

SURFACES MODÈLES : QUELQUES EXEMPLES



SURFACE MODÈLE : APPROCHE RÉDUCTIONNISTE

1922 – I. Langmuir : « Most finely divided catalysts must have structure of great complexity..., let us confine our attention to reactions on plane surfaces...»



1979 – G.A. Somorjai
CATALYSIS AND SURFACE SCIENCE



2007 – G. Ertl : REACTIONS AT SURFACES: FROM ATOMS TO COMPLEXITY Nobel Lecture, December 8, 2007



1922

60's

1979

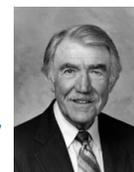
2000

2007

2013

... il faut attendre les années 60 pour pouvoir utiliser les méthodes de préparation et d'analyses sous **Ultra Haut Vide**

2000 – M. Boudart
“The purpose of making model catalysts is to gain understanding that ultimately can lead to design”



2013 – H-J. Freund
“The important question is how much complexity is necessary to catch the relevant aspects”



- I. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17 (1922) 607 : CHEMICAL REACTIONS ON SURFACES
- G.A. Somorjai, Surface Science 89 (1979) 496-59a
- M. Boudart Topics in Catalysis 13 (2000) 147–1 Model catalysts: reductionism for understanding
- G. Ertl, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3524 – 3535
- H-J. Freund, Chem. Eur. J. 16 (2010) 9384–9397 / H.-J. Freund et al., Journal of Catalysis 308 (2013) 154–167

SURFACES MODÈLES POUR LA CATALYSE : SCIENCE DES SURFACES

● Approche réductionniste :

- Etude de monocristaux plutôt que de nanoparticules supportées
- Dans des conditions de basse pression permettant d'utiliser des méthodes très sensibles à la surface, complètement adaptées aux surfaces bien définies

● Aujourd'hui tendance : « bridging the gap to reality » => deux voies :

- Utiliser des surfaces bien définies telles que les monocristaux avec des techniques d'analyses plus poussées qui permettent d'introduire de la pression
 - STM HP ou Near ambient pressure XPS
- Ou utiliser les méthodes classiques d'UHV mais avec un degré de complexité croissant du catalyseur
- Ou les deux...

QUELQUES EXEMPLES DE SURFACES MODÈLES POUR LA CATALYSE

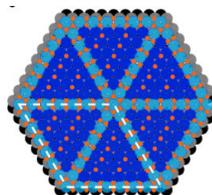
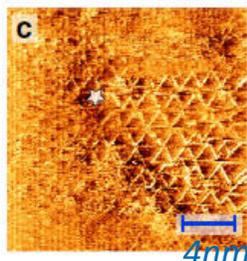
Observation en conditions *in situ* de catalyseurs modèles

Catalyse automobile

Etude de l'oxydation du Pt(111)

P O₂ -> 5 bar, 265°C, STM in-situ

M.A. van Spronsen et al. / *Nature Communications*
(I. Groot Leinen University)



Oxydation sélective du méthanol et époxydation de l'éthylène

Etude de l'oxydation de Ag(111) par STM et XPS à pression ambiante

C. Heine et al. / *Surface Science* 652 (2016) 51–57
(M. Salmeron – Berkley)

Hydrogénation partielle du butadiène

Etude de la réaction et de la désactivation sur Al₁₃Fe₄(010) par Auger electron spectroscopy

L. Piccolo, L. Kibis / *J Catal* 332 (2015) 112

Utilisation des techniques classiques de caractérisation sous UHV avec des préparations plus réalistes

Utilisation des silicates comme tamis moléculaires

Etude de la diffusion du Pd dans un film « bicouche » SiO₂/Ru

From UHV to catalyst preparation

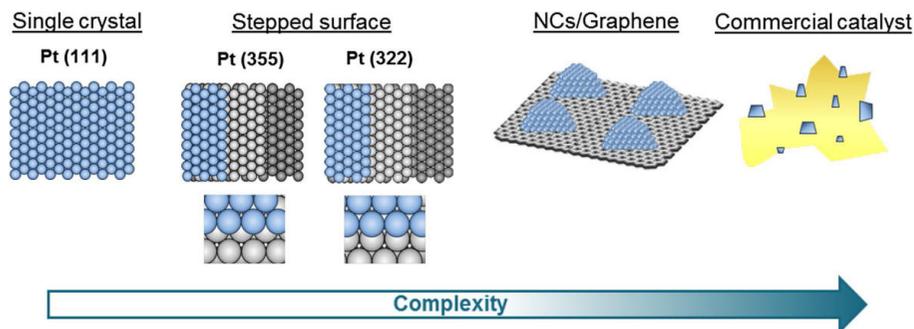
S. Pomp et al. / *Surface Science* 652 (2016) 286–293 – (M Sterrer Univ Graz et H.J Freund Berlin)

Complexité croissante du système modèle et des techniques s'éloignant de l'UHV

Métaux supportés sur graphène : du monocristaux aux nanoclusters

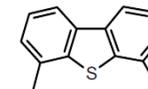
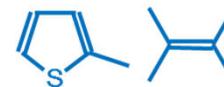
Utilisation d'XPS haute résolution , avec des gaz réactifs (CO et O₂) en T°C et avec des pressions plus élevées

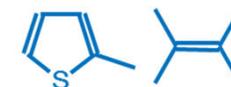
C. Papp. / *Catal Lett* (2017) 147:2–19 (FAU Nuremberg)



PLAN

- Définition des systèmes modèles, avantages et limites
- Panorama
 - Réactions modèles : panorama IFPEN et coll
 - Quelques exemples de surfaces modèles
- Exemples détaillés appliqués à l'hydrotraitement des essences et des gazoles
 - Réactions
 - Impact des composés oxygénés sur l'HDS des essences de FCC
 - Impact de la nature de l'alumine sur l'HDS des gazoles
 - Surface
 - Genèse de la phase active MoS_2 sur des monocristaux d'alumine



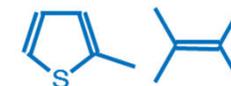


RÉACTIONS MODÈLES : EXEMPLE 1

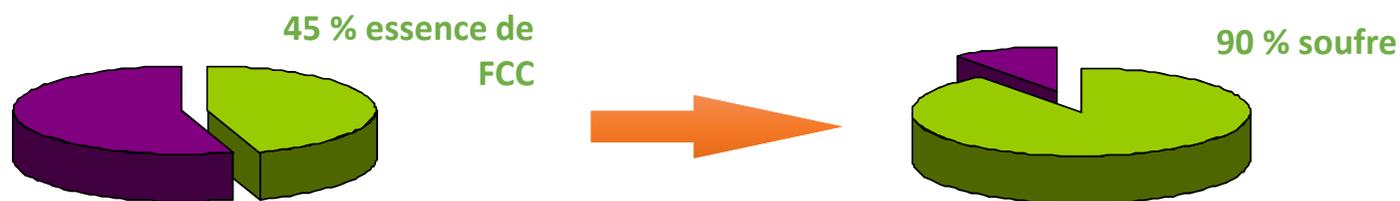
IMPACT DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SUR L'HDS
SELECTIVE DES ESSENCES DE FCC
THÈSE F. PÉLARDY (COLL. IC2MP)



HYDRODÉSULFURATION SELECTIVE DES ESSENCES DE FCC



Pool essence



● Nécessité de réduire la teneur en soufre

- 200-7000 ppm dans les charges => 10 ppm (Norme UE depuis 2009)
- 20-40 % d'oléfines, à préserver pour maintenir un indice d'octane élevé

● Procédé d'hydrodésulfuration sélective (HDS) ^[1]

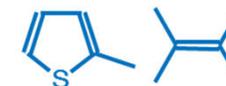
- Paramètre clef : sélectivité HDS/HYD => Catalyseur hautement sélectif
- Activité HDS élevée et faible activité hydrogénante des oléfines (HYD)
- Gamme de Température : 260 – 320°C et Pression : 5 – 30 bar



