

## Suivi *in situ* par spectroscopie Quick-XAS de l'activation thermique de catalyseurs Co(Ru)/SiO<sub>2</sub> pour la synthèse Fischer-Tropsch

Jingping Hong,<sup>1,2</sup> Eric Marceau,<sup>1</sup> Lucia Gaberova,<sup>1</sup>

Andrei Y. Khodakov,<sup>2</sup> Anne Griboval-Constant,<sup>2</sup> Jean-Sébastien Girardon,<sup>2</sup>

Camille La Fontaine<sup>3</sup>, Valérie Briois<sup>3</sup>

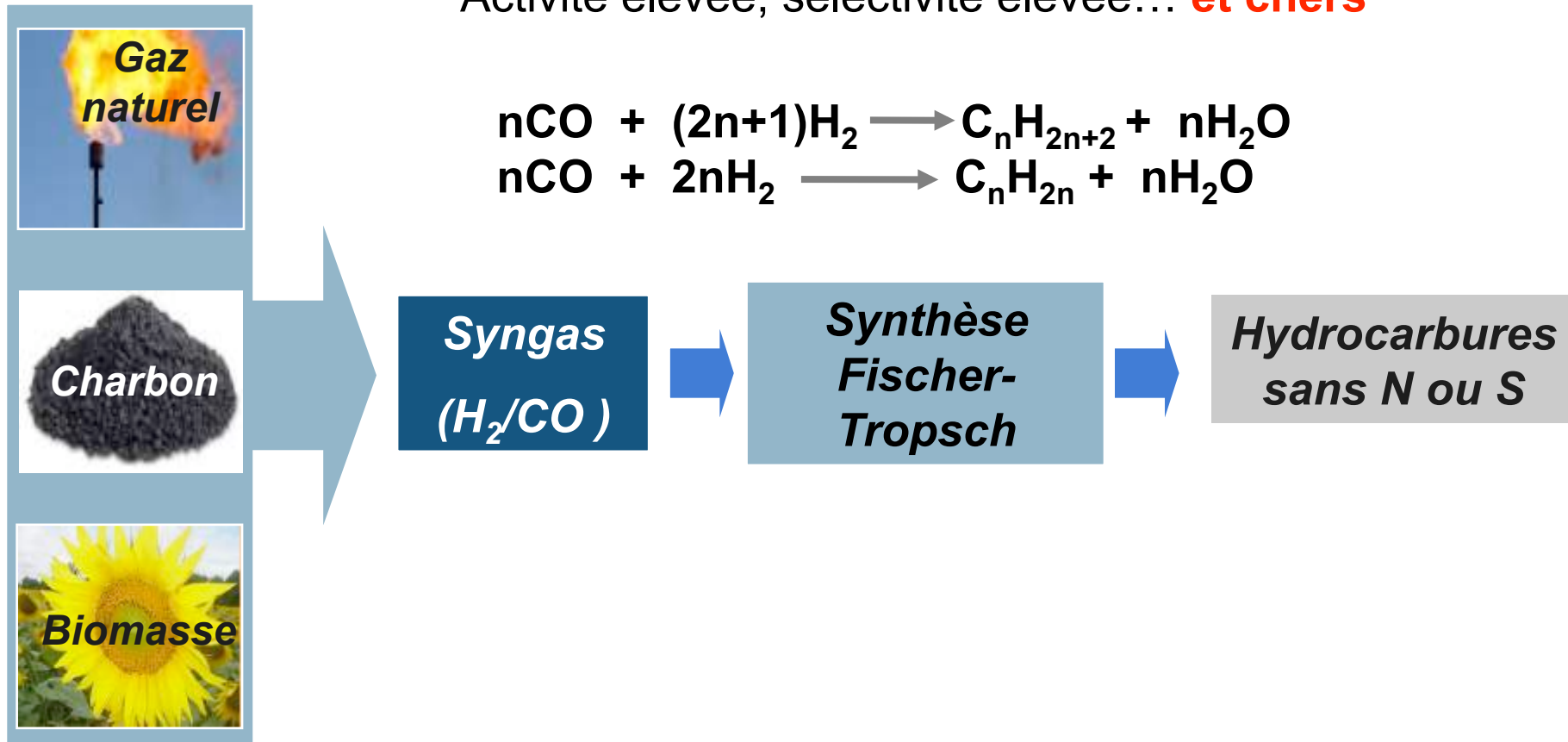
<sup>1</sup>Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197 CNRS, Case 178, UPMC, 75252 Paris Cedex 05, France

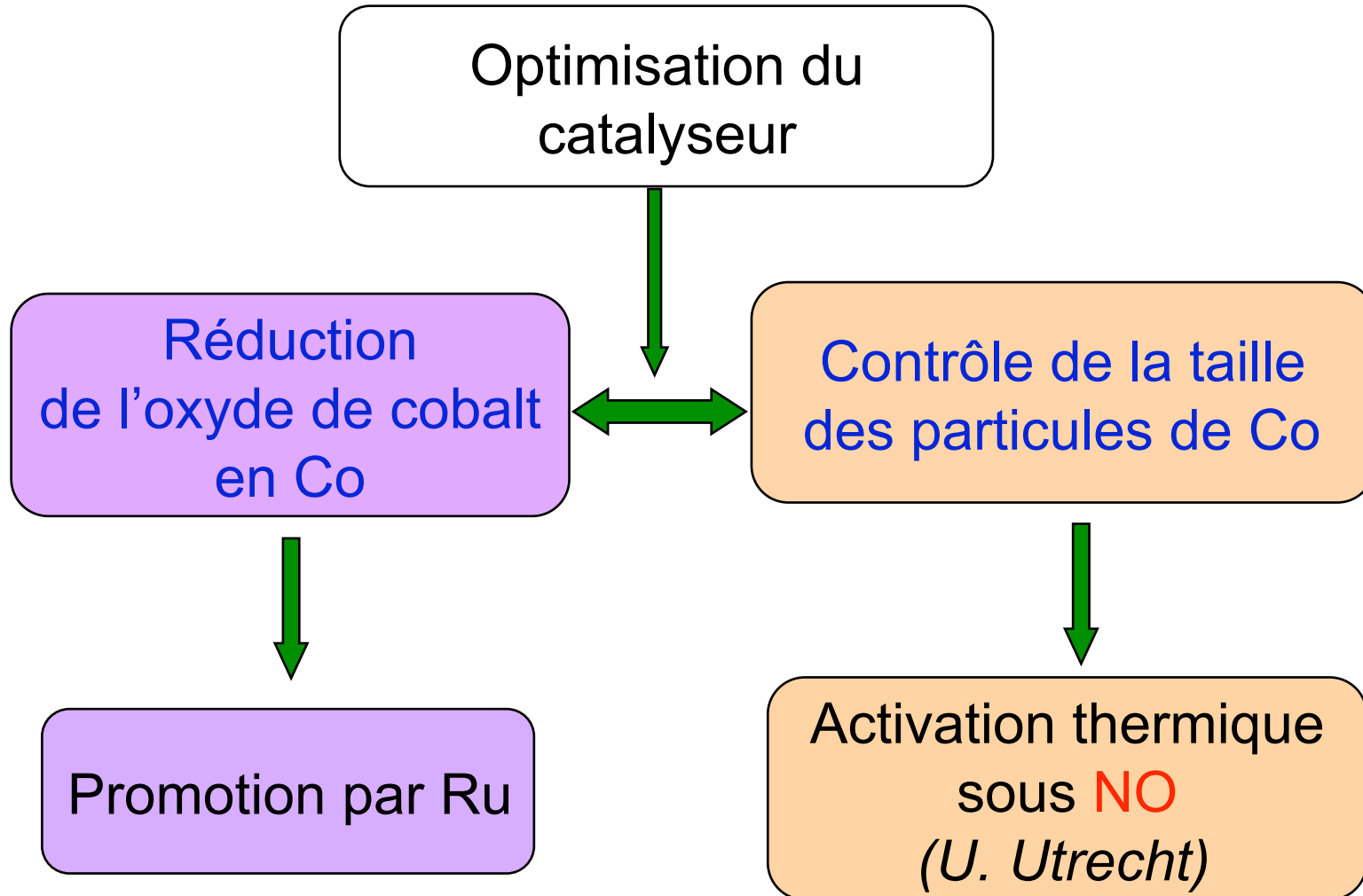
<sup>2</sup>Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR 8181 CNRS, Bât. C3, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

