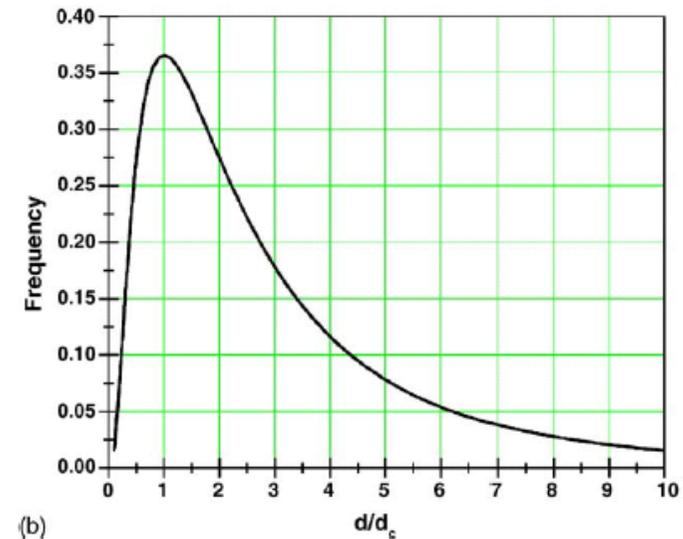
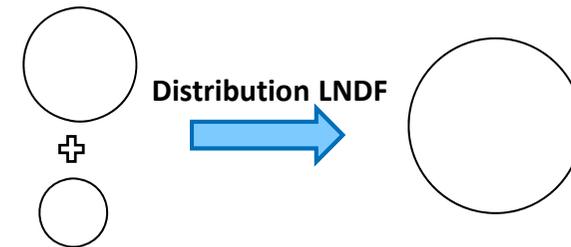
✓ Migration et coalescence des particules

Evolution de la taille de particules de cobalt lors de la synthèse FT (T = 493 K, P = 20 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2, VVH = 25,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) – Karaca et al. 2011

- Comment le frittage modifie-t-il la répartition de particules?



Ostwald Ripening

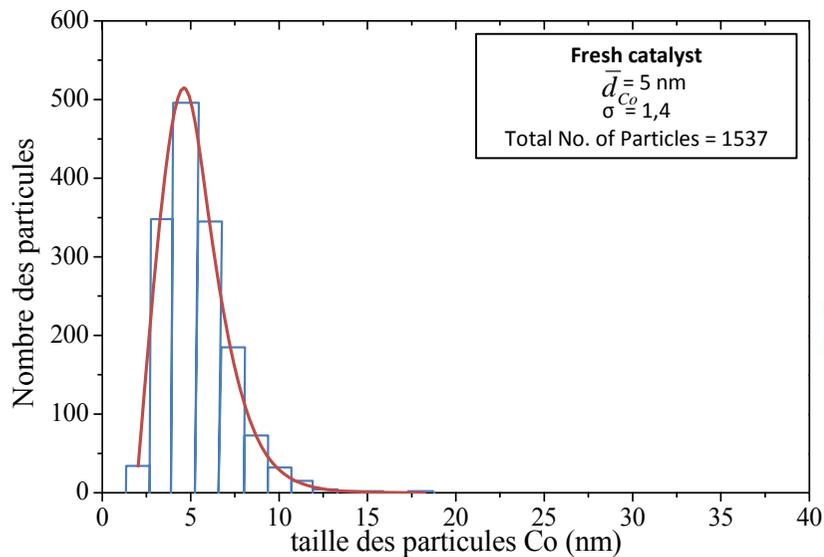


✓ Migration et coalescence des particules

**Référence:** Datye et al. 2006

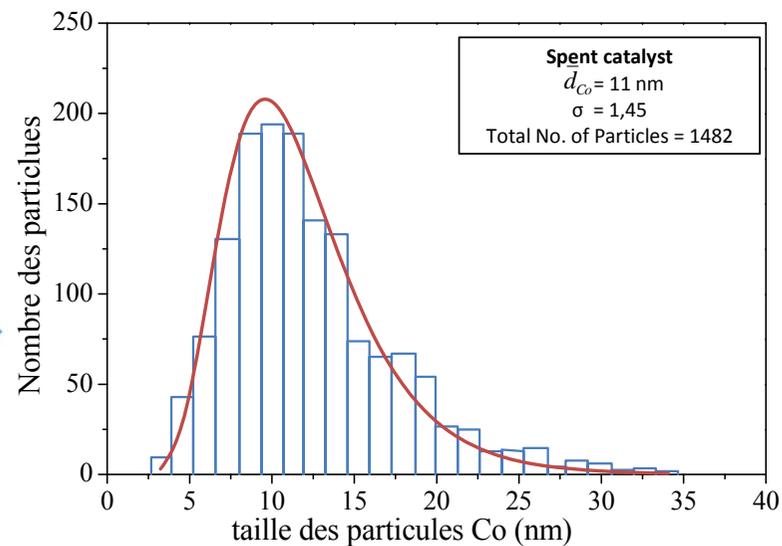
LSW: Lifshitz-Slyozov-Wagner theory

LNDF: log normal distribution function



Distribution de la taille des particules de cobalt pour le catalyseur Co–Re/SiO<sub>2</sub> frais – Kiss et al, 2003

Catalyseur frais



Distribution de la taille des particules de cobalt pour le catalyseur Co–Re/SiO<sub>2</sub> après run (35 bar-conversion du CO très élevé)– Kiss et al, 2003

Catalyseur fritté

✓ Migration et coalescence des particules