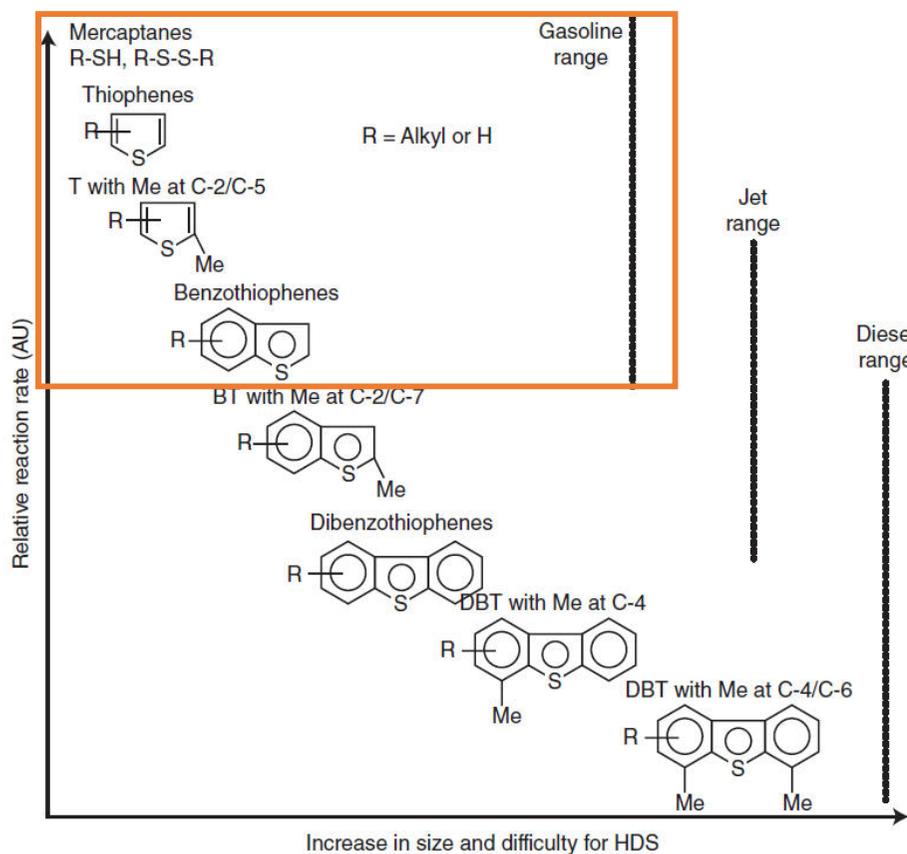
CoMo/Alumine

[1] S. Brunet et al., Appl. Catal. A (2005) 143 147

ESSENCES DE FCC : LES COMPOSES SOUFRES



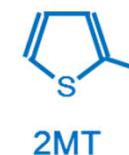
● Réactivité des composés soufrés en fonction du type de charge



● Composés de la fraction essence peu réfractaires

● Composés les plus réfractaires = thiophéniques

⇒ Choix d'étudier le 2-méthylthiophène

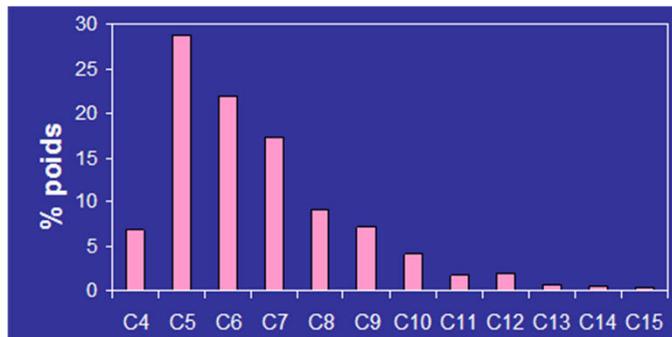




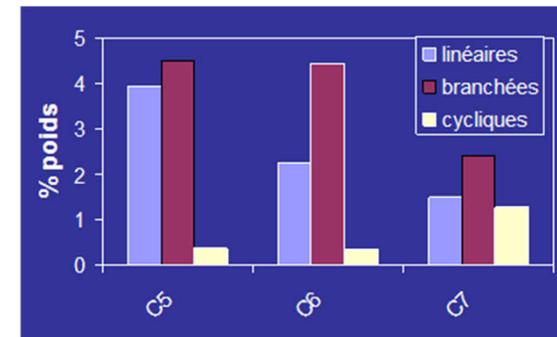
ESSENCES DE FCC : LES COMPOSES OLEFINIQUES

● Distribution des oléfines selon

Nombre d'atomes de C



Nature du squelette



● 75% des oléfines présentent une insaturation interne

⇒ Typiquement, oléfines ramifiées, de longueur C5-C8, insaturation en position interne

⇒ Choix d'étudier le 2,3-diméthylbutène

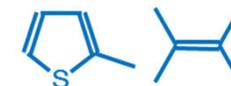


23DMB2N

📖 S. Hatanaka et al., Ind Eng Chem Res (1997) 36 (5) 1519

📖 S. Hatanaka et al., Ind Eng Chem Res (1998) 37 (5) 1748

POURQUOI LES COMPOSÉS OXYGÉNÉS?



● Composés oxygénés déjà présents dans la raffinerie

- Circuit d'hydrogène → source de CO, avec un effet inhibiteur ^[1]
- Charges → traces d'eau

● Nouvelles réglementations → nouveaux effluents dans la raffinerie : Conversion de bioressources ligno-cellulosiques

- Teneur élevée en oxygène de 17 à 47 %pds contre ~ 1.2%pds dans les charges pétrolières ^[2]
 - Fonctions chimiques très diverses (cétones, esters, alcools, etc.)

● Choix des molécules oxygénées

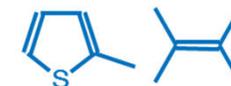
- Peu de recul sur la nature exacte des molécules en co-processing avec les essences de FCC
- Conversion des bioressources → CO, CO₂, H₂O

⇒ Choix d'étudier CO et eau

[1] P. Gosh et al., Energy Fuels 23 (2009) 5743

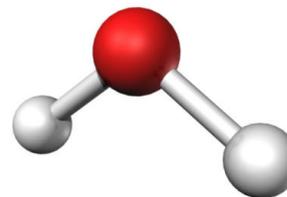
[2] E. Furimsky, Appl. Catal. A : General 199 (2000) 147

IMPACT DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SUR L'HDS SELECTIVE

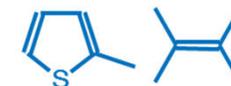


● Objectifs

- Impact de composés oxygénés (CO, H₂O) sur la transformation d'une charge modèle d'essence de FCC constituée de 2-méthylthiophène (2MT) et de 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N) seuls ou en mélange
- sur catalyseur CoMo/Al₂O₃ (ou sur catalyseur NiMo)



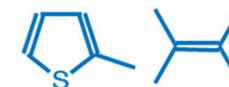
CONDITIONS OPÉRATOIRES



- **Sulfuration in situ** (micro pilote en lit fixe)
 - H₂S/H₂ (10 %mol), Patm, 400°C (10 h)
- **Mesure d'activités catalytiques**
 - 250°C, 20 bar
- **Charges**
 - **Charge thiophénique** : 0,3 %pds 2-méthylthiophène (2MT, 1000 ppmS)
 - **Charge oléfinique** : 20 %pds 2,3-diméthylbut-2-ène (23DMB2N)
 - **Charge modèle d'essence de FCC** : 2MT + 23DMB2N
- **CO et H₂O séparément et en mélange**