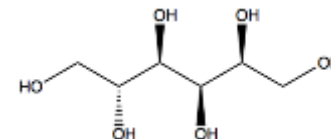
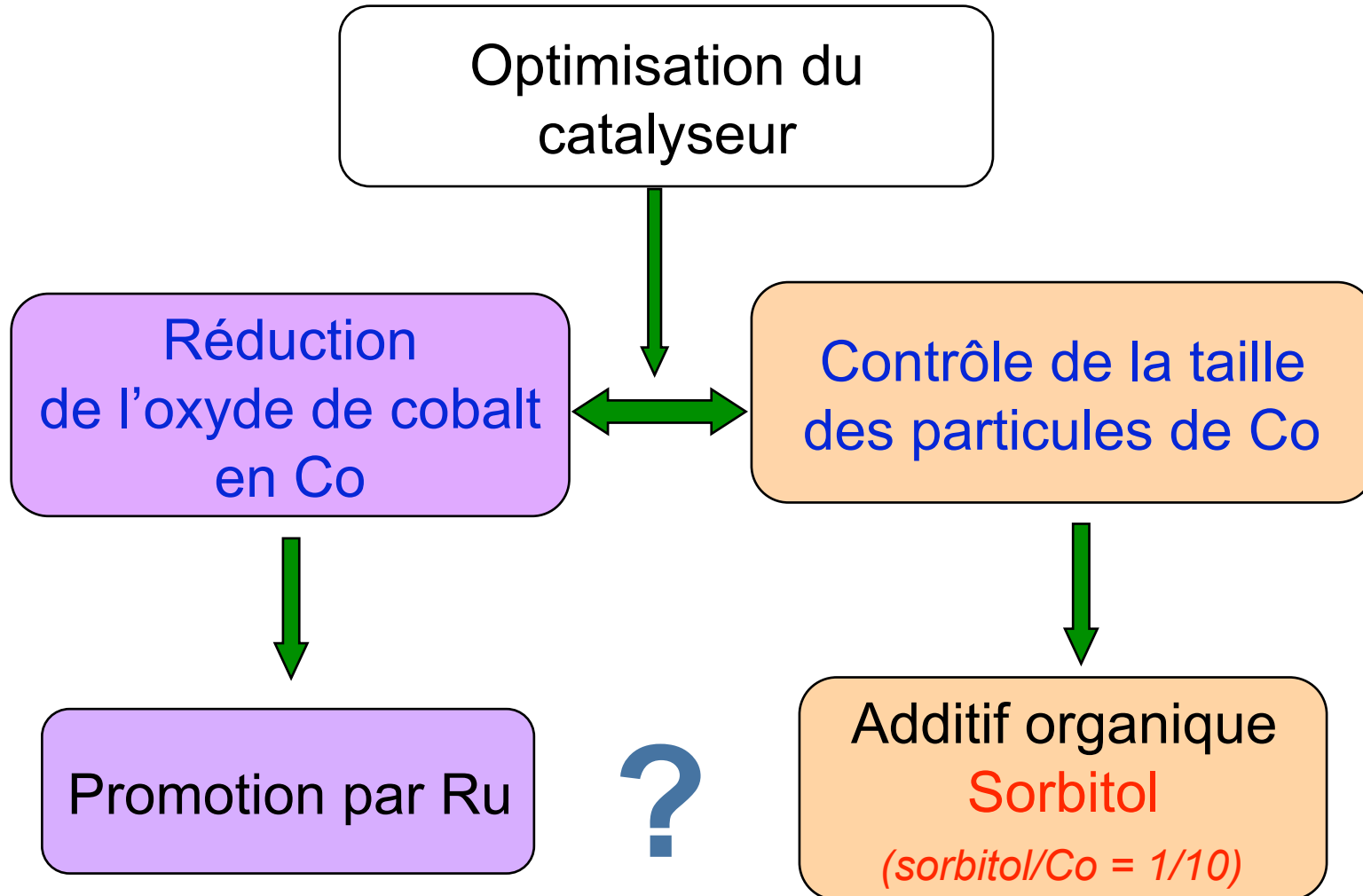
<sup>3</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, BP48, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur Yvette, France

## Catalyseurs au cobalt

Activité élevée, sélectivité élevée... **et chers**







**Ruthénium (0.5 wt%)**  
**Ru/Co = 1/40**

**X**

**Cobalt (10 wt%)**

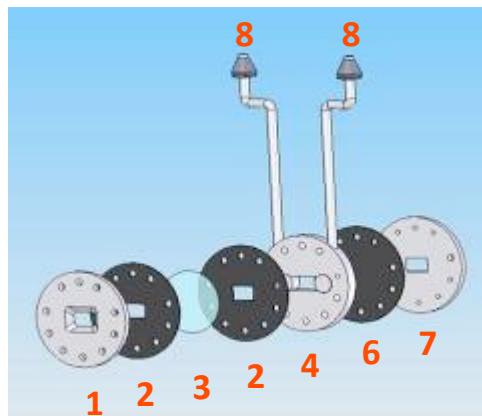
spectroscopie UV-Visible  
ATD-TG  
DRX ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )  
RTP  
MET  
mesures magnétiques (Co)