SCHÉMAS RÉACTIONNELS APPARENTS

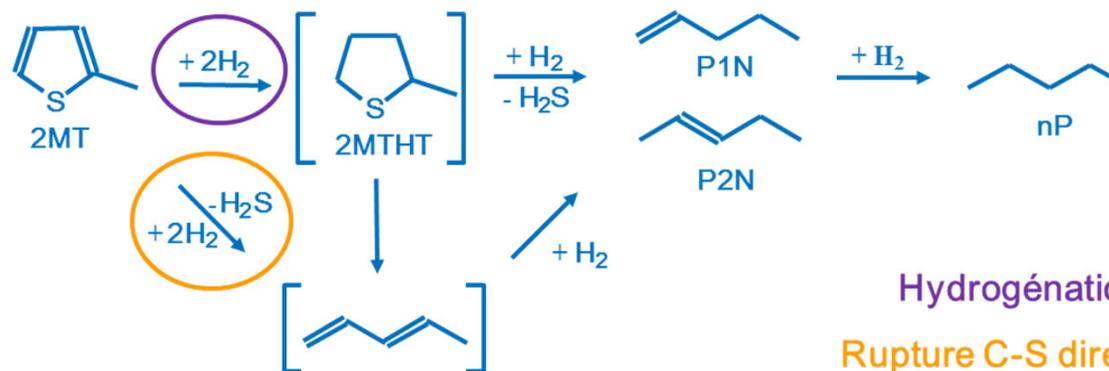


● 2,3-diméthylbut-2-ène
23DMB2N



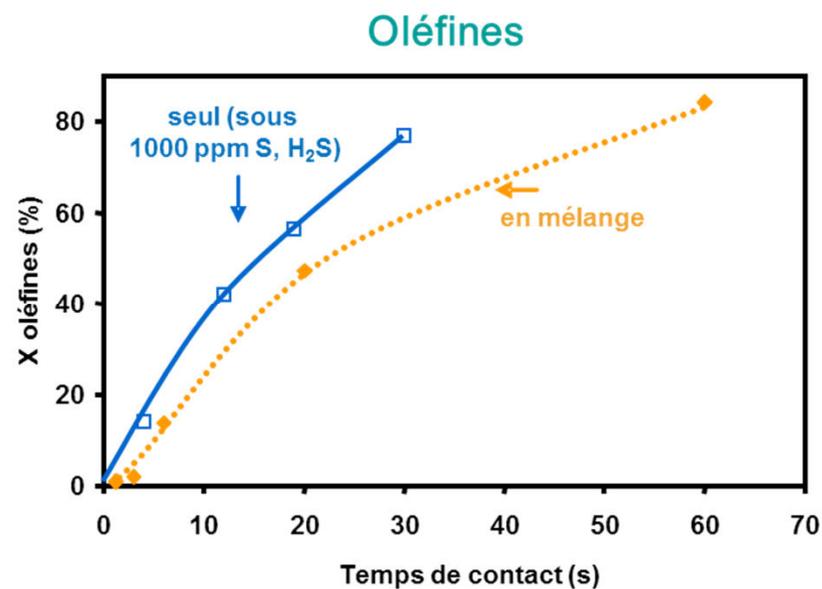
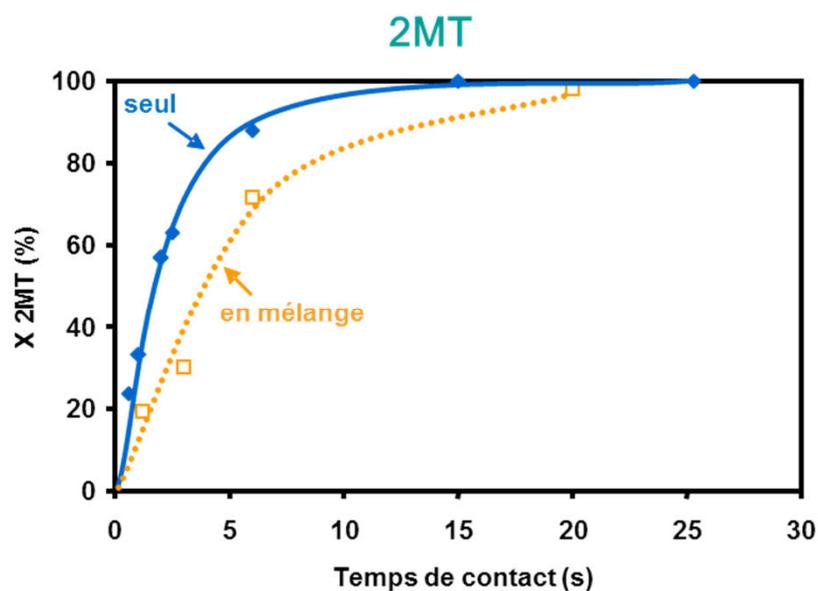
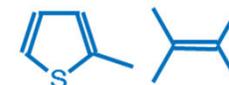
Equilibre thermodynamique
Oléfines

● 2-méthylthiophène
2MT



Hydrogénation + rupture C-S
Rupture C-S directe + hydrogénation

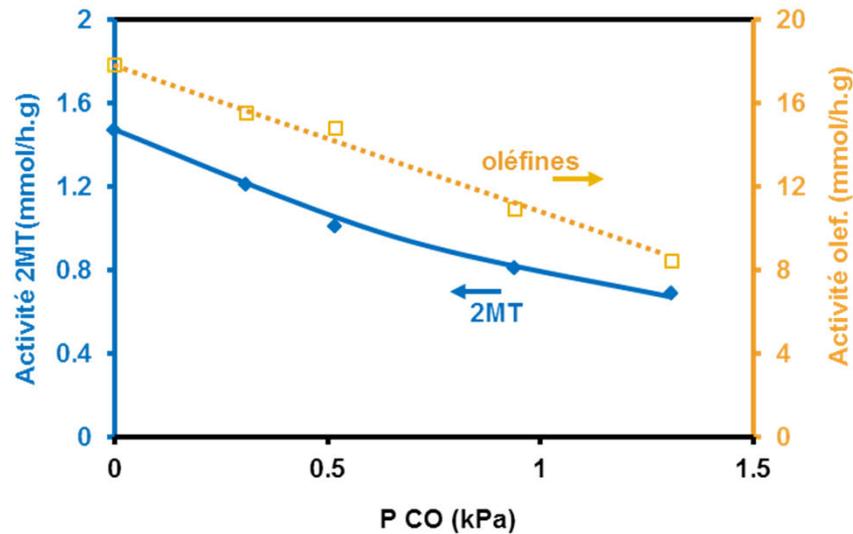
TRANSFORMATION DU 2MT ET DU 23DMB2N SEUL OU EN MÉLANGE



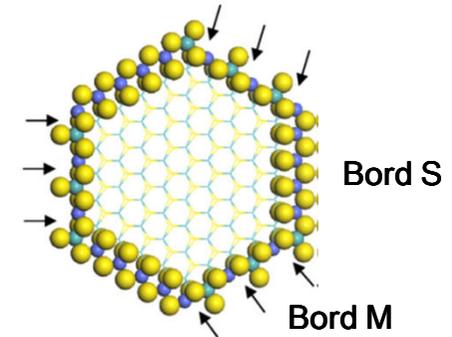
- Conversions plus élevées pour les composés seuls : effet inhibiteur mutuel en mélange
- Résultats similaires dans d'autres conditions [1]

[1] N. Dos Santos et al., Appl. Catal. A 352 (2009) 114

EFFET DU CO SEUL SUR LA TRANSFORMATION DES MOLÉCULES MODÈLES

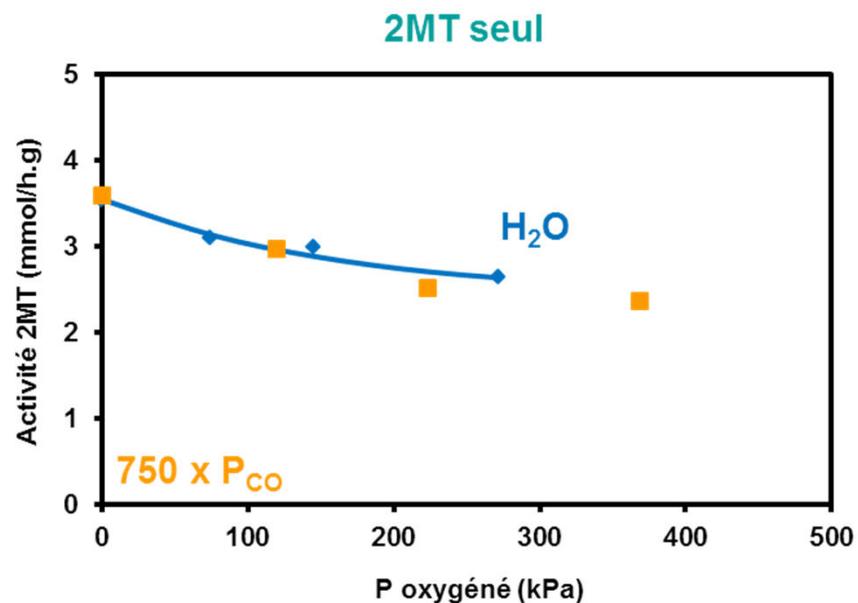
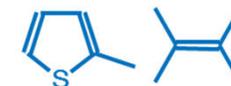


Bord	Molécule	E_{ads} (eV)
M	CO	-2,05
	2MT	-1,19
	23DMB1N	-0,72
S	CO	-1,77
	2MT	-1,39
	23DMB1N	-0,51



- Impact négatif, réversible et sans transformation du CO
- Impact plus élevé sur la transformation du 2MT seul que sur la transformation du 23DMB1N seul
- Calculs ab-initio : Inhibition de la transformation des réactifs par compétition à l'adsorption avec le CO

COMPARAISON DE L'EFFET D'H₂O ET DU CO SEULS



- Confirmation du pouvoir inhibiteur faible d'H₂O par rapport à CO
- Calculs ab initio : Différences d'effets inhibiteurs dues à une énergie d'adsorption différente (sites d'adsorption similaires)

CONCLUSIONS SUR L'IMPACT DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS SUR L'HDS SELECTIVE DES ESSENCES



● Conclusions

● Impact négatif du CO et d'H₂O sur les transformations des molécules modèles :

- Effet inhibiteur plus important du CO que d'H₂O
- Compétition à l'adsorption : CO > 2MT > H₂O ~ 23DMB2N
- NiMo : peu sensible à la présence des composés oxygénés

⇒ Compréhension des phénomènes d'adsorption sur les bords des feuillettes

⇒ Corrélation entre propriétés de la phase sulfure et réaction chimique

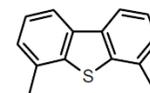
● Limites

● Peu de modification de la sélectivité HDS/HYD

- limite à la prédictivité sur charge réelle (impact de la nature de l'oléfine?)