**Spectroscopie d'absorption X**

**seuil K du Ru**

**seuil K du Co**

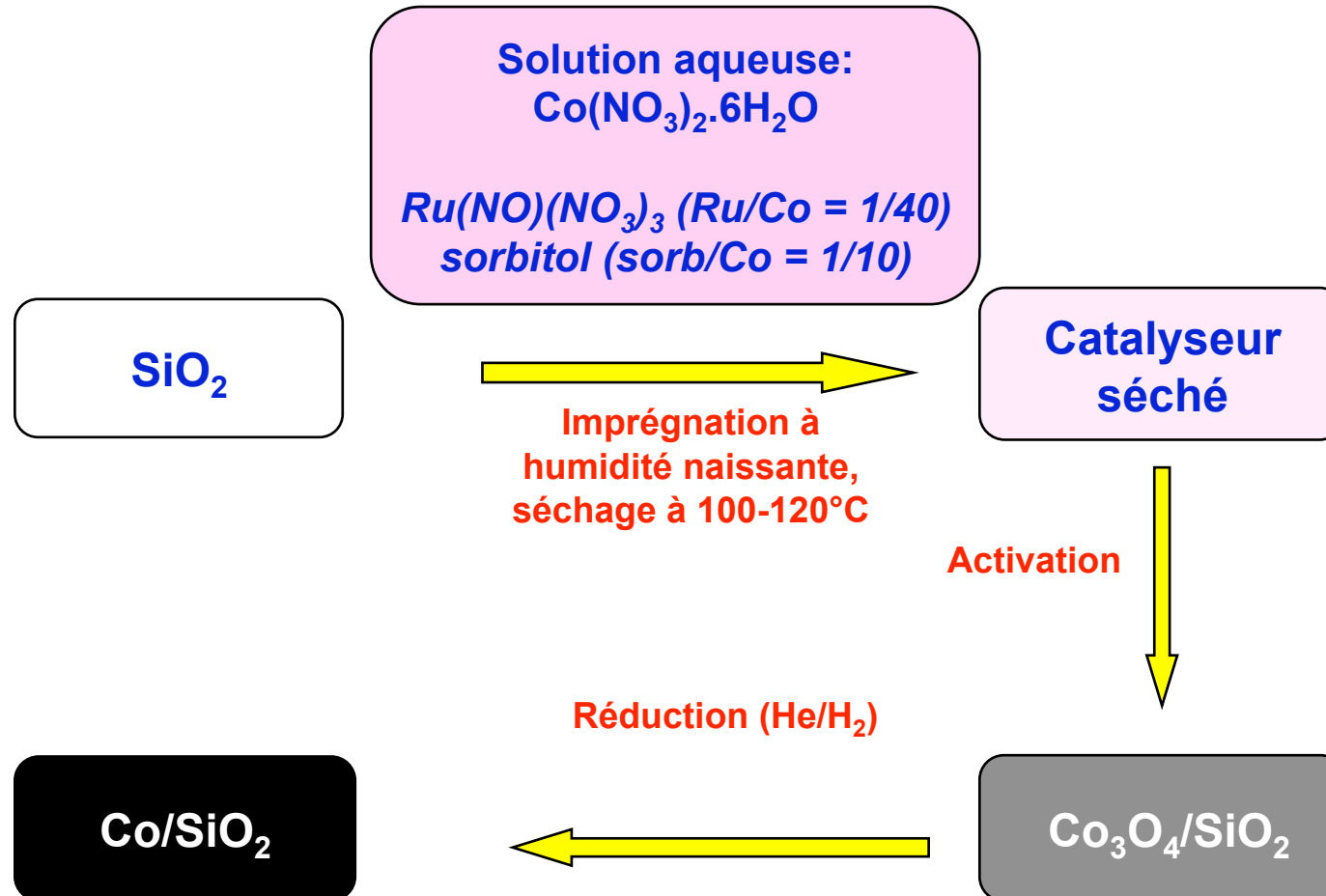
## Quick-EXAFS en conditions *in situ*



1. front plate
2. front sealing  
(graphite foils  
with a hole)
3. mica window
4. sample holder
5. stainless steel  
frits
6. back sealing  
(graphite foil)
7. back plate
8. gas inlet/outlet



## Préparation des catalyseurs



# ACTIVATION

**NO(5%)/He, 32 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>**

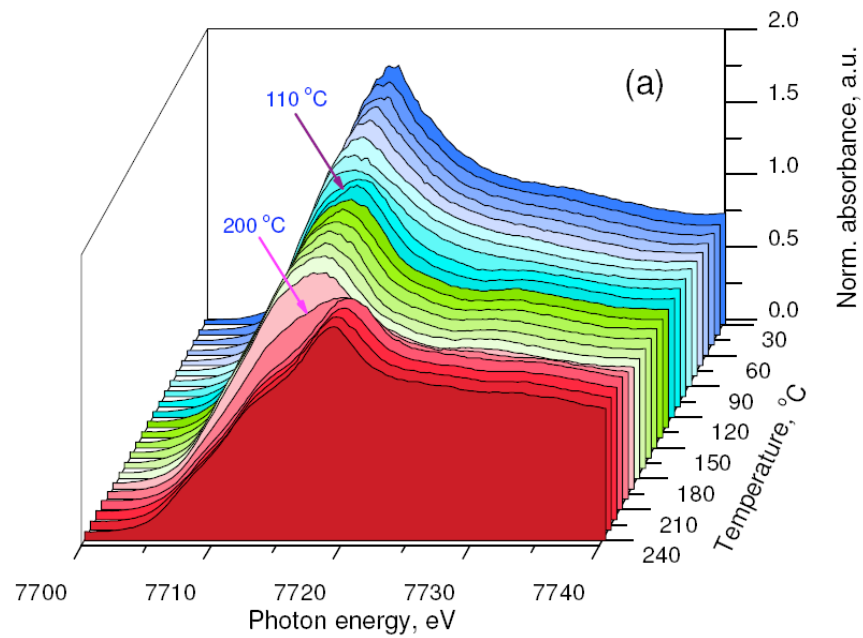
**Rampe:** 2 °C.min<sup>-1</sup> de RT à 240 °C,  
5 °C.min<sup>-1</sup> de 240 à 400 °C