● Perspectives

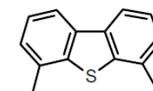
● Anticipation sur les effets de composés oxygénés sur l'HDS sélective : les éliminer ou adapter le catalyseur



RÉACTIONS MODÈLES : EXEMPLE 2

IMPACT DE LA NATURE DE L'ALUMINE SUR L'HDS DES GAZOLES
ANR INNOVCAT – COLL. IRCELYON

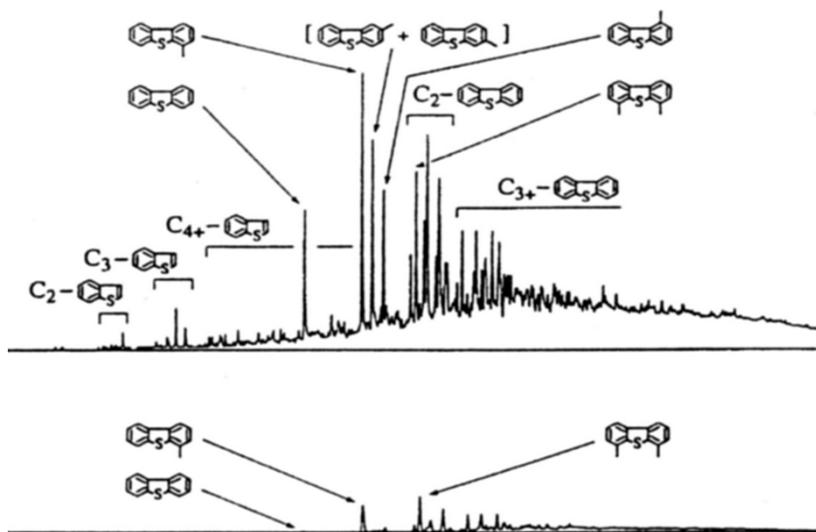




GAZOLE : PROBLÉMATIQUE DES COMPOSÉS SOUFRÉS RÉFRACTAIRES

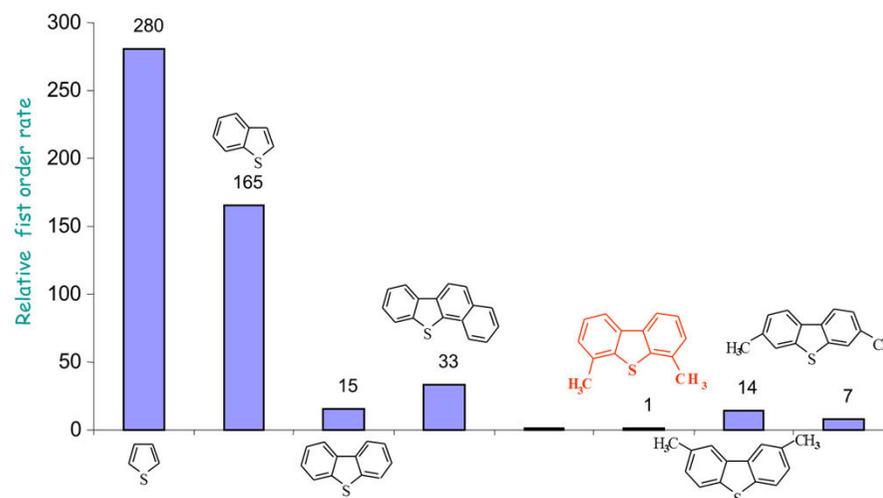
- Teneur en soufre dans les gazoles ~ 0.4 à 1.5%pds
- Conditions opératoires types : 320 – 350°C / 20-40 bar
- Catalyseur CoMo / Alumine γ

⇒ Objectif 10 ppm dans les gazoles

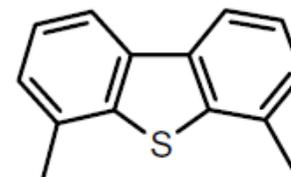


Charge
(Brent lourd)
0,43% pds S

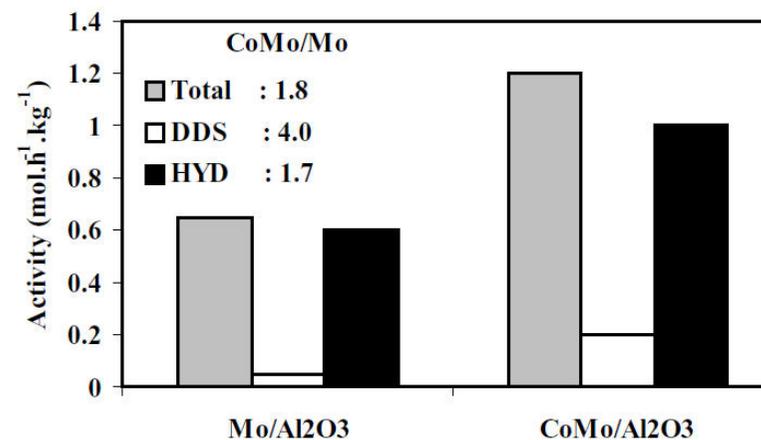
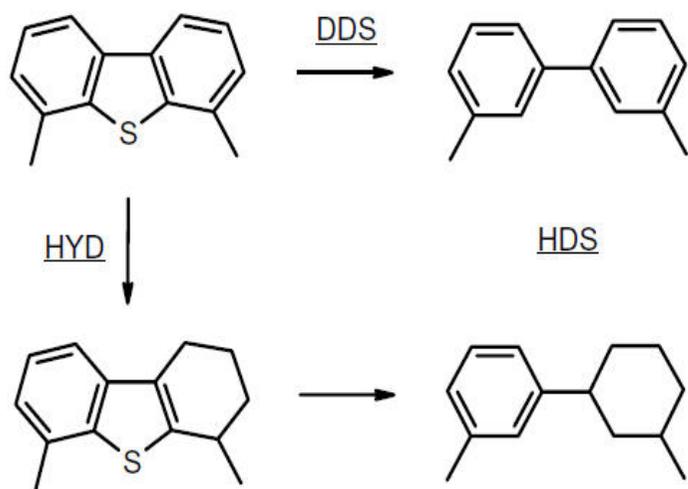
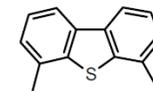
Gazole hydrotraité
à 290° C
370 ppm S



⇒ Parmi les plus réfractaires :
4,6 Diméthylidibenzothiophène

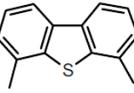


RÉACTIVITÉ DU 4,6DMDBT



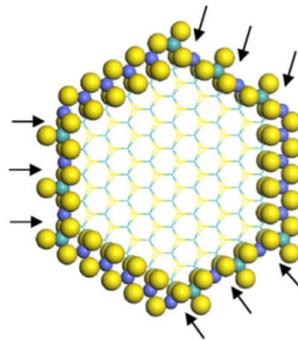
- Deux voies réactionnelles :
 - Voie HYD : hydrogénation du cycle aromatique avant la rupture de la liaison C-S
 - Voie DDS : désulfuration directe
- La présence des CH₃ gêne la rupture des liaisons C-S
=> Voie HYD privilégiée

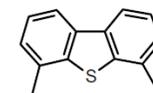
IMPACT DE LA NATURE DE L'ALUMINE SUR L'HDS DES GAZOLES



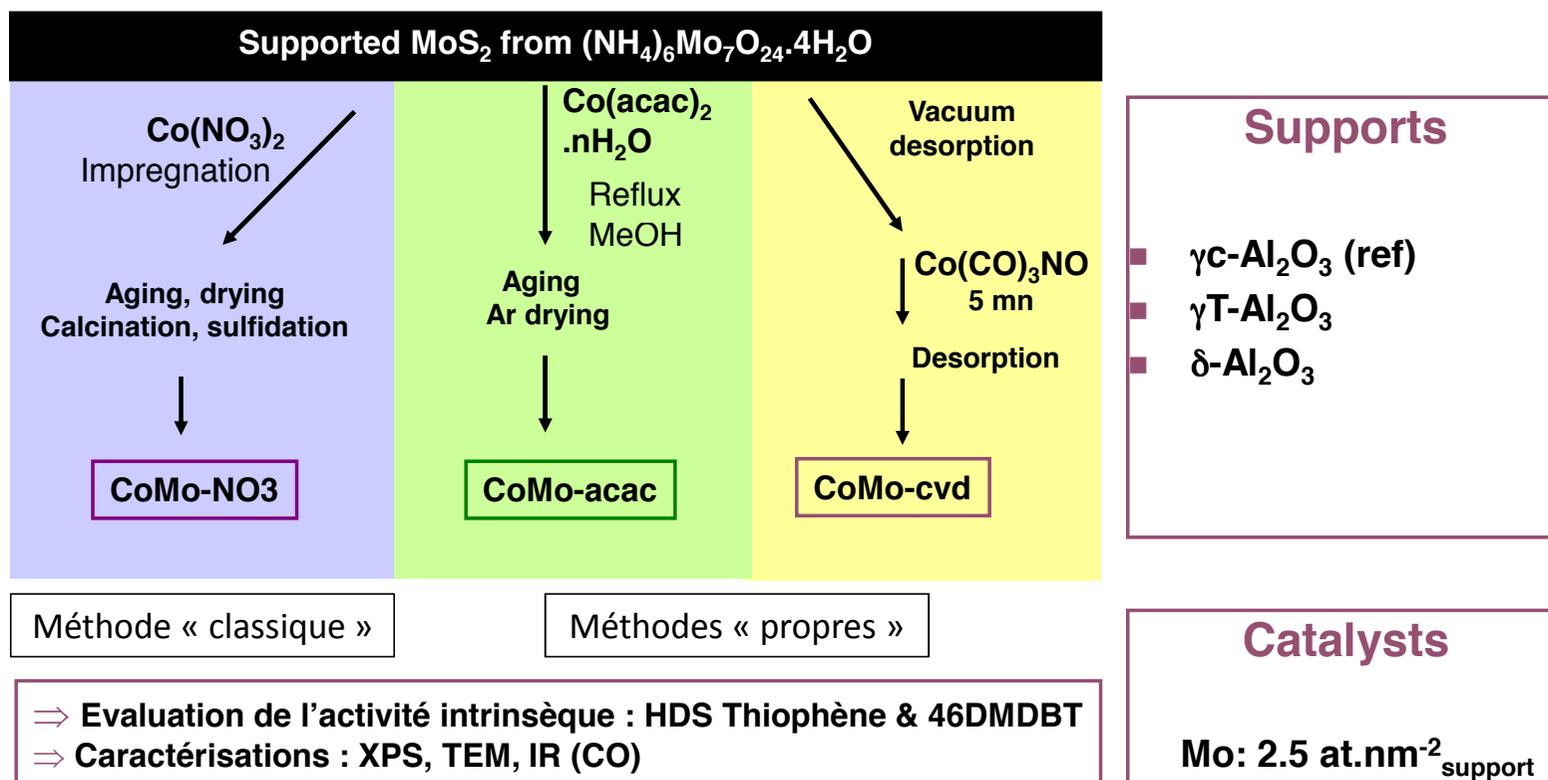
● Objectifs

- Evaluation du potentiel intrinsèque du support, et en particulier de la nature de l'alumine
- Utilisation de méthodes de préparation « propres » afin d'optimiser le taux de promotion => Catalyseurs modèles