**Seuil K de Co:** somme sur 20 spectres:  $\Delta T = 0,2$  °C

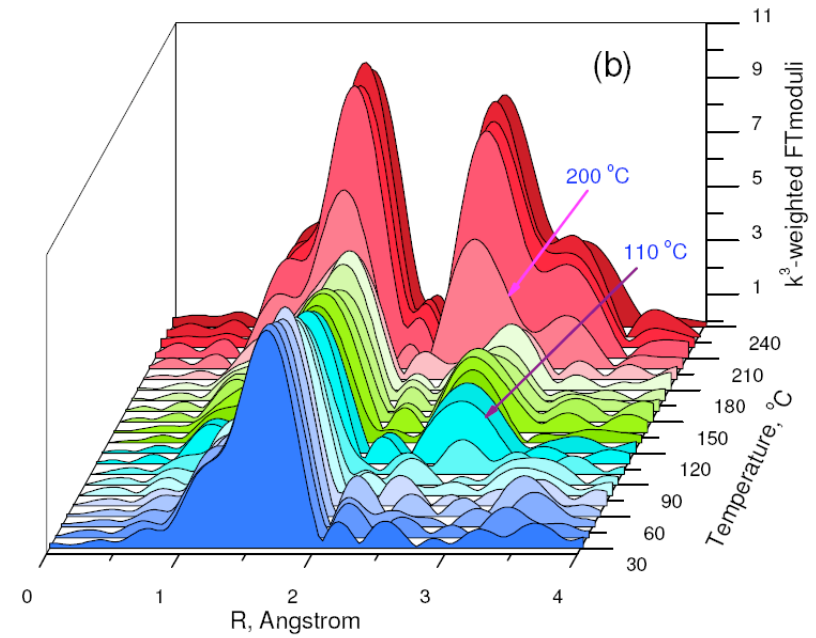


# COBALT

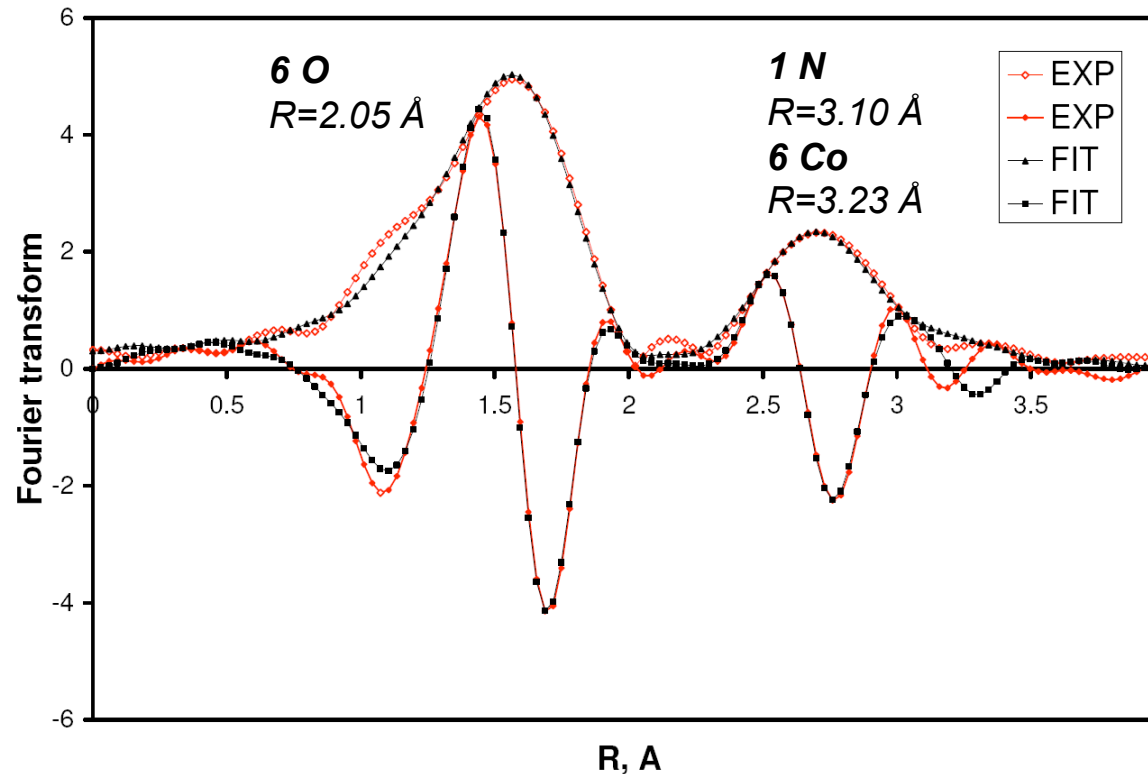
## XANES



## EXAFS

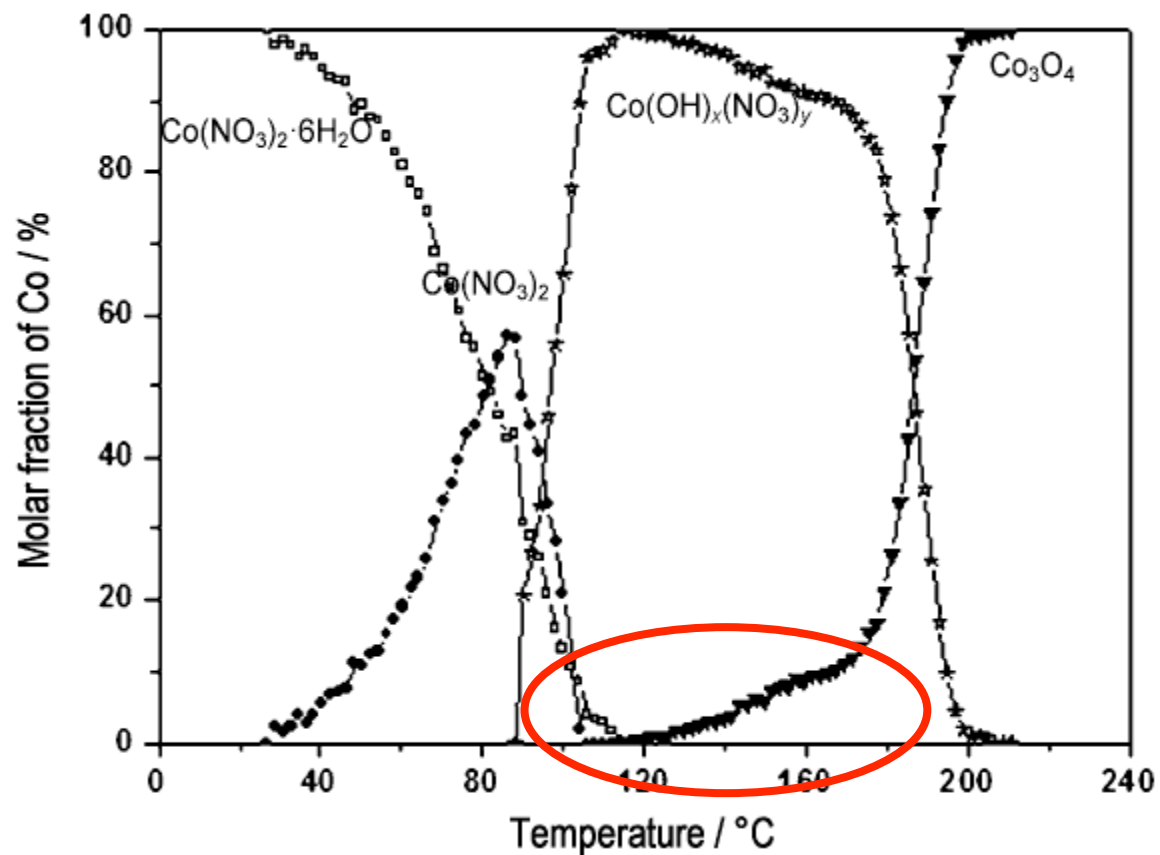


**Formation de phases intermédiaires**



**DRX, EXAFS: hydroxynitrates de cobalt (II)  $\text{Co}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$**