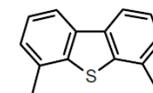


PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS MODÈLES



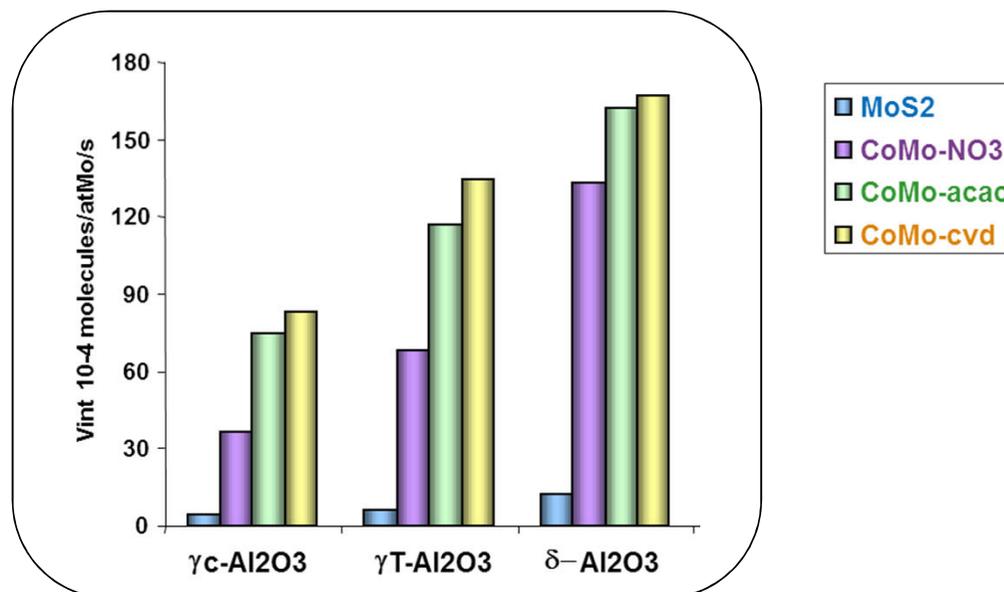
37

I. Bezverkhyy, P. Afanasiev, M. Lacroix, J. Catal, 2005, 230, 133
 F. Maugé, A. Vallet, J. Bachelier, J. C. Duchet, J. C. Lavalley. J. Catal. 1996, 162, 88-95.
 Y. Okamoto, S. Ishihara, et al., J. Catal, 2003, 217, 12
 M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, H. Nie. Catalysis Today 2009, 149, 35

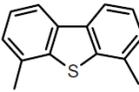


ACTIVITÉ INTRINSÈQUE EN HDS DU THIOPHÈNE

Patm, 300°C

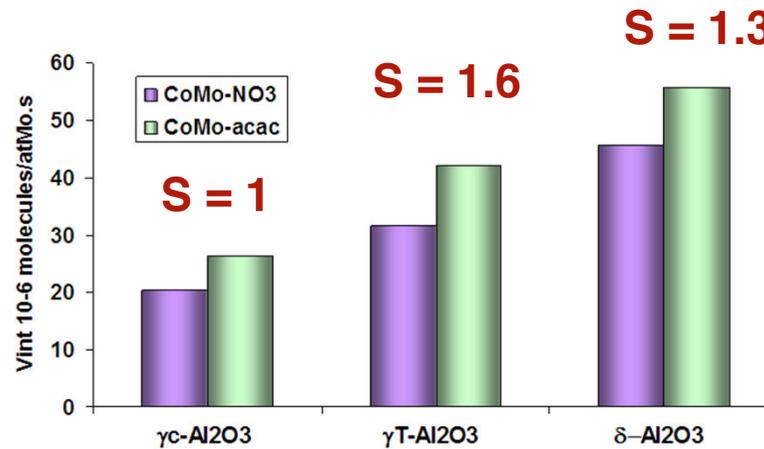


- Amélioration des performances sur les alumines γ T et δ quelle que soit la méthode de préparation
- L'ajout de complexe de Co permet une amélioration supplémentaire d'activité

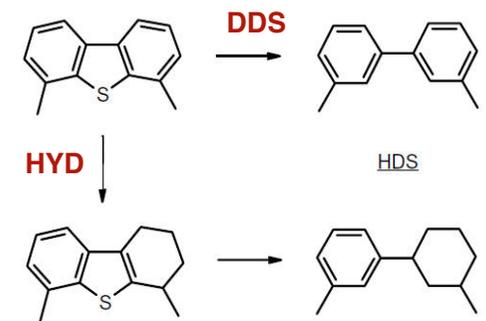


ACTIVITÉ INTRINSÈQUE EN HDS DU 4,6 DMDBT

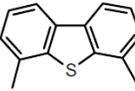
25 bar, 300°C



Sélectivité =
DDS/HYD

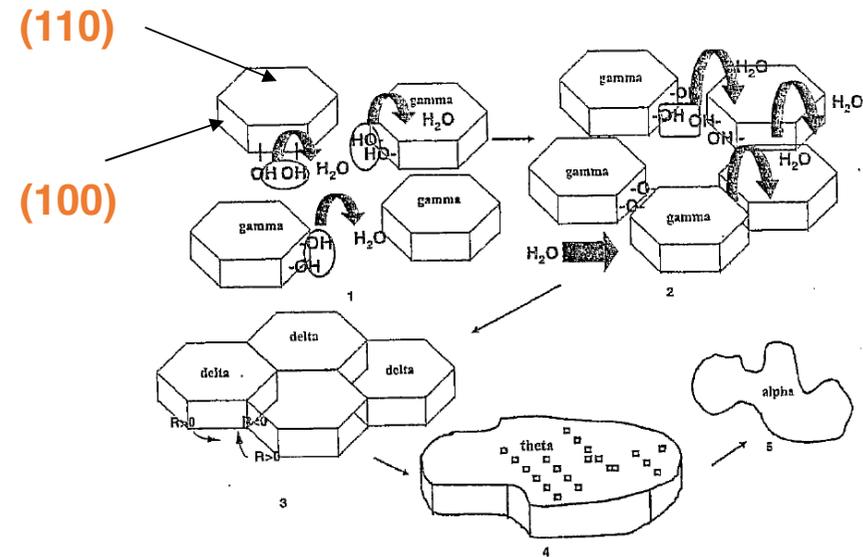


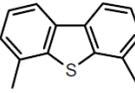
- Mêmes tendances que pour l'HDS du thiophène
 - Meilleure activité intrinsèque sur δ -Al₂O₃
 - Méthode propre > méthode classique en lien avec un meilleur taux de promotion (IR CO)
- δ -Al₂O₃ et γ T-Al₂O₃ favorisent la voie DDS



DISCUSSION SUR L'IMPACT DE LA NATURE DE L'ALUMINE SUR L'HDS DES GAZOLES

- Meilleures performances intrinsèques obtenues sur alumine δ
 - Meilleure dispersion (MET)
 - Interactions phase active-support plus faibles (Augmentation de la densité électronique de MoS₂ - IR CO)
- Effet de l'alumine
 - γ -alumina \Rightarrow δ -alumina: diminution de la surface (100) et répartition différente des plans cristallins
 - Effet indirect de la morphologie des nanoparticules d'alumine sur la phase active





CONCLUSIONS SUR L'IMPACT DE LA NATURE DE L'ALUMINE SUR L'HDS DES GAZOLES

● Conclusions

- Contrôle de la préparation par des méthodes permettant le dépôt de complexe de Co
 - => amélioration de la phase active CoMoS (sulfuration, promotion)
- Comportement très différent en fonction de la nature de l'alumine => effet indirect de la morphologie des nano-particules d'alumine

● Questionnement

- Catalyseurs modèles => comportement de catalyseurs réels?
- Amélioration de l'activité intrinsèque sur réaction modèle => quelle activité sur charge réelle ?

● Perspectives

- Guide de synthèse pour le développement des catalyseurs d'HDS de gazole
- Mise en évidence de l'impact des faces cristallines de l'alumine
 - => Thèse C. Bara sur surface modèle : genèse de la phase active sur des monocristaux d'alumine α



Exemple Surface modèle



EXEMPLE SURFACE MODELE

GENÈSE DE LA PHASE ACTIVE ET EFFET DE SUPPORT PAR UNE APPROCHE
SCIENCE DES SURFACES

THÈSE C. BARA – COLL. LRS (UPMC – SORBONNE UNIVERSITÉ)



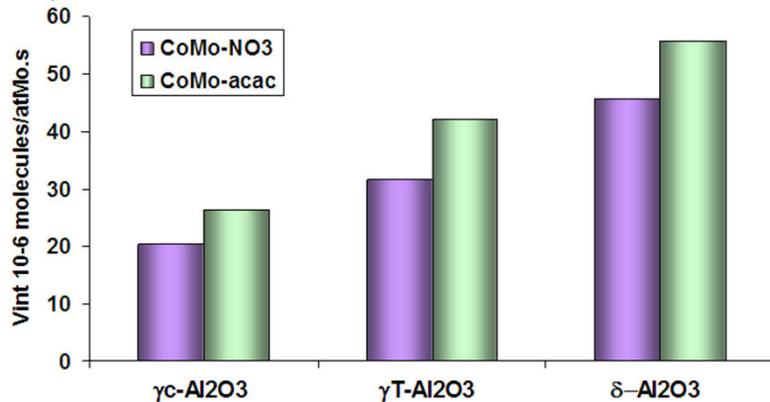


CONTEXTE

- Effet de support => cas particulier de l'alumine
 - Meilleure activité intrinsèque de la δ - Al_2O_3 [1]
 - Quel est le rôle spécifique des différentes faces de l'alumine?

HDS du 4,6DMDBT

25 bar, 300°C



- Complexité des catalyseurs réels
 - Phase active CoMoS
 - Orientation et morphologie des feuillets
 - Interaction avec le support
 - Support: γ - Al_2O_3
 - Variété de surfaces exposées
 - Grande diversité des OH de surface

Approche réductionniste: Science des surfaces appliquée à la préparation de catalyseurs

- Contrôle des faces cristallines exposées
- Sites de surfaces définis
- Techniques de caractérisation spécifiques

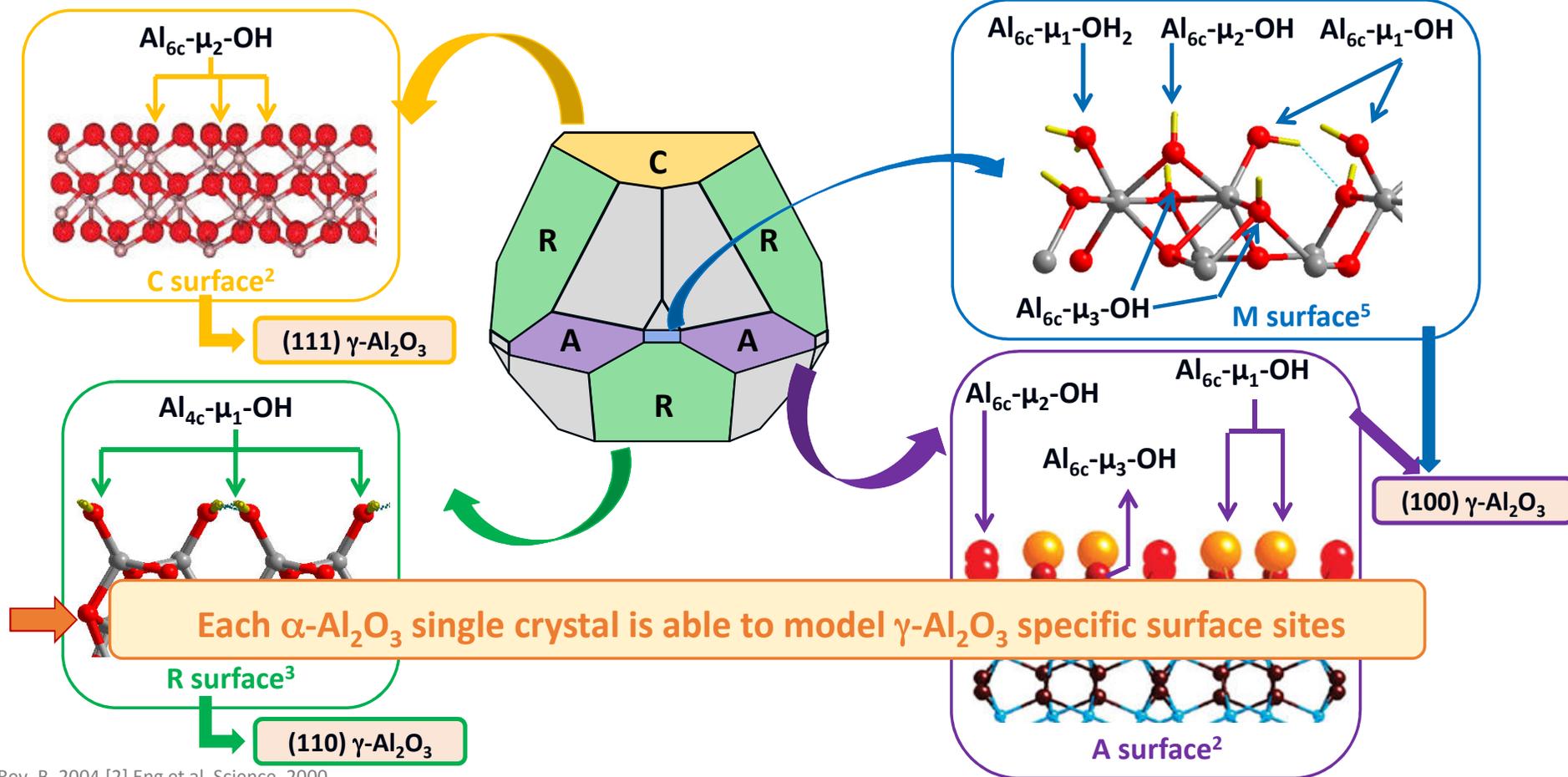
**MoS₂ /
monocristaux
d'alumine**



CHOICE OF THE MODEL PLANAR OXIDE SURFACE : α -ALUMINA : STRUCTURAL ANALOGY WITH γ -ALUMINA

Commercial wafers (single crystal) of α - Al_2O_3 available \neq γ - Al_2O_3

Similar OH speciation for A and M surfaces



[1] Marmier et Parker, Phys. Rev. B, 2004 [2] Eng et al. Science, 2000
[3] Tougeriti et al. PCCP, 2011 [4] Catalano et al., J. Phys. Chem C, 2010 [5] Bara et al. J. Am. Chem. Soc. 137, 2015, 15915



Mo^{VI} IMPREGNATION ON α -Al₂O₃ SINGLE CRYSTAL

Chemical cleaning of the wafers

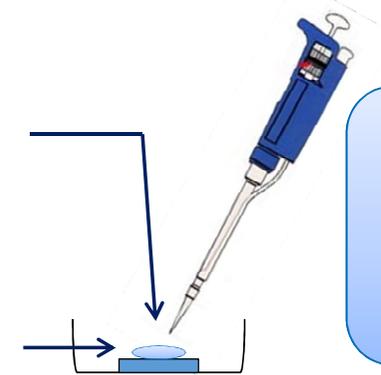
A, C, M, R (1 cm²):

- H₂O, HNO₃, NH₃
- Calcination at 700°C



→ (NH₄)₆Mo₇O₂₄ Solution

α -Al₂O₃ Wafer
(A, C, M, R)