M. Wolters, H. Daly, A. Goguet, F. C. Meunier, C. Hardacre, J. H. Bitter, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 7839 – 7845.



## Décomposition progressive des hydroxynitrates de cobalt(II)

# ACTIVATION

**He/O<sub>2</sub>**, 30/8 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>

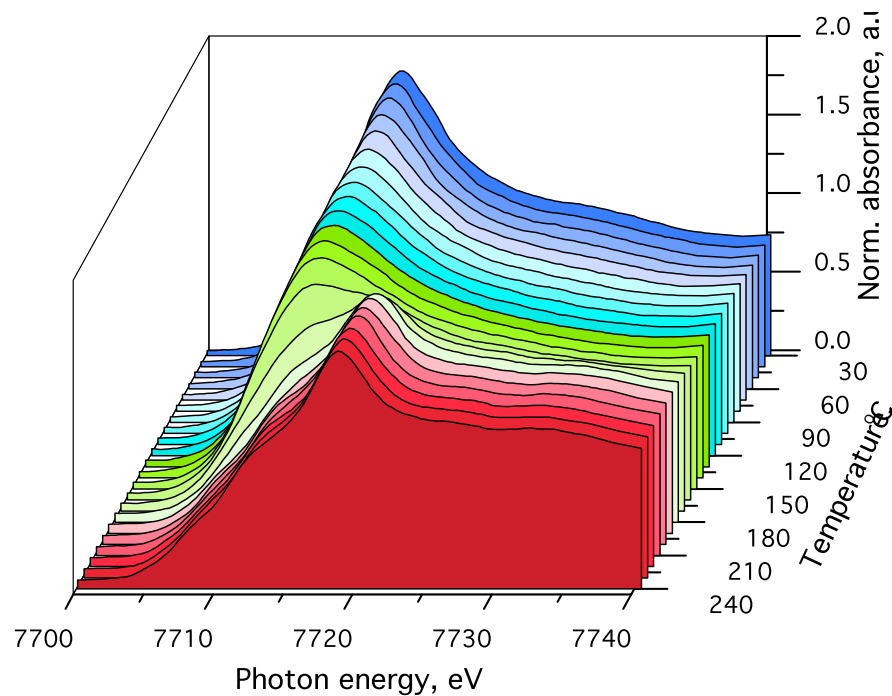
**Rampe:** 2 °C.min<sup>-1</sup> de RT à 240 °C,  
5 °C.min<sup>-1</sup> de 240 à 400 °C

**Seuil K de Co:** somme sur 20 spectres:  $\Delta T = 0,2$  °C

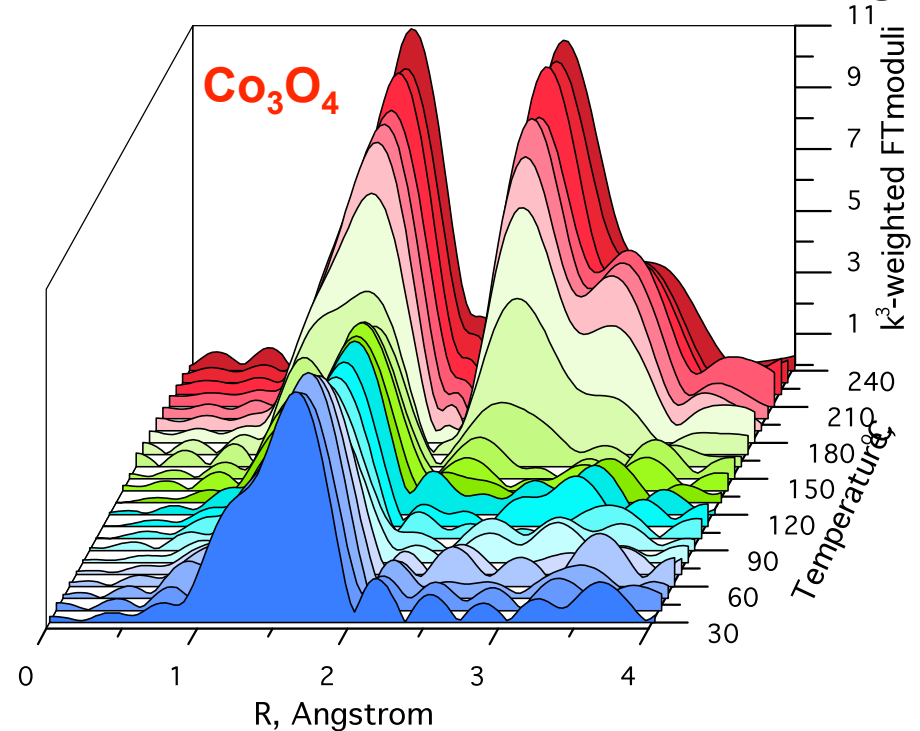
## 30 ≤ T ≤ 240 °C: COBALT

Sans sorbitol, sans Ru

### XANES



### EXAFS

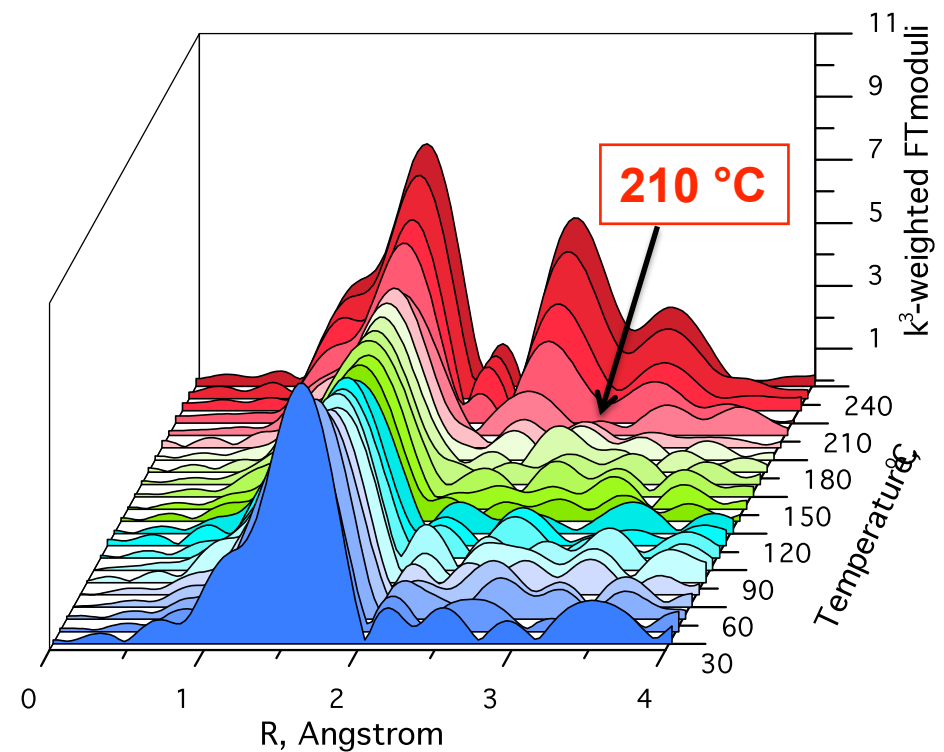
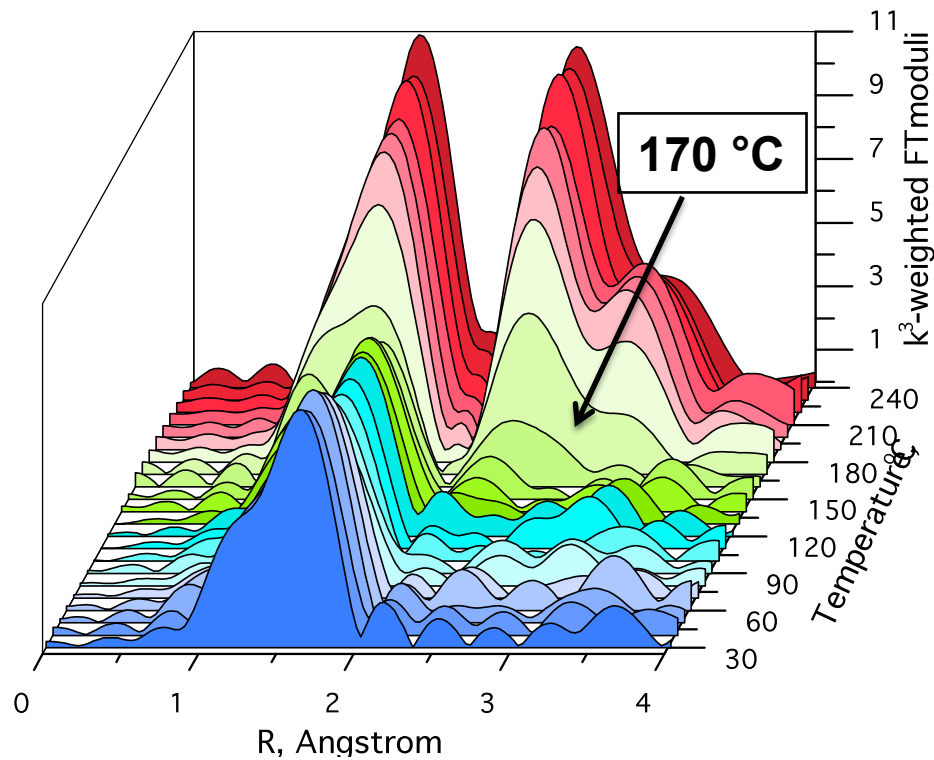


$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ , comme le nitrate de cobalt non supporté

## 30 ≤ T ≤ 240 °C: COBALT

**Sans sorbitol**

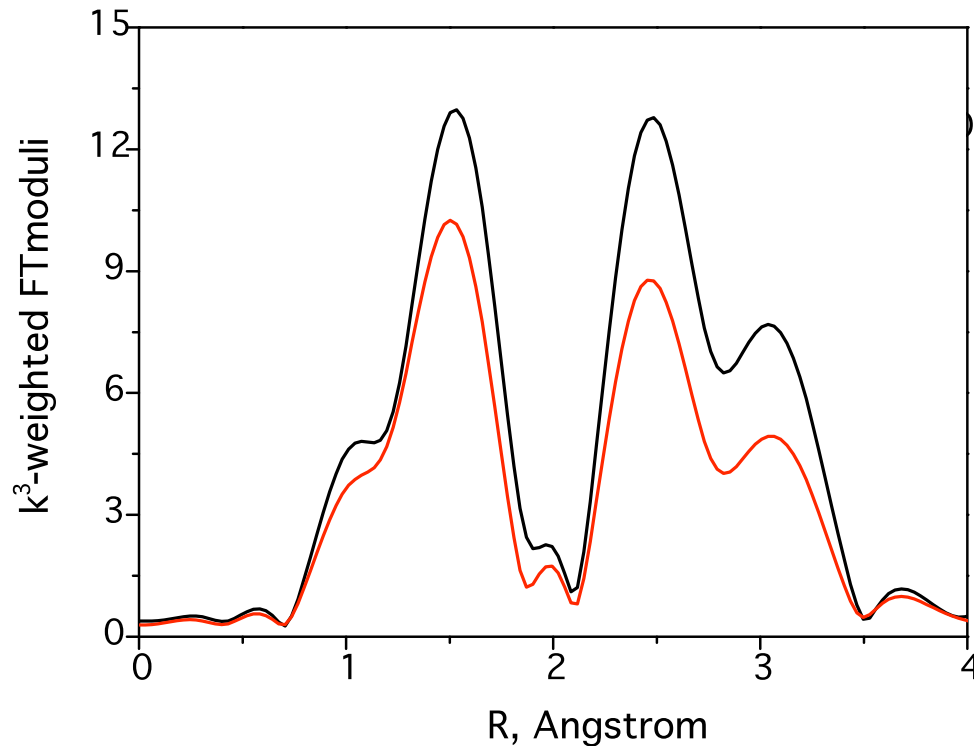
**Avec sorbitol**



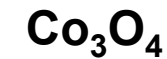
**Le sorbitol stabilise les ions cobalt à plus haute température  
(UV-Visible *in situ*: coordination)**