- Close to conventional synthesis conditions
- Control of deposited Mo quantity

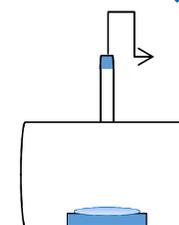
Mo Impregnation

450 °C, t = 2h



Calcination

Vacuum drying,
t = 1h



Drying

H₂S/H₂
100 – 450°C



MoS₂/ α -Al₂O₃

Sulfuration

MoO_x/ α -Al₂O₃

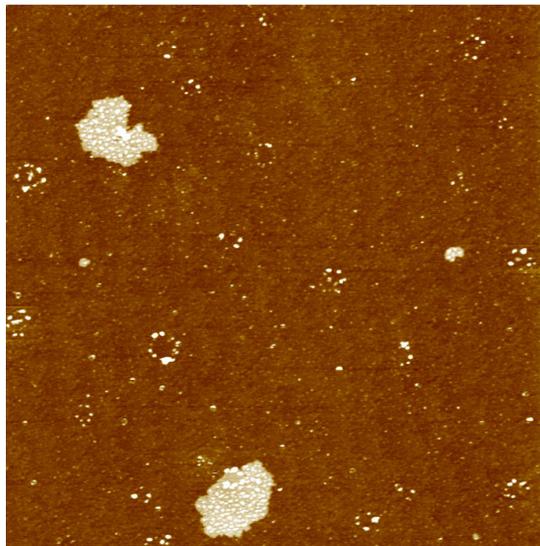
d(Mo) = 3,5 at.nm⁻²



SUPPORT EFFECT ON OXIDE Mo CLUSTERS DISPERSION

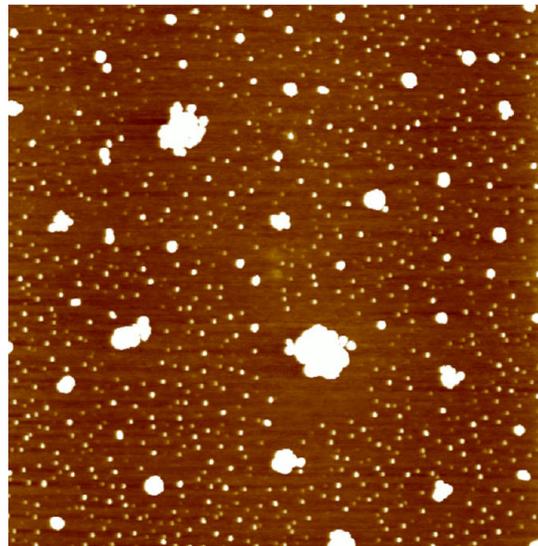
Atomic Force Microscopy

C Plane



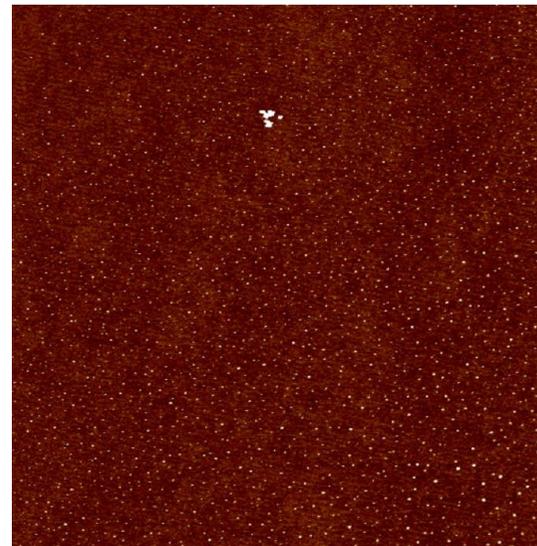
Aggregates (600-900 nm)
of particles (7-22 nm)

A & M Planes



Aggregates (100-500 nm)
+ Particles (5-30 nm)

R Plane



No aggregation
Small particles (2-11 nm)

Increase of metal/support interactions strength

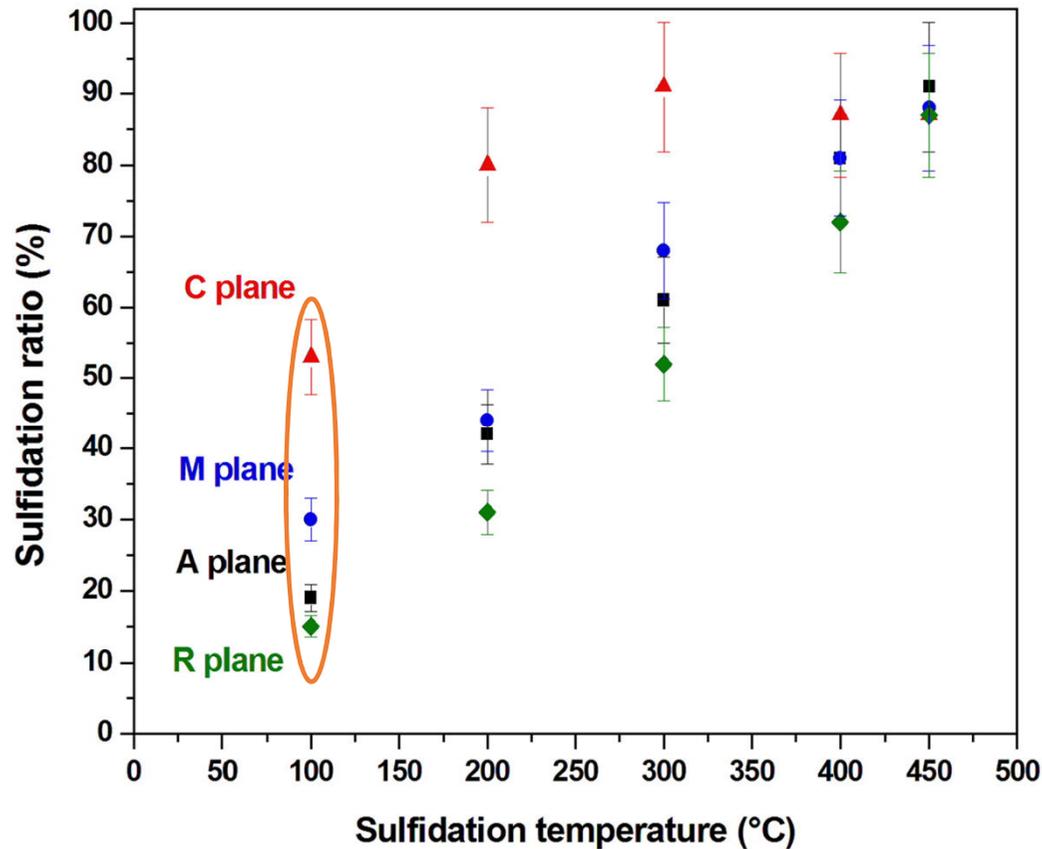
- Confirm previous work on equilibrium adsorption [1]
- Surface hydroxyl speciation plays a key role on the interaction active phase / support

[1] Bara et al. J. Am. Chem. Soc. 137, 2015, 15915



SUPPORT EFFECT ON SULFIDATION

XPS



- High sulfidation on C plane at low temperature
 - Low interactions support / oxide phase \Rightarrow Easy to sulfide
- At 450°C, the catalysts are well sulfided
- Similar tendency on A, M planes
- Slightly lower sulfidation rate on R plane
 - Strong interaction support / oxide phase \Rightarrow Hard to sulfide

Consistent with the particle size



SUPPORT EFFECT ON ACTIVE PHASE ORIENTATION

GI-EXAFS et HAADF-STEM – Sulfidation 300°C

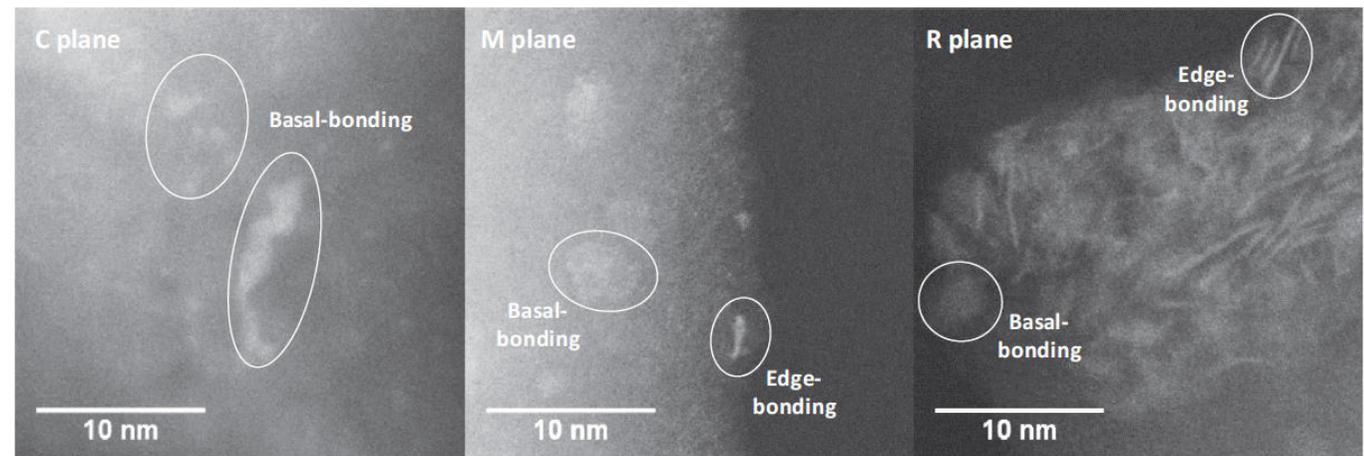
- GI-EXAFS results :
 - Preponderant basal orientation of MoS₂ slabs on C plane /
 - Random orientation on A,M and R surfaces
- STEM in the HAADF mode: Detection of MoS₂ slabs ⊥ incident electron beam and // to the surface

● C plane

- Preferential basal orientation
- In agreement with XAS results

● M & R planes

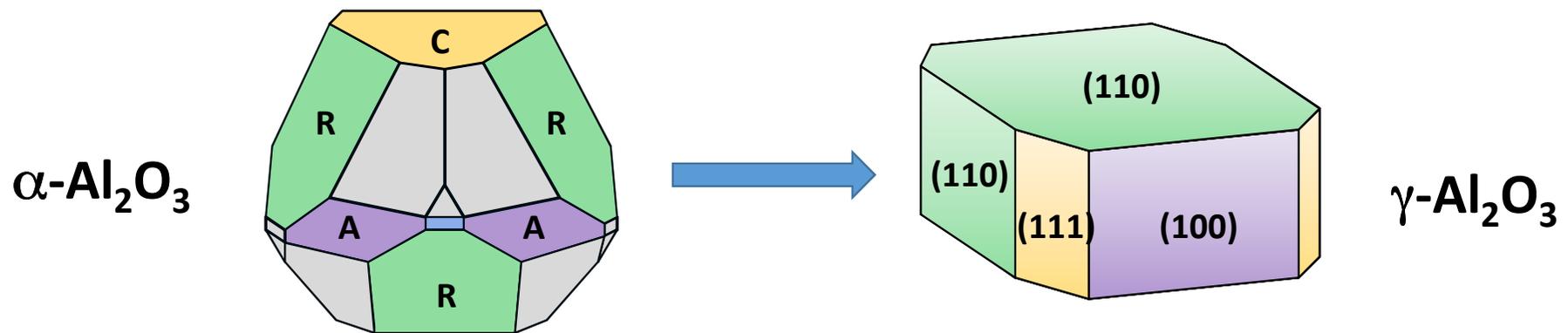
- Random orientation
- Confirm the absence of polarization effect (XAS)



Support effect on the active phase orientation

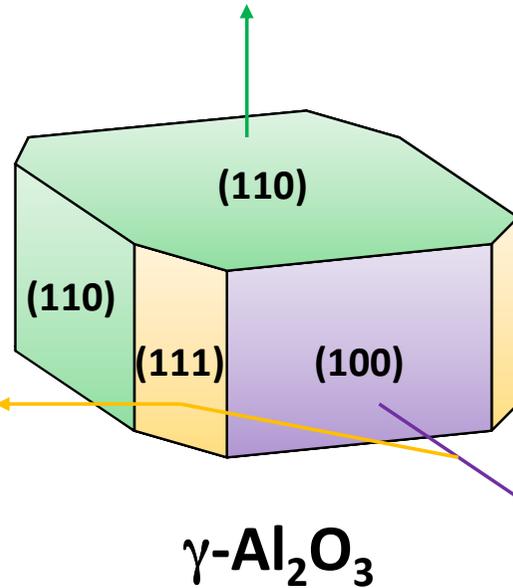
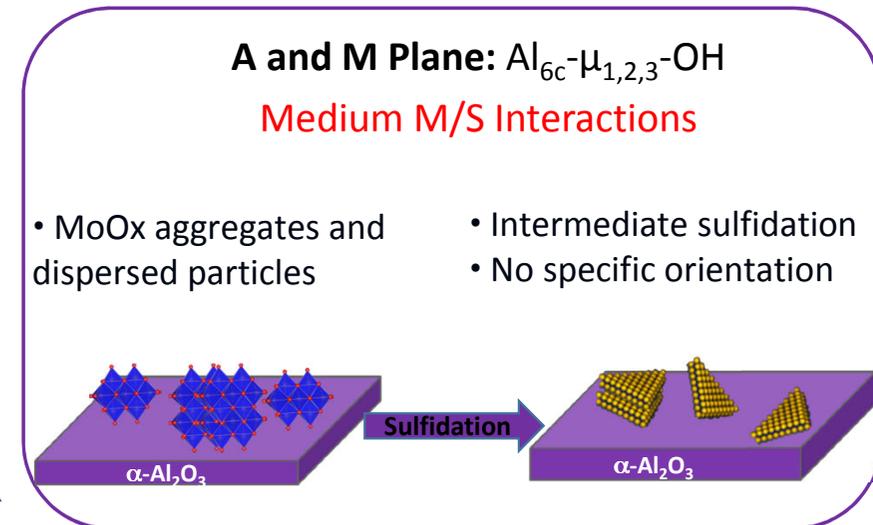
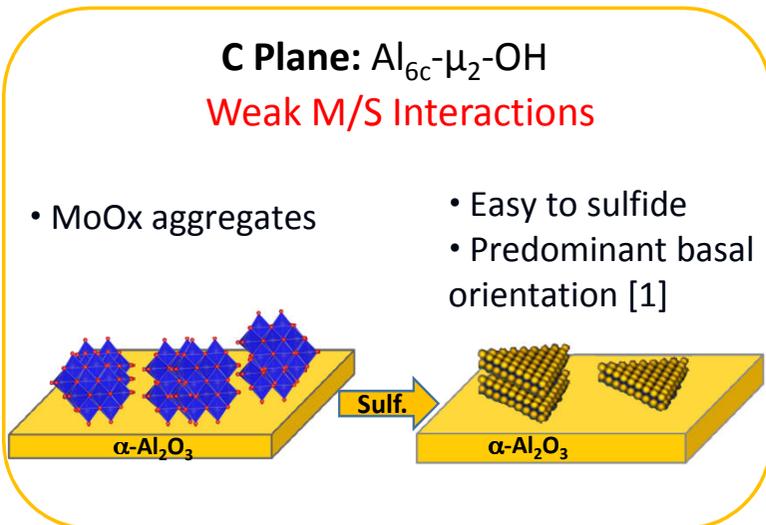
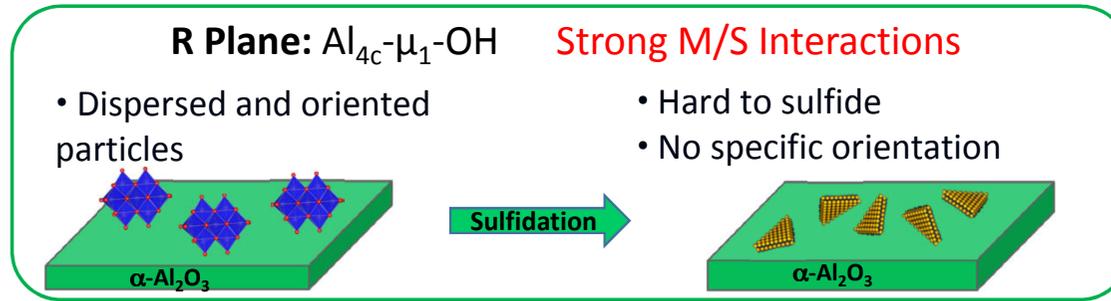


From model approaches to real catalysts





FROM MODEL APPROACHES TO REAL CATALYSTS



Large particles
=> Activity?

Smaller particles
=> Activity?

[1] Sakashita Surf. Sci. 2001, 489 (1), 45



CONCLUSIONS SUR L'EFFET DE SUPPORT PAR UNE APPROCHE SCIENCE DES SURFACES

● Conclusions

- La morphologie de l'alumine- γ est un paramètre clé pour le design des nouvelles générations de catalyseur d'HDS de gazole
- La spéciation des OH de surface joue un rôle clé dans l'interaction avec la phase active
 - Trois comportements différents en fonction des faces : Interaction $R > A-M > C$
- Les faibles interactions métal / support de la face C conduisent à
 - Une meilleure sulfuration, Des feuilletts plus grands, Une orientation préférentielle

● Questionnement

- Ces comportements se vérifieront-ils sur des catalyseurs plus complexes : promotion, ajout de P, d'additifs organiques?
- Sera-t-il possible de mesurer une activité catalytique? Et ces différences entraineront-elles des activités différentes?
- Quelle possibilité de synthèse d'alumine à morphologie contrôlée?

● Perspectives

- Thèse Ricardo Garcia (X. Carrier et AF Lamic) 2017-2020
- Thèse A. Valette : Contrôle des propriétés texturales des alumines par l'organisation et la morphologie de nanorods (C. Vallée, M. Digne, S. Humbert - C. Chanéac (UPMC))



Guide de développement des catalyseurs d'HDS de gazoles

CONCLUSIONS



CONCLUSIONS

- L'utilisation de systèmes modèles permet des avancées dans la compréhension de phénomènes complexes
 - Anticipation de design de procédé
 - Guide de développement des futures générations de catalyseurs
- En fonction de la maturité du projet, l'évaluation sur charge réelle peut être indispensable
 - Pour confirmer les effets mis en évidence sur systèmes modèles
 - ... ou se retrouver confronter à d'autres questions!
- Recherche appliquée
 - Les réactions modèles, bien plus faciles à mettre en œuvre, permettent le choix des catalyseurs à tester sur charge réelle
 - L'utilisation de réaction modèle a permis, par exemple, le développement des dernières générations de catalyseurs additivés d'HDS de gazole
- Outils qui ont évolué : accès à la charge réelle plus facile grâce à l'expérimentation Haut Débit
 - Travaux sur charge réelle avec des catalyseurs modèles

REMERCIEMENTS

- MERCI pour votre attention !
- Florian Pélardy, Charbel Roukoss, Bo Phung-Ngoc, Cédric Bara
- Sylvette Brunet, Céline Fontaine, Dorothée Laurenti, Michel Vrinat , Xavier Carrier, Anne-Félicie Lamic
- Antoine Daudin, Mathieu Digne, Gerhard Pirngruber, Karin Marchand, Pascal Raybaud, Céline Dupont, Laurent Lemaitre, Christèle Legens, Anne-Agathe Quoineaud, Christophe Bouchy, Sylvie Maury, Céline Chizallet, Victor Costa, Cécile Thomazeau, Magalie Roy-Auberger, Anne-Claire Dubreuil
- Le bureau du GECAT

elodie.devers@ifpen.fr



Innovater les énergies

Retrouvez-nous sur :

 www.ifpenergiesnouvelles.fr

 @IFPENinnovation