## Après activation à 400 °C: COBALT

### EXAFS (RT)



### DRX



Sans sorbitol

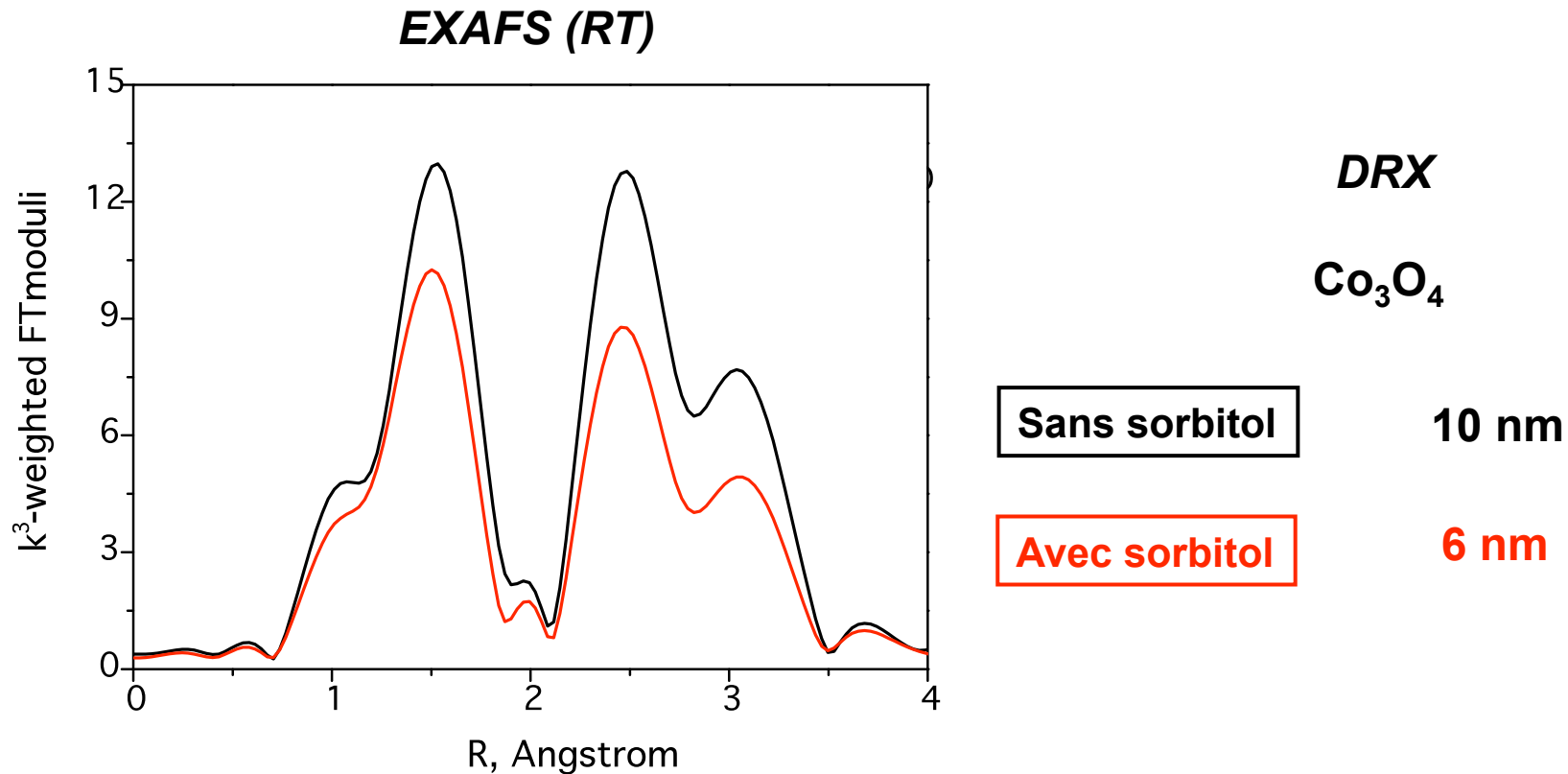
10 nm

Avec sorbitol

6 nm

... mais difficiles à réduire

## Après activation à 400 °C: COBALT





# REDUCTION

**He/H<sub>2</sub>, 30/2 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>**

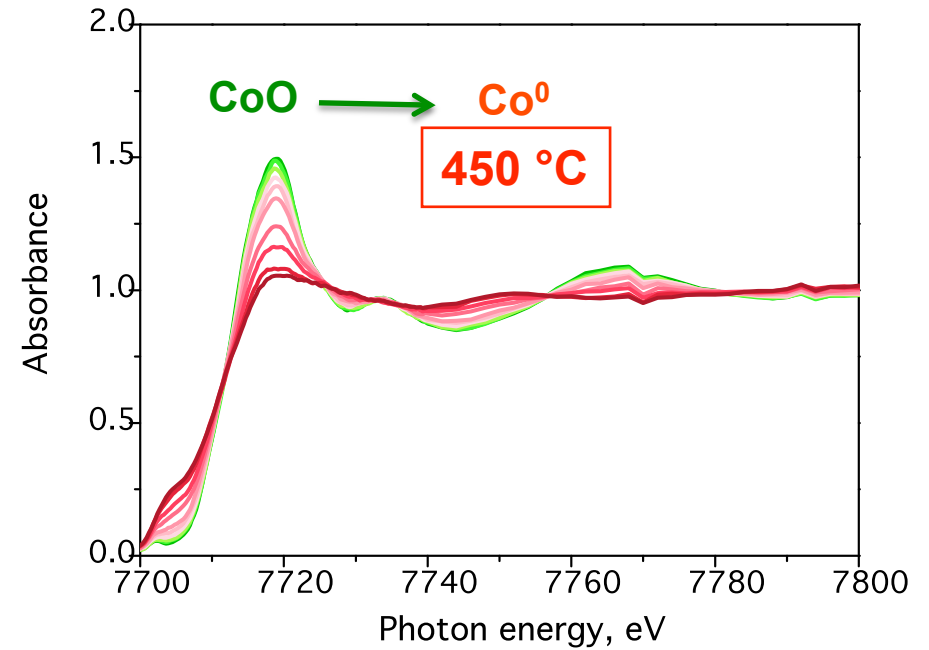
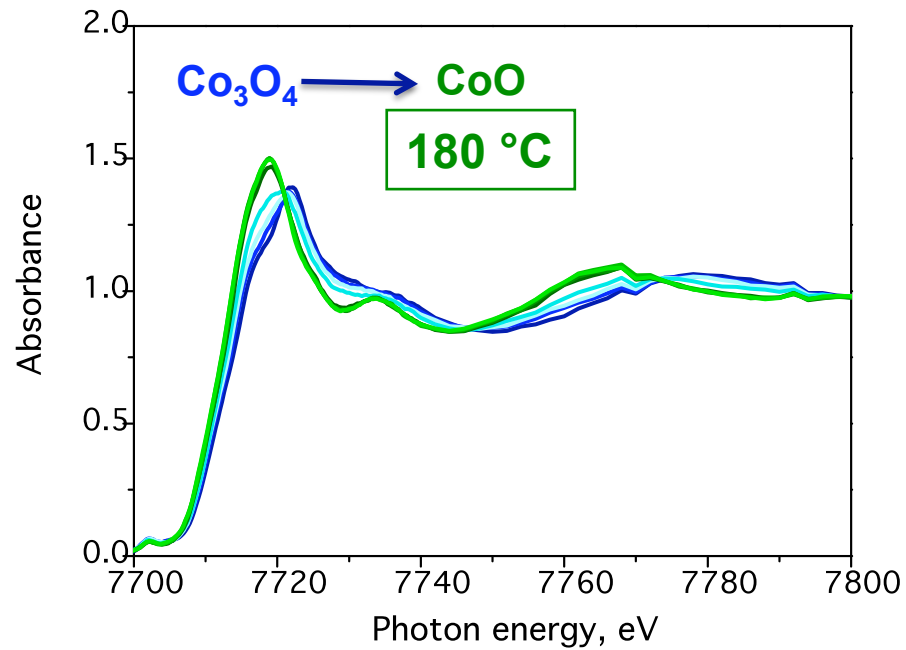
**Rampe: 7 °C.min<sup>-1</sup> from RT to 500 °C**

**Seuil K du cobalt: somme sur 20 spectres:  $\Delta T = 1,2^\circ\text{C}$**

# COBALT

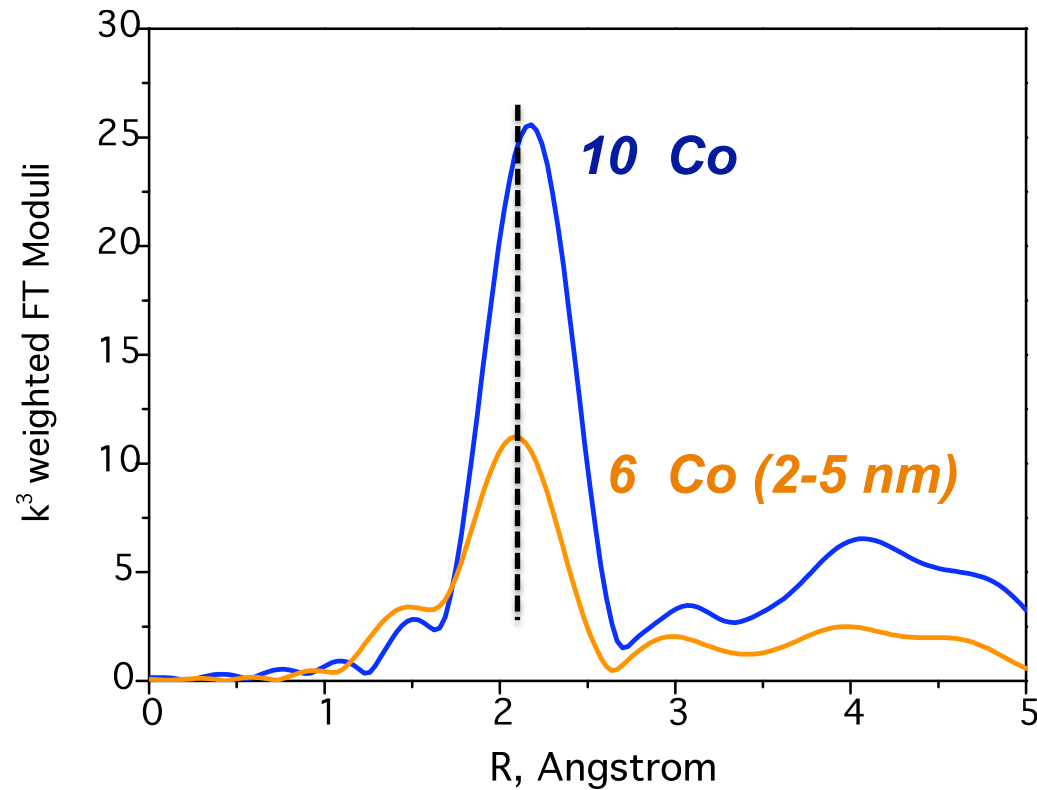
Avec sorbitol  
Avec Ru

## XANES



## Après réduction à 500 °C: COBALT

### EXAFS (RT)



Conv CO (%)

Avec Ru  
Sans sorbitol

8,8

Avec Ru  
Avec sorbitol

14,5

## *Spectroscopie d'absorption X in situ résolue en temps*

Seuil K de Co

Seuil K de Ru

- . Rôle stabilisant du **sorbitol** pour le précurseur de cobalt
- . Sans **sorbitol**: élimination de **Ru** en phase gaz catalysée par  $\text{Co}_3\text{O}_4$
- .  $\text{Ru}^{\text{IV}}$  / **Ru** dans les nanoparticules de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  / **Co**
- . **Ru** + **sorbitol** pour obtenir une dispersion élevée *et* un degré de réduction élevé de **Co**

## Remerciements

- Ce travail a été réalisé sur la ligne “SAMBA”
- et financé par l’ANR “SAXO” (“Spectroscopie d’absorption X operando”, ANR-07-BLANC-0265 ).
- Merci à toute l’équipe de la ligne, à Camille pour la cellule... et à Jingping pour le temps passé sur les manip et les données!